

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

CAROLINA DE OLIVEIRA MARINHO

BIODEGRADAÇÃO DE CORANTE DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO POR
***Aspergillus niger* AN 400 EM REATOR DE ESCOAMENTO CONTÍNUO.**

FORTALEZA

2015

CAROLINA DE OLIVEIRA MARINHO

BIODEGRADAÇÃO DE CORANTE DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO POR
Aspergillus niger AN 400 EM REATOR DE ESCOAMENTO CONTÍNUO.

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kelly de Araújo
Rodrigues Pessoa

FORTALEZA

2015

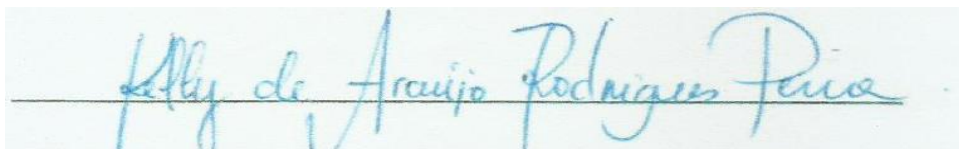
CAROLINA DE OLIVEIRA MARINHO

BIODEGRADAÇÃO DE CORANTE DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO POR
Aspergillus niger AN 400 EM REATOR DE ESCOAMENTO CONTÍNUO.

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

Aprovada em 30/03/2015

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dr^a. Kelly Rodrigues (Presidente)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE



Profa. Dr^a. Rita Mickaela Barros de Andrade

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE



Profa. Dr^a. Tacia Vieira Carvalho

Parque de Desenvolvimento Tecnológico – PADETEC

A Deus.

Aos meus pais, Jorge Sávio e Izabel.

Aos meus avós, Maria do Carmo e Cícero

Aos meus irmãos, Róger e Róbson

Ao meu noivo, Xavier Fernandes.

AGRADECIMENTOS

Ao meu SENHOR JESUS CRISTO pela força nos momentos de fraqueza, pelo consolo nos momentos de angústia e pela proteção, paz e alegria que Ele me concede a cada amanhecer.

Aos meus pais Izabel e Sávio pelo exemplo de perseverança, honestidade, carácter e a quem eu devo minha vida, educação e formação. Sempre foram os meus maiores incentivadores, sorrindo com as minhas vitórias e me auxiliando a superar as derrotas. Amos incondicionalmente, um obrigado seria insuficiente.

Aos meus irmãos, que apesar das divergências de personalidade, são importantíssimos na minha vida. O Róbson sempre me fazendo lembrar que apesar das dificuldades, “a vida é uma festa” e o Róger, da sua forma introspectiva, sempre me ensinando que alcançamos a vitória com calma e determinação.

Aos meus avós, Maria do Carmo e Cícero que mesmo sem conhecimento foram tão essenciais nas minhas conquistas.

Ao meu querido Xavier Fernandes pelo companherismo e compreensão durante toda essa jornada e por sempre incentivar o meu crescimento pessoal e profissional.

A minha grande orientadora Profa. Dra. Kelly Rodrigues, pela sua dedicação, paciência, integridade e ajuda, pois sem ela não teria conseguido obter êxito nesta pesquisa. Agradeço-a também pela oportunidade de fazer parte do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM), onde conheci ótimas pessoas.

Aos professores que me acompanharam durante o Mestrado, especialmente a Profa. Dra. Glória Marinho e Prof. Dr. Rinaldo Araújo. Ao Instituto Federal do Ceará, por ser minha casa desde a Graduação em Tecnologia em Gestão Ambiental. À servidora Clédina, secretária do Mestrado, pelo suporte e amizade.

Aos colegas do LATAM, em especial, às bolsistas Luana Plácido e Raissa, parceiras de bancada na execução dos experimentos e com quem divido os créditos deste trabalho, aos amigos do Mestrado Luiz Carlos, Alyce, Nayana, Renata e Fábiana, pelo convívio divertido, pelos momentos de consolo e apoio, com certeza continuarão presentes em minha vida.

Às professoras participantes da banca julgadora.

Agradeço sinceramente a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

“Os que confiam no Senhor serão como o monte de Sião, que não se abala, mas permanece para sempre”.

(Salmos 125:1)

RESUMO

A aplicação de fungos em reatores biológicos para o tratamento de águas residuárias demonstrado ser uma tecnologia promissora, devido à capacidade dos fungos de suportar mudanças bruscas de matéria orgânica, rápida reprodução e proliferação, tolerar variações de temperatura e adaptar-se as variações e escassez de umidade e de oxigênio. Sendo assim, a presente pesquisa teve como objetivo estudar a remoção de corante de efluente têxtil sintético em reator de leito fixo e escoamento contínuo, com inóculo fúngico de *Aspergillus niger* AN 400. A água residuária preparada possuía em sua composição o corante Índigo carmim (100 mg/L), simulando um efluente oriundo da etapa de lavagem de tecidos, no processamento têxtil. O reator aeróbio foi operado por 11 meses, sob tempo de detenção hidráulica de 12 horas com inóculo fúngico na concentração de 2×10^6 esporos/mL. O reator foi operado em diferentes fases nutricionais: Etapa I constituída pela Fase I (adição de 1 g/L de glicose e macronutrientes); Fase II (adição de 0,5 g/L de glicose e macronutrientes) e Fase III (adição de 0,5 g/L de glicose e ausência de macronutrientes) e Etapa II (adição de 0,5 g/L de etanol e macronutrientes). Foram determinadas as seguintes variáveis: concentração de corante, Demanda Química de Oxigênio, Potencial Hidrogeniônico, amônia, nitrito e nitrato. Nas Fases I e II da Etapa I, remoção média de corante foi de 96% e 98,8%, respectivamente, sendo que na Fase III da Etapa I e Etapa II, a mesma foi de apenas 23% e 42,6%, respectivamente. Em relação à remoção de matéria orgânica, a remoção média da fração solúvel foi de 84,3% e 74,2%, respectivamente nas Fases I e II, valores superiores aos percentuais médios registrados nas Fases III (41%) e Etapa II (61,6%). Em relação aos compostos nitrogenados, as remoções médias de amônia nas Fases I, II, III da Etapa I e Etapa II, respectivamente, foram de 30,2%, 12,5%, 96% e 16,6%. Assim como a amônia os maiores percentuais de remoção de nitrato foram na Fase III (99,9%), entretanto, nas Fases I, II e Etapa II as remoções médias foram de 9%, 3,3% e 60,6%. Os testes de adsorção de corante no material suporte revelaram que a maior parte de corante removido foi pela via biológica e a contagem de colônias apontou que os fungos estavam em predominância no reator contínuo. Desta forma, o tratamento biológico com o *Aspergillus niger* AN 400 utilizando cossustratos para tratar efluente têxtil sintético é uma alternativa viável.

Palavras-chaves: Corante Têxtil. Cossustrato. Micorremediação. Reator Contínuo.

ABSTRACT

The application of fungi in biological reactors for wastewater treatment has become a promising technology because of the ability of fungi to withstand sudden changes of organic material, rapid replication and proliferation, tolerate temperature variations and adapt to variations and scarcity moisture and oxygen. Thus, this research aimed to study the dye removal of synthetic textile effluent in a fixed bed reactor and continuous flow with fungal inoculum of *Aspergillus niger* AN 400. The wastewater prepared possessed in its composition the dye indigo carmine (100 mg/L), simulating an effluent coming from the washing of fabrics in textile processing step. The aerobic reactor was operated for 11 months under hydraulic retention time of 12 hours. The fungal inoculum was used in a concentration of 2×10^6 spores/ml. The reactor was operated at four different nutritional phases: Phase I (addition 1 g/L glucose and macronutrients); Phase II (addition of 0.5 g/L glucose and macronutrients); Phase III (addition of 0.5 g/L glucose and absence of nutrients) and Phase IV (addition of 0.5 g/L ethanol and macronutrients). We studied the following variables: dye concentration, Demanada Chemical Oxygen, hydrogenionical potential, ammonia, nitrite and nitrate. In Phases I and II, average removal of dye was 96% and 98.8%, respectively, and Phase III and IV, it was only 23% and 42.6%. Regarding the removal of organic matter, the average removal of the soluble fraction was 84.3% and 74.2% respectively in Phases I and II values superior to the average percentage recorded in Phase III (41%) and IV (61,6%). In relation to the nitrogen compounds, ammonia removal means in Phases I, II, III and IV, respectively, were 30.2%, 12.5%, 96% and 16.6%. As the ammonia higher nitrate removal rates were in Phase III (99.9%), however, in Phases I, II and IV the average removal was 9%, 3.3% and 60.6%. Dye adsorption tests revealed that the material support most of the dye was removed by biological means and counting colonies showed that the fungi, especially *Aspergillus niger* AN 400, were predominantly in the continuous reactor. Thus, biological treatment with *Aspergillus niger* AN 400 using cossubstratos for treating synthetic textile effluent is a viable alternative.

