



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

ARISTIDES DE SOUZA NETO

**REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM MATRIZ AQUOSA DOPADA COM OS
PESTICIDAS ATRAZINA, METIL PARATION, PARAQUAT E DELTAMETRINA
EMPREGANDO REATORES EM BATELADA INOCULADOS COM *ASPERGILLUS*
NIGER AN400**

FORTALEZA

2012



ARISTIDES DE SOUZA NETO

**REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM MATRIZ AQUOSA DOPADA COM OS
PESTICIDAS ATRAZINA, METIL PARATION, PARAQUAT E DELTAMETRINA
EMPREGANDO REATORES EM BATELADA INOCULADOS COM *ASPERGILLUS*
NIGER AN400**

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

Orientadora: Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva
Co-Orientadora: Profa. Dra. Kelly de Araujo Rodrigues Pessoa

**FORTALEZA
2012**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S729r Souza Neto, Aristides de.
Remoção de matéria orgânica em matriz aquosa dopada com os pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina empregando reatores em batelada inoculados com aspergillus niger AN400 / Aristides de Souza Neto. - 2012.
84 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2012.
Orientação: Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva.
1. Gestão ambiental - Dissertação. 2. Reator sequencial em batelada. 3. Pesticidas. 4. Aspergillus Niger (Fungo). I. Título.

CDD 628

ARISTIDES DE SOUZA NETO

**REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM MATRIZ AQUOSA DOPADA COM OS
PESTICIDAS ATRAZINA, METIL PARATION, PARAQUAT E DELTAMETRINA
EMPREGANDO REATORES EM BATELADA INOCULADOS COM *ASPERGILLUS*
NIGER AN400**

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

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Glória Maria Marinho Silva (Orientadora)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

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

Profª. Dra. Denise Conceição de Gois Santos Michelan
Centro Universitário de União da Vitória – UNIUV/PR

*Aos meus queridos pais Vicente e Maria,
raízes que me sustentam.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha existência e pela força espiritual.

À Graça, minha esposa, pelo incentivo, compreensão e especial atenção dedicada durante a feitura deste trabalho.

À Líllian e Raphael, meus filhos, que também me incentivaram e me apoiaram.

À Profa. Dra Glória Maria Marinho, minha orientadora, que propiciou o advento desta laboriosa dissertação. Sua prontidão e suas orientações foram decisivas durante a realização deste mestrado.

Ao Prof. Dr. Rinaldo Araújo, pelo seu apoio na realização desta pesquisa.

À Profa. Dra. Kelly Rodrigues, pela disponibilização do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) e suas orientações quando solicitadas.

À aluna Raquel Marinho, do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária do IFCE, pela dedicação e competente colaboração na condução das pesquisas laboratoriais.

À aluna Luanna Loyola, do curso de Tecnologia em Processos Químicos do IFCE, pela colaboração e manutenção dos equipamentos necessários para a pesquisa.

À aluna Luciane Mara, do curso de Tecnologia em Gestão Ambiental do IFCE, que se inseriu no projeto no momento oportuno e deu sua importante contribuição.

“Falo como o representante, o líder sindical das bactérias e das formas menos atraentes de vida, que têm poucas outras formas para falar por elas. O meu eleitorado é constituído por todas as formas de vida diferentes das humanas”.

(James Ephraim Lovelock)

RESUMO

O presente trabalho avaliou a remoção de matéria orgânica em matriz aquosa dopada com os pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina em reatores biológicos inoculados com a espécie fúngica *Aspergillus niger* AN400. A pesquisa foi dividida em três etapas: teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN400 (Etapa I), operação em batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa II) e operação em batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400 em espuma de poliuretano (Etapa III). No teste de toxicidade, foram utilizadas 10 placas de Petri, divididas em 5 lotes. O meio de cultura empregado foi ágar *Sabouraud*, e as concentrações dos pesticidas variaram de 0 a 30 mg/L. As placas foram inoculadas com 2×10^6 esporos de *Aspergillus niger*/mL e mantidas a 28 °C em uma estufa durante nove dias. Na batelada aerada, foram utilizados 27 reatores, sendo 9 reatores controle (RC), 9 reatores com fungos (RF) e 9 reatores com fungos e glicose (RFG). Esta etapa foi operada durante 30 dias, com tempos reacionais de 0 hora, 1, 3, 7, 10, 15, 20, 25 e 30 dias. As variáveis analisadas foram: Demanda Química de Oxigênio (DQO), potencial hidrogeniônico (pH) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV). Na batelada sequencial com biomassa imobilizada, o reator foi operado por quatro ciclos de sete dias cada. As variáveis analisadas foram: Demanda Química de Oxigênio (DQO), potencial hidrogeniônico (pH), amônia e nitrato. A matriz aquosa que alimentou todos os reatores continha água de torneira, 1 mL/L de Vishniac e todos os pesticidas na concentração de 30 mg/L. Nos RFG (Etapa II) e no reator que foi operado em regime de batelada sequencial (Etapa III), a água foi acrescida de 0,5 g/L de glicose. Na Etapa II, a melhor remoção de matéria orgânica ocorreu nos reatores com fungos e glicose (RFG), chegando a 41%, no último dia de reação. As remoções de matéria orgânica ao final da Etapa III foram de 72%, 83%, 80% e 92%, para os ciclos 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Os resultados demonstraram a viabilidade do estudo da remoção dos pesticidas pela espécie fúngica *Aspergillus niger* AN400.

Palavras-chave: *Aspergillus niger* AN400, Pesticidas, Matéria orgânica, Reatores em batelada.

ABSTRACT

This study evaluated the removal of organic matter in aqueous matrix doped with atrazine, methyl parathion, paraquat and deltamethrin in biological reactors inoculated with the fungus *Aspergillus niger* AN400. The research was divided into three phases: toxicity test on plates with *Aspergillus niger* AN400 (Stage I), aerated batch operation with dispersed biomass of *Aspergillus niger* AN400 (Stage II) and operation sequencing batch reactors with immobilized biomass of *Aspergillus niger* in AN400 polyurethane foam (Step III). The toxicity test were used 10 Petri dishes were divided into five batches. The culture medium used was *Sabouraud*, and the concentrations of pesticides ranged from 0 to 30 mg/L. The plates were inoculated with 2×10^6 *Aspergillus niger* spores/mL and kept at 28 °C in an oven for nine days. In batch aerated reactors were used 27 systems: 9 reactors control (RC), 9 reactors with fungi (RF) and 9 reactors with fungi and glucose (RFG). This step was operated for 30 days, with reaction times of 0 hour, 1, 3, 7, 10, 15, 20, 25 and 30 days. The variables analyzed were: Chemical Oxygen Demand (COD), hydrogen potential (pH) and Volatile Suspended Solids (VSS). In sequencing batch with immobilized biomass, the reactor was operated by four cycles of seven days each. The variables analyzed were: Chemical Oxygen Demand (COD), hydrogen potential (pH), ammonia and nitrate. The aqueous matrix that fed all reactors containing tap water, 1 ml/L Vishniac and all pesticide concentration of 30 mg/L. In RFG (Step II) and the reactor was operated under a sequential batch (Step III), the water was increased by 0.5 g/L glucose. In Phase II, the best removal of organic matter occurred in the reactors with fungi and glucose (RFG), reaching 41% on the last day of reaction. The removal of organic matter at the end of Step III, were 72%, 83%, 80% and 92% for cycles 1, 2, 3 and 4, respectively. The results demonstrate the feasibility of studying the removal of pesticides by fungal species *Aspergillus niger* AN400.

Keywords: *Aspergillus niger* AN400, Pesticides, Organic matter, Batch reactors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular da atrazina	27
Figura 2 – Estrutura molecular do metil paration	29
Figura 3 – Estrutura molecular do paraquat	30
Figura 4 – Estrutura molecular da deltametrina	32
Figura 5 – Estrutura química dos poluentes: diclorodifeniltricloroetano (DDT), bifenilpoliclorado (PCBs), dioxina, atrazina e benzo(a) pireno	38
Figura 6 – Fluxograma das etapas estudadas durante a pesquisa	45
Figura 7 – Reatores em batelada aerada com biomassa dispersa de <i>Aspergillus niger</i> AN400	48
Figura 8 – Imobilização da biomassa fúngica dentro do reator	50
Figura 9 – Lote 1 (ausente de pesticidas) ao final do teste de toxicidade em placas com <i>Aspergillus niger</i> AN400 (9º dia)	52
Figura 10 – Lote 2 (concentração dos pesticidas de 7,5 mg/L) ao final do teste de toxicidade em placas com <i>Aspergillus niger</i> AN400 (9º dia)	52
Figura 11 – Lote 3 (concentração dos pesticidas de 15,0 mg/L) ao final do teste de toxicidade em placas com <i>Aspergillus niger</i> AN400 (9º dia)	53
Figura 12 – Lote 4 (concentração dos pesticidas de 22,5 mg/L) ao final do teste de toxicidade em placas com <i>Aspergillus niger</i> AN400 (9º dia)	53
Figura 13 – Lote 5 (concentração dos pesticidas de 30,0 mg/L) ao final do teste de toxicidade em placas com <i>Aspergillus niger</i> AN400 (9º dia)	53
Figura 14 – Variação da concentração de matéria orgânica, em mg/L, ao longo da batelada aerada com biomassa dispersa de <i>Aspergillus niger</i> AN400 (Etapa II)	54
Figura 15 – Variação da concentração de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), em mg/L, ao longo da batelada aerada com biomassa dispersa de <i>Aspergillus niger</i> AN400 (Etapa II)	57
Figura 16 – Variação do pH ao longo da batelada aerada com biomassa dispersa de <i>Aspergillus niger</i> AN400 (Etapa II)	58
Figura 17 – Variação da concentração de matéria orgânica, em mg/L, ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400 (Etapa III)	59
Figura 18 – Percentual de remoção de matéria orgânica ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400 (Etapa III)	69

Figura 19 – Variação do pH ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400 (Etapa III)	62
Figura 20 – Variação da concentração de amônia ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400 (Etapa III)	63
Figura 21 – Variação da concentração de nitrato ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400 (Etapa III)	63
Figura 22 – Percentual de remoção de amônia ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400 (Etapa III)	64
Figura 23 – Percentual de remoção de nitrato ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400 (Etapa III)	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação toxicológica a partir da dose letal (DL50) e da concentração letal (CL50).	18
Tabela 2 – Características dos organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides. 20	
Tabela 3 – Porcentagem do consumo de agrotóxicos nos mercados regionais.	21
Tabela 4 – Efeitos causados pela exposição aos pesticidas	23
Tabela 5 – Dinâmica/destino de agrotóxicos no ambiente.	25
Tabela 6 – Toxicidade e persistência ambiental de alguns agrotóxicos (escala 1 a 5).	26
Tabela 7 – Propriedades físico-químicas da atrazina	28
Tabela 8 – Propriedades físico-químicas do metil-paration	29
Tabela 9 – Propriedades físico-químicas do paraquat	31
Tabela 10 – Propriedades físico-químicas da deltrametrina	32
Tabela 11 – Macronutrientes minerais essenciais aos fungos	36
Tabela 12 – Micronutrientes minerais essenciais aos fungos	36
Tabela 13 – Composição química da solução de Vishniac	46
Tabela 14 – Concentrações dos pesticidas a partir dos produtos comerciais	47
Tabela 15 – Concentrações dos pesticidas empregadas em cada lote no teste de toxicidade em placas com <i>Aspergillus niger</i> AN400	47
Tabela 16 – Composição dos reatores em batelada aerada com biomassa dispersa de <i>Aspergillus niger</i> AN400	49
Tabela 17 – Composição do meio mineral que alimentou o reator durante a imobilização da biomassa fúngica	50
Tabela 18 – Percentual de remoção de matéria orgânica ao longo da batelada aerada com biomassa dispersa de <i>Aspergillus niger</i> AN400 (Etapa II).....	55

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Agrotóxicos	16
3.1.1 Classificação dos agrotóxicos	17
3.1.2 Consumo de agrotóxicos	21
3.1.3 Uso de agrotóxicos e os impactos sobre a saúde humana e o meio ambiente	22
3.2 Pesticidas: Atrazina, Metil Paration, Paraquat e Deltametrina	28
3.3 Os Fungos	34
3.3.1 Metabolismo e nutrição dos fungos	35
3.3.2 Crescimento	38
3.3.3 Capacidade de degradação biológica dos fungos	38
3.3.4 Empregabilidade do fungo <i>aspergillus niger</i> an400 ao tratamento de efluentes	40
3.4 Estudos Sobre a Remoção de Pesticidas.....	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Cultivo, Produção e Contagem dos Esporos de <i>Aspergillus niger</i> AN400	46
4.2 Matriz Aquosa	47
4.3 Teste de Toxicidade em Placas com <i>Aspergillus niger</i> AN400 – Etapa I	48
4.4 Batelada Aerada com Biomassa Dispersa de <i>Aspergillus niger</i> AN400 - Etapa II	49
4.4.1 Montagem e operação dos reatores em batelada aerada com biomassa dispersa de <i>Aspergillus niger</i> AN400	49
4.5 Batelada Sequencial com Biomassa Imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400 - Etapa III	50
4.5.1 Imobilização da biomassa	50
4.5.2 Montagem e Operação do Reator em Batelada Sequencial com Biomassa Imobilizada de <i>Aspergillus Niger</i> AN400	52

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Teste de Toxicidade em Placas com <i>Aspergillus niger</i> AN400 - Etapa I	53
5.2 Batelada Aerada com Biomassa Dispersa de <i>Aspergillus niger</i> AN400 - Etapa II	55
5.3 Batelada Sequencial com Biomassa Imobilizada de <i>Aspergillus niger</i> AN400 - Etapa III	60
6 CONCLUSÃO	70
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1 INTRODUÇÃO

O uso de substâncias químicas orgânicas ou inorgânicas na agricultura remota à antiguidade clássica. Escritos de Gregos e Romanos mencionavam o uso de determinados produtos como o arsênico e o enxofre para controlar a quantidade de insetos (LUNA *et al.* 2006) na agricultura. A indústria de agrotóxicos surgiu após a Primeira Guerra Mundial, quando as grandes corporações fabricantes de veneno passaram a usar as moléculas químicas para fins bélicos. Após a Segunda grande Guerra Mundial, as mesmas indústrias químicas encontraram na agricultura um novo mercado para os seus produtos.

Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), na última década, o uso de agrotóxicos no Brasil assumiu proporções assustadoras. Entre 2001 e 2008, a venda de defensivos agrícolas no país saltou de US\$ 2 bilhões para mais de US\$ 7 bilhões, quando se alcançou a posição de maior consumidor mundial desses produtos. Foram 986,5 mil toneladas de agrotóxicos aplicados. Em 2009, o consumo de agrotóxicos foi ainda mais ampliado, ultrapassando a marca de 1 milhão de toneladas, o que representou 5,2 kg de produto por habitante. O faturamento do setor em 2010 atingiu a cifra de US\$ 7,2 bilhões, 9% a mais que o ano de 2009.

Anualmente são usados no mundo, aproximadamente 2,5 milhões de toneladas de agrotóxicos. No Brasil, tem sido superior a 300 mil toneladas de produtos comerciais. Expresso em quantidade de ingrediente-ativo, são consumidas anualmente cerca de 130 mil toneladas no país; representando um aumento no consumo de agrotóxicos de 700% nos últimos quarenta anos, enquanto a área agrícola aumentou 78% apenas nesse período.

A produção e o uso de agrotóxicos constituem técnicas agressivas ao meio ambiente de forma muito presente nos padrões de desenvolvimento atual. Isso tem preocupado a todos os envolvidos com saúde pública e sustentabilidade dos recursos naturais, considerando que essas técnicas têm como consequência a contaminação ambiental (SAMPAIO, 2005).

Os agrotóxicos têm grande potencial de contaminação nos ecossistemas aquáticos devido as suas propriedades físicas e químicas, como, por exemplo: baixa solubilidade, que torna sua degradação complexa, causando problema no tratamento de águas bem como, dificultando a transferência de oxigênio para os meios aquáticos (BERTI *et al.* 2009). Outros fatores de maior poder contaminante destes componentes é a persistência e a toxicidade destacando muita atenção para o estudo das habilidades de microorganismos em metabolizá-los (ASKU, 2005 *apud* SAMPAIO, 2005).

A cada dia, novas tecnologias para tratamento de águas residuárias têm sido aplicadas a fim de minimizar os impactos negativos, quando essas águas residuárias industriais, potencialmente tóxicas, são lançadas no meio ambiente sem tratamento adequado. O Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) tem desenvolvido estudos de sistemas aeróbios e anaeróbios de tratamento de águas residuárias domésticas e industriais. Tais sistemas são compostos por biorreatores operados em batelada ou em fluxo contínuo e utilizam a biomassa fúngica (microrganismos) na forma dispersa ou imobilizada em suporte inerte.

Esta pesquisa tem como objetivo avaliar o poder de degradação da espécie fúngica *Aspergillus niger* AN400 sobre matriz aquosa dopada com os pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar a capacidade do fungo *Aspergillus niger* AN400 na degradação de matrizes aquosas dopadas com os pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina, em reatores em batelada aerada com biomassa dispersa e em reator em batelada sequencial com biomassa fúngica imobilizada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a toxicidade dos pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina ao fungo *Aspergillus niger* AN400 nas concentrações de 7,5; 15,0; 22,5 e 30,0 mg/L;

Verificar a eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) usando reatores em batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400, na presença e na ausência de glicose, em matrizes aquosas dopadas com os pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina;

Analisar a eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) usando reator em regime de batelada sequencial, na presença de glicose, de matrizes aquosas sintéticas dopadas com os pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina;

Avaliar a eficiência de remoção de amônia e nitrato usando reator em regime de batelada sequencial, na presença de glicose, de matrizes aquosas sintéticas dopadas com os pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina;

Comparar modelos cinéticos usando reator em regime de batelada sequencial, na presença de glicose, de matrizes aquosas sintéticas dopadas com os pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina;

Comparar a eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) para os sistemas operados – reator aerado com biomassa dispersa e reator sequencial com biomassa imobilizada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Agrotóxicos

De acordo com a Lei 7.802 (BRASIL, 1989), os agrotóxicos são definidos como os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de floresta, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (Art. 2;§ I, itens a e b).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) define “pesticida” ou “praguicida” como toda substância capaz de controlar uma praga em seu sentido amplo, que possa oferecer risco ou incômodo às populações e ao ambiente.

As escrituras gregas e romanas de 3.000 anos já mencionaram o uso de produtos químicos como arsênio, para o controle de insetos. Raquel Carson em 1962 publicou em “Primavera Silenciosa” que o primeiro veneno, o composto orgânico Dicloro Difenil Tricloetano (DDT), só foi sintetizado em 1874 por Othomar Zeidler, e em 1939 Paul Muller descobriu suas propriedades inseticidas.

O uso do cloreto de mercúrio como bactericida no tratamento de sementes foi registrado pela primeira vez em 1890. Assim, ao final do século XIX e nas três primeiras décadas do século XX ocorreu um grande avanço no uso de produtos químicos para a proteção de plantas contra pragas e doenças, produtos estes constituídos basicamente por compostos inorgânicos à base de flúor (F), arsênio (As), mercúrio (Hg), selênio (Se), chumbo (Pb), boro (B), sais de cobre (Cu) e zinco (Zn). Estes compostos vieram a compor a chamada primeira geração dos agrotóxicos (GUERRA & SAMPAIO, 1991). A maioria destes produtos não se usa mais, atualmente, considerando suas características de alto poder de toxicidade para os seres humanos e animais e também elevada persistência no ambiente.

O primeiro inseticida desenvolvido por síntese orgânica a base de tiocianato ($R-S-C\equiv N$) foi comercializado pelo nome de *Lethane 384* no ano de 1932, inaugurando, assim a segunda geração de agrotóxicos. Entretanto, é a partir da Segunda Guerra Mundial, com o desenvolvimento da indústria de síntese química, que ocorreu a difusão progressiva de biocidas sintetizados (GUERRA & SAMPAIO, 1991).

Vários produtos foram desenvolvidos pela indústria química alemã e americana durante a Segunda Guerra Mundial, dentre eles alguns derivados do ácido fosfórico (H_3PO_4), que posteriormente deram origem aos inseticidas do grupo paration (LUTZEMBERGER, 1992).

No início dos anos 60 surgiram na comunidade técnica internacional as primeiras iniciativas de reavaliação dos problemas de segurança e eficácia dos agrotóxicos. O uso generalizado de substâncias químicas para combate às pragas foi em grande parte influenciada pelas denúncias que culminaram com a publicação do livro da pesquisadora americana Rachel Carson, denominado *Silent Spring*, em 1962 (PRADO, 2002). A pesquisadora chamou a atenção para a urgente necessidade de mudança em busca de práticas alternativas de menor impacto ao ambiente e a saúde humana. Os argumentos consistentes apresentados por ela influenciaram fortemente a opinião pública americana, que desencadeou com criação da agência americana (Environmental Protection Agency – EPA) e posteriormente, com o banimento do uso agrícola de produtos organoclorados (NRC, 2000).