Keywords: Textile Dye. Cossubstrato. Micorremediação. Continuous Reactor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura molecular genérica dos corantes azoicos conjugados a dois grupos aromáticos (AR).	25
Figura 2 – Estrutura molecular da 9,10-Antraquinona.	25
Figura 3 – Estrutura molecular do Índigo Blue..	26
Figura 4 – Estrutura molecular da ftalocianina	26
Figura 5 – Estrutura molecular do corante têxtil Índigo Carmim.....	31
Figura 6 – Fluxograma genérico da produção e natureza dos despejos gerados no processamento de tecido de algodão e sintéticos.....	36
Figura 7 – Tecnologias para remoção de corantes têxteis em águas residuárias.....	37
Figura 8 – Possível rota de degradação do corante Índigo Carmim através da enzima <i>lacase</i> – I: <i>dehydroindigo</i> ; II: <i>isatin</i> ; III: <i>ácido antranílico</i>	49
Figura 9 – Fluxograma das atividades desenvolvidas ao longo das análises experimentais com reator biológico de leito fixo e escoamento contínuo.....	52
Figura 10 – Reator aeróbio de leito fixo e escoamento ascendente.....	58
Figura 11 – Teste de adsorção do corante no material suporte.....	61
Figura 12 – Variação da concentração de corante no RBF durante a Fase I da Etapa I.....	62
Figura 13 – Percentuais de remoção de corante durante os experimentos da Fase I da Etapa I.....	63
Figura 14 – Variação da concentração de corante no RBF durante a Fase II da Etapa I.....	64
Figura 15 – Percentuais de remoção de corante durante os experimentos da Fase II e III da Etapa I.....	65
Figura 16 – Variação da concentração de corante Índigo carmim no RBF na Fase III da Etapa I.....	69
Figura 17 – Varredura do Índigo carmim no afluente e efluente do 8º ponto amostral da Fase I da Etapa I.....	75
Figura 18 – Varredura do Índigo carmim no afluente e efluente da 1º ponto amostral da Fase III da Etapa I.....	75
Figura 19 – Variação da concentração de DQO total (a) e DQO solúvel (b) durante a Fase I da Etapa I	77
Figura 20 – Variação da concentração de DQO total (a) e DQO solúvel (b) no reator biológico durante a Fase II da Etapa I.....	78

Figura 21 – Percentuais de remoção de corante e DQO total e solúvel atingidas pelo RBF durante os experimentos da Fase I da Etapa I.....	80
Figura 22 – Percentuais de remoção de corante e DQO total e solúvel atingidas pelo RBF durante os experimentos da Fase II da Etapa I.....	80
Figura 23 – Variação da concentração de DQO total (a) e DQO solúvel (b) no reator biológico durante a Fase III da Etapa I.....	82
Figura 24 – Percentuais de remoção de corante e DQO total e solúvel atingidas pelo RBF durante os experimentos da Fase III da Etapa I.....	83
Figura 25 – Variação do pH no reator biológico ao longo da Fase I da Etapa I	86
Figura 26 – Variação do pH no reator biológico ao longo da Fase II da Etapa I.....	87
Figura 27 – Variação do pH no reator biológico ao longo da Fase III da Etapa I.....	87
Figura 28 – Variação da remoção de (a) Amônia, (b) Nitrito e (c) Nitrato no RBF ao longo da Fase I da Etapa I.....	89
Figura 29 – Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançadas pelo RBF durante os experimentos da Fase I da Etapa I.....	90
Figura 30 – Variação da remoção de (a) Amônia, (b) Nitrito e (c) Nitrato no RBF ao longo da Fase II da Etapa I	92
Figura 31 – Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançadas pelo RBF durante os experimentos da Fase II da Etapa I.....	93
Figura 32 – Variação das concentrações (a) Amônia, (b) Nitrito e (c) Nitrato no RBF ao longo da Fase III da Etapa I.....	95
Figura 33 – Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançadas pelo RBF durante os experimentos da Fase III da Etapa I.....	96
Figura 34 – Variação da concentração de corante no RBF durante a Etapa II.....	98
Figura 35 – Percentuais de remoção de corante durante os experimentos da Etapa II.....	98
Figura 36 – Varredura do Índigo Carmim no afluente e efluente do 7º ponto amostral da Etapa II	101
Figura 37 – Variação da concentração de DQO total (a) e DQO solúvel (b) durante a Etapa II	101
Figura 38 – Percentuais de remoção de DQO total e solúvel atingidas pelo RBF durante os experimentos da Etapa II	103
Figura 39 –Variação do pH no reator biológico ao longo da Etapa II	105

Figura 40 – Variação das concentrações (a) Amônia, (b) Nitrito e (c) Nitrato no RBF ao longo da Etapa II	107
Figura 41 – Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançados pelo RBF durante os experimentos da Etapa II	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Produtos químicos auxiliares utilizados no processo têxtil.....	34
Tabela 02 – Vantagens e desvantagens dos tratamentos físico-químicos utilizados para remoção de cor em efluentes têxteis.....	39
Tabela 03 – Elementos fundamentais aos fungos e sua importância.....	45
Tabela 04 – Estudos empregando o gênero <i>Aspergillus</i> na degradação de compostos poluentes.....	47
Tabela 05 – Reagentes utilizados nos experimentos ao longo da pesquisa.....	53
Tabela 06 – Compostos químicos presentes no meio de crescimento.....	55
Tabela 07 – Composição da solução de Vishiniac adicionada na água residuária.....	56
Tabela 08 – Macronutrientes adicionados para composição da água residuária.....	57
Tabela 09 – Variáveis monitoradas ao longo do desenvolvimento da pesquisa.....	59
Tabela 10 – Ensaio de adsorção do corante no material suporte na ausência de macronutrientes com intervalos de tempo determinados.....	69
Tabela 11 – Ensaio de adsorção do corante no material suporte na presença de macronutrientes com intervalos de tempo determinados.....	70
Tabela 12 – Contagem de micro-organismos ao final das fases.....	109

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 Indústria têxtil.....	20
3.2 Corantes Têxteis	21
3.2.1 Formas de fixação do corante têxtil à fibra	23
3.2.2 Classificação dos corantes	24
3.2.3 Consequência do uso dos corantes: aspectos toxicológicos e ecológicos	28
3.2.4 Corante Índigo carmim.....	30
3.3 Geração de efluentes no processamento têxtil e padrões de lançamento	32
3.4 Tecnologias para remoção de corantes	36
3.4.1 Mecanismos de biodegradação para remoção de corantes	41
3.4.2 Fungos e exigências nutricionais.....	43
3.4.3 Aplicação de tratamento fúngico para Biorremediação	45
3.4.4 Influência do cossustrato na descoloração	50
4 MATERIAS E MÉTODOS	52
4.1 Reagentes.....	53
4.2 Cultivo do inóculo (<i>Aspergillus niger</i>) e produção de esporos	54
4.3 Imobilização da biomassa em meio suporte	55
4.4 Água residuária sintética	56
4.5 Operação do reator biológico com fungos.....	57
4.6 Monitoramento do reator	58
4.7 Microscopia	59
4.8 Ensaio de adsorção no meio suporte	60
4.9 Análise de subprodutos da degradação.....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1 Etapa I - Operação do reator contínuo com adição da glicose como cossustrato.....	62
5.2 Etapa II - Operação do reator contínuo com adição do etanol como cossustrato.....	98
5.3 Microscopia - Contagem do número de colônias	109

6 CONCLUSÃO.....	111
REFERÊNCIAS	113

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

pH	Potencial Hidrogeniônico
OH	Hidroxila
NH ₂	Grupo amino
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
π	Símbolo do Pi
RNA	Ácido ribonucleico
=C=O	Carbonil
NaOH	Hidróxido de Sódio
NaNH ₂	Amida de sódio
C-OH	Formila
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
E ⁰	Símbolo do potencial-padrão
HO•	Radical Hidroxilo
DNA	Ácido desoxirribonucleico
NAD	Nicotinamida-adenina-dinucleotídeo
FAD	Flavina-adenina-dinucleotídeo
DN	Diâmetro interno
nm	Nanômetros
KW	Símbolo quilowatt
Σ	Somatório
RBF	Reator Biológico com Fungos
C:N	Relação carbono e nitrogênio
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Estado do Ceará
NH ₄ NO ₃	Nitrato de amônio
NO ₃ ⁻	Nitrato
N ₂	Nitrogênio gasoso
N ₂ O	Óxido nitroso
NH ₄ ⁺	Íon amônio

v/v	volume/volume
λ	Símbolo de lambda
APHA	American Public Health Association
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
UV	Ultravioleta
TiO ₂	Dióxido de titânio
ZnO	Óxido de zinco
O ₃	Ozônio
µg	Micrograma

1. INTRODUÇÃO

A intensa urbanização das cidades, o acelerado desenvolvimento industrial e a expansão das áreas agrícolas colaboraram para a poluição das reservas de águas disponíveis, comprometendo-as total ou parcialmente. Os compostos químicos oriundos da transformação da matéria-prima promovida pelas indústrias, tais como petroquímica, metalúrgica, têxtil, farmacêutica, de alimentos e da exploração de recursos naturais - como combustíveis fósseis, minerais radioativos e metais pesados - também contribuem para contaminação de solos e das águas superficiais e subterrâneas (QUEIROZ, 2011).

Dentro deste contexto, o setor têxtil, o qual se constitui uma das principais atividades econômicas do Brasil, sendo o sétimo parque industrial do mundo, é caracterizado pelo elevado consumo de corantes e de água, já que utiliza cerca de 150 litros de água por quilo de tecido produzido e consequentemente, sendo responsável pela a geração de efluentes com elevado nível de coloração (KILIÇ *et al.*, 2007), pois, segundo Madhavan *et al.* (2010), durante algumas etapas do processo industrial têxtil ocorre o descarte de 1 a 20% dos corantes empregados.

O lançamento de efluentes têxteis, desguarnecidos de tratamento, em corpos receptores, assumiu uma posição de destaque dentre as questões ambientais, visto que as moléculas de corantes estejam presentes na água, ainda que em pequenas concentrações, podem ocorrer alteração da coloração do corpo aquático, diminuído a atividade fotossintática e, possivelmente, a morte da flora e fauna aquáticas (ANTONIALI *et al.*, 2009; WANG e HU, 2008). Deve-se salientar que os corantes, ao passarem por transformações no meio, podem produzir subprodutos mais danosos do que o próprio corante por apresentarem propriedades cancerígenas e mutagênicas, assim como o próprio corante (FERRAZ, 2008).

Assim, a crescente preocupação com a conservação ambiental tem restringido o uso de corantes sintéticos, levando à criação de legislações mais rígidas quanto ao descarte desses efluentes, incentivando o desenvolvimento de tecnologias eficazes para o seu tratamento antes do seu lançamento nos corpos d'água (PADMAVATHY *et al.*, 2003). Apesar da grande maioria das indústrias modernas adotarem alguma forma de tratamento para esses efluentes, faz-se necessário investigar alternativas para melhorar os processos de tratamento e a disposição final desses rejeitos (QIANG *et al.*, 2013).

Diante da necessidade da gestão sustentável das indústrias têxteis, a utilização de micro-organismos na preservação e recuperação dos ecossistemas que sofreram e que

continuam a sofrer as consequências das atividades antrópicas, constitui-se um instrumento da biotecnologia de inestimável valor.

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

Dentre os micro-organismos que atuam na remediação de compostos poluentes, os fungos se destacam por possuírem vários mecanismos para consumir diferentes fontes de carbono e energia para seu crescimento e, além disso, podem sintetizar extensa gama de compostos bioquímicos finos e enzimas não específicas e oxidantes, sendo portanto, de grande eficiência ao metabolizarem compostos complexos (VAN LEEWEN *et al.*, 2012).

A micorremediação começa a ocupar um lugar de destaque por seu apelo ecológico, de modo que a utilização de fungos no tratamento de resíduos e ambientes poluídos vem se tornando uma alternativa viável, principalmente em relação à degradação de poluentes persistentes no meio ambiente (GIANFREDA e RAO, 2004).

Diversas pesquisas tem sido desenvolvidas na área da micorremediação como relatado por Fu e Viraraghavan (2002), Santaella *et al.* (2005), Rodrigues (2006), Parshetti *et al.* (2007), Khalaf (2008), Siqueira *et al.* (2009), Lopes *et al.* (2011) e Kumar *et al.* (2012), autores estes que obtiveram resultados promissores na remoção de compostos recalcitrantes.

Entretanto a o desempenho dos fungos em aplicações biotecnológicas pode ser ampliado quando há um controle de fatores que atuam para o bom funcionamento do seu metabolismo, tais como: pH, fonte de carbono de fácil assimilação – como os cossustratos, sendo a glicose o mais empregado –, e também os macro e micronutrientes, entre outros (KHELIFI *et al.*, 2009).

Devido ao potencial dos fungos filamentosos para o tratamento de efluentes têxteis em reatores biológicos, a proposta deste trabalho foi estudar o uso do *Aspergillus niger* AN 400 como inóculo de reator de leito fixo e escoamento contínuo, visando ao tratamento de água residuária sintética simulando água de lavagem, oriunda do processo de tingimento de uma indústria têxtil, avaliando a eficiência de remoção do corante Índigo Carmim na presença de glicose ou etanol como cossustratos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a remoção do corante Índigo Carmim de efluente têxtil sintético em reator de leito fixo e escoamento contínuo com inóculo de *Aspergillus niger* AN 400, utilizando glicose e etanol como cossustrato e macronutrientes.

2.2 Objetivos específicos

- Averiguar o efeito da glicose nas concentrações de 1 g/L e 0,5 g/L na remoção de corante, matéria orgânica e compostos nitrogenados – amônia, nitrito e nitrato –, do efluente têxtil sintético sob tempo de detenção hidráulica de 12 horas;
- Verificar a influência da adição de macronutrientes no desempenho do sistema empregando como cossustrato a glicose em uma concentração de 0,5 g/L;
- Averiguar o efeito do etanol na concentração 0,5 g/L na remoção de corante, matéria orgânica e compostos nitrogenados – amônia, nitrito e nitrato –, do efluente têxtil sintético sob tempo de detenção hidráulica de 12 horas;
- Determinar se a maior parcela de corante foi removida por ação biológica pela execução de testes de adsorção do corante no material suporte;
- Verificar a influência da presença dos nutrientes do meio basal sobre a adsorção do corante no material suporte
- Avaliar se os resultados obtidos em termos de concentração final de corante e matéria orgânica estão de acordo com os limites requeridos pela legislação brasileira.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústria têxtil

A origem da indústria têxtil em âmbito mundial deu-se no período colonial e cresceu de forma marcante no século XX, quando teve apogeu no ano de 1940, sendo considerado um setor industrial dinâmico de uma economia subdesenvolvida (SILVA, 2012). Já no Brasil, a indústria têxtil foi implantada em caráter industrial após a independência do país, no período que vai de 1844 até o final da I guerra mundial. Contudo, o processo de industrialização não se deu rapidamente. Em 1864, o Brasil já possuía uma razoável cultura algodoeira, matéria-prima básica da indústria têxtil, mão-de-obra em abundância e um mercado consumidor em desenvolvimento. No início do ano de 1941, o país era o segundo maior produtor mundial de tecidos, sendo o principal abastecedor do mercado latino-americano (HASSEMER, 2006; CARDOSO, 2010).

No Brasil, a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) é representante de 30 mil empresas têxteis instaladas por todo o território nacional. O setor têxtil, no país, tem se destacado como um dos primeiros em geração de empregos e faturamentos uma vez que as indústrias empregam mais de 1,7 milhões de trabalhadores, e juntas, tem um faturamento anual de US\$ 47 bilhões (ABIT, 2011; ALVES, 2013). Ademais, a nível mundial, em 2011, o Brasil foi o 5º maior produtor têxtil, o 2º maior fornecedor de índigo e o 3º quanto ao de malha, e ainda está entre os cinco principais países produtores de confecção, sendo um dos oito grandes mercados de fios, filamentos e tecidos (ABIT, 2011).

A grande parcela das indústrias têxteis está localizada na região sudeste (ALVES, 2013), entretanto, o destroncamento de várias plantas industriais têxteis nacionais para a região Nordeste objetivou a redução nos custos de produção por meio de incentivos fiscais e menor valor de mão de obra. Além disto, houve um incentivo a formação de cooperativas de trabalhadores, que seriam contratados pelas indústrias, através de alguns estados que promoveram programas de qualificação e treinamento de mão de obra (ABREU *et al.*, 2008).

O Nordeste detém no país 32,6% da produção de fios, sendo 20,4% dos tecidos, 8,4% das malhas e 12,4% das confecções do mesmo ano o que o tornou responsável por 19,1% da produção têxtil nacional em 2007 (TAVARES, 2011).

A indústria têxtil no Ceará é arranjada em sua maioria por indústrias de médio e grande porte e está agrupada espacialmente na Região Metropolitana de Fortaleza e possui grandes empresas com alto grau de verticalização e com base na produção de fio de algodão e tecido *denin* (VIANA; ROCHA e NUNES, 2008).

3.2 Corantes Têxteis

O exercício do uso das cores pelo homem começou há 20.000 anos. Obras pintadas nas paredes das cavernas com fuligem e ocre, criadas por caçadores do período Glacial, resistiram milhares de anos. Até a metade do século XIX, só existiam pigmentos naturais, derivados de vegetais, insetos, moluscos e minerais. Todavia, muitos corantes naturais utilizados na antiguidade ainda são empregados em larga escala, como é o caso do índigo, pigmento azul extraído da Indigófera (*Indigofera tinctoria L.*) (BARRETO, 2006; GOMES, 2009).

Os corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam a um substrato que pode ser couro, cabelo, tecido e etc. São extensivamente utilizadas na indústria têxtil, gráfica, alimentícia, fotográfica e em cosméticos, tintas, vernizes e aditivos em derivados de petróleo. Particularmente, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a sua grande geração de volumes de efluentes oriunda dos grandes parques instalados em todo o mundo (YANG *et al.*, 2009; SARAYU e SANDHYA, 2012).

Hoje, existem milhares de corantes têxteis pertencentes a diferentes classes, muitos deles comercializados com diferentes nomes. Devido à grande complexidade apresentada por estes compostos, é praticamente impossível traduzi-los por uma estrutura química, deste modo a nomenclatura química usual raramente é empregada, prefere-se utilizar os nomes comerciais. Para identificar os mesmos corantes comercializados com diferentes denominações, utiliza-se o Colour Index (C.I), um banco de dados padrão dos fabricantes de produtos coloridos comumente utilizado por fabricantes e consumidores, como artistas e decoradores, além do setor químico como um todo, o qual classifica sistematicamente os corantes de acordo com sua estrutura química, quando conhecida, sendo assim, publicado pela The Society of Dyers and Colourists, em conjunto com a Association of Textile Chemists and Colorists (BASTIAN *et al.*, 2009).

Os corantes são comercializados comumente sob as formas natural e sintética. O químico inglês William Henry Perkin descobriu o primeiro corante sintético em 1856, a

malveína, sendo obtida como produto da oxidação da anilina (C_6H_7N) com o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), suscitando assim o aumento em pesquisas, produção e aplicação de corantes sintéticos, enquanto que o uso de corantes naturais diminuiu acentuadamente (HASSEMER, 2006; MOHAMMADIAN *et al.*, 2010). Mais de dez mil corantes sintéticos foram desenvolvidos e utilizados na fabricação até ao final do século XIX (ROBINSON *et al.*, 2001). Entretanto, o aumento acentuado no uso de tais corantes sintéticos tem sido acompanhado por um aumento da poluição hídrica devido a águas residuais contaminadas com os mesmos (RIBEIRO *et al.*, 2012).

Os corantes sintéticos são substâncias coradas que, quando aplicados a fibras dar-lhes uma cor permanente, que é capaz de resistir ao desbotamento por exposição a suor, luz, água e diversos produtos químicos, incluindo agentes oxidantes e ataque microbiano (RAI *et al.*, 2005). A grande demanda na produção e utilização dos corantes sintéticos advém da maior facilidade e rentabilidade nos processos de síntese, fixação uniforme às fibras do substrato, variedade de cor em comparação com corantes naturais e melhores propriedades para o tingimento (COUTO, 2009). Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo (MOHAMMADIAN *et al.*, 2010).