Ainda na década de 60 surgiram os produtos classificados como de terceira geração de agrotóxicos. Foram as formulações a base de semioquímicos (ferormônios), os fisiológicos (diflubenzuron), os biológicos (*Bacillus thuringiensis*) e os piretróides (GUERRA & SAMPAIO, 1991).

Estudos entomológicos, sobretudo no campo da fisiologia dos insetos, permitiram o desenvolvimento de produtos tais como o methoprene (metopreno), de ações sofisticadas, que atuam no sistema endócrino dos insetos interferindo sobre os hormônios que regula o crescimento. Este composto funciona de forma similar a um hormônio juvenil de forma a interferir no processo de maturação dos insetos (NRC, 2000). Os produtos derivados destes estudos foram identificados como agrotóxicos pertencentes à quarta geração (OMS, 2008).

3.1.1 Classificação dos agrotóxicos

Segundo a atual legislação, compete ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) realizar a avaliação de eficácia agrônômica, ao Ministério da Saúde (MS) de executar a avaliação e classificação toxicológica e ao Ministério do Meio Ambiente (MMA), avaliar e classificar o potencial de periculosidade ambiental (PERES & MOREIRA, 2003).

A avaliação e a classificação do potencial de periculosidade ambiental de um agrotóxico são baseadas em estudos físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos. Desta forma, a ANVISA (2002), distribuiu as características toxicológicas dos agrotóxicos em quatro classes (Tabela 1).

Tabela 1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos a partir da dose letal (DL50) e da concentração letal (CL50).

CLASSE	DL50 ORAL (mg/kg)		DL50 DÉRMICA (mg/kg)		CL50 INALADO (mg/L)
	SÓLIDO	LÍQUIDO	SÓLIDO	LÍQUIDO	EM 1h DE EXPOSIÇÃO
Classe I Extremamente tóxicos	< 5	< 20	< 10	< 40	< 0,2
Classe II Altamente tóxicos	5 - 50	20 - 200	10 -100	40 - 400	0,2 – 2
Classe III Mediamente tóxicos	50 - 500	200 - 2 000	100 - 1 000	400 - 4 000	2 – 20
Classe IV Pouco ou muito pouco tóxicos	>500	> 2 000	>1 000	> 4 000	> 20

Fonte: Agência Nacional de Defesa Vegetal - ANDEF (2007).

Esta classificação decorreu dos efeitos prejudiciais à saúde surgidos a partir exposição humana a esses agentes. A classificação toxicológica dos agrotóxicos, feita em função de estudos laboratoriais, com exposição oral, dérmica e inalatória para determinar a Concentração Letal e Dose Letal (CL50 e DL50, respectivamente), dadas em miligramas (mg) do produto tóxico por quilo (Kg) de peso corporal necessário para matar 50% dos ratos (ou outros animais de sangue quente) expostos ao produto. Ao final da análise de uma bateria de estudos de exposição por via

oral, dérmica e inalatória, a classe tóxica do produto será determinada, pela mais tóxica que aparecer em um dos estudos agudos.

Por determinação legal, todos os produtos devem apresentar nos rótulos uma faixa colorida indicativa de sua classe toxicológica (OPAS/OMS, 1997).

Os pesticidas, quanto à persistência, são classificados segundo a meia vida, que é o tempo necessário, depois de aplicado, para que tenha sua eficácia reduzida à metade (SINITOX, 1996). A persistência é classificada em curta (até 90 dias), média (de 90 a 180 dias) e longa (maior que 180 dias).

O deslocamento do praguicida no ambiente durante sua meia vida pode ser: pequeno (até 20 cm), médio (de 21 a 60 cm) e grande (maior que 60 cm) (SINITOX, 1996).

O efeito de tratamento pode ser residual quando o ingrediente ativo aplicado em determinado local permanece em dosagens letais para um organismo alvo por um tempo prolongado (algumas semanas ou meses); ou instantâneo (“knockdown”) quando logo que aplicado, o efeito é imediato sobre o organismo que se quer combater (SINITOX, 1996).

Quimicamente, os pesticidas são classificados como compostos inorgânicos ou orgânicos. Os compostos inorgânicos eram conhecidos pelos povos gregos, romanos e chineses muitos séculos antes da nossa Era (arsênico e enxofre), enquanto o uso moderno dos inseticidas data de 1867, quando um produto chamado verde-Paris foi preparado comercialmente e usado contra um grande número de pragas. Após esse período, outros produtos inorgânicos apareceram, destacando-se aqueles à base de bário, boro, flúor, antimônio, tálio, chumbo, cádmio, mercúrio, além da calda sulfocálcica e os óleos minerais (SUCEN, 2001). Como desvantagens ao uso dos pesticidas, destacam-se sua acumulação nos tecidos orgânicos, estabilidade e longa persistência no ambiente.

Os pesticidas orgânicos (denominados assim devido à presença do átomo de carbono na fórmula) constituem o grupo de maior importância, sendo divididos em sintéticos (compostos produzidos pelo homem) e naturais.

A descoberta dos compostos orgânicos sintéticos possibilitou a geração de imensa gama de produtos orgânicos, classificados como organoclorados, clorofosforados, organofosforados, carbamatos, piretróides, dinitro compostos e cloronitrofenólicos (SUCEN, 2001). Na Tabela 2 são apresentadas características como estrutura molecular, persistência e degradação, além do modo de ação dos organoclorados, clorofosforados, organofosforados, carbamatos e piretróides.

Tabela 2 - Características dos organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides.

CARACTERÍSTICAS				
	ESTRUTURA MOLECULAR	PERSISTÊNCIA E DEGRADAÇÃO	MODOS DE AÇÃO	DE
Organo-Clorados	- Hidrocarbonetos clorados; - Derivados do clorobenzeno, do ciclohexano ou do ciclodieno.	- Até 30 anos no solo; - Não degradam facilmente; - Resistentes ao ataque de microrganismos; - Alta estabilidade à ação da luz solar e temperatura ambiente.	- Atuam por ingestão e contato.	
Organo-Fosforados	- São ésteres, amidas ou derivados tiol dos ácidos de fósforo, contendo várias combinações de C, H, O, P, S e N.	- 1 a 3 meses no solo; - Biodegradáveis.	- Por contato e ingestão.	
Carbamatos	- Derivados do ácido carbâmico.	- São metabolizados por microrganismos, plantas e animais ou degradados na água e no solo.	- Por ação de contato e ingestão.	
Piretróides	- Compostos sintéticos análogos aos componentes obtidos a partir dos piretros, extraídos do crisântemo.	- Boa estabilidade sob luz e temperatura ambiente; - Degradam-se por hidrólise e oxidação; - Rápida degradação por microrganismos do ambiente.	- Rápida ação na transmissão de impulsos nervosos; - Podem possuir efeito repelente.	

Fonte: Superintendência de Controle de Endemias - SUCEM (1988).

3.1.2 Consumo de agrotóxico

Na última metade do século XX, o consumo mundial de agrotóxico cresceu em média 10% ao ano. As porcentagens do consumo de agrotóxicos nos mercados regionais são observadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Porcentagem do consumo de agrotóxicos nos mercados regionais.

AGROTÓXICO EM GERAL (%)						
America do Norte	America Latina	Europa Ocidental	Europa Oriental	Japão	Leste asiático	Outros
28	10	27	5	14	10	6
INSETICIDAS (%)						
21	10	16	6	16	17	14
HERBICIDAS (%)						
41	10	26	4	10	7	2
FUNGICIDAS (%)						
11	9	42	4	25	7	2

Fonte: modificada de WOOD MACKENZIE e Co., Ltd 1993, citado em USAID, 1994. In: YUDELMAN, M.; RATTA, A. & NYGAARD, D. (1998), Pest Management and Food Production- Looking to the Future.

O mercado global investe cerca de US\$ 28 bilhões em defensivos agrícolas. No Brasil, este valor corresponde a US\$ 7 bilhões anualmente, sendo que 38,9% dos agrotóxicos são utilizados na Região Sul (ANVISA, 2009; ALVES FILHO, 2002). Em 2001 o Brasil consumiu 328.413 toneladas de agrotóxicos (ANVISA 2002). Considerando o consumo dos dez principais países consumidores desses produtos (que representam 70% do mercado mundial), desde o ano de 2008, o Brasil aparece liderando o ranking (AGÊNCIA CÂMARA 2009; ANVISA, 2009).

Existem credenciados, somente no Brasil, 33 fabricantes de produtos técnicos, sete grandes indústrias (multinacionais) produtoras de agrotóxicos, com 475 princípios ativos divididos em 537 produtos comerciais (RIBAS e MATSUMURA, 2009). Dentro desse contexto, o Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas registrou, no ano de 2007, aproximadamente 10 mil casos de intoxicações por agrotóxicos (SINITOX, 2009). O Ministério da Saúde estima que, para cada caso notificado, existam hoje outros 50 não notificados, o que elevaria este número para aproximadamente 500 mil casos (PERES e MOREIRA, 2003).

Segundo Rigotto (2010), desde 2008, o Brasil ultrapassou os Estados Unidos para se tornar o maior consumidor de agrotóxicos do mundo. Segundo dados da Organização das Nações Unidas, O Brasil também é o principal destino de agrotóxicos proibidos em outros países. Esses dados mostram que aproximadamente 350 mil toneladas são para o cultivo da soja, em torno de

100 mil toneladas são do cultivo de milho e 50 mil toneladas destinam-se às plantações de cana, para o etanol.

No Brasil, há mais de mil produtos comerciais de agrotóxicos diferentes, que são elaborados a partir de 450 ingredientes ativos, aproximadamente. O Ceará apareceu no Censo Agropecuário, do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2006, como o quarto estado brasileiro em número de estabelecimentos que comercializam agrotóxicos (RIGOTTO, 2011). Embora não se tenha dados precisos sobre o controle do fluxo de agrotóxicos, segundo a LEI 7.802/1989 (LEI ORDINÁRIA 11/07/1989 Art. 3º) –“Os agrotóxicos, seus componentes e afins, de acordo com definição do art. 2º desta Lei, só poderão ser produzidos, exportados, importados, comercializados e utilizados, se previamente registrados em órgão federal, de acordo com as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores da saúde, do meio ambiente e da agricultura”.

Ainda segundo Rigotto (2010), no Ceará, infelizmente, não se tem esse controle. O que se tem é um cadastro dos produtos que são autorizados para serem vendidos e dos estabelecimentos comerciais autorizados, mas não um controle anual ou trimestral do consumo, das vendas, da circulação, de onde se utiliza, os implicativos e em quais cultivos.

3.1.3 Uso de agrotóxicos e os impactos sobre a saúde humana e o meio ambiente

A aplicação indiscriminada de agrotóxicos afeta tanto a saúde humana quanto os ecossistemas naturais. Os impactos na saúde podem atingir tanto os aplicadores dos produtos, os membros da comunidade e os consumidores dos alimentos contaminados com resíduos, mas, sem dúvida, a primeira categoria é a mais afetada por estes (Bowles e Webster, 1995).

Os agrotóxicos são produzidos a partir de diferentes substâncias químicas, desenvolvidos para matar, exterminar, combater ou impedir o desenvolvimento (já que alguns atuam sobre processos específicos), de diferentes organismos considerados prejudiciais às culturas implantadas no sistema agrícola mundial. Assim, por sua forma de ação, por atuarem sobre processos vitais, esses produtos têm ação sobre a constituição física e saúde do ser humano (EPA, 1985).

Os efeitos sobre a saúde podem ser de dois tipos: efeitos agudos, aqueles que resultam da exposição à concentrações de um ou mais agentes tóxicos, capazes de causar dano efetivo aparente em um período de 24 horas e efeitos crônicos, aqueles que resultam de uma exposição continuada a doses relativamente baixas de um ou mais produtos (RIBAS e MATSUMARA, 2009). Na Tabela 4, está apresentado um sumário dos principais efeitos agudos e crônicos causados pela exposição aos principais agrotóxicos disponíveis de acordo com a praga que controlam e ao grupo químico a que pertencem.

Tabela 4 – Efeitos causados pela exposição aos pesticidas.

CLASSIFICAÇÃO	GRUPO QUÍMICO	INTOXICAÇÃO AGUDA	INTOXICAÇÃO CRÔNICA
INSETICIDAS	Organofosforados e Carbamatos.	- Fraqueza; - Cólica abdominal; - Vômito; - Espasmos musculares; - Convulsão.	- Efeitos neurológicos retardados; - Alterações cromossomais; - Dermatites de contato.
	Organoclorados	- Náusea; - Vômito; - Contrações musculares involuntárias.	- Arritmias cardíacas; - Lesões renais; - Neuropatias periféricas.
FUNGICIDAS	Ditiocarbamatos	- Tonteira; - Vômito; - Tremores musculares; - Dor de cabeça.	- Alergias respiratórias; - Dermatites; - Doença de Parkinson; - Cânceres.
	Fentalamidas Dinitrofenóis e Pentaclorofenol	- - Dificuldade respiratória; - Hipertermia; - Convulsão.	Teratogênese; - Cânceres; - Cloroacnes.
HERBICIDAS	Fenoxiacéticos	- Perda de apetite; - Enjôo; - Vômito; - Fasciculação muscular.	- Indução da produção de enzimas hepáticas; - Cânceres; - Teratogênese.

Fonte: WHO (1990); OPS/WHO (1996) *apud* Peres (1999).

Dentre todos os casos de impactos sobre organismos específicos, os seres humanos são os mais afetados, pois a contaminação da águas e do solo, bem como o impacto direto na biodiversidade interfere diretamente na qualidade de vida humana. Também existem resíduos presentes nos alimentos e na água potável, fatores que podem tornar-se carcinogênicos (RIBAS e MATSUMARA, 2009).

No Brasil, a segunda principal causa de intoxicação é por agrotóxicos, depois de medicamentos. Entretanto, a morte dos intoxicados ocorre com maior incidência entre os que tiveram contato com agrotóxicos (ANVISA, 2009).

Produtores e aplicadores também estão diretamente expostos à contaminação por pesticidas. A exposição accidental a estes químicos é muito comum, e o número de casos é bem maior do que o relatado, já que muitos acidentes não são notificados.

Casos de desastres em grandes proporções são relatados como o de Bhopal, na Índia, onde houve entre 2000 a 5000 mortes e 50 mil feridos devido à exposição ao isocianato (NUVEM, 1984); na Itália ocorreu um acidente com TCDD (tetraclorodibenzo-dioxina), no qual 32 mil pessoas foram afetadas e 459 morreram; ainda há o registro de 6070 casos de doença causados pela ingestão de grãos contaminados com pesticidas (HAYES e LAWES, 1991).

Um exemplo da contaminação de aplicadores que, normalmente, não têm nenhuma informação sobre o uso de equipamentos de proteção individual (EPI) é relatado por (ARAÚJO, NOGUEIRA e AUGUSTO, 2000) na cultura de tomate de mesa, na região de Vale do São Francisco e no município de Camocim de São Félix, localizados no agreste de Pernambuco. Muitos aplicadores de pesticidas destas regiões apresentaram sintomas esperados para o grupo de risco e pouquíssimos (apenas três no Vale do São Francisco) realizavam exames periódicos de saúde. No município de Camocim de São Félix 13,2% dos trabalhadores já sofreram algum tipo de intoxicação, e dos 159 entrevistados, 45 sentem-se mal durante a aplicação do produto. Entre as mulheres entrevistadas, 70,6% relataram a perda de fetos e 39,4% revelaram ter perdido filhos com menos de um ano de vida (RIBAS e MATSUMARA, 2009).

Outros dados também relacionados à produção de tomates, (FERREIRA *et al.* 2006) demonstraram que 58,6% das amostras provenientes da produção de tomate de mesa do município de Paty do Alferes (RJ) estavam impróprias para o consumo, contendo resíduos de inseticidas organofosforados e metamidofós e a presença ilegal do organoclorado endossulfan, violando os valores estabelecidos para resíduos na legislação brasileira de resíduos tóxicos.

As propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, a quantidade e a frequência de uso, métodos de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e as condições meteorológicas determinam qual será o destino dos pesticidas no ambiente (KLINGMAN, ASHTON e NOORDHOFF, 1982). Por isso não se pode prever um modelo para o comportamento desses pesticidas e sua interação com o ambiente. Entretanto, alguns processos conhecidos e descritos podem predizer como o produto se comportará interagindo com as partículas do solo e com outros componentes, com sua velocidade de evaporação, solubilidade em água e bioacumulação.

Os recursos hídricos agem como integradores de todos os processos biogeoquímicos em qualquer região, assim, superficiais ou subterrâneos, são os principais destinos de pesticidas,

principalmente quando aplicados na agricultura. A preocupação com a contaminação de recursos hídricos com pesticidas aumentou a partir do ano de 1979, quando os primeiros traços de contaminação foram detectados nos EUA (RIBAS e MATSUMARA, 2009).

Ribeiro *et al*, (2007) relataram que, mesmo em concentrações baixas, são encontrados resíduos de pesticidas em amostras de água subterrânea em países como Grã-Bretanha, Alemanha, Estados Unidos, Grécia, Bulgária, Espanha, Portugal e Brasil. Na Tabela 5, estão demonstrados esses comportamentos relacionando os processos de transferência e degradação, que controlam a dinâmica e o destino de pesticidas no meio ambiente.

Tabela 5 – Dinâmica/destino de agrotóxicos no ambiente.

Processo	Consequência	Fatores
Transferência (processo que realoca a molécula sem alterar sua estrutura)		
Deriva física	Movimento pela ação do vento.	Velocidade do vento, tamanho das gotas.
Volatilização	Perda por evaporação do solo, da planta ou o ecossistema aquático.	Pressão de vapor, velocidade do vento, temperatura.
Adsorção	Remoção pela interação com plantas, solo e sedimento.	Conteúdo mineral e matéria orgânica, tipo de mineral, umidade.
Absorção	Absorção pelas raízes ou ingestão animal.	Transporte pela membrana celular, tempo de contato, suscetibilidade.
Lixiviação	Translocação lateral e vertical através do solo.	Conteúdo de água, macroporos, textura do solo, quantidade do mineral e conteúdo de matéria orgânica.
Erosão	Movimento pela ação da água ou do vento.	Chuva, velocidade do vento, tamanho das partículas do mineral e da matéria orgânica com moléculas adsorvidas.
Degradação (processo que altera a estrutura química)		
Fotoquímica	Quebra da molécula devido a absorção de luz solar.	Estrutura química, intensidade e duração da luz solar, exposição.
Microbiana	Degradação por microrganismos.	Fatores ambientais (pH, umidade, temperatura), condições de nutriente, conteúdo de matéria orgânica.
Química	Alteração por processos químicos como hidrólise e oxidação.	Alto ou baixo valores de pH e fatores ambientais.
Metabolismo	Transformação química após absorção pelas plantas e animais.	Capacidade de ser absorvido, ser metabolizado e interagir com organismos.

Fonte: Pierzynski, Sims e Vance (1994).

Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (1986), impacto ambiental seria “qualquer alteração das propriedades físicas, químicas ou biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante da atividade humana” (Resolução nº 001/86). Esta definição de impacto ambiental transformou-se em categoria básica das políticas públicas, “pilar central do ordenamento jurídico que define alguns dos principais instrumentos de nossa política ambiental” (TORRES, 2000).

Um dos efeitos indesejáveis provocado pelos agrotóxicos é a contaminação de espécies não-alvo, ou seja, aquelas que não interferem no processo de produção (RIBAS e MATSUMARA, 2009). Na Tabela 6, está apresentado o grau de toxicidade e persistência (variando de 1 a 5) nos principais grupos de animais (exceto humanos), atingidos pela contaminação ambiental por alguns tipos de agrotóxicos.

Tabela 6 – Toxicidade e persistência ambiental de alguns agrotóxicos (escala 1 a 5).

AGROTÓXICOS	TOXICIDADE				PERSISTÊNCIA
	MAMÍFEROS	PEIXES	AVES	INSETOS	NO AMBIENTE
Permetrina (piretróide)	2	4	2	5	2
DDT (organoclorado)	3	4	2	2	5
Lindano (organoclorado)	3	3	2	4	4
Etil-paration (organofosforado)	5	2	5	5	2
Malation (organofosforado)	2	2	1	4	1
Carbaril (carbamato)	2	1	1	4	1
Metoprene (regulador de crescimento)	1	1	1	2	2
<i>Bacillus thuringensis</i> (microbiológico)	1	1	1	1	1

Fonte: Peres e Moreira (2007).

3.2 Pesticidas: Atrazina, Metil paration, Paraquat e Deltametrina

Dentre os pesticidas utilizados no Brasil, a atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) liberada pelo Ministério da Agricultura, é bastante comercializada e enquadra-se na classe toxicológica III e é utilizada principalmente no controle de ervas daninhas nas culturas de milho, cana-de-açúcar, abacaxi, sorgo e banana (VAN MAANEN *et al.* 2001).

O uso intensivo da atrazina no mundo e sua considerável mobilidade nos solos têm contribuído para que níveis acima do limite permitido sejam frequentemente detectados em águas de superfície e subterrâneas (CEREJEIRA *et al.* 2003).

Segundo LAVORENTI *et al.*, 2003, uma molécula de atrazina ao alcançar o solo pode ser absorvida pelas plantas, manifestando seus mecanismos de ação; sofrer transformações químicas que promovem sua volatilização e decomposição fotocatalítica; se degradada pela ação de microrganismos ou enzimas (biodegradação); ser sorvido pelo solo ou por resíduos vegetais (LAVORENTI *et al.* 2003).

Quanto maior o teor de matéria orgânica maior a retenção do herbicida e, portanto, maior será a dose recomendada para que seja atingido o efeito biocida almejado (TRIEGEL *et al.* 1997).

Na Figura 1 pode-se observar a estrutura molecular do pesticida atrazina.

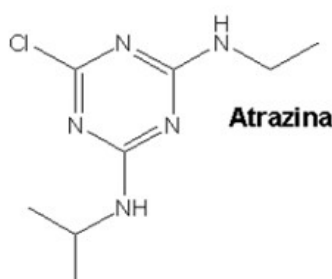


Figura 1 - Estrutura molecular da atrazina. Fonte: Guimarães (2009).

Esse pesticida é um composto polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico (JAVARONI *et al.* 1999; GU *et al.* 2003 *apud* SAMPAIO, 2005). A hidrólise ácida ou alcalina da atrazina produz um de seus mais abundantes produtos de degradação, a hidroxiatrazina; cuja solubilidade em água é praticamente independente do pH da solução, entretanto, aumenta bastante em soluções quando o pH é inferior a 2,0 (JAVARONI *et al.* 1999).

Segundo ainda Javaroni *et al.* (1999), o potencial herbicida da atrazina deve-se à sua ação na inibição da fotossíntese pela interrupção da reação de Hill. Sua biodisponibilidade em solos é

governada essencialmente pelo equilíbrio dinâmico existente entre a solubilidade na fase aquosa e a capacidade adsorptiva do composto no sistema coloidal do solo. Vários fatores direcionam a eficácia e reatividade da atrazina, entretanto, muito pouco é conhecido sobre as interações e modificações decorrentes. Acredita-se que estes processos sejam governados pela solvatação, adsorção e degradação do herbicida no solo, agindo sobre a seletividade específica do herbicida.

Na Tabela 7, estão apresentadas as propriedades físicas e químicas da atrazina.

Tabela 7 - Propriedades físico-químicas da atrazina.

Nomenclatura	2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina
Peso molecular	215,68 g/mol
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Ponto de fusão	175 – 177° C
Densidade	1,2 g/cm ³
Solubilidade em água	30 mg/L
Pressão de vapor	4 x 10 ⁻² mPa a 20°C

Fonte: Kleinschmitt (2003); Urio (2011).

O metil paration, também chamado de paration-metílico ou *parathion*, é um inseticida e acaricida organofosforado com rápido efeito inicial, recomendado contra uma série de pragas sugadoras (pulgão, tripés, percevejos, ácaro vermelho etc) e mastigadoras (lagartas, besouros, brocas, vaquinhas, mosca das frutas, bicudo do algodão etc). Quimicamente, possui o nome de tiofosfato de dimetil paranitrofenila. Possui coloração amarelada, é solúvel em solventes orgânicos e inflamável (LARINI, 1999). Na Figura 2, está ilustrada sua estrutura molecular.

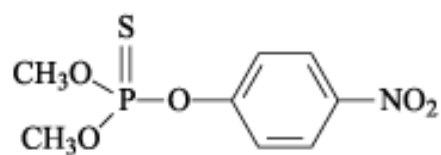


Figura 2 – Estrutura molecular do metil paration. Fonte: Dórea e Lopes (2004).

Esse pesticida é altamente tóxico para os organismos não-alvo, incluindo seres humanos. Seu uso é proibido ou restrito em muitos países, e há propostas para bani-lo de todo o uso (FEE; GARD e YANG, 2005). Os produtos que contêm paration devem ter o sinal de palavra "Perigo" (MEISTER, 1992).

Como um pesticida, paration é geralmente aplicado por pulverização. É aplicado nas culturas de algodão, arroz e fruteiras. As concentrações usuais são soluções de 0,05% a 0,1%. Entretanto, o paration foi proibido para uso em muitas culturas alimentares (MOORCRAFT *et al.* 2008).

A degradação do paration conduz a outros subprodutos solúveis em água. A hidrólise, que desativa a molécula, ocorre na ligação éster de arilo resultando em tiofosfato dietílico e 4-nitrofenol (METCALF, 1991).

As características físico-químicas do metil paration estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades físico-químicas do metil-paration.

Nome químico	O, O- dietilo fosforotioato O-4-nitrofenil
Peso molecular	291,3 g/mol
Solubilidade em água	12,4 mg/L a 25°C
Ponto de fusão	43°F (6°C)
Pressão de vapor	4 x 10 mm Hg entre 5°C e 20° C 8,9 x 10 mm Hg a 20°C

Fonte: Serviços de Saúde Ocupacional (SSO) (1991).

O paration é um inibidor da colinesterase. Geralmente interrompe o sistema nervoso pela inibição da acetilcolinesterase. Ele é absorvido através da pele, membranas mucosas, e por via oral (METCALF, 2002).

A partir de estudos com animais, paration é considerado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA um possível cancerígeno para o ser humano. Análises mostram que o paration é tóxico para os fetos, mas não causa defeitos de nascimento.

Este pesticida é classificado pela *United Nations Environment Programme* (UNEP) como um Poluente Orgânico Persistente (POP) e pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como "Classe I, extremamente perigoso".

O paration é muito tóxico para abelhas, peixes, pássaros, patos, pombos e outras formas de vida selvagem (WORTHING e WALKER, 1987). É menos tóxico para faisões (WORTHING & WALKER, 1987). O DL_{50} para paration no codornizes é de 6 mg/kg (Meister, 1992), 3 mg/kg em pombos, e 2,1 mg/kg de patos.

O paraquat, cujo nome comercial é Gramoxone 200 e a nomenclatura conforme a IUPAC é 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto (Figura 3) é um viológeno. É um composto quartenário de amônia utilizado como herbicida e altamente perigoso para os humanos, caso ingerido. Esse composto sólido cristalino é instável em meio alcalino, solúvel em água, pouco solúvel em álcool e insolúvel em solventes orgânicos não polares (International Programme on Chemical Safety - PISQ, 2001).

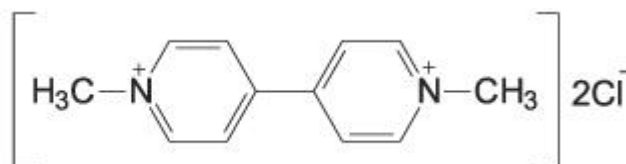


Figura 3 - Estrutura molecular do paraquat. Fonte: Sousa e Machado (2003).

O paraquat é um herbicida bastante eficaz que atua pelo contato e absorção na folhagem. Quando em contato com o solo é rapidamente inativo (não degradável) e altamente persistente, além de ser rápido e ativamente absorvido pelos minerais argilosos presentes no solo. Seus resíduos podem persistir indefinidamente e podem ser transportados em efluentes de descarte com o sedimento. Em um estudo em laboratório, foi determinada a meia vida do Paraquat, que é de aproximadamente 16 meses; em estudo de campo, determinou-se que é de 13 anos. A luz ultravioleta, luz solar, e microrganismos da terra podem degradar o Paraquat, gerando produtos menos tóxicos da mesma família química, mas essa degradação é lenta (5 a 10% por ano). Os seus

resíduos são facilmente eliminados da água por adsorção (EISLER, 2000; ALVES *et al.* 2003; HAMADI, 2004; THE EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK, 2009).

Segundo a EPA (1989), o limite aceitável de Paraquat em água potável é 0,03 mg/L e o parâmetro de toxicidade para organismos aquáticos é de 15 mg/L.

Sua classificação quanto ao Potencial de Periculosidade Ambiental é II (Muito Perigoso) e sua classe toxicológica é do tipo III (Altamente tóxico) (THE EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK, 2009). O Gramoxone 200 tem um tempo de vida médio de mais de 100 dias e é altamente solúvel em água, portanto, este composto é um poluente potencial nas águas subterrâneas (KOPYTKO *et al.* 2002).

As características físico-químicas do paraquat estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Propriedades físico-químicas do paraquat.

Nome químico	Cloreto de 1',1'-dimetil-4,4'-bipiridina
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Cl ₂
Massa molar	257,16 g/mol
Peso molecular	186,2 (cátion); 257,2 (sal)
Toxicologia	LD50 em humanos é aproximadamente 35 mg/kg
pH	6,5 – 7,5
Densidade	1,25 g/cm ³ , sólido
Ponto de fusão	175 - 180 °C (Decompõe-se a 300 °C)
Ponto de ebulição	> 300 °C
Solubilidade em água	700 mg/L a 20°C

Fonte: ANVISA (2007); WHO (1984) *apud* ALMEIDA (2007).

O piretróide (deltametrina) é comumente usado para designar pesticidas sintéticos, os quais são derivados estruturalmente de piretrinas naturais, extrato do piretro obtido das flores de *Chrisantemun cinaerarifolium* (GUILOSKI, 2009).

O piretro é um inseticida instável na luz e no ar, o que limita a sua efetividade na proteção de lavouras e no controle de insetos. O desenvolvimento de piretróides sintéticos é resultado da tentativa de modificar estruturalmente as piretrinas naturais, no sentido de reduzir a

fotosensibilidade, retendo a potente e rápida atividade de inseticida e a toxicidade aguda relativamente baixa do piretro para mamíferos (SODERLUND *et al.* 2001 *apud* GUILOSKI, 2009). Os piretróides em geral são considerados moderadamente tóxicos para mamíferos (Decreto nº 98.816/90 Classe III). Os principais efeitos observados na exposição via oral dos mamíferos aos piretróides, aguda ou subcrônica, são efeitos neuroexcitatórios (CLARK, 1995 *apud* GUILOSKI, 2009).

Dentre os piretróides, a deltametrina (Figura 4) é o composto químico originado da inclusão do grupamento substituinte α -ciano no grupo 3-fenoxibenzil, atribuindo-lhe maior potência inseticida que o composto anteriormente sintetizado (permetrina) (SODERLUND *et al.* 2001).

As características físico-químicas da deltametrina estão apresentadas na Tabela 10.

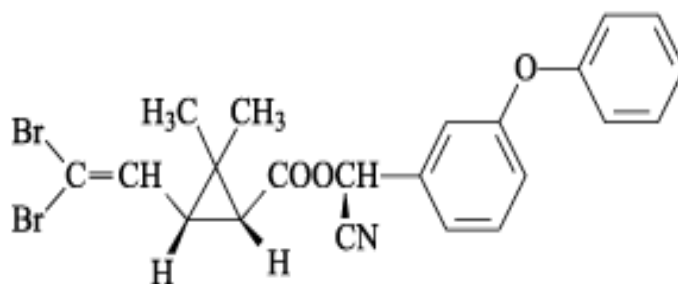


Figura 4 – Estrutura molecular da deltametrina. Fonte: Dórea e Lopes (2004).

Tabela 10 – Propriedades físico-químicas da deltametrina.

Nome químico	(S)-ciano-3-fenoxibenzil (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinil) - 2,2-dimetilciclopropanocarboxilato
Fórmula molecular	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃
Grupo químico	Piretróide
Classe	Inseticida e formicida
Classificação toxicológica	Classe III
Uso agrícola	Autorizado conforme indicado.

Fonte: ANVISA (2003).

3.3 Os Fungos

Os fungos são organismos eucarióticos e heterotróficos, na sua maioria aeróbios, que produzem longos filamentos chamados de hifas cujo conjunto forma uma massa chamada micélio. São componentes significantes da microflora do solo, vivem também nos vegetais e na água. Espalham-se amplamente pela natureza, em consequência da produção de elementos de disseminação – os propágulos, sendo o ar atmosférico uma das vias de disseminação (SAMPAIO, 2005). Os fungos formam também pseudomicélio que podem agrupar-se ou justapor-se, porém nunca formando tecidos verdadeiros (ESPOSITO e AZEVEDO, 2010).

Segundo Esposito e Azevedo (2010), durante muitos anos, os fungos foram considerados como vegetais, porém, a partir de 1969, passaram a ser classificados em um reino à parte. Reino fungi. Por apresentarem características próprias, tais como: não sintetizar clorofila, não possuir celulose na sua parede celular, (exceto alguns fungos aquáticos), não armazenar amido como substância de reserva, conter substâncias quitinosas nas paredes e capacidade de depositar glicogênio, eles foram classificados como sendo diferentes das plantas. Os fungos, principalmente o *Aspergillus niger*, apresentam todas estas características básicas (ESPOSITO e AZEVEDO, 2010). Atualmente, cinco divisões são reconhecidas, pelas suas características morfológicas: *Oomycota*, *Zygomycota*, *Ascomycota*, *Basidiomycota* e *Deuteromycota* (CURTIS, 1977).

Os fungos são encontrados no solo, na água, nos vegetais, em animais, no homem e em detritos em geral. O vento age como importante condutor, espalhando seus elementos de propagação vegetativa (propágulos) e fragmentos de hifas. Os fungos dispersos pelo ar são chamados de anemófilos e os mais frequentes das regiões do Brasil pertencem aos gêneros *Cladosporium*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Curvularia*, *Rhodotorula*, *Candida*, *Aureobasidium*, *Fusarium*, *Helmithosporium* e *Trichoderma* (SAMPAIO, 2005).

A espécie estudada nesta pesquisa foi *Aspergillus niger*, por possuir eficiência comprovada para degradação de compostos recalcitrantes e remoção de DQO (MIRANDA *et al.* 1996; VASSILEV *et al.* 1997; GARCÍA *et al.* 2003 *apud* FELIX *et al.* 2006).

O *Aspergillus* foi catalogado em 1729 pelo padre italiano e biólogo Pietro Antonio Micheli observando o fungo no microscópio, Micheli lembrou-se da forma de um aspergillum (borrifador de água santa), e nomeou a espécie de acordo com o objeto. As espécies de *Aspergillus* são aeróbias e encontradas em ambientes ricos em oxigênio, onde geralmente crescem na superfície em que vivem. As espécies de *Aspergillus* contaminam restos de comidas (como pães e batatas), e crescem em muitas plantas e árvores.

A linhagem *Aspergillus niger* AN400 foi desenvolvida no Departamento de Genoma de Fungos da Universidade de Wageningen, na Holanda. De saída, encontrava-se na forma de esporos, armazenada em tubo de ensaio (10 mL), mantido a $\pm 4^{\circ}\text{C}$, depois submetida a descongelamento até alcançar a temperatura ambiente, para produção de maior quantidade de suspensão de esporos (RODRIGUES *et al.* 2011).

Aspergillus niger é uma das espécies fúngicas mais comuns do gênero *Aspergillus*. Ela provoca doença chamada mofo preto em algumas frutas e vegetais, como uvas, cebolas e amendoim, e é um contaminante comum de alimentos. Ele é onipresente no solo e comumente notificado em ambientes internos, onde suas colônias pretas podem ser confundidos com os de *Stachybotrys* (espécies, das quais também foram chamados de "bolor negro") (MILLER, 2001).

3.3.1 Metabolismo e nutrição dos fungos

Segundo Esposito e Azevedo (2010), qualquer que seja seu modo de nutrição, os fungos devem absorver os nutrientes necessários para seu crescimento em um substrato disponível. Em geral, os nutrientes absorvidos compõem a solução que rodeia a célula e devem possuir um tamanho adequado para que possam atravessar as camadas celulares; parede e membrana. A parede celular é de consistência porosa, aparentemente devido à existência de diminutos poros ou canais (BURNETT, 1976).

Os fungos são os agentes mais importantes de degradação na Terra (ESPOSITO e AZEVEDO, 2010). Além disso, são considerados biodegradadores eficientes de polímeros de plantas naturais, como lignina e celulose, mas também degradam outros tipos de moléculas orgânicas como: ceras, borrachas, fenol, benzeno, tolueno, xileno e xenobióticos contudentes em ecossistemas florestais, onde eles são os principais decompositores de substância orgânica que impregna as células, as fibras e os vasos do vegetal, tornando-os impermeáveis e inextensíveis (SAMPAIO, 2005).

Segundo Esposito e Azevedo (2010), o metabolismo dos fungos é idêntico ao metabolismo das plantas. Mas, ao contrário das plantas, os fungos não são fotossintéticos e podem metabolizar uma grande variedade de fontes de carbono, incluindo açúcares e óleos. Obtêm o seu alimento quer como saprófitos, vivendo sobre matéria orgânica morta, quer como parasitas, quando se alimentam de matéria viva. Nos dois casos, as substâncias são ingeridas por absorção depois de parcialmente digeridas no exterior das paredes celulares por enzimas produzidas pelos próprios fungos, de maneira que possam ser absorvidas. O principal polissacarídeo armazenado pelos fungos é o glicogênio que é também o polissacarídeo armazenado pelos animais

(ALEXOPOULOS *et al.* 1996). Os nutrientes absorvidos compõem a solução que rodeia a célula e devem possuir um tamanho adequado para que possam atravessar as camadas celulares: parede, membrana celular ou protoplasma antes de alcançar o citoplasma onde serão metabolizados (ESPOSITO, 2004).

Segundo Guimarães (2009) como biodegradadores naturais, os fungos encontram as substâncias necessárias para o seu desenvolvimento na natureza, principalmente, macromoléculas insolúveis, que precisam ser primeiramente degradadas em unidades monoméricas solúveis antes de sua assimilação. Polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, lignina, lipídios e outros compostos de grande peso molecular, ou insolúveis, não podem ser incorporados diretamente sem antes terem sido reduzidos.

Ainda segundo Guimarães (2009), os fungos absorvem nutrientes através da membrana plasmática, como compostos de baixo peso molecular dissolvidos em água, o que justifica essa necessidade. Para isso, esses organismos secretam enzimas específicas para o meio exterior, conseguindo reduzir o tamanho das moléculas e aumentar a sua solubilidade. Assim, essas substâncias passam pela membrana, que tem grande poder seletivo para moléculas pequenas, apesar de algumas enzimas que fazem parte de sua composição poderem incorporar, ativamente, determinados nutrientes por seleção. Desse modo, moléculas simples terão preferência na sua utilização como nutrientes, sendo, então, reprimida a síntese de enzimas para moléculas mais complexas. Por exemplo, se houver glicose no meio, a qual é preferida pelo fungo, não serão formadas as enzimas para degradar substratos complexos, como amido e celulose, nem enzimas para degradar dissacarídeos, como galactose, maltose e sacarose (OLIVEIRA *et al.* 2008).

Os fungos de decomposição branca e parda são os principais organismos que decompõem a madeira, um material complexo composto principalmente de celulose, polioses e lignina e uma fração menor que corresponde aos extrativos. Os fungos de decomposição parda degradam preferencialmente os polissacarídeos (ESPOSITO, 2004). Os fungos de decomposição branca degradam todos os componentes da madeira, embora algumas espécies ataquem seletivamente a lignina em estágios iniciais de colonização (ESPÓSITO, 2004).

Os elementos minerais essenciais aos fungos estão resumidos nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11 – Macronutrientes minerais essenciais aos fungos.

Elemento	Forma utilizada	Concentração (M)	Função
K	KCl; K ₂ HPO ₄	10 ⁻³	Atividade enzimática; metabolismo de carboidratos; balanço iônico.
P	KH ₂ PO ₄	10 ⁻³	Composição de ácidos nucleicos; transferência de energia; metabolismo intermediário.
Mg	MgCl ₂ ; MgSO ₄	10 ⁻³	Ativação enzimática; metabolismo de ATP.
N	NaNO ₃ ; NaH ₄ Cl	10 ⁻³	Constituinte de aminoácidos, nucleotídeos e vitaminas.
S	K ₂ SO ₄	10 ⁻⁴	Constituinte de aminoácidos (metionina; cisteínas; cistina).
Ca	CaCl ₂	10 ⁻⁴ e 10 ⁻³	Ativador enzimático; estrutura de membranas não universalmente requerida.

Fonte: Griffin (1994).

Tabela 12 – Micronutrientes minerais essenciais aos fungos.

Elemento	Forma utilizada	Concentração requerida (M)	Função
Fe	FeCl ₃ ; citrato	10 ⁻⁶	Constituinte de citocromo.
Cu	CuSO ₄	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁷	Atividades enzimáticas; biossíntese de pigmentos.
Mn	MnCl ₂	10 ⁻⁷	Ativador de enzimas; atração na síntese de ácidos nucleicos.
Zn	ZnCl ₂	10 ⁻⁸	Ativação enzimática; metabolismo intermediário dos ácidos nucleicos.
Mo	NaMoO ₄	10 ⁻⁹	Ativação enzimáticas; metabolismo de nitratos.