A molécula de corante, utilizada para tingimento da fibra têxtil, pode ser dividida em duas partes, sendo a primeira o grupo cromóforo, grupo funcional responsável pela coloração que apresenta comumente uma ligação dupla e quando é sujeitada a luz visível, sofre oscilações estruturais absorvendo a radiação e apresentando cor, a segunda a estrutura é responsável por sua fixação à fibra (KARP *et al.*, 2007).

A absorção de luz de uma molécula corante é prontamente influenciada pela presença de grupos denominados auxocromos, responsáveis por atribuir a propriedade de dissociação eletrolítica a molécula de corante. Por conta própria esses grupos não absorvem significativamente na região do ultravioleta, mas provocam o deslocamento dos máximos de absorção para comprimentos de onda maiores (deslocamento batocrômico). OH, NH_2 , CH_2 e NO_2 são importantes grupos de auxocromos (SALGADO, 2009; VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

3.2.1 Formas de fixação do corante têxtil à fibra

Os corantes são aplicados em diversas fibras, estes devem possuir uma afinidade específica com a fibra, que pode ser natural ou sintética. Lã, seda, algodão e linho são exemplos de fibras naturais mais utilizadas e são baseadas em celulose ou proteína. Por outro lado, as fibras artificiais e sintéticas são fabricadas a partir de produtos naturais de composição macromolecular (animal/vegetal) como a viscose, o acetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílico (ROSALEN *et al.*, 2004).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), a molécula de corante é fixada a essas fibras, em solução aquosa, através de interações iônicas, de hidrogênio, de Van Der Waals e covalentes.

- Interações Iônicas

São processos baseados em interações entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes nas fibras e a carga iônica da molécula do corante e vice-versa (Figura 1). Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida (GUARATINI & ZANONI, 2000).

- Ligações de van der Waals

O mecanismo de tingimento é caracterizado pela interação causada pela aproximação máxima entre orbitais π do corante e da fibra, ocorrendo assim, um encaixe entre as moléculas do corante sobre a fibra. Este tipo de atração é bastante eficaz quando a molécula do corante é linear, longa ou achatada. Esse tipo de ligação é bastante notada nas tinturas de lã e poliéster com corantes que possuem alta afinidade por celulose (VIEIRA, 2008).

- Ligações de Hidrogênio

São tinturas originárias da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados ao corante e par de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose são exemplos típicos deste tipo de interação (GUARATINI & ZANONI, 2000).

▪ Interações Covalentes

São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante, contendo grupos reativos e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos típicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão (VIEIRA, 2008).

Os corantes possuem estruturas complexas durante o seu processo de síntese, podendo chegar até 5000 reações intermediárias. De forma geral, apresentam um grupo cromóforo e grupos auxiliares que propiciam a sua afinidade pela fibra (CUNICO *et al.*, 2009).

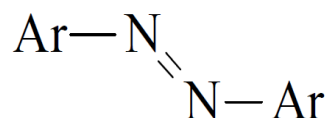
3.2.2 Classificação dos corantes.

Os critérios utilizados para a classificação dos corantes têxteis podem ser pelo tipo de fibra, como por exemplo, os corantes para nylon, algodão e poliéster (CATANHO *et al.*, 2006); pela forma de fixação à fibra e de acordo com sua estrutura química, como por exemplo, azo, antraquinona, indigóides, entre outros (MENDONÇA, 2011). Bastian *et al.* (2009) já afirma que há outras maneiras para se classificar os corantes, podendo ser de acordo com a sua aplicação, solidez em geral, tipo de excitação eletrônica quando exposto à luz, dentre outros.

O aspecto mais acentuado a ser levado em consideração na classificação dos corantes, quanto suas estruturas químicas, é o grupo cromóforo. Segundo Hunger (2003) os principais grupos cromóforos envolvem as estruturas:

- Azo: os corantes do tipo azo possuem importância significativa, conglomerando cerca de 70% do mercado mundial dentre os corantes sintéticos. Juntamente com os Antraquinônicos são dois dos grupos mais comuns de corantes usados no tingimento têxtil, devido à sua superior solidez ao tecido aplicado, alta estabilidade fotolítica, e a resistência à degradação microbiana, além de serem mais estudados que os de outras classes (YANG *et al.*, 2009; FORSS e WELANDER, 2011). Apresenta em sua estrutura química pelo menos um grupamento $-N=N-$, chamados azo, podendo conter dois (diazó), três (triazó) ou mais (poliazó) ligações $-N=N-$ associados com anéis aromáticos e auxocromos (SALGADO, 2009; SOUZA *et al.*, 2010; SOLANKI *et al.*, 2013). Na Figura 1 está representada a estrutura molecular genérica dos corantes azoicos.

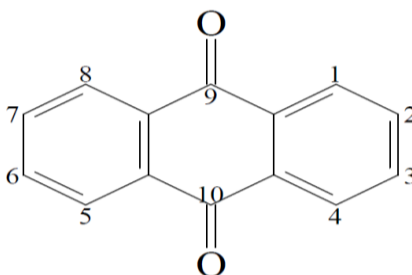
Figura 1 – Estrutura molecular genérica dos corantes azoicos conjugados a dois grupos aromáticos (AR).



Fonte: Salgado (2009).

- **Antraquinônicos:** os corantes antraquinônicos são baseados na estrutura química 9,10-antraquinona, apresentado na figura 2, a qual é essencialmente incolor, e correspondem a segunda classe mais importante depois dos corantes azo. Esses corantes possuem um grupo cromóforo carbonila $=\text{C}=\text{O}$ e $=\text{C}=\text{C}=$. Essas moléculas ostentam alta resistência a processos redutores químicos, biodegradação e elevada toxicidade (SANTOS *et al.*, 2005; JAMAL *et al.*, 2011).

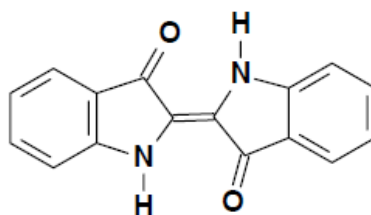
Figura 2 - Estrutura molecular da 9,10-Antraquinona.



Fonte: Salgado (2009).

- **Indigóides:** Há mais de 5 mil anos os corantes indigóides são utilizados para o tingimento de lã, linho e algodão, por isso são considerados os corantes orgânicos mais antigos e podem ser de origem natural ou sintética (HUNGER, 2003). O índigo é o corante azul usado quase que unicamente no processo de tingimento do jeans e apresenta dupla ligação $>\text{C}=\text{C}<$ que são formadas a partir de duas reações, sendo a primeira a reação da anilina com ácido monocloracético, originando a fenilglicina, tendo NaOH e NaNH₂ como produtos intermediários na segunda reação, designada de condensação (SONG e LI, 2010), originando o corante Indigo Blue 1 (Figura 3), muito empregado na produção dos blue jeans.

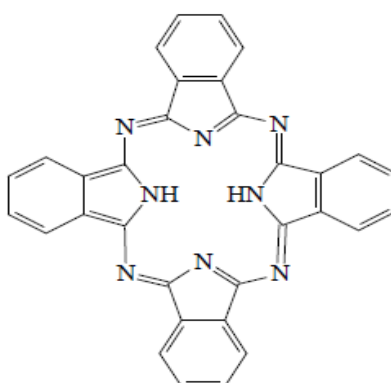
Figura 3- Estrutura molecular do Índigo Blue.



Fonte: Quintero e Cardona (2009).

- Ftalocianina: Classe de corantes que possuem uma faixa de coloração do azul-avermelhado ao verde amarelado (Figura 4). Tem a capacidade de formar complexos com uma grande parte dos metais da tabela periódica, expandindo ainda mais a faixa de coloração em que se apresentam (ÖZCEŞMECI *et al.*, 2012). Essa classe exibe extensa resistência a biodegradação e/ou química, elevada solidez de cor e elevada solubilidade em água (SILVA *et al.*, 2012).

Figura 4 – Estruturas moleculares da ftalocianina.



Fonte: Salgado (2009).

Os corantes são ainda frequentemente distinguidos quanto ao modo de fixação à fibra, as denominações mais usuais estão listadas a seguir (BASTIAN *et al.*, 2009):

- Corantes à tina – Também são denominados de corantes “vat ou a cuba”. São fragmentados em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. A presença de um grupo cetônico (C=O) é uma característica química típica em ambos. São fundamentalmente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura a solubilização desses corantes é corrigida por redução em solução alcalina com hidróxido de sódio, por exemplo, e o produto obtido recebe

o nome de “leuco”. O grupo cetônico adota a forma reduzida (C-OH), solúvel em água. Sua forma original pode ser regenerada sobre a fibra através da oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio entre outros. Apesar de possuir excelentes propriedades de fixação em várias fibras têxteis, eles possuem maior aplicabilidade em tingimento de algodão (GUARATINI & ZANONI, 2000).

- Corantes Reativos – Distinguem-se por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo (eletrofílico) com capacidade de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e com grupos amino de poliamidas. A alta solubilidade apresentada por esse grupo é conferida pela ligação covalente formada entre a fibra e o corante, proporcionando maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes. Os principais corantes reativos possuem as funções azo e antroquinona e os grupos clorotriazinila e sulfato etil sulfonila como grupos reativos (VELOSO, 2012).

- Corantes Dispersos - Também são chamados de “plastossolúveis”. São definidos como substâncias insolúveis em água e finamente partidos, formando assim suspensão, possuem caráter não iônico e afinidade com fibras hidrofóbicas. Durante a coloração, estes corantes sofrem hidrólise, ocorrendo lentamente uma precipitação da molécula original. Usualmente a presença de agentes dispersantes com longas cadeias é necessária no processo de tintura para a estabilização da suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulosas, nylon, poliéster e poliacrilonitrila (BENTO *et al.*, 2013).