Fonte: Griffin (1994).

3.3.2 Crescimento

O crescimento de qualquer organismo pode ser definido como o aumento ordenado dos constituintes celulares que levam a um aumento de biomassa (PROSSER, 1995). O padrão de crescimento dos fungos depende da morfologia que apresentam.

Nos fungos leveduriformes, o crescimento se dá por aumento do tamanho da célula, seguido por divisão celular, o que consequentemente, produz um incremento da população e de biomassa constituindo, assim, o processo reprodutivo. (ESPOSITO e AZEVEDO, 2010).

Nos fungos filamentosos, o crescimento se produz, por aumento de células, divisão nuclear, divisão celular e síntese de protoplasma. Os fungos filamentosos com micélio verdadeiro (*Aspergillus niger*) crescem por uma combinação de aumento e de divisão celular, mas de forma diferente do que ocorre com os leveduriformes, porque esse crescimento não é um processo reprodutivo, não há aumento de população (GALVAGNO FORCHIASSIN, 1984).

Os fungos que produzem hifas, (que se caracterizam por um contorno arredondado nos últimos 50 – 100 µm) o crescimento se dá por alongamento das células e ramificação das hifas, que crescem sobre o meio que será colonizado. O crescimento hifal é considerado em extensão, porém somente ocorre na sua extremidade, que se expande de forma contínua até a chegada do novo material celular (GALVAGNO FORCHIASSIN, 1984).

Estudos em microscopia eletrônica mostram que as extremidades hifais estão cheias de vesículas citoplasmáticas. Estas vesículas são interpretadas como secretoras envolvidas na síntese de parede celular e no engrossamento da membrana celular na extremidade hifal, uma vez que levam enzimas sintetizadas de parede e precursores de componentes da parede hifal. Estima-se que são liberadas, na zona apical, 38×10^3 vesículas/s (GROVE *et al.* 1970; BARTNICK-GARCIA, 1973).

3.3.3 Capacidade de degradação biológica dos fungos

Os fungos também metabolizam hidrocarbonetos aromáticos, mas estudos detalhados do metabolismo desta degradação têm um foco fundamentado na fração policíclica e poucos trabalhos têm sido realizados na degradação dos monoaromáticos (DE HOOG, 2006). Por possuírem a capacidade de degradar diferentes e complexas moléculas na natureza, os fungos têm sido estudados em processos de biorremediação. A espécie *P. chrysosporium* é capaz de degradar vários poluentes (Figura 5) como diclorodifeniltricloroetano (DDT), bifenilpoliclorado (PCBs), dioxina, atrazina e benzo(a)pireno (ESPÓSITO, 2004).

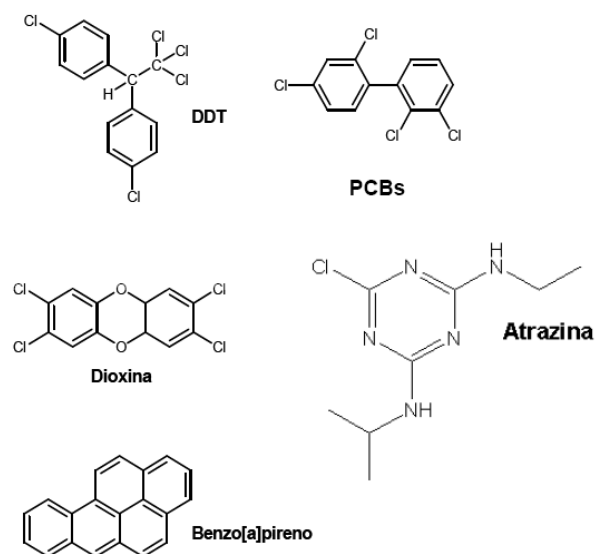


Figura 5 – Estrutura química dos poluentes: diclorodifeniltricloroetano (DDT), bifenilpoliclorado (PCBs), dioxina, atrazina e benzo(a) pireno. Fonte: Guimarães (2009).

Cerniglia e Perry (1973), estudaram o crescimento dos fungos *Aspergillus versicolor*, *Cephalosporium acremonium*, *Penicillium sp* e o *Zizomiceto Cunninghamella elegans*, degradadores de hidrocarbonetos, em um meio cultural basal, contendo água do mar suplementada com fosfato e nitrogênio. Eles concluíram que adicionando grandes quantidades de hidrogênio e fosfato a esses fungos degradadores de hidrocarbonetos, poderiam tratar a poluição causada por resíduos de refinaria de petróleo, vazamento de oleodutos e de tanques de armazenagem, derramamento acidental proveniente de navios cargueiros e de plataformas de prospecção.

Estes microrganismos produzem enzimas extracelulares oxidativas, capazes de quebrar compostos policíclicos aromáticos de cadeia longa em compostos assimiláveis ao seu metabolismo. Esta atividade é intensificada com a adição de um substrato primário, de fácil assimilação, como a glicose (GRIFFIN, 1994; SAMPAIO *et al.* 2004). Entretanto, Santaella *et al.* (2005) sugeriram que a glicose seja adicionada somente para a partida dos reatores, visando acelerar o crescimento inicial dos fungos. Outro mecanismo que melhora a eficiência de remoção de compostos tóxicos pelos fungos, é a sua aplicação nos processos de degradação com células imobilizadas (GODJEVARGOVA *et al.* 2003).

Segundo Eggen e Majcherczyk (1998), os fungos filamentosos são os mais eficientes na produção de enzimas extracelulares oxidativas (proteases, celulasas, ligninases, lactases, entre outras). Dentre eles, o *Aspergillus niger* tem eficiência comprovada para degradação de compostos recalcitrantes em efluentes de indústria farmacêutica, indústria de azeite de oliva, indústria de castanha de caju, cervejarias, refinarias de petróleo e em água para remoção do pesticida agrícola

paration (FÉLIX *et al.* 2006; FREITAS NETO *et al.* 2007; HERNÁNDEZ *et al.* 2006; MIRANDA *et al.* 1996; SAMPAIO *et al.* 2004b; SANTAELLA *et al.* 2002; SANTOS *et al.* 2006; VASSILEV *et al.* 1997), trabalhando em uma faixa ótima de pH entre 3,0 e 4,0 (GRIFFIN, 1994).

O fungo ligninolítico *Phanerochaete chrysosporium* tem sido largamente estudado por sua capacidade de atuar na degradação de compostos organoclorados persistentes, sendo mais eficiente na ausência de nitrogênio e em temperatura entre 35° C a 40°C, levando à completa mineralização. Isso ocorre devido à inexistência de especificidade do seu sistema enzimático extracelular (MELO E AZEVEDO, 1997). Dos organoclorados recalcitrantes esse fungo é capaz de degradar fenol, 2-clorofenol, o-cresol, 2-nitrofenol, dicloro - difenil - tricloroetano (DDT) e bifenilas policloradas (PCPs), (BUMPUS *et al.* 1985).

3.3.4 Empregabilidade do fungo *Aspergillus niger* AN400 ao tratamento de efluentes

O emprego de fungos no tratamento de efluentes começou a ser estudado nos últimos trinta anos do século XX (RODRIGUES, 2006), tendo ocorrido, nas duas últimas décadas, um incremento nas pesquisas de biodegradação por fungos (WANDERLEY, 2007).

Os fungos têm sido usados em várias pesquisas por ser considerado biodegradadores eficientes de moléculas como: fenol, benzeno, tolueno, xileno e xenobióticos (PRENAFETA-BOLDÚ, 2002).

Pinheiro *et al.* (2007) estudaram a capacidade de degradação de fenol de um efluente sintético em reatores em batelada, sem aeração artificial e sem agitação, inoculados com fungos da linhagem *Aspergillus niger* AN400 e utilizando o açúcar refinado como fonte primária de carbono. Para o estudo, foram utilizadas quatro diferentes concentrações de fenol (1000 mg/L, 500 mg/L, 250 mg/L e 100 mg/L), e os reatores divididos em três lotes: C, contendo apenas efluente sintético; FF, contendo efluente sintético e fungo; FFA, contendo efluente sintético, fungo e açúcar refinado. Os reatores foram conduzidos por um período de cinco dias. Os resultados do experimento mostraram que houve eficiência na remoção de fenol de, aproximadamente 100%, a partir do terceiro dia de tratamento FFA.

Andrade *et al.*, (2007) operaram reatores em batelada inoculados com *Aspergillus niger* AN400 para o tratamento de água residuária da indústria de beneficiamento da castanha de caju. Os reatores foram divididos em: reatores de controle (RC), reatores com fungo (RF) e reatores com fungo e glicose (RFG), onde foram analisados: DQO (Demanda Química de oxigênio), fenóis, pH (potencial hidrogeniônico) e SSV (Sólidos Suspensos Voláteis). Os resultados mostraram redução da concentração de quase 100% de fenóis em todos os reatores estudados,

embora a redução da concentração de DQO tenha sido mais acentuada nos reatores com fungo (79%) contra 43% alcançados pelos reatores de controle.

Martins *et al.* (2009) avaliaram a biodegradação de atrazina em reatores em batelada aerada, com inóculo de *Aspergillus niger* AN400. Os reatores foram divididos em três lotes: reatores de controle (RC), reatores com fungos (RF), reatores com fungo e glicose (RFG). O experimento foi realizado em cinco dias. As variáveis analisadas foram: potencial hidrogeniônico, demanda química de oxigênio, nitrito, nitrato, amônia e concentração de atrazina. A remoção de atrazina foi de 60% nos reatores com fungo, no 3º dia reacional.

Pires *et al.* (2010) estudaram a influência da glicose na remoção de corante índigo de um efluente *in natura* têxtil por *Aspergillus niger* AN400 em reatores em batelada. Primeiramente, avaliaram a menor diluição do efluente a ser utilizada no experimento que permitisse o crescimento do fungo. Foram operados 40 reatores, dos quais 10 tinham função de controle (RC), contendo apenas o efluente diluído a 70%, e 30 continham o efluente juntamente com o fungo e a glicose. Foram divididos os 30 reatores com fungo em três lotes de 10, nos quais se adicionou diferentes concentrações de glicose: 1 g/L (RF1), 3 g/L (RF3) e 5 g/L (RF5). Os resultados mostraram que nos reatores RF3 e RF5 foram atingidos percentuais de remoção, respectivamente, de 93% e 94% no 7º dia. Para o RF1, o sistema atingiu, no último dia, um percentual de remoção de 85% de corante, acompanhado de uma boa redução de matéria orgânica bruta (71,6%) e centrifugada (82%).

Lavôr *et al.* (2010) verificaram a viabilidade da utilização do fungo *Aspergillus niger* AN400 como inóculo de reator de escoamento contínuo e leito fixo na degradação de atrazina de água acrescida de glicose e solução de nutrientes. O reator foi operado com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 6 horas. As variáveis analisadas foram: Potencial Hidrogeniônico (pH), Demanda Química de Oxigênio (DQO), atrazina, nitrato, nitrito e amônia. Os autores verificaram que a remoção máxima de atrazina foi de 44% no 8º ponto de amostragem.

3.4 Estudos sobre a remoção de pesticidas

De acordo com Esposito e Azevedo (2010) *apud* Galvagno *et al.* (1984), os fungos incorporam e processam diferentes tipos de nutrientes presentes no meio de cultura e utilizam diferentes vias metabólicas para o seu crescimento. A opção por *Aspergillus niger* deveu-se ao fato da sua eficiência comprovada na remoção de compostos recalcitrantes presentes nos pesticidas, Santaella *et al.* (2009).

Martins *et al.* (2009) avaliaram a biodegradação de atrazina em reator contínuo, com inóculo de *Aspergillus niger* AN400. O experimento foi conduzido em 35 dias de reação, tendo um TDH (Detenção Hidráulica) de 8 horas. As variáveis analisadas foram: pH (potencial hidrogeniônico), DQO (Demanda Química de Oxigênio) e atrazina. Foi verificado uma remoção de atrazina de 79% no 5º dia e 62% no 20º dia de reação, demonstrando a potencialidade do uso de reator de bancada com fungo no tratamento de águas contaminadas com atrazina.

Chan *et al.* (2004) estudaram a degradação de atrazina por oxidação fotocatalítica associada com processo biológico. Na etapa de oxidação, foram utilizados dióxido de titânio e peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações e luz ultravioleta para degradar 10 mg/L de atrazina, em uma mistura contendo 100 mL. Após 60 minutos de irradiação com luz ultravioleta e com 30 mMol de H₂O₂ e 150 mg/L, de TiO₂, 94% da atrazina foi degradada, e após 2 h de irradiação o ácido cianúrico passou a ser detectado, sendo a conversão de atrazina em ácido cianúrico de aproximadamente 80%. Posteriormente, foi preparado um meio com pH 7 a 30 °C sob agitação de 200 rpm para a biodegradação do ácido cianúrico (4,9 mg/L) pela bactéria *S. Capsulata*. Após nove dias de incubação, ocorreu o desaparecimento completo do ácido cianúrico. Os autores concluíram que foram necessários 12 dias para a completa mineralização da atrazina, através da combinação: oxidação fotocatalítica com processo biológico.

Sampaio *et al.* (2007) avaliaram a influência da glicose na remoção de metil paration (MP), em água destilada, por *Aspergillus niger* AN400. As concentrações de metil paration variaram de 0,075mg/L a 60mg/L para os teste de toxicidade (etapa 1). Para o ensaio em batelada (etapa 2), foram montados 18 reatores: 6 reatores de controle com solução de metil paration com concentrações variadas – (C), 6 reatores com fungos e concentração variada de metil paration - (PF) e 6 reatores com fungos e glicose com concentrações variadas de metil paration - (PFG). Os tempos de reação estudados foram 1, 3, 6, 8, 10, 13, 22 e 27 dias. Concentrações de até 60 mg/L de metil paration não foram tóxicas para a espécie *Aspergillus niger* AN400. A presença de glicose em concentração de 0,5 g/L favoreceu melhores percentuais de remoção do poluente, quando comparado com os reatores que não continham o substrato primário. Nos reatores com metil paration, fungo e glicose, o crescimento celular não foi comprometido pelo aumento da concentração de MP, até 14,52 mg/L. Para a concentração de metil parathion de 24,89 mg/L, houve uma diminuição do percentual de crescimento celular. Nos reatores com metil paration e fungo, o percentual de crescimento celular diminuiu à medida que a concentração de MP aumentou.

Ayranci e Hoda (2005) estudaram a capacidade de fibras de carvão ativado para remover os pesticidas aldicarb, almetrim, dinoseb e diuron, presentes em água deionizada. O processo de adsorção seguiu uma cinética de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, em período de 125 minutos. As constantes de velocidade para ambos modelos cinéticos em ordem decrescente foram: dinoseb > ametryn > diuron > aldicarb. As isotermas de Langmuir e Freundlich a 25°C representaram bem os dados obtidos no processo de adsorção para estes pesticidas.

Kyriakopoulos *et al.* (2005) estudaram a capacidade de adsorção das resinas amberlite tipo XAD-4 (altamente hidrofóbica) e XAD-7 (mais hidrofílica) para remover os herbicidas amitrole, alaclor, trifluralin e prometryn. Para os experimentos de adsorção, os herbicidas foram inicialmente dissolvidos em metanol para, em seguida, serem preparadas as soluções aquosas tamponadas em pH 3,0; 5,0 e 6,5, com concentração para cada herbicida variando de 200 a 1000 mg/L. As soluções juntamente com os adsorventes (0,5 a 1,0 g de peso seco) foram agitadas por 4 h até que o equilíbrio fosse atingido. Para cada parâmetro: tipo de pesticida, tipo de adsorvente, pH e temperatura, foram determinadas as variáveis dos modelos de Freundlich e Langmuir. A resina XAD-4 mostrou-se mais eficiente para remover alaclor e prometryn que a XAD-7 na faixa de pH de 3,0 a 6,5 e temperatura de 15 a 30°C. Entretanto, XAD-7 foi mais efetiva que XAD-4 a 20°C e 30°C para remoção de amitrole. As duas resinas mostraram capacidade de adsorção similar para remover trifluralin. Em pH 3,0 as resinas mostraram maior capacidade de adsorção para todos os herbicidas estudados. Porém, o efeito positivo do pH foi mais significativo em XAD-7 e amitrole e XAD-4 com trifluralin e alaclor. O efeito da temperatura, nas isotermas de adsorção, na maioria das vezes, com o aumento da temperatura, a adsorção diminuiu. Este efeito foi observado com as duas resinas e os herbicidas trifluralin e prometryn. Porém, com alaclor e as duas resinas, e amitrole e a resina XAD-7, o efeito do aumento da temperatura, aumentou a adsorção.

Os autores concluíram que a resina XAD-4 é mais eficiente para os herbicidas hidrófobos alaclor, trifluralin e prometryn, enquanto que, a resina XAD-7 é preferível para os herbicidas mais hidrofílicos como amitrole. O efeito do baixo pH foi positivo na adsorção em ambas as resinas, revelando o desenvolvimento de pontes de hidrogênio e interações polares entre o herbicida e a interface das resinas. Finalmente, verificaram que o comportamento anormal na adsorção do amitrole e alaclor, com relação à temperatura, deve ser devido à alta solubilidade desses compostos em água.

Ghosh e Philip (2004) pesquisaram a degradação da atrazina sob condições anaeróbias em processo de co-metabolismo e na ausência de fonte externa de carbono e oxigênio. O esgoto sintético continha uma solução de nutrientes e 50 mg extrato de levedura/L de água destilada. As

concentrações de dextrose estudadas foram: 150; 300; 500; 1000 e 2000 mg/L e as de atrazina foram: 1; 5; 10 e 15 mg/L. O lodo anaeróbio foi adaptado por um mês ao esgoto sintético. Ácidos graxos voláteis, alcalinidade, atividade metanogênica específica foram investigadas, além da concentração de atrazina. Quatro reatores denominados R-0; R-1; R-2 e R-3 foram operados, sendo R-0 (controle) e R-1 em regime de batelada sequencial, com tempo de reação de 5 dias e R-2 e R-3 em regime de batelada. R-1 possuía um volume de 4L, foi mantido com 4 g de massa microbiana/L expressa em sólidos suspensos do licor misto, com esgoto sintético contendo 150 mg dextrose/L e 0,5 mg atrazina/L. No segundo dia, 20% dos esgotos tratados eram substituídos por igual volume de esgoto fresco, e a operação durou por 5 dias até completar o ciclo. O mesmo procedimento se repetiu variando a concentração de dextrose (150 a 2000 mg/L) e a de atrazina (0,5 a 15 mg/L). O R-2 foi operado sem fonte externa de carbono, mas com nitrogênio como nitrato e R-3 foi operado sem fonte externa de carbono e nitrogênio, mantendo a mesma concentração de massa microbiana (4 g/L). O R-0 sem biomassa para que se pudesse quantificar perda de atrazina por fatores abióticos. O biossistema degradou a atrazina de 43 a 45%, com 5 dias de tempo de reação, com concentração inicial de 0,5 mg/L e com o esgoto contendo 150 mg dextrose/L. Com as demais concentrações de dextrose não ocorreu mudança significativa na degradação da atrazina. Entretanto, quando a DQO do esgoto foi cerca de 2000 mg/L, a eficiência de remoção diminuiu para 8 a 15%. Nenhum acúmulo de atrazina foi verificado no lodo nem nos reatores de controle, sendo assim a biodegradação a única responsável pela remoção de atrazina. A velocidade de degradação de atrazina foi melhor em processo de co-metabolismo (R-1) do que na ausência de fonte externa de carbono (R-2 e R-3). Porém, foi observado que a velocidade de degradação de atrazina foi maior em R-2 do que em R-3. Não houve inibição significativa dos microrganismos, mesmo quando a concentração de atrazina foi de 15 mg/L, e a concentração de atrazina não afetou a produção de gás nem a atividade metanogênica. Contudo, elevado conteúdo orgânico no esgoto sintético reduziu a velocidade de degradação.

Souza *et al.* (2011) pesquisaram uma amostra de 500 g de solo contaminada com 200 ppm de deltametrina e incubada à temperatura ambiente por 7 dias. Esta foi submetida ao ensaio de isolamento de fungos, utilizando-se a técnica de diluições sucessivas. As amostras foram postas em placas de Petri (9 cm) contendo Agar *Sabouraud*, suplementadas com diferentes concentrações de deltametrina (0, 50, 200, 350, 500 ppm) contendo Meio BDA (Batata-Dextrose-Ágar). Os fungos isolados foram purificados e submetidos à identificação.