- Corantes Diretos – A princípio foram criados para tingir algodão. Essa classe apresenta em sua estrutura mais de um grupo azo (di, tri e poliazos) ou pré-transformados em complexos metálicos, sendo suas moléculas solúveis em água, de caráter aniônico e capazes de interagir com as fibras celulósicas por meio de interações de Van der Waals. O processo de coloração em materiais com celulose se dá através de um banho neutro ou levemente alcalino, os quais são aplicados cloretos ou sulfatos de sódio em quantidade e intervalos de tempo apropriados. Uma característica peculiar dessa classe é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequentemente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito (BASTIAN *et al.*, 2009)

- Corantes Ácidos - são substâncias aniônicas, essencialmente solúveis em água e que possuem de um a três grupos sulfônicos que depois de neutralizados se liga a fibra através de uma troca iônica abrangendo o par de elétrons livre dos grupos amino e carboxilatos das fibras não protonadas (GUARATINI e ZANONI, 2000). Sua aplicação é recomendada em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas. Não são aconselhados para algodão, logo que não possuem afinidade com fibras celulósicas, sendo, todavia, largamente empregados para a poliamida. Fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação e, também, as mais diversas propriedades com relação ao tipo de tingimento e solidez (MARTINS *et al.*, 2011).

- Corantes catiônicos - Também denominados de “corantes básicos modificados” que produzem soluções coloridas catiônicas por conta da presença de grupamento amino (NH_2). São corantes solúveis em água. Aconselha-se a sua aplicação em fibras acrílicas, principalmente, e em casos especiais para a lã, seda e acetato de celulose. Providenciam cores bastante vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez (BASTIAN *et al.*, 2009).

- Corantes ao enxofre – Os corantes pertencentes a essa classe caracterizam-se por ter compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (-S-S-) em sua estrutura. Por serem insolúveis em água, sua aplicação assemelha-se à dos corantes à tina, devendo passar por uma pré-redução em banho de ditionito de sódio para que derive a forma solúvel que tem afinidade com fibras celulósicas. Após o tingimento, são trazidos à sua forma original, insolúvel, por oxidação. Particularmente, este é um grupo de corantes relativamente pequeno. O baixo custo e as boas propriedades de fixação garantem a estas espécies certa importância do ponto de vista econômico, entretanto, apresentam a desvantagem de gerar, quando aplicados, resíduos tóxicos (BASTIAN *et al.*, 2009).

3.2.3 Consequência do uso dos corantes: aspectos toxicológicos e ecológicos

De acordo com Murugesan *et al.*, (2007) e Liao *et al.*, (2013), estima-se que de 10% a 20% dos corantes usados em processos industriais são perdidos durante as etapas secundárias do processamento têxtil. Entretanto, a presença de pequena quantidade de corantes é altamente visível e indesejável, promovendo alteração na coloração da água, gerando possível comprometimento de sistemas aquáticos. A presença de uma mínima quantidade de corante na água já afeta sua transparência, sendo visíveis em alguns casos

mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 mg/L, de acordo com Almeida *et al.* (2009), provocando um impacto visual à primeira vista. Devido a isso, a alteração da coloração dos cursos hídricos, tornou-se um dos aspectos mais importantes do ponto de vista ambiental, uma vez que as alterações ecológicas e toxicológicas podem ser observadas após a contaminação de efluentes gerados pelo uso de corantes em indústrias têxteis (SPONZA, 2006).

Muitos dos corantes são tóxicos, mutagênicos até cancerígenos e representam uma séria ameaça aos organismos vivos (LEECHART *et al.*, 2009). Conforme os ensaios realizados pela Associação Ecológica e Toxicológica dos corantes da Indústria de Transformação (ETAD) mais de 90 % das 4000 corantes normalmente utilizados em processos industriais mostram algum grau de toxicidade (GOLKA, *et al.*, 2004; ANDRADE *et al.*, 2011). Segundo Kariminiaae-Hamedani *et al.* (2007) e Couto (2009) esses aspectos indesejáveis podem ser explicados pelo fato de muitos corantes serem preparados a partir de conhecidos agentes cancerígenos ou porque originam compostos tóxicos resultantes do metabolismo microbiano, como é o exemplo dos corantes que apresentam a função azo-aromático, pois sua biotransformação pode ser responsável pela formação de subprodutos tóxicos e/ou carcinogênicos como aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica.

Além disso, há inúmeros relatos que indicam que corantes têxteis tem efeitos tóxicos sobre as taxas de germinação de diversas espécies de plantas que têm importantes funções ecológicas, tais como fornecer um habitat para a fauna, proteger o solo da erosão e fornecer a matéria orgânica que é tão significativa à fertilidade do solo (GHODAKE *et al.*, 2009).

Diversos estudos também indicam que essas substâncias estão relacionadas a respostas alérgicas associadas a tóxicos nocivos que podem provocar dermatites, alergias, rinites e alterações mutagênicas (GHODAKE *et al.*, 2009; MIRJALILI *et al.*, 2011).

Conforme Gupta e Suhas (2009), a exposição ocupacional dos trabalhadores nas indústrias têxteis está ligada a um risco superior de câncer de bexiga. O uso de corantes sintéticos também têm sido associados ao câncer de mama (KOPRIVANAC e KUSIC, 2008).

Despejos industriais têxteis quando lançados no ambiente sem tratamento prévio, são altamente tóxicos à vida aquática resultando em graves problemas ambientais. Esse tipo de contaminação nos corpos hídricos atribui características organolépticas e visuais diferentes das encontradas em sistemas de água potável e impossibilitam sua utilização para outros fins,

como consumo da população e uso em geral, uma vez que alteram a coloração do corpo hídrico e diminui a transparência da água (ALMEIDA *et al.*, 2009)

A redução da transparência da água, provocada pelos corantes, interfere diretamente na penetração de luz solar, provocando diminuição na atividade fotossintética das plantas aquáticas concomitantemente com a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, o qual é essencial à biota aquática, pois sua ausência pode levar a mortandade de peixes e outras formas de vida (JAIN e SIKARWAR, 2008). Além disso, esse risco pode promover a inibição ou prejuízos nos processos biológicos e provocar distúrbios na solubilidade de outros gases presentes nos corpos d'água, causando danos ao sistema respiratório de organismos aquáticos e ainda perturbar seus locais de desova e refúgio (SPONZA, 2006; BAE *et al.*, 2007; COUTO, 2009).

Os corantes presentes em efluentes têxteis ainda podem aumentar a disponibilidade de nutrientes na coluna de água e levar a eutrofização, processo que, em fontes de água, como rios ou mar, podem progressivamente levar à deficiência de oxigênio, crescimento excessivo de algas e a morte da vida aquática. Eles indiretamente entram na cadeia alimentar humana. Sabe-se que esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos na biota terrestre e aquática, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno (ROYER, 2008).

3.2.4 Corante Índigo carmin

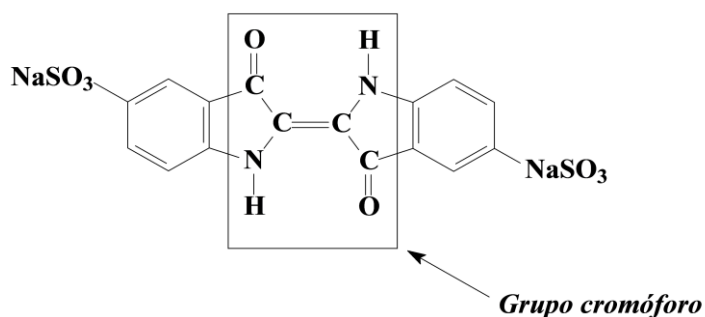
Segundo a IUPAC, o nome do índigo de carmina é 3,3'-dioxo-2,2' bisindolideno-5,5'-dissulfonato de disódio, sendo comercialmente conhecido como sal de Indigotina, 5,5 dissulfonato de sódio, Acid Blue 74 ou Azul Alimentos 1 (KOMBOONCHOO e BECHTOLD, 2009). É naturalmente derivado de uma variedade de espécies de plantas e é empregado principalmente na indústria têxtil para o tingimento de fibras de poliéster e *denim* (GUITIÉRREZ-SEGURA *et al.*, 2009).

O Índigo Carmin é classificado como um corante a cuba de caráter aniônico e é essencialmente insolúvel. No processo de tingimento, é necessário reduzir o índigo a sua forma solúvel, denominada "leuco". Esse processo requer redução em meio alcalino (pH 11-14) com Ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), que é o principal agente redutor aplicado para este fim (MEKSI *et al.*, 2007; SAGGIORO *et al.*, 2012; SILVA, 2013).

Contudo, o Ditionito de sódio cria problemas ao meio ambiente, devido à formação de subprodutos provenientes de sua decomposição que são compostos de enxofre que podem contaminar pesadamente o efluente, tais como sulfitos, sulfatos, sulfetos e tiosulfatos (VUOREMA *et al.*, 2008; BOZIC e KOKOL, 2008; KOMBOONCHOO e BECHTOLD, 2009).

A fórmula molecular do corante Índigo Carmim (Figura 5) é $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$, seu peso molecular é 466,36, tem um alto ponto de fusão incomum (390 a 392 °C) e baixa solubilidade em solventes orgânicos, o que explica a existência de fortes ligações de hidrogênio intermolecular. Devido à sua baixa solubilidade, cerca de 15% a 30% do índigo utilizado é perdido durante o processo de tingimento sendo descarregados no efluente ou ficando principalmente adsorvido ao lodo gerado (PAPADOPOULOU *et al.*, 2013).

Figura 5 - Estrutura molecular do corante têxtil Índigo Carmim.