Como comentado, as pesquisas envolvendo processos biológicos com fungos para remoção ou degradação de compostos persistentes, ainda são restritas. Porém, muitos estudos na área

ambiental empregando fungos têm sido crescente, pois estes microrganismos devido à produção de enzimas extracelulares constituem-se em potentes biodegradadores. Em assim sendo, o emprego desta nova biotecnologia para remover ou degradar compostos persistentes, parece ser viável, podendo desta forma contribuir para minimizar os problemas ambientais de contaminação por estes compostos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida utilizando reatores em batelada inoculados com *Aspergillus niger* AN400, sendo dividida em três etapas: teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN400; operação em batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400 e operação em batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400. Na Figura 6 é apresentado o fluxograma explicativo das etapas estudadas.

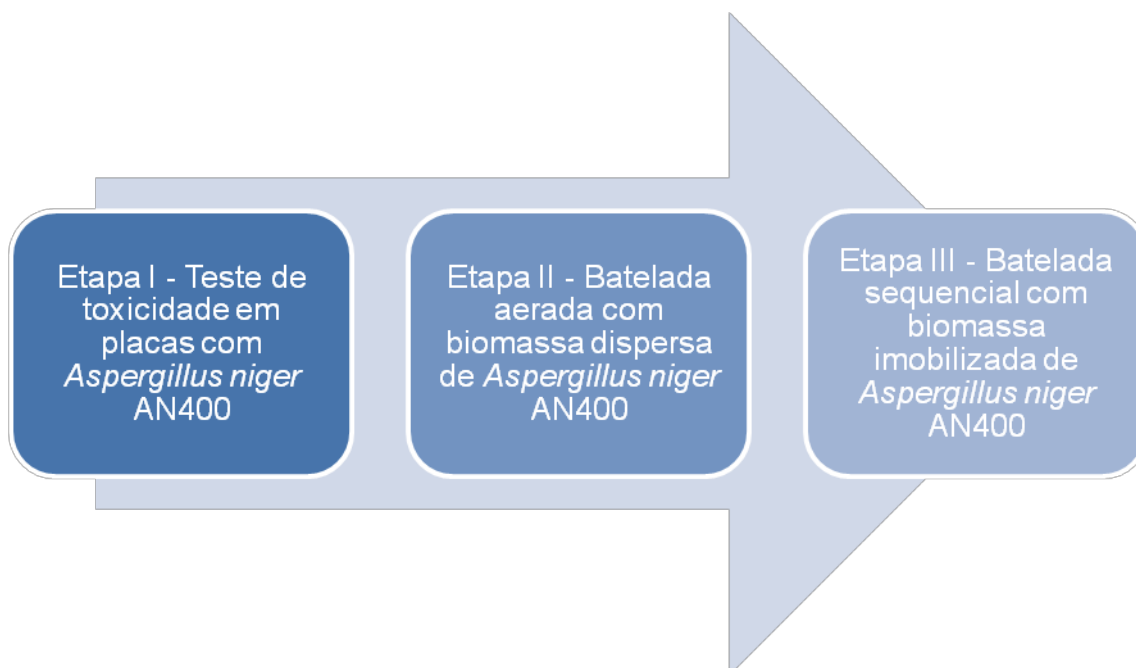


Figura 6 – Fluxograma das etapas estudadas durante a pesquisa. Fonte: Autor (2012).

4.1 Cultivo, produção e contagem dos esporos de *Aspergillus niger* AN400

Os esporos de *Aspergillus niger* AN400 foram cultivados no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), tendo-se utilizado placas de Petri estéreis, contendo 15 mL de meio de cultura *Sabouraud*, meio específico para o crescimento dos fungos, o qual foi previamente esterilizado a 121°C, durante 15 minutos. Adicionou-se ao meio, solução de Vishniac, cuja composição está descrita na Tabela 13, como fonte de nutrientes, na concentração de 1 mL/L.

Tabela 13 – Composição química da solução de Vishniac.

Composição	Concentração (g/L)
EDTA	10
ZnSO ₄ .7H ₂ O	4
MnCl ₂ .4H ₂ O	1
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,32
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	0,22
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,47
FeSO ₄ .7H ₂ O	1

Fonte: Sampaio (2005).

Após a solidificação do meio de cultura, os esporos foram inoculados nas placas, e estas foram mantidas sob temperatura de 28°C durante 7 dias, período após o qual foi verificado o crescimento dos fungos, com o preenchimento completo das placas.

Os esporos foram removidos com o auxílio de alça de Drigalsky estéril e solução de Tween 80, formando uma suspensão de esporos, que foi retirada da superfície das placas com o uso de pipeta automática, previamente esterilizada, transferida para frascos esterilizados de 200 mL, onde ficou armazenada sob refrigeração de -10°C.

Para a contagem dos esporos foi preparada uma suspensão de esporos utilizando 50 µL de suspensão, previamente agitada, acrescida de 950 µL de solução de Tween 80, resultando em uma solução de 1:20. Em seguida, 20 µL da solução preparada foram transferidos para câmara de Neubauer, onde foi realizada a contagem dos esporos em um microscópio óptico Bioval com aumento de 400 vezes.

4.2 Matriz aquosa

Os pesticidas utilizados foram atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina, comercialmente denominado Gesaprim, Folisuper, Gramoxone e Decis 25 EC, respectivamente. Na Tabela 14 estão as concentrações dos pesticidas a partir dos respectivos produtos comerciais.

Tabela 14 – Concentrações dos pesticidas a partir dos produtos comerciais.

Pesticida	Concentração (g/L)
Atrazina	500
Metil Paration	600
Paraquat	200
Deltametrina	25

Fonte: Autor (2012).

A água residuária que alimentou os reatores foi preparada com água de torneira, acrescida de 1 mL/L de solução de vishniac e os pesticidas, todos na concentração de 30 mg/L.

4.3 Teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN400 – ETAPA I

O teste de toxicidade foi realizado em duplicata, onde foram preparadas 10 placas de Petri divididas em 5 lotes. O lote 1 era ausente de pesticidas, pois tinha função de controle. Os demais lotes continham os quatro pesticidas sendo aplicados em concentrações diferentes. O meio de cultura empregado foi *Ágar Sabouraud*, e as concentrações dos pesticidas empregadas foram de 0, 7,5, 15,0, 22,0 e 30,0 mg/L. Cada placa foi inoculada com 2×10^6 esporos de *Aspergillus niger* AN400/mL. As placas foram incubadas numa estufa microbiológica a 28°C, durante nove dias e observadas a fim de se verificar o crescimento da espécie. Na Tabela 15 são mostradas as concentrações dos pesticidas que foram empregadas em cada lote.

Tabela 15 – Concentrações dos pesticidas empregadas em cada lote no teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN400.

Lotes	Concentrações dos pesticidas			
	Atrazina (mg/L)	Metil paration (mg/L)	Paraquat (mg/L)	Deltametrina (mg/L)
Lote 1	0	0	0	0
Lote 2	7,5	7,5	7,5	7,5
Lote 3	15	15	15	15
Lote 4	22,5	22,5	22,5	22,5
Lote 5	30	30	30	30

Fonte: Autor (2012).

4.4 Batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400 – ETAPA II

4.4.1 Montagem e operação dos reatores em batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400

O experimento foi composto por reatores em batelada com volume total de 2,5 L, e volume útil de 1 L. Os reatores eram recipientes de vidro com formato cilíndrico, vedados com tampa plástica. A aeração era fornecida por mini-compressores, com capacidade de 50 L/h e potência de 5 W e difundida para o meio por pedras porosas.

Para o ensaio foi utilizado 27 reatores (Figura 7), dos quais 9 tinham função de controle (RC), 9 com biomassa fúngica (RF) e 9 com biomassa fúngica e glicose (RFG). Na Tabela 16, está apresentada a composição dos reatores. Todos os reatores foram recobertos com sacos plásticos de polietileno, de baixa densidade (PEBD), para bloquear a ação fotolítica.

Essa etapa foi realizada durante 30 dias, ocorrendo o desmonte de um RC, um RF e um RFG para a determinação das variáveis: Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), executadas de acordo com APHA (2005). Os tempos de reação estudados foram: 0 hora, 1, 3, 7, 10, 15, 20, 25 e 30 dias.



Figura 7 – Reatores em batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400.

Fonte: Autor (2012).

Tabela 16 – Composição dos reatores em batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400.

Reatores	Composição
RC	Matriz aquosa
RF	Matriz aquosa + 2×10^6 esporos/mL de <i>Aspergillus niger</i> AN400
RFG	Matriz aquosa + 2×10^6 esporos/mL de <i>Aspergillus niger</i> AN400 + 0,5 g/L de glicose

Fonte: Autor (2012).

4.5 Batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400 – ETAPA III

Para esta etapa, foi montado um reator em batelada sequencial com biomassa de *Aspergillus niger* AN400 imobilizada em espuma de poliuretano. Esta etapa da pesquisa compreendeu duas fases distintas: imobilização da biomassa fúngica e montagem e operação do reator.

4.5.1 Imobilização da biomassa

A biomassa foi imobilizada em cubos de poliuretano (meio suporte) cortada em cubos de 1 cm de aresta, totalizando 15 g, acondicionados em três redes de polietileno dentro do reator (Figura 8). O meio suporte foi esterilizado em autoclave a 121°C durante 15 minutos.

A composição do meio mineral que alimentou o reator está apresentada na Tabela 17, tendo sido baseada no trabalho de Rodrigues (2006).

O reator foi preenchido com 4 L do meio sintético e glicose na concentração de 1 g/L. Logo depois do preparo do meio mineral, o meio foi transferido para o reator e inoculou-se a solução de esporos, na concentração de 2×10^6 esporos/mL. A aeração do reator era fornecida por mini-compressores, com capacidade de 50 L/h e potência de 5 W e difundida para o meio por pedras porosas.

A imobilização teve duração de 7 dias, e a cada três dias o meio sintético era trocado para melhor crescimento dos fungos. O reator foi mantido em uma câmara de fluxo laminar, para evitar contaminação do meio.



Figura 8 – Imobilização da biomassa fúngica dentro do reator. Fonte: Autor (2012).

Tabela 17 – Composição do meio mineral que alimentou o reator durante a imobilização da biomassa fúngica.

Composição	Concentração (g/L)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,50
NaNO_3	0,25
KH_2PO_4	0,20
MgSO_4	0,25
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,01
$\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,08
H_2MoO_4	0,05
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,05
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,05
ZnSO_4	0,04

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

4.5.2 Montagem e operação do reator em batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400

O reator consistia de um frasco de vidro e possuía volume total de 5 L e volume útil de 4 L, vedado com tampa plástica. O ar era fornecido por mini-compressores, e a alimentação foi a partir da matriz aquosa preparada, acrescida de 0,5 g/L de glicose.

O reator foi operado por 4 ciclos, cada ciclo com duração de 7 dias. No início de cada ciclo, a matriz aquosa era renovada.

O volume amostral retirado em cada ciclo para a realização das análises: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Potencial Hidrogeniônico (pH), amônia e nitrato, foi de apenas 10% do volume útil do reator por ciclo estudado. Os tempos reacionais foram 0 hora, 1, 2, 3, 4, 5 e 7 dias.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN400 – Etapa I

Após os nove dias de incubação do *Aspergillus niger* AN400 nas placas de Petri contendo os pesticidas nos 5 lotes, foi observado o crescimento do fungo. Como pode ser visualizado nas Figuras 9, 10, 11, 12 e 13, que o fungo *Aspergillus niger* AN400 foi capaz de crescer em todos os lotes, tendo crescimento reduzido nos últimos lotes, que correspondem às maiores concentrações dos pesticidas.

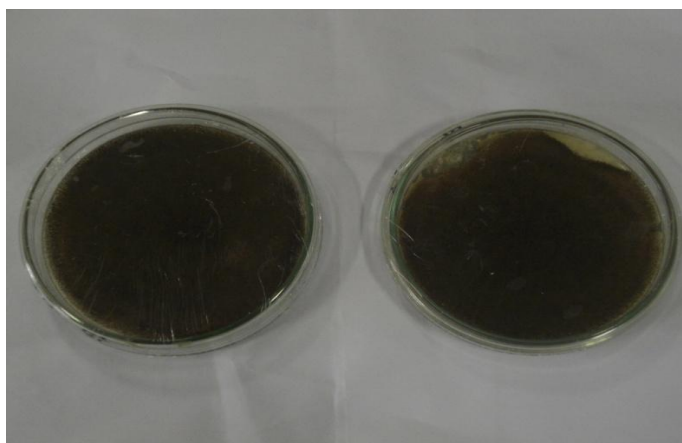


Figura 9 – Lote 1 (ausente de pesticidas) ao final do teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN400 (9º dia). Fonte: Autor (2012).

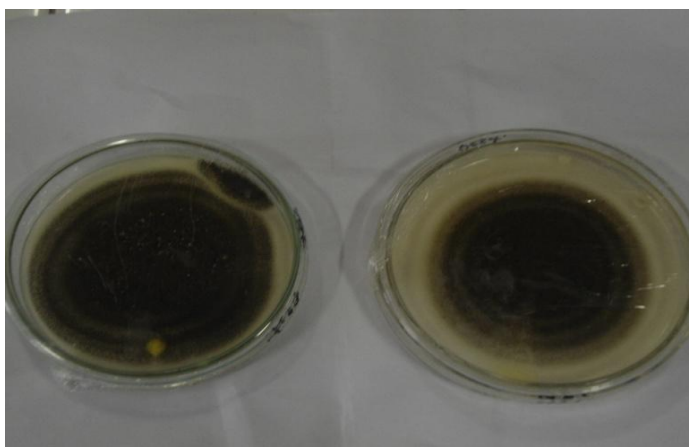


Figura 10 – Lote 2 (concentração dos pesticidas de 7,5 mg/L) ao final do teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN400 (9º dia).

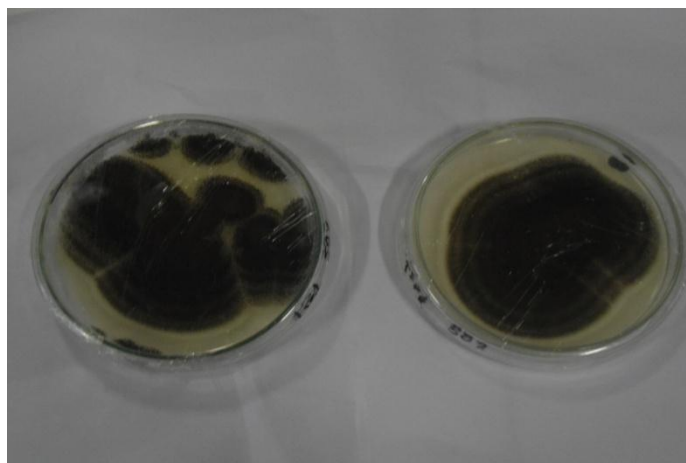


Figura 11 – Lote 3 (concentração dos pesticidas de 15,0 mg/L) ao final do teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN400 (9º dia). Fonte: Autor (2012).

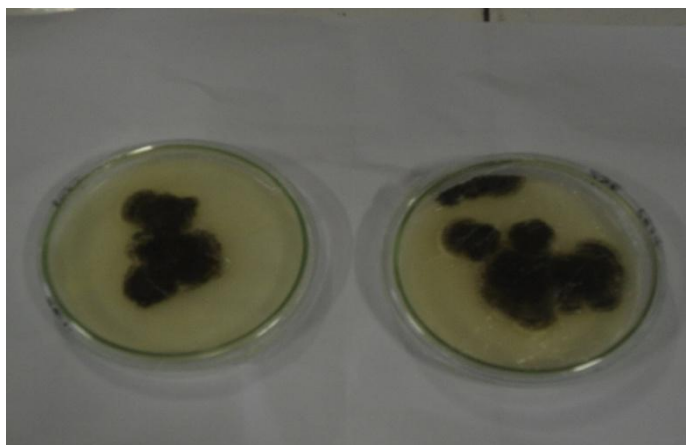


Figura 12 – Lote 4 (concentração dos pesticidas de 22,5 mg/L) ao final do teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN400 (9º dia). Fonte: Autor (2012).

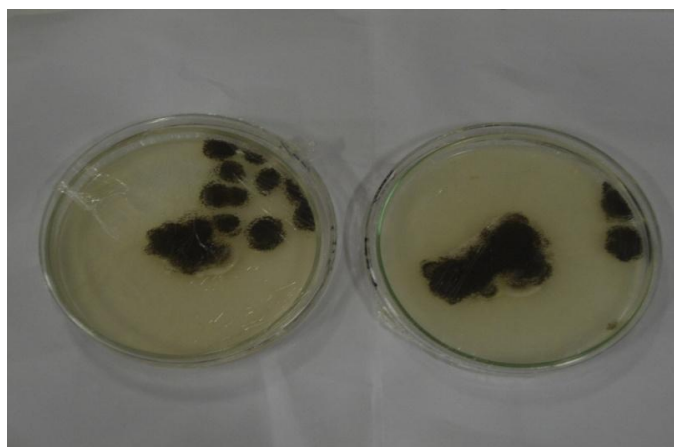


Figura 13 – Lote 5 (concentração dos pesticidas de 30,0 mg/L) ao final do teste de toxicidade em placas com *Aspergillus niger* AN400 (9º dia). Fonte: Autor (2012).

Sampaio (2005) estudou a grau de toxicidade do fungo *Aspergillus niger* AN400 na água residuária sintética contaminada com atrazina e metil paration. As concentrações de metil paration investigadas foram de 0,075-60,00 mg/L, e a de atrazina de 0,05-25,00 mg/L. Na primeira observação, após de 19 horas de incubação, não ocorreu crescimento de esporos de *Aspergillus niger* AN400 em nenhuma placa. Com 43 horas de incubação, percebeu-se o crescimento do micélio nas placas com concentração de metil paration de: 0,075 mg/L; 0,15 mg/L; 0,30 mg/L; 0,75 mg/L; 1,50 mg/L; 3,50 mg/L e 7,50 mg/L. Nas demais concentrações nenhuma alteração macroscópica foi evidenciada. Completadas 72 horas de incubação, quase todas as placas, com exceção da placa com concentração de 60,00 mg/L, apresentavam esporos de *Aspergillus niger* em toda a superfície. Após 96 horas de incubação, foi que a placa com concentração de 60,00 mg/L apresentou a superfície totalmente recoberta por esporos. Diferentemente da presente pesquisa, com 216 horas de incubação (9 dia) nas placas com a concentração dos pesticidas de 30,0 mg/L (concentração máxima testada), o fungo apresentou crescimento mínimo.

5.2 Batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400 – Etapa II

Na Figura 14 e na Tabela 18, está apresentada a variação da concentração de matéria orgânica, expressa em termos de DQO, e os percentuais de remoção de matéria orgânica, respectivamente, ao longo desta etapa.

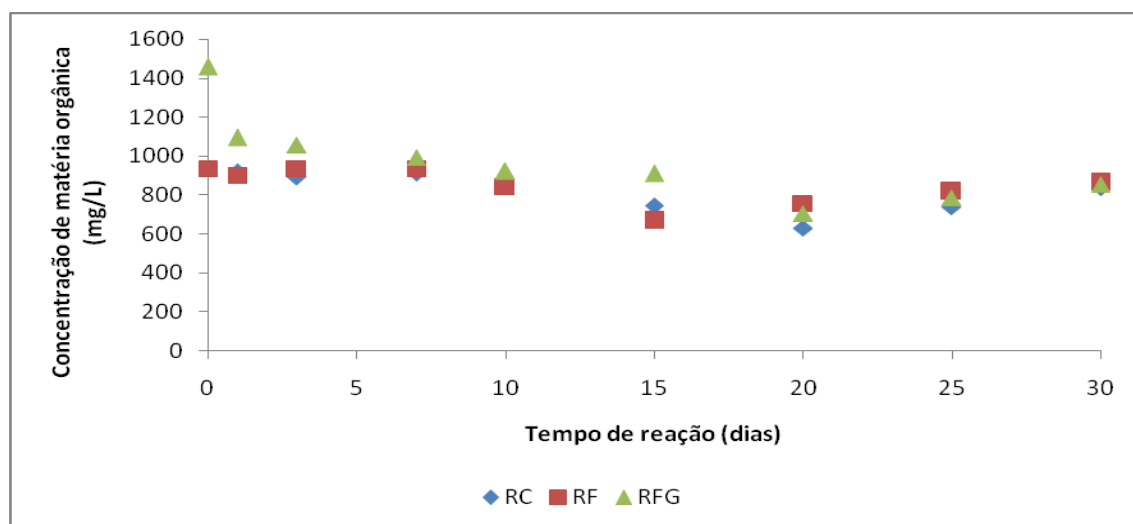


Figura 14 – Variação da concentração de matéria orgânica, em mg/L, ao longo da batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa II).

Tabela 18 – Percentual de remoção de matéria orgânica ao longo da batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa II).

REATOR	PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA (%)							
	1 DIA	3 DIAS	7 DIAS	10 DIAS	15 DIAS	20 DIAS	25 DIAS	30 DIAS
RC	2	4,5	2,5	9	20	32,5	21	9
RF	3,5	0	0	10	29	19	12,5	7,5
RFG	25	27,5	32	37	37,5	51,5	46	41

Fonte: Autor (2012).

Os reatores com fungo e glicose (RFG) possuíam, inicialmente, uma concentração de 1500 mg/L, no último dia de reação (30º dia), esta concentração diminuiu para 855 mg/L, totalizando um percentual de remoção de 41%. Porém no 20º diminuiu para, aproximadamente, 770 mg/L, que corresponde ao maior percentual de remoção, 51,5%. Segundo Sumathi e Manju (2000), os fungos geralmente necessitam de cossubstrato para remoção mais eficiente de compostos persistentes. Igualmente, nesta pesquisa, os reatores com glicose (RFG) obtiveram melhores remoções de matéria orgânica, indicando que a presença de glicose foi preponderante para a diminuição da concentração de matéria orgânica no meio. A adição de glicose no meio, para se obter melhores resultados em relação à remoção de matéria orgânica e compostos recalcitrantes, como pesticidas, é relatada em vários outros estudos.

Shawaqfeh (2010), utilizando tratamento sequencial anaeróbio/aeróbio para o tratamento de água residuárias sintéticas contendo o pesticida triadimenol ($C_{14}H_{18}ClN_3O_2$) analisou o efeito da concentração do pesticida, o tempo de retenção hidráulica (TRH) e a concentração de glicose. A fim de obter a quantidade ótima de cossubstrato, variou a concentração de glicose em 1, 2, 3 e 4 g/L e, simultaneamente, variou a concentração do pesticida. Segundo o autor, os resultados mostraram que com o aumento da concentração de glicose, as remoções do pesticida resultaram em um melhor desempenho, chegando a percentuais de 95% com 32 dias de operação, na fase aeróbia.

Pinheiro *et al.* (2010), submeteram um meio aquoso ao tratamento em reator de leito fixo e escoamento contínuo, inoculado com *Aspergillus niger* AN400. O reator foi operado sob tempo de detenção hidráulica de oito horas, dividido em duas fases de alimentação: na presença e na

ausência de 0,5 g/L de glicose no meio. As remoções médias de matéria orgânica, medida em DQO, foram 92% na presença da glicose e 77% na ausência de glicose.

Martins *et al.* (2009) avaliaram a biodegradação de atrazina em reatores em batelada aerada, com inóculo de *Aspergillus niger* AN400. Os reatores foram divididos em três lotes: reatores de controle (RC), reatores com fungos (RF), reatores com fungo e glicose (RFG) e operados durante cinco dias. A máxima remoção de matéria orgânica foi de 59% nos reatores com fungo (RF) e 75% nos reatores com fungo e glicose (RFG), no 3º dia de operação.

Ghosh e Philip (2004), estudando a degradação da atrazina em condições anaeróbias, verificaram que a presença de cossustrato (glicose) resultou em melhor mineralização do herbicida do que no reator que foi empregado de atrazina como única fonte de carbono. O reator que recebeu 150 mg/L de glicose e concentração de atrazina de 15 mg/L alcançou 43% a 45% de remoção em cinco dias. Entretanto, a remoção de atrazina no reator que utilizou somente agrotóxico como fonte de carbono foi de 50% e 60%, em 35 e 100 dias, respectivamente e no reator que usou atrazina como fonte de carbono e nitrogênio, a remoção foi de 30% a 45%, em 150 dias.

Esses resultados mostram que a presença de um cossustrato foi importante para o desempenho do reator, aumentando a eficiência do sistema quanto à remoção de matéria orgânica.

Por outro lado, Sampaio (2005) ao utilizar a espécie *Aspergillus niger* AN400 para remoção de metil paration de meio contendo água e glicose, em reator de leito fixo e escoamento contínuo, observou inibição da remoção do pesticida quando houve aumento da concentração de glicose. Neste caso, a autora obteve remoção de metil paration de 40% para 0,5 g/L de glicose, ocorrendo redução da eficiência para 35%, quando a glicose foi adicionada na concentração de 1 g/L de glicose, resultado que mostra inibição dos fungos pela presença de maior concentração de substrato.

No presente trabalho, a melhor eficiência, registrada nos RFG, pode ser explicada pela afinidade dos fungos terem à sua disposição substratos de fácil assimilação ao serem expostos à compostos de estrutura complexa, podendo ser necessário, então, a presença de substrato de mais fácil assimilação que auxilie sua degradação dentro do mecanismo de nutrição utilizado pelos microrganismos que é chamado de cometabolismo (ELTAIF *et al.* 2008).

Nos reatores com fungo (RF) houve remoção máxima de matéria orgânica de 28%, no 15º dia, decaindo para 7,5%, no último dia de reação (30º dia). Nos reatores com fungo e glicose (RFG), a melhor remoção foi no 20º dia de reação, totalizando um percentual de 51%, decaindo para 41%, no 30º dia. O aumento da concentração de matéria orgânica e, conseqüentemente,

diminuição do percentual, pode estar relacionado com a excreção de subprodutos durante a síntese e a produção de biomassa (ZNAD *et al.* 2004).

Durante esta etapa, foi verificado o crescimento da biomassa fúngica apenas nos três últimos tempos reacionais (20°, 25° e 30° dia), nos reatores com fungo (RF) e nos reatores com fungo e glicose (RFG). A biomassa fúngica cresceu aderida à pedra porosa que fornecia ar para o meio. Segundo Grimm *et al.* (2005), os fungos filamentosos como *Aspergillus niger* apresentam morfologias de crescimento diferentes em culturas submersas, variando de formas compactas (*pellets*) a formas de crescimento filamentoso, que afeta fortemente o desempenho total das células e, de acordo com Stoodley *et al.* (2002), a biomassa fúngica, também pode apresentar crescimento aderido a um meio suporte, formando biofilme.

Os resultados da análise de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), realizada para quantificar o crescimento fúngico nos reatores, estão apresentados na Figura 15.

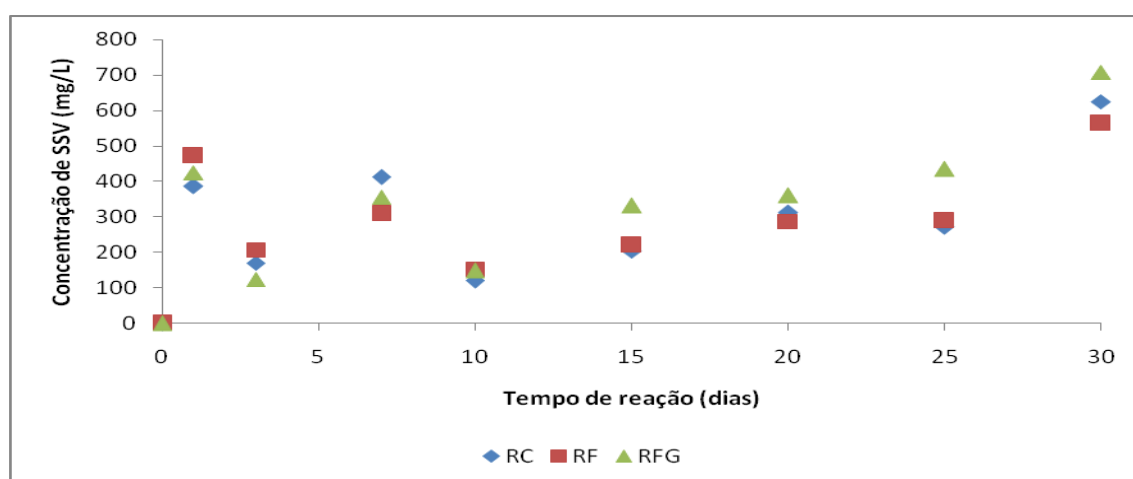


Figura 15 – Variação da concentração de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), em mg/L ao longo da batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa II).

As concentrações de SSV durante a pesquisa variaram de 472 mg/L a 564 mg/L, nos reatores com fungo (RF), e de 425 mg/L a 708 mg/L, nos reatores com fungo e glicose (RFG). As concentrações de SSV, até o último dia de reação, foram maiores em RFG do que em RF, pois segundo Wu, Xiao e Yu. (2005), o metabolismo e o crescimento fúngico são influenciados positivamente pela presença de glicose no meio.

Observou-se que houve aumento da biomassa fúngica conforme ocorria consumo da matéria orgânica, portanto, provavelmente, a glicose proporcionou aos fungos melhores condições para o crescimento, promovendo uma adaptação dos microrganismos à matriz aquosa, resultando em

maior crescimento de biomassa e, conseqüentemente, melhor eficiência de remoção de matéria orgânica.

Quanto à variação do pH, observou-se diminuição do valor desta variável nos reatores com fungo e nos reatores com fungo e glicose (RFG). Os valores de pH nos RFG permaneceram entre 7,55 e 6,16. Quanto maior a concentração inicial de glicose no meio, mais acentuada será a diminuição dos valores de pH, como mostrado na Figura 16.

A redução mais acentuada do valor do pH nos reatores que receberam a glicose como cossubstrato, possivelmente, foi resultado da sua conversão a ácidos orgânicos (ZNAD *et al.* 2004; SUMATHI *et al.* 2000), o que reforçou a hipótese da maior produção destes compostos nos reatores RFG, tendo-se registrado boa remoção de matéria orgânica (41%) no 30º dia de reação.

Observou-se ainda que, ao final do experimento houve aumento gradativo do pH, do 15º ao 25º dia, nos RFG, devido, possivelmente, ao consumo dos ácidos orgânicos pelos os fungos que são formados oriundos dos substratos e cossubstratos adicionados à água residuária sintética.

Nos reatores com fungo (RF), o pH manteve-se entre 6,59 e 7,7, e ao final do experimento o pH era de 6,86. Paralelamente ao decaimento do pH, no 15º dia de reação, houve remoção da matéria orgânica de 29% e quando a faixa de pH estava entre 7,5 e 7,0, a remoção ficou entre 19% e 12,5%, respectivamente.

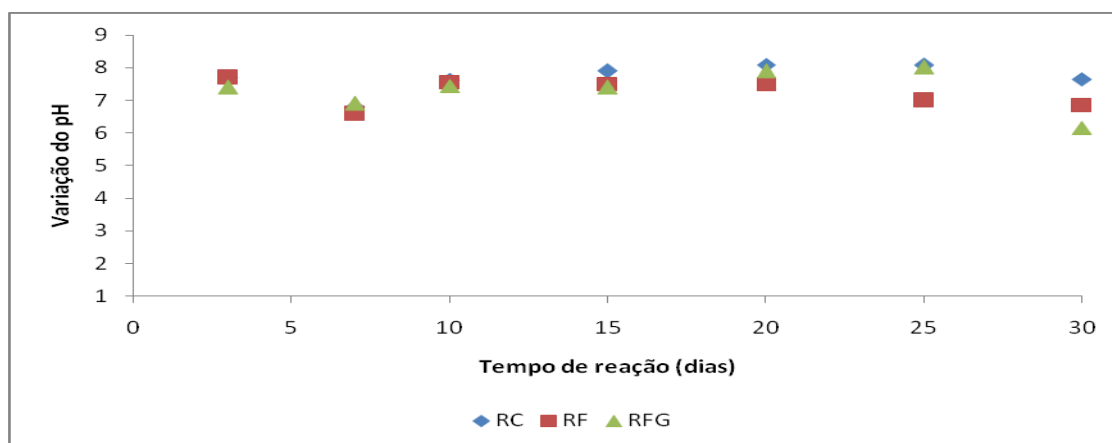


Figura 16 – Variação do pH ao longo da batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa II).

Durante toda essa Etapa, foram registradas oscilações dos valores de pH, variando entre 6,16 e 8,09.

5.3 Batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400 – Etapa III

A variação da concentração de matéria orgânica, expressa em DQO, e os percentuais de remoção de matéria orgânica ao longo desta etapa, estão apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

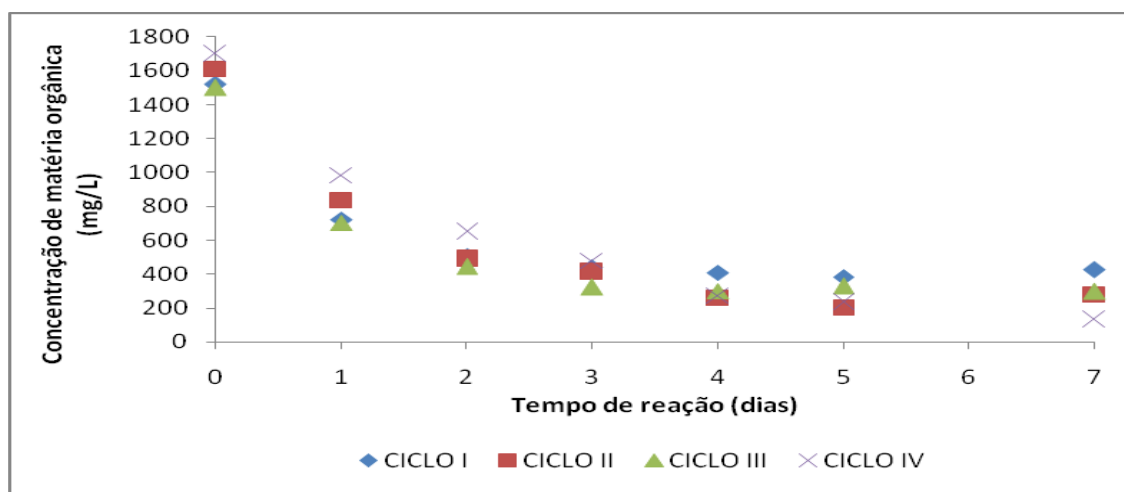


Figura 17 – Variação da concentração de matéria orgânica, em mg/L, ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa III).

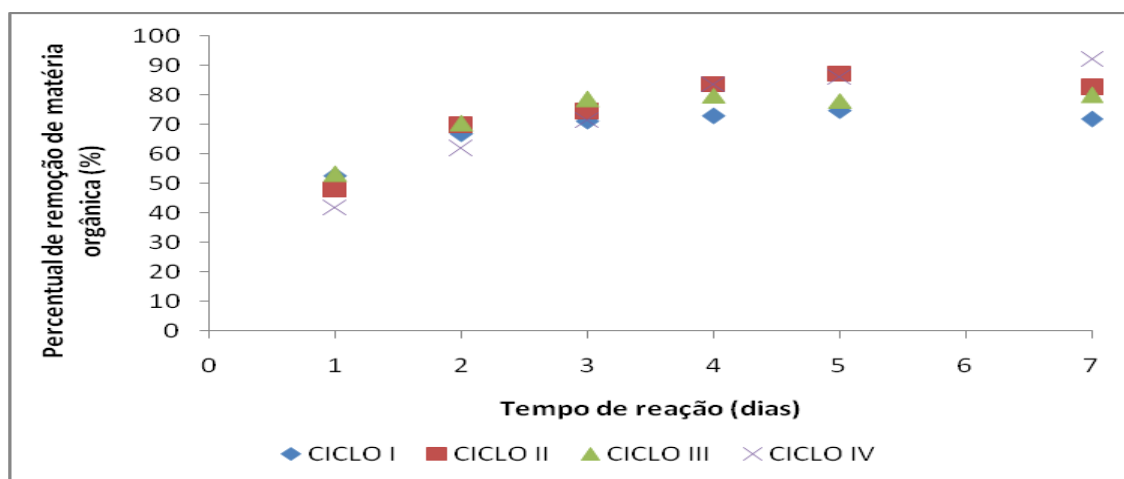


Figura 18 – Percentual de remoção de matéria orgânica ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa III).

No ciclo I, a melhor remoção de matéria orgânica ocorreu no tempo reacional de 5 dias, com percentual de 75%, e a menor remoção alcançada foi de 52%, no primeiro dia de reação. Essa rápida remoção de matéria orgânica no primeiro tempo reacional, fato em que ocorreu em todos os

ciclos estudados, pode estar associada ao processo de adsorção dos pesticidas às paredes do micélio, que geralmente é um processo reversível. O processo de bioadsorção se dá de forma lenta, envolvendo mecanismos de transporte passivo e ativo, começando com a difusão do componente à superfície da célula microbiana, sendo este um processo irreversível (WANG & HU. 2008).

Nos ciclos II e III, os percentuais de remoções de matéria orgânica, no último tempo de reação, foram de, respectivamente, 83% e 74%, e registraram máximas remoções de 90% (ciclo II), no quarto dia de reação, e 74% (ciclo III), no 4º e no 7º dia reacional.

É importante ressaltar que a glicose, ao ser adicionada ao meio, aumenta a concentração de matéria orgânica, refletindo em um aumento da DQO. Porém, a adição de glicose não impede a remoção do poluente e/ou de matéria orgânica, em geral, se estiver em concentração adequada, pelo contrário, favorece a remoção destes, pois é importante a presença de fonte de carbono de rápida assimilação na síntese enzimática (SINGH, 2006).

De acordo com Singh (2006), a presença de cossubstrato contribui para a melhor utilização do poluente pelos fungos, pois o poluente, ao se envolver em reações secundárias com os produtos formados durante a oxidação enzimática do substrato de fácil assimilação, fica mais disponível à assimilação.

Ao final dos ciclos I e II, observou-se redução no percentual de remoção de matéria orgânica, chegando a 72% e 83%, respectivamente. A perda de eficiência pode ocorrer pela produção excessiva da biomassa e pela contribuição de seu desprendimento do meio suporte para o meio sintético. Este desprendimento da biomassa pode ser em função da homogeneização manual que era feita no reator antes do início das análises.

De acordo com Pinheiro *et al.* (2010), o crescimento excessivo da biomassa pode comprometer o transporte de nutrientes no biofilme, o que ocasiona prejuízos à produção de enzimas catabólicas. A diminuição da atividade enzimática dos microrganismos pode contribuir para a diminuição dos percentuais de remoção de matéria orgânica.

O aumento de DQO pode estar relacionado, também, a subprodutos decorrentes dos pesticidas somados aos subprodutos oriundos da quebra da glicose (ZNAD *et al.* 2008; ALI *et al.* 2008).

Outro fator que, possivelmente, ocasionou aumento da DQO, foi um descolamento que, neste reator, foi provocado pelo fato do biofilme apresentar-se muito espesso, com camada em torno de 1 cm, e agravado pela ausência de aeração durante o ciclo referido, causado pela colmatação da pedra porosa pelo fungo – de forma que, provavelmente, a espécie fúngica

necessitou de mais alimento para retomar seu crescimento e estabilizá-lo, consumindo a matéria orgânica do meio.

Porém, esse aumento, considerando uma fase com altos percentuais de remoção, se torna insignificante e não compromete a viabilidade do tratamento.

No último ciclo estudado, ciclo IV, a remoção de matéria orgânica foi crescente ao longo de todo o ciclo, obtendo valores de 42%, 62%, 72%, 84%, 86% e 92% nos tempos reacionais de 1, 2, 3, 4, 5 e 7 dias, respectivamente.

Em comparação com a Etapa II, verificou-se que o mecanismo de células imobilizadas obteve melhores percentuais no decaimento da concentração de matéria orgânica. Além disso, a formação de biofilmes aderidos a meios suportes, provavelmente, proporcionou o predomínio da espécie inoculada sobre as demais culturas livres em suspensão, favorecendo a formação de micro-ambientes especiais pela interação entre as espécies e garantindo estabilidade das colônias. E ainda, o uso de suportes inertes asseguraria a retenção de biomassa dentro do reator e propiciaria a sua operação com elevado tempo de retenção celular, o que aumentaria sua eficiência (ALVES, 1999).

Pode-se observar que a remoção de matéria orgânica nesta etapa foi superior, atingindo 90% em 4 dias de operação enquanto que na Etapa II, a máxima remoção foi de 51,5% no 20º dia de operação. As melhores remoções encontradas pela operação do reator em batelada sequencial, com inóculo fúngico podem ter sido favorecidas pelo uso de biomassa imobilizada, pois quando os micro-organismos são imobilizados, há aumento da produtividade de síntese dos metabólitos, devido a fatores como elevada concentração de células e maior tempo de retenção celular (FREEMAN e LILLY, 1998).

Em relação à variação do pH, na Etapa III, verificou-se, na Figura 19, que os valores mantiveram-se superior a 6,2, sem ocorrência de grandes oscilações.