Fonte: Quintero e Cardona (2009); Ammar *et al.*, (2006).

Por ser um corante popular, este pode ter também outras aplicações além do tingimento de fibras têxteis como: auxiliar de diagnósticos médicos, indicador redox em química analítica, como marcador microbiológico na biologia, aditivo em cápsulas e drágeas farmacêuticas (PAPADOPOULOU *et al.*, 2013). Na indústria alimentícia, alguns itens de confeitaria o possuem na sua composição, sendo também utilizado na indústria cosmética (LAKSHMI *et al.*, 2009).

Apesar do índigo de carmina ser utilizado no setor alimentício, alguns estudos o considera um corante altamente tóxico, pois testes de toxicidade revelaram danos em longo prazo em ratos e, em curto prazo, em porcos e em seres humanos. O consumo deste corante é fatal, uma vez que é um agente cancerígeno que pode levar ao desenvolvimento de toxicidades agudas que afetam o sistema reprodutivo, neurológico e no crescimento do

indivíduo. Quando administrado intravenosamente em pacientes para determinar a potência do sistema excretor urinário, foi também observado que o mesmo é a causa de leves a severos problemas cardiovasculares, respiratórios e de hipertensão. Além disso ele também pode causar irritações na pele e nos olhos dos seres humanos através de contato (GUITIÉRREZ-SEGURA *et al.*, 2009).

Conforme Lakshmi *et al.*, (2009) e Secula *et al.*, (2011) o índigo é altamente tóxico que pode causar danos permanentes à córnea e conjuntiva. Também foi estabelecido que o corante induz a formação de tumores no local da aplicação. Do mesmo modo, provoca irritação do trato gastrointestinal levando a náuseas, vômitos e diarreia. Ele também pode causar irritação nas vias respiratórias por inalação, como tosse e falta de ar.

3.3 Geração de efluentes no processamento têxtil e padrões de lançamento

As principais questões ambientais associadas com a manufatura têxtil são o uso e tratamento da água e a disposição dos efluentes (YUSUFF & SONIBARE, 2004). O setor têxtil apresenta uma grande geração de volumes de efluentes oriundos dos grandes parques instalados em todo o mundo, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KHELIFI *et al.*, 2009).

A indústria têxtil consome 15% de toda a água destinada às atividades industriais e a maior parte da carga poluidora presente nestas águas ao final de todo o processo vem de contaminantes que são inerentes à matéria-prima têxtil (DANTAS, 2005; RIBEIRO, 2011). De acordo com o Sindicato da Indústria de Fiação e Tecelagem em geral do Estado de São Paulo – SINDITÊXTIL-SP (2009), o consumo de água para se produzir uma tonelada do produto final pode chegar a 630 m³ de água. Segundo Immich (2006) cerca 12% dessa água evapora-se e o restante é descartado como efluente na natureza após tratamento.

As indústrias têxteis tem seu processo muito diversificado, algumas podem possuir todas as etapas do processo (fiação, tecelagem e beneficiamento), já outras podem ter apenas um dos processos. No geral, o processamento têxtil é caracterizado basicamente em fiação, beneficiamento e acabamento, onde a composição dos resíduos líquidos gerados varia de acordo com as diversas características dos processos produtivos, inibindo a solidificação de dados gerais (GOMES, 2009).

Diversas são as etapas responsáveis pela geração de efluentes durante todo o processo fabril têxtil, entretanto os setores produtivos de tinturaria, estamparia e engomagem/desengomagem, que formam a etapa de beneficiamento, são as principais etapas geradoras de efluentes com concentrações de carga orgânica por matéria-prima ou produto (VELOSO, 2012). Na Figura 6 é apresentado um fluxograma das etapas de processamento fabril do algodão e a natureza dos descartes de cada etapa.

O processo de tingimento demanda a utilização de muita água, contudo, também é um dos fatores fundamentais para o sucesso comercial dos produtos têxteis. O consumidor normalmente exige características básicas do produto como padronização e beleza da cor, elevado grau de fixação em relação aos efeitos de lavagem e transpiração e a luz, tanto inicialmente como após uso prolongado. Com o objetivo de garantir estas propriedades, as substâncias que conferem coloração as fibras devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentarem-se economicamente viáveis. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado a fibra nas etapas precedentes (SINDITÊXTIL-SP, 2009; GUARATINI e ZANONI, 2000).

O processo de produção têxtil utiliza de forma extensiva diversos tipos de produtos químicos que são aplicados na fabricação de fibras sintéticas, naturais e ainda como auxiliares de beneficiamento (na Tabela 1 estão relacionados alguns desses produtos). A natureza química dos corantes e o uso rotineiro de vários aditivos químicos de composição variada (umectantes, antiespumantes, dispersantes, ajustadores de pH) durante o banho de tintura, montagem e fixação, impedem o processo de tratamento e eliminação dos corantes com apenas um processo (FERSI e DHAHBI, 2008). Isso gera produtos que apresentam cinética de degradação lenta pelos micro-organismos no ecossistema (KIRBY *et al.*, 1995).

Os corantes presentes nos efluentes têxteis podem conter metais pesados (cromo, cádmio, zinco, etc), nitrato, sulfato, sais, tensoativos, sulfureto e formaldeído, que podem ser adicionados para melhorar a fixação do corante. Tem sido relatado que o sulfato é geralmente adicionado aos banhos de tingimento para o ajuste de força iônica ou podem ser formados pela oxidação das espécies de enxofre utilizadas em processos de tingimento, tais como sulfureto, hidrosulfureto e ditionito. Estima-se que a concentração de sulfato pode chegar até 2690 mg/L no efluente de tingimento têxtil (VAN DER ZEE *et al.*, 2003; BISSCHOPS e SPANJERS, 2003).

Tabela 1 – Produtos químicos auxiliares utilizados no processo têxtil.

Tipos	Composição	Função
Sais	Cloreto de Sódio	Retardante
	Sulfato de Sódio	
Ácidos	Acético e Sulfúrico	Controle do pH
Bases	Hidróxido de Sódio	Controle do pH
	Carbonato de Sódio	
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante
Dispersantes e surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não iônicos	Amaciante, dispersante de corantes
Agentes oxidantes	Peróxido de Hidrogênio	Insolubilizante de corante
	Nitrato de Sódio	
Carregadores "carriers"	Organoclorados	Aumenta a adsorção

Fonte: Souza e Rosado (2009).

Um efluente típico da indústria têxtil é caracterizada pela carência de oxigênio dissolvido, o que acarreta em altas concentrações de Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), estando em uma faixa de 2000 a 6000 mg/L de DQO (DOS SANTOS *et al.*, 2007; SARATALE *et al.*, 2009; OLLER *et al.*, 2011), do mesmo modo, tem impactos negativos em termos de Carbono Orgânico Total (COT).

Os efluentes têxteis também possuem cor persistente, baixa biodegradabilidade, altos valores de pH, temperatura e salinidade. Dentre outros parâmetros, os sólidos totais (ST) apresentam-se na faixa entre 1.000 e 1.600 mg/L, alcalinidade total entre 300 e 900 mg/L e sólidos em suspensão (SS) entre 30 e 50 mg/L. Esta caracterização define apenas valores médios, pois a composição de cada unidade depende muito do processo e do tipo de fibra tingida (TAHA *et al.*, 2014).

Estes efluentes podem conter substâncias químicas que são tóxicas, cancerígenas, mutagênicas ou teratogênicas para várias espécies microbiológicas ou animais e ainda apresentam citotoxicidade e genotoxicidade, e, casos infiltrados no solo podem contaminar a água subterrânea, portanto, eles afetam a vida aquática em enormes maneiras (TAHA *et al.*, 2014).

O controle da cor de efluentes líquidos, no Brasil, é executado por meio dos padrões de qualidade de corpos d' água, geralmente rios, que recebem despejos industriais. Os padrões de qualidade para corantes/cor estão dispostos na Resolução Federal do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 357 de 17 de março de Março de 2005. As principais classificações, conforme esta Resolução, estão descritas a seguir:

➤ Para águas doces:

- Artigo 4º - Rios de Classe 1: Corantes artificiais devem estar visualmente ausentes