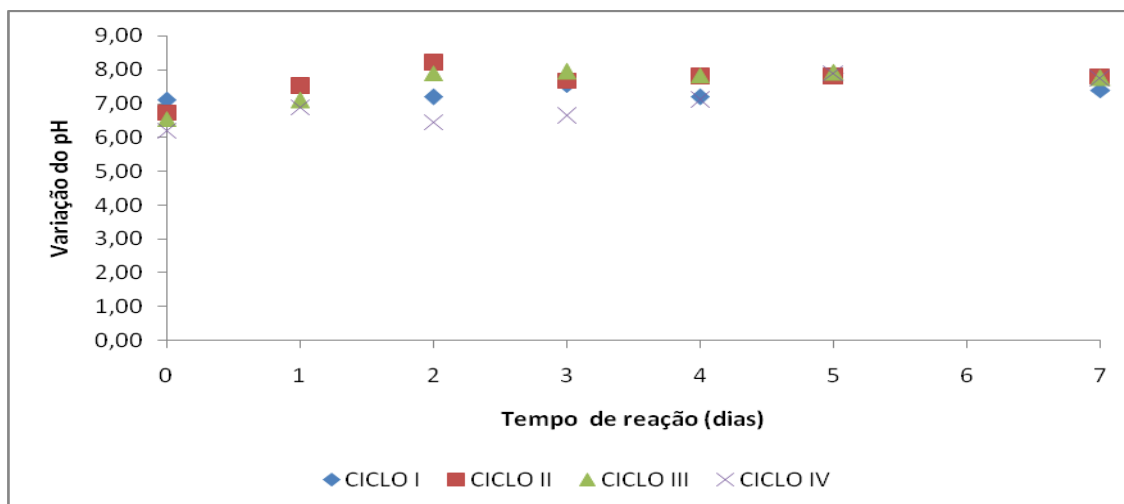


Figura 19 – Variação do pH ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa III).

Os menores valores de pH foram detectados no ciclo IV, quando ocorreram remoções de matéria orgânica mais acentuadas. Esta diminuição nos valores de pH pode estar relacionada à produção de ácidos orgânicos pelos fungos, assim como pelo consumo preferencial de nitrogênio amoniacal quando amônia e nitrato encontram-se presentes no meio (ESPOSITO e AZEVEDO, 2004).

Assas *et al.* (2002) quando utilizaram *Geotrichum candidum* para o tratamento do efluente da indústria de azeite de oliva, observou diminuição do pH e também foi atribuída à geração de ácidos orgânicos. Da mesma forma, Rodrigues *et al.* (2007), ao empregarem água residuária sintética com fenol em reatores em batelada inoculados com *Aspergillus niger*, observaram redução inicial nos valores de pH, principalmente naqueles que continham glicose, nos quais a diminuição dos valores de pH foi mais rápida em relação aos demais reatores, como reflexo de atividade microbiana mais intensa.

De acordo com Griffin (1994), os fungos podem alterar o pH do meio, devido à sua capacidade de retirar diferenciados cátions e ânions durante o transporte de substrato e do uso do nitrogênio pelo seu metabolismo, como na desassimilação do nitrato, quando há a produção de amônia a partir de nitrato e nitrito. Salienta-se que este fato ocorreu ao final dos ciclos I, II e IV, como mostrou os resultados apresentados nas Figuras 20 e 21.

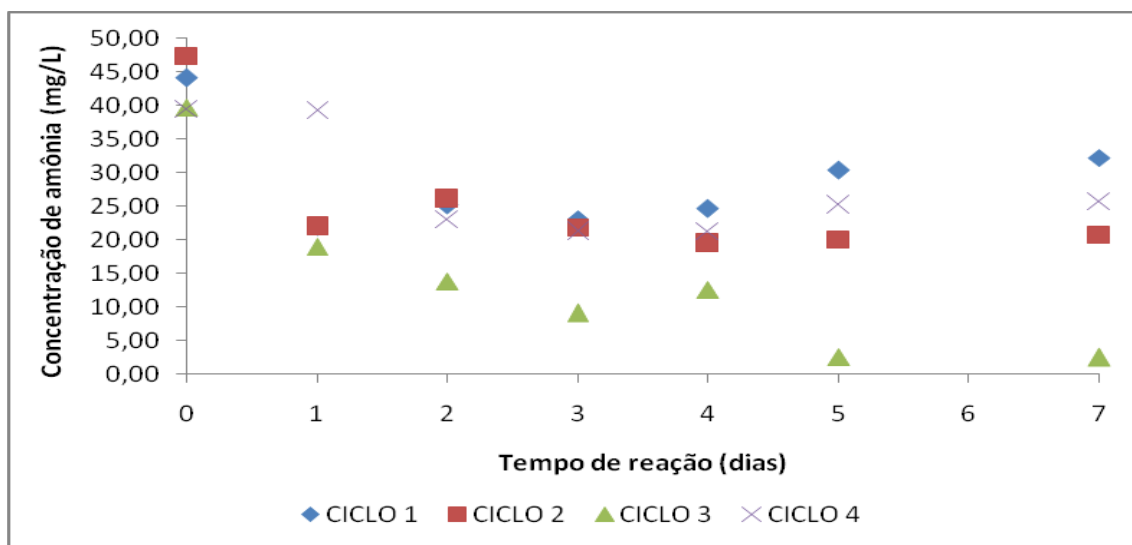


Figura 20 – Variação da concentração de amônia ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa III).

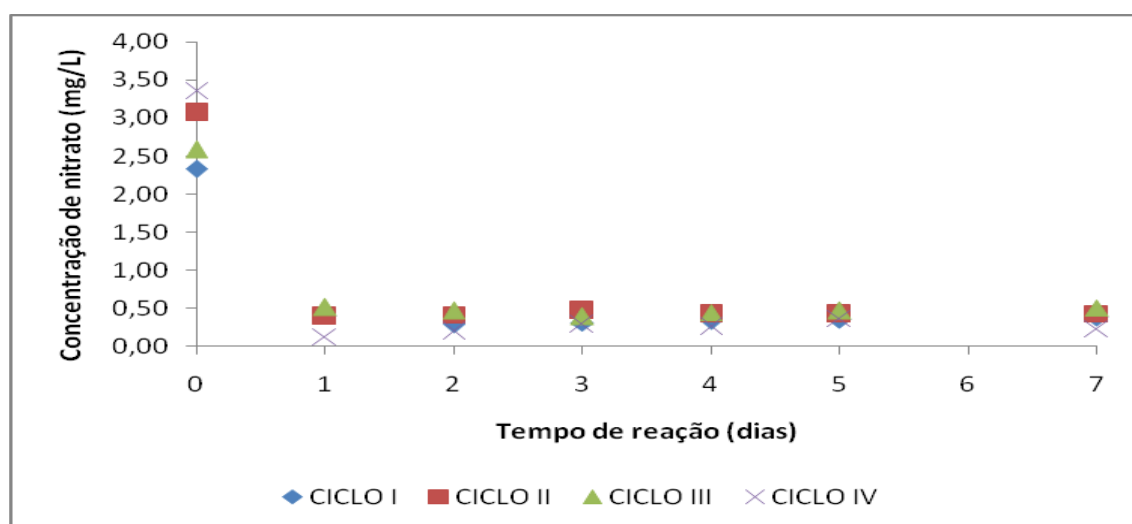


Figura 21 – Variação da concentração de nitrato ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa III).

Nas Figuras 22 e 23, estão apresentados os percentuais de remoção de amônia e nitrato, respectivamente, ao longo da Etapa III.

O maior percentual de remoção de nitrato, no ciclo I, foi de 87% no 2º e 3º tempo reacional e observou-se ainda que ao final deste ciclo, houve uma diminuição do percentual (84%).

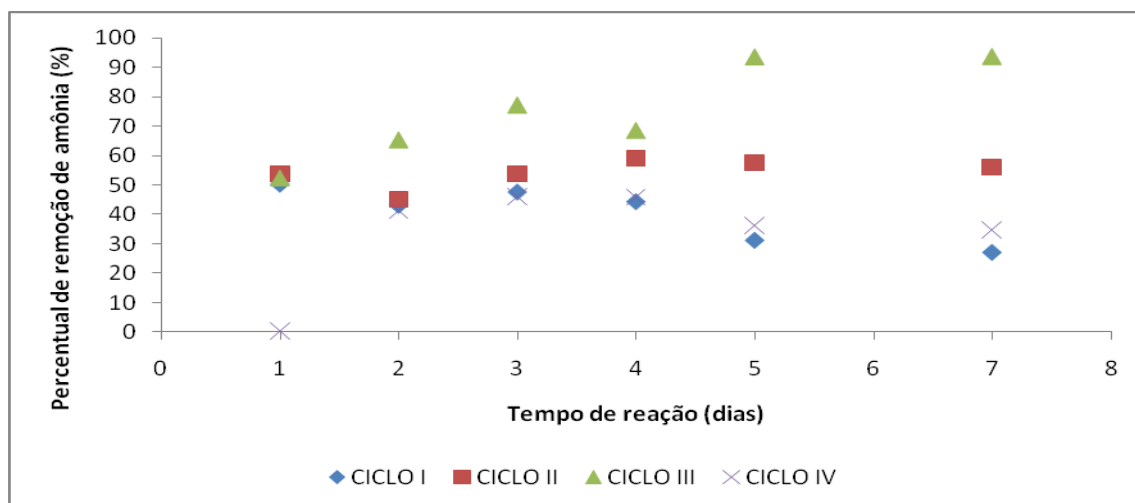


Figura 22 – Percentual de remoção de amônia ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa III).

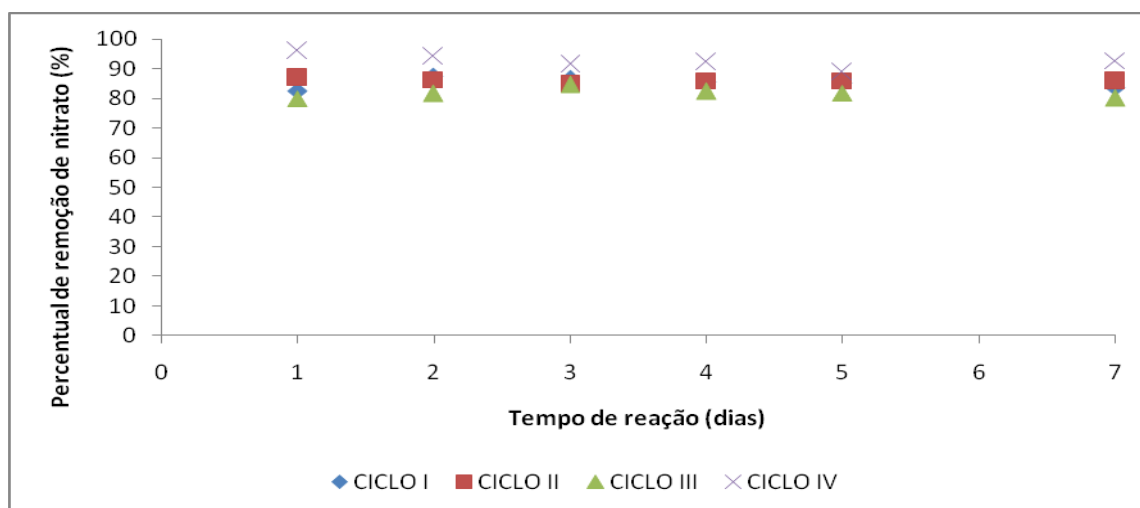


Figura 23 – Percentual de remoção de nitrato ao longo da batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400 (Etapa III).

Nos ciclos II e III ocorreu remoção, concomitantemente, de nitrato e amônia. Os percentuais de remoção de nitrato foram de 86% e 80%, ao final dos ciclos II e III, respectivamente. Já os percentuais de amônia foram de 56% e 94%, também ao final dos ciclos II e III, respectivamente.

Segundo Sangtjean e Schmidt (2002), fungos utilizam amônia e nitrato em velocidades diferentes, sendo que espécies como *Aspergillus niger* são capazes de utilizar, simultaneamente, nitrato e amônia, ainda que a velocidade de consumo de nitrogênio amoniacal seja superior a de nitrato, principalmente em meios alcalinos (AINSWORTH e SUSSMAN, 1966).

Em contrapartida, nos ciclos I e IV, à medida que ocorria a remoção de nitrato, os percentuais de amônia baixavam, significando aumento da concentração de amônia no meio. De

acordo com Griffin (1994), a assimilação de nitrato é mediada pela ação das enzimas nitrato redutase e nitrito redutase, responsáveis, respectivamente, pela conversão de nitrato a nitrito e de nitrito a amônia.

De acordo com Papagianni (2004), durante o crescimento dos fungos, meios que possuem nitrato em sua composição, tendem a se tornar alcalinos, devido à conversão do nitrato em amônia.

Lopes *et al.* (2011) ao relatarem sobre o nitrogênio, tomaram como base os relatos de Huergo (2006) e Leite *et al.* (2006), onde afirmaram que grandes períodos de estabilidade nos reatores com fungos estão longe de serem obtidos, a não ser que haja controle do metabolismo fúngico em relação à presença de fonte de carbono de fácil assimilação, como a glicose e outros açúcares. O metabolismo dos fungos difere do bacteriano e precisa ser adequadamente elucidado e dominado para uma melhor eficiência dos processos nos quais fungos encontram-se envolvidos.

5 CONCLUSÕES

O teste de toxicidade em placas mostrou que o fungo *Aspergillus niger* AN400 foi capaz de crescer na presença dos pesticidas, todavia nas concentrações mais elevadas (22,5 mg/L e 30 mg/L) o crescimento foi limitado.

Na Etapa II, operação da batelada aerada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400, as remoções de matéria orgânica, ao final desta Etapa, foram de 41% e 7,5% nos RF e RFG, respectivamente.

Na Etapa III, operação em batelada sequencial com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN400, as remoções de matéria orgânica, ao final desta Etapa, foram de 71%, 78%, 72% e 78% para os ciclos 1, 2, 3 e 4, respectivamente. A remoção máxima de nitrato e amônia, ao longo desta Etapa, foi de 96% e 94%, respectivamente.

A operação em batelada sequencial com biomassa imobilizada alcançou remoções de matéria orgânica pela massa fúngica mais consideráveis do que na operação em batelada aerada com biomassa dispersa.

A pesquisa demonstrou que pode ser viável a degradação de águas residuárias sintéticas dopadas com os pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina usando reatores em batelada com inóculo de *Aspergillus niger* AN400.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA CÂMARA. **Anvisa: Brasil admite agrotóxicos proibidos em outros países.** JusBrasil Notícias, Publicado em 30 de abril de 2009. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/politica/259929/anvisa>> Acessado em: 28 Abr. 2012.
- AINSWORTH, G. C., SUSSMAN, A. S. **The fungi: an advanced treatise.** Londor: Academic Press, v. 1, 426 p., 1966.
- ALEXOPOULOS, C.J., MINS, C.W.; BLACWEL, M. **Introductory mycology.** 4. P. 26-60.j.Wlew & Sons, New York, 1996.
- ALI, N.; IKRAMULLAH; LUTFULLAH, G.; HAMEED, A.; AHMED, S. Decolorization of Acid red 151 by *Aspergillus niger* SA1 under different physicochemical conditions. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 24, n. 7, 1099-1105, 2008.
- ALVES FILHO, J. P. **Uso de agrotóxico no Brasil: controle social e interesse corporativo.** São Paulo, SP: Annablume; Fapesp, 2002. Disponível em: <<http://books.google.com/books>> Acessado em: 26 abr. 2012.
- ALVES, A., NINA, S.; BORGAS, A. **Intoxicação por Paraquat.** Coimbra, 2003.
- ALVES, M. M. A new device to select microcaries for biomas immobilization to an anaerobic consortium. **Water Environment Research**, v. 71, n. 2, p. 209 – 217, 1999.
- ANDEF. **Associação Nacional de Defesa Vegetal.** Comitê de boas práticas agrícolas 1990-2007. Disponível em: <<http://www.andef.com.br/2008/bibli01.asp>>. Acessado em: 18 jul. 2012.
- ANDRADE, M. OLIVEIRA, K., NOBRE, L., MARINHO G., RODRIGUES, K. **Uso de reatores em batelada com inoculo de *Aspergillus niger* para tratamento de água residuária da indústria de beneficiamento da castanha de caju.** Congresso de Pesquisa e Inovação da rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica – CONNEPI, 2007.

ANVISA - Agência nacional de vigilância sanitária. **Brasil admite agrotóxicos proibidos em outros países.** JusBrasil Notícias, Publicado em 30 de abril de 2009. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/politica/259929/anvisa>>. Acessado em jul.2012.

ANVISA - Agência nacional de vigilância sanitária. Consulta pública nº 60, de 26 de junho de 2007. **Regulamento Técnico do Paraquat.** Disponível em <[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[18968-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[18968-1-0].PDF)>. Acessado em: 5 jul. 2012.

ANVISA - Agência nacional de vigilância sanitária. Consulta pública nº 35, de 22 de maio de 2003. **Regulamento Técnico da Deltametrina.** Disponível em <[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[4690-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[4690-1-0].PDF)>. Acessado em: 5 jul. 2012.

ANVISA - Agência nacional de vigilância sanitária. **Deltametrina. D06.** Monografias autorizadas. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9446f78047458c8895a3d53fbc4c6735/D06++Deltametrina.pdf?MOD=AJPERES&useDefaultText=0&useDefaultDesc=0>> Acessado em: 26 Abr. 2012.

ANVISA - Agência nacional de vigilância sanitária. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos: relatório anual 04/06/2001 – 30/06/2002.** Brasília, DF 2002.

ANVISA - Agência nacional de vigilância sanitária. **Reavaliação dos agrotóxicos: 10 anos de proteção a população.** Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias>>. Acessado em: 26 abr. 2012.

APHA/AWWA/WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st edition.** Washington, D.C. American Health Association, 2005.

ARAÚJO, A.C.P.; NOGUEIRA, D.P.; AUGUSTO, L.G.S. Impactos dos praguicidas na saúde: estudo da cultura do tomate. **Revista de Saúde Pública**, v. 34, n. 3, p. 309-313, 2000.

ASKU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 997-1026, 2005.

ASSAS, N. Decolorization of fresh and stored-black olive mill wastewater by *Geotrichum candidum*. **Process Biochemistry**, v. 2, n. 38, p. 361-365, 2002.

AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. **Chemosphere**, v. 10, p.1-8, 2005.

BARTNICK-GARCIA, S. 1073. **Fundamental aspects of hiphal morphogenesis**. In ASHWORTH, J. N.; SMITH, J.E. (Ed) Microbiological. Differentiation. Cambridge University Press. London, p. 245-267, 1973.

BERT, A. P.; DÜMAN, E.; SOARES, L. C.; GRASSI, L. ELA. Efeitos da contaminação do ambiente aquático por óleos e agrotóxicos. **SaBios: Rev. Saúde e Biol.**, v. 4, n. 1, p. 45-51, jan./jun, 2009.

BEVENSEE, M.O.; BORON, W.F. **Control of intracellular pH**. In: ALPERN, R.J.; HERBERT, S.C. The Kidney.Elsevier Inc. p. 1429-1480, 2008.

BOWLES, R. G.; WEBSTER, J. P. G. Some problems associated with the analysis of the costs and benefits of pesticides. **Crop Protection**, v. 14, p. 593-600, 1995.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 08 jan. 2002. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/D4074.htm>. Acessado em: 18 jul. 2012.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 11 jul. 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm>. Acessado em: 18 jul. 2012.

BRASIL. Ministério da fazenda. **Convênio ICMS 100/97**. Disponível em: <http://www.fazenda.gov.br/confaz/confaz/convenios/icms/1997/cv100_97.htm> Acessado em: 26 Abr. 2012.

BRASIL. Ministério da saúde (MS), Fundação Oswaldo Cruz, Centro de Informação Científica e Tecnológica, Sistema Nacional de Informações Tóxico - Farmacológicas (Rede SINITOX), 1996. 51 p. Disponível em <http://www.saopaulo.sp.gov.br/orgaos/autarquias_sucen>. Acessado em: 20 fev. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância Epidemiológica. **Guia de vigilância epidemiológica**. 7. ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2009.

BUMPUS, J. A.; TIEN, M.; WRIGHT, D.; AUST, S. D. Oxidation of persistent environmental pollutants by white rot fungus. **Science**, v. 228, p. 1434-1436, 1985.

BURNETT, J. H. **Fundamentals of mycology**. 2. Ed. Edward Arnold, London. 674p, 1976.

CARSON, R. **Primavera Silenciosa**. Editora Portico, 2ª edição, 1992.

CEREJEIRA, M. J.; VIANA P.; BATISTA, S.; PEREIRA, T.; SILVA, E.; VALÉRIO, M. J.; SILVA, A.; FERREIRA, M.; SILVA-FERNANDES, A. M.. **Water Res.** v. 37, p. 1055, 2003.

CERNIGLIA, C. E.; PERRY, J. J. Crude oil degradation by microorganisms isolated from the marine environment. **Zeits. Allgem. Mikrobiol.** v. 13, p. 299-306, 1973.

CHAN, C. Y.; TAO, S.; DAWSON, R.; WONG, P. K. Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes. **Environmental Pollution**, v. 1, p. 45-54, 2004.

CLARK, J. M. Effects and mechanisms of action pyrethrin and pyrethroid insecticides. In CHANG, L.W., DRYES, R.S. (Eds.). Handbook of Neurotoxicology. Marcel Dekker, Inc., New York, p.511-546, 1995.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 01, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre procedimentos relativos a Estudo de Impacto Ambiental. Publicada no Diário Oficial da União, de 17/02/1986, p. 2548-2549.

DE HOOG, G. S; Prenafeta-Boldú, F. X; Summerbell, R. Fungi growing on aromatic hydrocarbons: biotechnology's unexpected encounter with biohazard. **FEMS Microbiol Rev**, v. 30, p.109- 130, 2006.

DÓREA, H. S.; LOPES, W. G. Aplicação da técnica de dispersão da matriz em fase sólida (DMFS) na análise de pesticidas em quiabo por CG-EM. **Quím. Nova**, v. 27, n. 6, 2004.

EDWARDS, C.A. impact of herbicides on soil ecosystems. **Critical Reviews in Plant, Science**, , v. 8, p. 221-257, 1993.

EGGEN, T.; MAJCHERCZYK, A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soil by white rot fungus *Pleurotus ostreatus*. **International Biodeterioration and Biodegradation**. v. 41, n. 2, p. 111-117, 1998.

EISLER, R. Handbook of Chemical Risk Assessment. Volume 2. Lewis Publishers, 2000.

ELTAIEF, K. *et al.* **Effect of nitrogen and carbon sources on Indigo and Congo red Decolorization by Aspergillus alliaceus strain 121C**. Journal of Hazardous Materials. 2008.

EPA, Environmental Protection Agency. **Pesticide safety for farmworkers**. Washigton DC: United States Environmental Agency, Office of Pesticide Programs, 1989.

ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia. 1ª edição. Caxias do Sul: EDUCS, 2004.

ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. **Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia**. p. 92-122. 2ªed. Revisada. Caxias do Sul: EducS, 2010.

THE EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. **Pesticide information profiles**. Disponível em:<<http://extoxnet.orst.edu/pips/ghindex.html>>. Acessado em: 10 nov. 2009.

FEE, D. C; GARD, D. R; YANG, C. **Compostos de Fósforo**. Enciclopédia Kirk- Othmer de Tecnologia Química. John Wiley & Sons: New York, doi :10.1002/0471238961.16081519060505.a01.pub2, 2005.

FÉLIX, J. P. L. **Remoção de DQO e fenóis totais presentes em efluentes de indústria petrolífera utilizando reatores de leito fixo e fluxo contínuo inoculados com *Aspergillus niger* AN400**. In: KATO, M.T. Gestão e tratamento de resíduos líquidos gerados na cadeia produtiva do petróleo: 1ª coletânea de trabalhos técnicos. Recife: Editora Universitária da UFPE, p. 183-198, 2006.

FERREIRA, A. P.; CUNHA, C. L. N.; WERMELINGER, E. D.; SOUZA, M. B.; LENZI, M. F.; MESQUITA, C. M.; JORGE, L. C. Impactos de pesticidas na atividade microbiana do solo e sobre a saúde dos agricultores. **Revista Baiana de Saúde Pública**, Salvador, v. 32, n. 2, p. 309-321, 2006.

FREEMAN, A.; LILLY, M. D. Effect of processing parameters on the feasibility and operational stability of immobilized viable microbial cells. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v. 23, n. 5, p. 335-345, 1998.

FREITAS NETO, M. A. Remoção de compostos nitrogenados de águas residuárias de refinarias de petróleo através de reatores biológicos com fungos. **Revista Tecnologia**, v. 28, n. 1, p.85-96, 2007.

GALVAGNO, M. A.; FORCHIASSIN, F.; CANTORE, M. L.; PASSERON, M. S. The effect of light and cyclic AMP metabolism on fruiting body formation in *Saccobolus platensis*. **Exp. Mycol.** v. 8, p. 334-341, 1984.

GHOSH, P. K.; PHILIP, L. Atrazine degradation in anaerobic environment by a mixed microbial consortium. **Water Research**, v. 38, p. 2277-2284, 2004.

GILMORE, E. A. Critique of Soil Contamination and Remediation: The dimensions of the problem and the implications for Sustainable Development. **Bulletin of Science, Technology & Society**, v. 21, n. 5, p. 394-400, 2001.

GODJEVARGOVA, T. Biodegradation of toxic organic components from industrial phenol production waste water by free and immobilized *Trichosporon cutaneum* R57. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 6, p. 915-920, 2003.

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

GRIMM, L. H., KELLY, S., KRULL, R., HEMPEL, D. C. Morphology and productivity of filamentous fungi. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 69, p. 375-384, 2005.

GROVE, S.N.; BRACKER, C. E.; MORRÉ, D. J. An ultrastructural basis for hyphal tip growth in *Petchium ultimum*. **Am J. Bot.**; p 1264-1300, 1970.

GU, JG.; FAN, Y.; GU, FD. Biodegradability of atrazine, cyanazine e dicamba under methanogenic condition in three soils of China. **Chemosphere**, v. 52, pp. 1515-1521.

GUERRA, M. S. & SAMPAIO, D. P. A. **Receituário agrônômico**. São Paulo: Editora Globo, 1991.

GUILOSKI, I.C. **Estudos In Vivo e In Vitro dos efeitos de Pesticidas em peixes nativos** - Departamento de Farmacologia, Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, 2009.

GUIMARÃES M. S. de O. **Coleta, isolamento e identificação de fungos presentes em sistemas de tratamento de efluentes de indústria petroquímica para utilização em processos de degradação de hidrocarbonetos aromáticos.** Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental, área em Saneamento Ambiental – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

HAYES, W. J. Jr; LAWES, E. R. **Handbook of pesticide toxicology.** New York: Academic Press, 1991.

HAMADI, N. K. Adsorption of Paraquat dichloride from aqueous solution of activated carbon derived from used tires. **Journal of Hazardous Materials**, v. B112, p. 133-141, 2004.

HARTLEY, D.; H. Kidd (eds.). **O manual de agrotóxicos.** Nottingham, Inglaterra: Royal Society of Chemistry, 1983.

HATZIOS, K. K., PANNER, R. In Herbicides: Chemistry degradation and mode of action; **P. C. Kearney and D. D. Kaufman eds.**, New York; v 3, cap 4, p 194, 1988.

HERNÁNDEZ, M. S. Amylase production by *Aspergillus niger* in submerged cultivation on two wastes from food industries. **Journal of Food Engineering**, v. 73, n. 1, p. 93-100, 2006.

HUERGO, L.F. Regulação do metabolismo do nitrogênio em *Azospirillum brasiliense*. 2006. 155f. Tese (Doutorado em Bioquímica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, p. 43-51, 1999.

KLEINSCHMITT, A. R. B. **Dessorção do herbicida atrazina e atividade microbiana em duas classes de solo do estado do Rio Grande do Sul.** Dissertação de mestrado da Faculdade de Agronomia – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

KLINGMAN, G. C.; ASHTON, F. M.; NOORDHOFF, L. J. **Weed Science: principles and practices**. 2. ed. New York: John Wiley. 449p, 1982.

KOPYTKO, M; CHALELA, G; ZAUSCHER, F. Biodegradation of two commercial herbicides (Gramoxone and Matancha) by the bacteria *Pseudomonas putida*. **EJB Electronic Journal of Biotechnology**, v. 5, n. 2, 2002.

KYRIAKOPOULOS, G.; DOULIA, D.; ANAGNOSTOPOULOS, E. Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 1177-1186, 2005.

LARINI, L. **Inseticidas Organossintéticos**. In: Larine, L. Toxicologia dos Praguicidas, 1a ed. São Paulo; Editora Manole Ltda, p. 19-91, 1999.

LAVÔR, M. F. O; LIMA, L; FIRMINO, S; ARAÚJO, R; RODRIGUES, K; MARINHO, G. **Uso de *Aspergillus niger* AN400 como inóculo de reator de escoamento contínuo para remoção de atrazina**. In: Congresso Norte e Nordeste de Pesquisa e Inovação (CONNEPI), 2010.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. **Comportamento de pesticidas em solos, Fundamentos. Tópicos Especiais em Ciência do Solo**, Ed. da UFV: Viçosa, 2003.

LEITE, C. L. A particularidade de ser um fungo – I. Constituintes celulares. **Biotemas**, v. 19, n. 2, p. 17-27, 2006.

LOPES, M. S. S., OLIVEIRA, P. C. C., ANDRADE, M. V. F., ARAÚJO, R. S., SAMPAIO, G. M. M. S., RODRIGUES, K. Remoção de macronutrientes de efluente da indústria de castanha de caju por uso de reator aeróbio em batelada com inóculo fúngico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, 17-26, 2011.

LUNA, A. J.; SALES, L. T.; SILVA, R. F. **AGROTÓXICOS: “Responsabilidade de Todos” (Uma abordagem da questão dentro do paradigma do desenvolvimento sustentável)**, 2006.

LUTZEMBERGER. **Do pomar ao poder**. Porto Alegre: L & P. M., 1992.

MARTINS, R. M. C., NOBRE, G. R., BEZERRA, Z., RODRIGUES, K. A., MARINHO, G. M. S.; MARINHO, G. M. M. S. **Biodegradação de atrazina em reator de bancada por *Aspergillus niger* AN400**. Congresso de Pesquisa e Inovação da rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica – CONNEPI, 2009.

MARTINS, R. M. C.; NOBRE, G. R.; RODRIGUES, K. A.; MARINHO, G. M. S.; MARINHO, G. M. M. S. **Avaliação do potencial de degradação de atrazina em reatores em batelada aerada por *Aspergillus niger* AN400**. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2009.

MEISTER, R. T. **Farm Chemicals Handbook 1992**. Meister Publishing Company. Willoghby, OH, 1992.

MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. **Microbiologia Ambiental. Jaguariúna**: Embrapa – CNPMA, p. 211-291, 1997.

METCALF & EDDY. **Wastewaters Engineering – Treatment, Disposal, Reuse**. New York: Mc Graw – Hill, p. 822 , 2002.

MIRANDA, M. P. Color elimination from molasses wastewater by *Aspergillus niger*. **Bioresource Technology**. v. 57, p.229-235. 1996.

MOORCRAFT, P.; MCLAUGHLIN, P. G. R. **A História Militar**. Yorkshire: Pen & Sword, p. 106, 2008.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **The future role of pesticides in US agriculture**. Washington, D.C.: National Academy Press. 2000. Disponível em: <<http://www.nap.sdu/books/0309065267/html/>> Acessado em: 26 Abr. 2012.

NUVEM de morte dentro da noite indiana. Arquivo Veja, Publicado em 12 de dezembro 1984. Disponível em: <http://veja.abril.com.br/arquivo_veja> Acessado em: 26 Abr. 2012.

OLIVEIRA, A. G. **Remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós usando processo oxidativo avançado**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, área de saneamento ambiental – Universidade Federal do Ceará (UFC), 2011.

OLIVEIRA, E. C. **Degradação de fenóis por leveduras presentes em águas residuárias de refinarias de petróleo**. In: Gestão e tratamento de resíduos líquidos gerados na cadeia produtiva do petróleo: 1ª coletânea de trabalhos técnicos. Recife: Editora Universitária da UFPE, p. 133-148, 2006.

OLIVEIRA, S. D. **Emprego de fungos filamentosos na biorremediação de solos contaminados por petróleo: Estado da arte**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 67p, 2008.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Saneamento e saúde**. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/methoprenesum_2ndadd.pdf>
Retirado de 2008. Acessado em: 28 Abr. 2012.

PAPAGIANNI, M. Fungal morphology and metabolito production in submerged mycelial processes. **Biotechnology Advances**. v. 22:, p. 189-259, 2004.

PERES, F. **É veneno ou é remédio? Os desafios da comunicação rural sobre agrotóxicos**. Dissertação (Mestrado) – Escola Nacional de Saúde Pública, Fiocruz, Rio de Janeiro, 1999.

PERES, F.; MOREIRA, J. C. (org). **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2003.

PERES, F.; MOREIRA, J.C. **Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um pólo agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil**. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, 23 Sup 4:S612-S621, 2007

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. **Organic chemicals in the environment**. In: PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. ed. Soils and environmental quality. Boca Raton: Lewis Publishers, p. 185-215, 1994.

PINHEIRO, Z. B., DAMASCENO, E. P., SILVA, G. M. M., RODRIGUES, K. SAMPAIO, G. M. M. S. **Degradação de fenol por *Aspergillus niger* AN400 em reatores em batelada.** Congresso de Pesquisa e Inovação da rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica – CONNEPI, 2007.

PINHEIRO, Z. B.; RODRIGUES, K.; PESSOA-WANDERLEY, C. R.; ARAÚJO, R. S.; MARINHO, G. Remoção biológica de fenol por uso de reator contínuo com inoculo de *Aspergillus niger*. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 15, 47-52, 2010.

PIRES, J. N., LOYOLA, L., MAXIMO, H. O., MARINHO, G., RODRIGUES, K., WANDERLEY, C. R. P. **Influência da glicose na remoção de corante índigo de efluente têxtil por *Aspergillus niger* AN400 em reatores em batelada.** Congresso de Pesquisa e Inovação da rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica – CONNEPI, 2010.

PISQ (International Programme on Chemical Safety), 2001.

PRADO, J. A. F. **Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos.** São Paulo: Annablume ; Fapesp. 2002

PRENAFETA BOLDÚ, F. X. **Growth of on aromatic hydrocarbons:** Environmental technology perspectives. Thesis Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2002.

PROSSER J. I. **Kinetics of filamentous growth and branching.** In.Gow,N.A.R.; GADD, G.M.(Eds.). The Growing Fungus. Chapman & Hall. UK, p.301-318, 1995.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 688-694, 2007.

RIBAS, P.P.; MATSUMURA, A. T. S. **A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente.** Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, p. 149-158. 2009.

RIGOTTO, R. M. **Intervenção em Saúde do Trabalhador e Saúde Ambiental em municípios com projetos agro industriais de impacto ambiental.** 2010.

RIGOTTO, R. M. **Os conflitos entre o agronegócio e os Direitos das populações: o papel do campo científico.** Revista Pegada – vol. 12 n.1 123.2011

ROBINSON, P. M. Practical Fungal Physiology. New York, John Wiley & Sons. 123 p, 1978.

RODRIGUES, K. A. Uso de reatores biológicos com fungo para remoção de fenol de água residuária sintética. São Carlos. Tese de doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Carlos, 2006.

RODRIGUES, K de A., SAMPAIO, G. M. M. S., ZAIAT, M., SANTAELLA, S. T. Influência da glicose sobre o consumo de fenol por *Aspergillus niger* an 400 em reatores em batelada. Eng. Sanit. Ambient. v. 12, n. 2, 2007.

RODRIGUES, K. A. Remoção de corante por uso de *Aspergillus niger* AN400 em reator em bateladas sequenciais. **Quím. Nova**, v. 34, n. 7, 2011.

SAMPAIO, G. M. M. S. **Remoção de metil paration e atrazina em reatores com fungos.** Tese de Doutorado em Engenharia Civil, área de concentração em Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

SAMPAIO, G. M. M. S., RODRIGUES, K. A., LEITÃO, R. C., ZAIAT, M., SANTAELLA, S. T. **Efeito da glicose na remoção de metil paration presente em água por *Aspergillus niger* (AN400).** Congresso de Pesquisa e Inovação da rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica – CONNEPI, 2007.

SAMPAIO, G. M. M. S. **Emprego de reatores biológicos com fungos para remoção de parathion.** In: XI SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – SILUBESA, Natal: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2004.

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

SANTAELLA, S. T.; SOUSA, O. L. ; LOPES, A. C. ; OLIVEIRA, E. C. ; SALEK, J. M. . Remoção de fenol em reatores biológicos com fungos (RBF) utilizando meio suporte e água residuária sintética. In: 23 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005, Campo Grande. Saneamento ambiental brasileiro: utopia ou realidade? 2005.

SANTAELLA, S. T; CHAGAS, F. G. S. J; COSTA, K. O; AGUIAR, R; ARTHAUD, I. D. B; LEITÃO, R. C. **Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger***. Eng Sanit Ambient. v.14, n.1, p.139-148. 2009.

SANTOS, E. M. A. Influência do tempo de detenção hidráulica em um sistema UASB seguido de um reator biológico com fungos para tratar efluentes de indústria de castanha de caju. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 39-45, 2006.

SHAWAQFEH, A. T. Removal of pesticides from water using anaerobic-aerobic biological treatment. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v 18, p. 672-680, 2010.

SILVA , M.; MINTER , D. W. Fungi from Brazil recorded by Batista and co-workers. **Mycol. Paers**, v. 169, p. 1-58, 1995.

SINGH, H. **Mycorremediation**. New Jersey: John Wiley & Sons. 592p, 2006.

SINITOX (Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas). Estatística anual de casos de intoxicação e envenenamento: Brasil. Rio de Janeiro- 1996.

_____. Estatística anual de casos de intoxicação e envenenamento: Brasil. Rio de Janeiro – 2000.

_____. Estatística anual de casos de intoxicação e envenenamento: Brasil. Rio de Janeiro – 2009.

SODERLUND, D. M.; CLARK, J. M.; SHEETS, L. P.; MULLIN, L. S.; PICCIRILLO, V. J.; SARGENT, D.; STEVENS, J. T.; WEINER, M. L. **Mechanisms of Pyrethroid Neurotoxicity: implications for cumulative risk assessment**. Toxicology, 2001.

SOUSA, D.; MACHADO, S. A. S. Estudo eletroanalítico do herbicida paraquat em soluções aquosas por voltametria de onda quadrada utilizando ultramicroeletrodos. **Quim. Nova**, v. 26, n. 5, p. 644-647, 2003.

STOODLEY, P. SAVER, K., DAVIES, D. G., COSTERTON, J. W. Biofilms as a complex differentiated communities. **Annual Review of Microbiology**. v. 56, p. 187-209, 2002.

SUCEN, Superintendência de Controle de Endemias. **Programa de controle dos vetores do dengue e da febre amarela**. Sorocaba, SUCEN. 1988.

SUCEN, Superintendência de Controle de Endemias. **Normas de uso de praguicidas da Sucen**. Sorocaba, SUCEN, Serviço Regional, 2001.

SUMATHI, S., MANJU, B.S. Upatak of reactive textile dyes by *Aspergillus foetidus*. **Enzyme Micribiology Techonology**, v.27, p.347- 355, 2000.

Serviços de Saúde Ocupacional, 1991. Inc. 1991 (25 de fevereiro). **MSDS para paration metílico**. OHS Inc., Secaucus, New Jersey, EUA.

TORRES, H. da G. **A demografia do risco ambiental**. In: TORRES, H.; COSTA, H. (Org.). **População e meio ambiente: debates e desafios**. São Paulo: Senac, 2000.

TRIEGEL, E. K.; GUO, L. **Em Mecanismos of pesticide movement into groundwater; Honeycutt, R. C.;** Schalacker, D. J., eds.; CRC Press: Boca Raton, 1997.

URIO, R. P. **Cromatografia a líquido por injeção sequencial para a determinação de herbicidas triazínicos e metabólitos da atrazina explorando o uso de cela de longo caminho óptico e monitoramento *on-line* em estudo de adsorção**. Dissertação de mestrado do Instituto de Química – Pós- Graduação em Química da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

VAN MAANEM, J. M.; DE VAAN, M. A.; VELDSTRA, A. W.; HENDRIX, W. P. Pesticides and nitrate in groundwater and Rainwater in the Province of Limburg in The Netherlands. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 72, n. 1, p. 95-114, 2001.

VASSILEV, N. Olive mill waste water treatment by immobilized cells of *Aspergillus niger* and its enrichment with soluble phosphate. **Process Biochemistry**, v. 32, n. 7, p. 617-620, 1997.

WANDERLEY, C. R. P. *Aspergillus niger* AN400 como inóculo de reatores em batelada para remoção do corante vermelho do congo em meio aquoso sintético. Dissertação de mestrado, Área de saneamento ambiental da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2007.

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

WHO / UNEP. **Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture**. Geneva: World Health Organization/ United Nations Environment Program, 1990.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Programmes and projects. International Programme on Chemical Safety**. Publications. Environmental Health Criteria. List of EHCs in numerical order. Nº 39 – Paraquat and diquat, 1984.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, WHO. **Public health impact of pesticides used in agriculture**. Genebra: World Health Organization, 1990.

WORTHING, C. R.; WALKER, S. B. **The pesticide manual: a world compendium**. 8. Ed. Thornton Heath: British Crop Protection Council, 1081 p., 1987.

WORTHING, CR (org.). **O manual de pesticidas: Um compêndio mundo**. 8a ed. O Conselho de Proteção British Crop. Croydon, Inglaterra, 1987.

WU, J., XIAO, Y., YU. H. Degradation of lignin in pulp Mill wastewaters by White-rot fungi on biofilm. **Bioresource Technology**. v. 96, p.1357 – 1363, 2005.

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

YUDELMAN, M.; RATTA, A.; NYGAARD, D. **Pest management and food production: looking to the future.**1998.