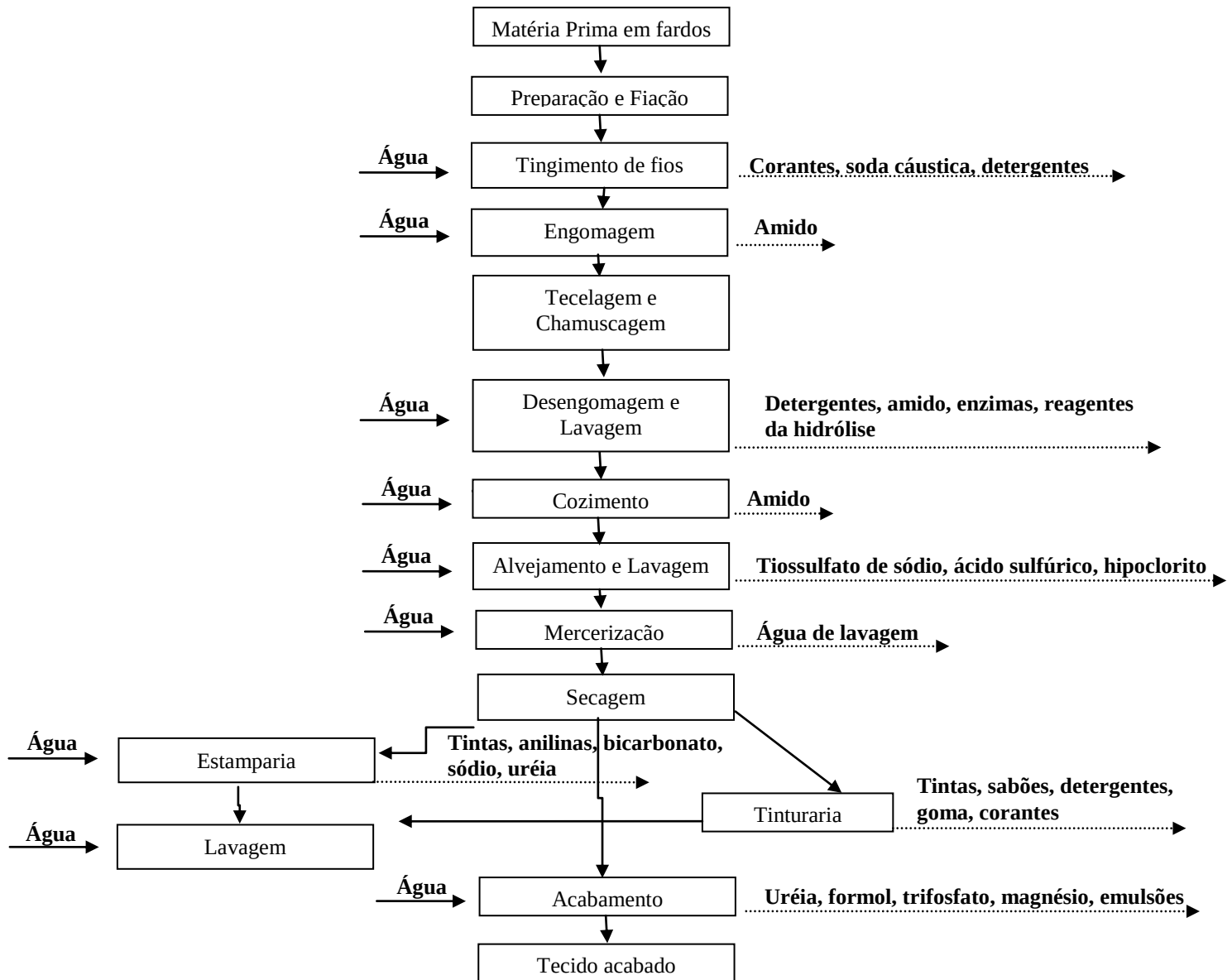
- Artigo 5º e 6º - Rios de Classe 2 e 3, respectivamente: Não é permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processos de coagulação , sedimentação e filtração convencionais. Limite de cor: até 75 mg Pt/L.

➤ Para águas salinas

- Artigos 8º e 9º - Corpos d' água de Classe 5 e 6: Corantes artificiais devem estar visualmente ausentes.

Diante do exposto, é necessário que haja preocupação do setor industrial em reduzir os volumes de água utilizada em seus processos, por meio da reutilização da água nos processos produtivos da própria indústria, o que exige o desenvolvimento de tecnologias viáveis que tornem o efluente industrial dentro dos padrões de qualidade para sua reutilização ou lançamento em corpos hídricos (SILVA, 2012).

Figura 6 – Fluxograma genérico da produção e natureza dos despejos gerados no processamento de tecido de algodão e sintéticos.



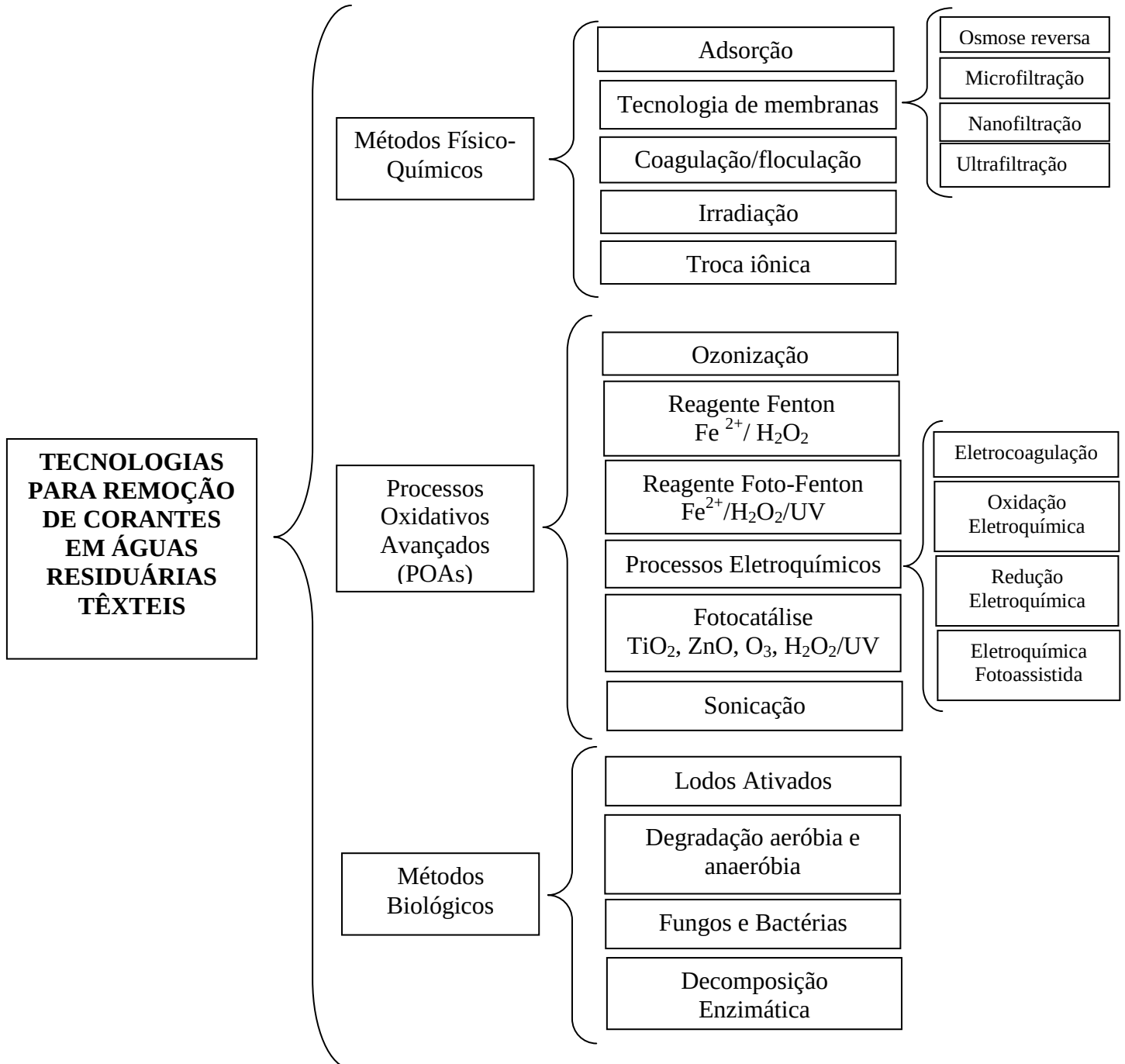
Fonte: Lopes (1999) *apud* Salgado (2009)

3.4 Tecnologias para remoção de corantes

Efluentes têxteis são altamente coloridos e, por este motivo, quando são descartados em corpos d'água sem tratamento prévio, inevitavelmente, afetam o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos. Evidido a isso, os efluentes têxteis precisam passar por processos de tratamento antes de serem descartados nos corpos receptores. Os tratamentos para esses despejos líquidos podem ser físico-químicos, biológicos ou em combinação dos processos

(MAGDALENA, 2010; HUA *et al.*, 2013). Na figura 7 é apresentado um diagrama geral sobre as diversas tecnologias existentes para remoção de corante em águas residuárias têxteis.

Figura 7 – Tecnologias para remoção de corantes têxteis em águas residuárias.



Fonte: Adaptado de Anjaneylu *et al.* (2005).

Entre os métodos físico-químicos utilizados para remoção de corantes estão as técnicas de adsorção, sistemas de filtração, coagulação/floculação, troca iônica e irradiação. A

adsorção baseia-se na remoção do corante por mecanismos de transferência de fase (líquido-sólida), no qual o poluente fica adsorvido ao adsorvente (ANJANEYLU *et al.*, 2005; NASCIMENTO, 2011), que pode ser carvão ativo, bauxita, derivados de celulose e alguns outros agentes alternativos como o bagaço de cana, madeira, casca de eucalyptus, quitosana e outros mais (MAGDALENA, 2010). Em geral é um processo rápido e não econômico, mas efetivo, principalmente, para volumes em pequena escala (PORTER e GOMES, 2000; DIAPER, *et al.*, 1996).

Outro método utilizado é a tecnologia de membranas como osmose reversa (OR), microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e ultrafiltração (UF), que se mostraram muito atrativas já que possuem as vantagens de não gerar subprodutos, apresentar facilidade e baixo custo de operação, além da possibilidade de reaproveitar o efluente tratado (VICARI *et al.*, 2012; UZAL *et al.*, 2010). A metodologia dessa técnica consiste na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensões suficientemente grandes para serem separadas do efluente. A técnica permite o tratamento do efluente de forma satisfatória e rápida para grandes volumes, porém o processo é oneroso devido à problemática na limpeza das membranas (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

O processo de coagulação/floculação é o mais empregado frente às alternativas de tratamentos físico-químicos e fundamenta-se na mistura do coagulante, que pode ser orgânico como inorgânico, com o efluente produzindo íons positivos por meio da hidrolização e polimerização em solução com meio alcalino cuja reação é bastante rápida. Os íons formados desestabilizam as cargas negativas dos coloides e dos sólidos em suspensão, dando liberdade para a aglomeração de partículas, provocando a formação de coágulos (FURLAN, 2008).

O efluente gerado pode ser reutilizado fato que proporciona uma melhor relação de custo *versus* benefício, além das vantagens do reuso para o ambiente (METCALF e EDDY, 2003). Os sais de alumínio e ferro, além do cloreto férrico, são empregados no tratamento de águas residuárias têxteis como os principais coagulantes inorgânicos. Entretanto, recentemente, várias investigações apontam inconvenientes no uso desses sais devido a prejuízos ao ser humano e organismos vivos. Peixes e algas são afetados negativamente com a quantidade excessiva de alumínio no recurso hídrico. Em relação ao ser humano, a doença de Alzheimer é associada aos resíduos de alumínio em águas tratadas. Devido a isso, a substituição do sulfato de alumínio por coagulantes naturais provoca uma diminuição na concentração de alumínio na água tratada e no lodo produzido. Os coagulantes

naturais são biodegradáveis e não apresentam riscos à saúde humana (VANACÔR e CHEHLING, 2007).

Vale-se ressaltar que os processos como adsorção, coagulação/floculação e outros correspondem a sistemas não destrutivos, embora o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução (VICARI *et al.*, 2012). Na Tabela 2 está apresentada as vantagens e desvantagens dos tratamentos físico-químicos para remoção de corantes em efluentes têxteis.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos tratamentos físico-químicos utilizados para remoção de cor em efluentes têxteis.

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Reagentes Fenton	Descoloração efetiva de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lodo
Ozonização	Aplicação em estado gasoso: sem alteração do volume	Curta meia-vida (20 min)
Oxidação Fotoquímica	Sem produção de lodo	Formação de subprodutos
Oxidação com NaOCl	Acelerado processo de quebra em corantes azos	Formação de aminas aromáticas
Destruição Eletroquímica	Compostos de decomposição não são perigosos	Alto custo de energia elétrica
Carvão Ativado	Boa remoção de uma grande variedade de corantes	muito oneroso
Filtração em Membranas	A remoção de todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Troca iônica	Regeneração: sem perda de adsorvente	Não é eficaz para todos os corantes
CoagulaçãoEletrocinética	Economicamente viável	Produção alta de lodo

Fonte: Couto (2009)

Já o mecanismo de irradiação utiliza os raios gama para a remoção de uma série de componentes tóxicos, como os corantes, provocando alterações conformacionais na molécula decorrentes de elétrons no estado excitado reduzindo a coloração, caso empregado

nos corantes, porém o processo apresenta a desvantagem de custos para a manutenção da técnica (MARTINEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009). Segundo Salgado *et al.* (2009) a troca iônica não é muito utilizada para o tratamento de águas residuárias têxteis, por conta dos grandes volumes gerados deste setor industrial, o que tende a tornar a técnica mais onerosa.

Dentre as novas tecnologias desenvolvidas com finalidade de tratar efluentes, destacam-se também os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais são considerados como uma das mais efetivas ferramentas para o tratamento de efluentes, especialmente de substratos coloridos e recalcitrantes resistentes a processos convencionais. Esses processos fundamentam-se na formação de espécies altamente oxidantes, como o radical HO •, que tem um elevado potencial de oxidação ($E^0 \approx 2,80 \text{ V}$) e pode promover a degradação de uma vasta gama de contaminantes em minutos, já que age de forma não seletiva podendo transformá-los em espécies inócuas ou mineralizadas (MOHAJERANI *et al.*, 2009; OLLER *et al.*, 2011).

Os radicais hidroxilos podem ser gerados por reações que envolvem oxidantes fortes, tais como o ozônio, o peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta, processos Fenton e foto-fenton, a luz ultravioleta na presença de dióxido de titânio e óxido de zinco, o ultrassom, ou processos eletroquímicos (BASHA *et al.*, 2011; MOHAJERANI *et al.*, 2009; ELIAS *et al.*, 2011).

A grande diversidade e complexidade dos efluentes têxteis, aliados a imposições das legislações ambientais no controle de liberação de corantes em ambientes aquáticos, exige certa predileção pela utilização de processos que realmente possam degradar as espécies de interesse, em função dos inconvenientes citados (ALMEIDA e CORSO, 2014).

Dentro desse contexto, o desenvolvimento de tecnologias que proporcionem a remoção eficiente de poluentes presentes nos efluentes têxteis, bem como que possuam praticidade e viabilidade econômica tornou-se extremamente necessário. Possuindo normalmente os menores custos, os tratamentos biológicos têm sido empregados para eliminar corantes de efluentes têxteis e promover a redução da carga orgânica presente. Além disso, por serem ecologicamente corretos; produzirem menos lodo que os sistemas físicos e químicos, já que o acúmulo de lodo é um fator crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento o custo de funcionamento é baixo; promoverem, possivelmente, a completa mineralização de corantes e a facilidade encontrada na implementação de sistemas que operem em grande escala são fatores que colocam os processos biológicos em um lugar de destaque na descoloração de efluentes têxteis (VAN DER ZEE e CERVANTES, 2009; FRANCISCON *et al.*, 2009).

Os processos biológicos utilizados com maior frequência são os sistemas de lodos ativados e reatores anaeróbios. O sistema de lodos ativados consiste na agitação dos efluentes na presença de micro-organismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. Infelizmente, o processo apresenta inconvenientes como: remoção incompleta da cor podendo provocar a formação de metabólitos tóxicos; susceptibilidade à composição do efluente (cargas de choque) e formação de grande volume de lodo inviabilizado para reutilização. Esse lodo não pode ser descartado no meio ambiente, necessitando de um novo tratamento, geralmente compostagem, ou precisando ser armazenado como resíduo passivo em aterros industriais (BITTON, 2005).

Conforme Souza (2008) os processos biológicos estão alocados como uma eficiente alternativa para a remoção simultânea de cor e matéria orgânica. Em contrapartida os processos físico-químicos, já citados anteriormente, são caros e desinteressantes.

3.4.1 Mecanismos de biodegradação para remoção de corantes

A biodegradação é um processo através do qual os diferentes tipos de microrganismos são capazes de converter uma molécula química complexa para uma molécula simples. Tais micro-organismos utilizam as moléculas como uma fonte de carbono para se obter a energia necessária para o crescimento e para a manutenção do seu metabolismo (SOLIS *et al.*, 2012).

A aplicação de micro-organismos visando à biodegradação de corantes é uma alternativa atraente para o desenvolvimento dos sistemas de tratamento de águas residuais têxteis. Os métodos biológicos são benéficos ao meio ambiente, produzem menos lodo que os sistemas físicos e químicos e são relativamente menos onerosos, já que o custo de funcionamento é baixo. A descoloração microbiológica pode ocorrer por dois mecanismos principais: bioadsorção e degradação enzimática, ou uma combinação de ambas (WU *et al.*, 2012; PHUGARE *et al.*, 2010). A eficácia das técnicas de descoloração para a remoção de corantes depende da classe de corante, bem como os seus vários grupos substituintes e as características físico-químicas do efluente, tais como pH, temperatura, teor de sal e a presença de poluentes orgânicos (SOLIS *et al.*, 2012).

O processo de bioadsorção é uma tecnologia promissora e em atual expansão o qual emprega adsorvente materiais de origem natural para provocar uma forte força de atração entre o corante e a parede celular do micro-organismo. A biomassa de algas, leveduras,

fungos filamentosos e bactérias tem sido usado para remover corantes por bioadsorção (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2010). A capacidade de um micro-organismo remover corantes por este mecanismo é atribuída aos componentes lipídicos e heteropolissacarídeos da parede celular, que contêm diferentes grupos funcionais, incluindo grupos amino, carboxilo, hidroxilo, fosfato e outros grupos carregados, promovendo fortes forças de atração entre o corante e a parede celular (SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2010; CHARUMATHI e DAS, 2012).

As células mortas possuem mais vantagens como biosorventes que células vivas logo que, por exemplo, eles não necessitam de nutrientes para realizar esse processo, podem ser armazenados e utilizados durante períodos prolongados, e podem ser regeneradas com o emprego de solventes orgânicos ou agentes tensioativos (KAUSHIK e MALIK, 2009). Os processos biossorbitivos, também podem ser utilizados na recuperação ou descarte ambientalmente correto de efluentes têxteis. Os principais atrativos da bioadsorção são a alta seletividade e eficiência, baixo custo relativo e bom desempenho de remoção (VITOR e CORSO, 2008). A eficácia da bioadsorção depende de algumas condições como pH, temperatura, força iônica, tempo de contato com adsorvente, concentração de corante, a estrutura do corante e do tipo de microrganismo (AMBROSIO *et al.*, 2012; ERDEN *et al.*, 2011; LATIF *et al.*, 2010).

A respeito da degradação enzimática, a crescente utilização de enzimas, nos tratamentos de poluentes específicos, e recentes avanços biotecnológicos têm possibilitado a produção de enzimas mais baratas e facilmente disponíveis através de melhores procedimentos de isolamento e purificação. As potenciais vantagens do tratamento enzimático quando comparadas a tratamentos convencionais incluem: aplicação em materiais recalcitrantes, atuação em concentrações altas e baixas dos contaminantes, atuação em um amplo espectro de pH, temperatura e salinidade, necessidade de aclimatização de biomassa e o fácil processo de controle, entre outros (DURÁN e ESPOSITO, 2000).

Nos tratamentos biológicos de efluentes têxteis e de corantes têm-se utilizado enzimas produzidas por fungos. A degradação oxidativa de vários tipos de corantes é catalisada por peroxidase e fenoloxidasas, tais como peroxidase de manganês (MnP), lenhina-peroxidase (LIP), lacase (Lac), entre outras (SARATALE *et al.*, 2011; TILLI *et al.*, 2011; MARTORELL *et al.*, 2012). Estas oxidasas foram encontrados em fungos filamentosos (MAJEAU *et al.*, 2010; BACCAR *et al.*, 2011), bactérias (MAJEAU *et al.*, 2010; SARATALE *et al.*, 2011) e de levedura (MAJEAU *et al.*, 2010; MARTORELL *et al.*, 2012).

Particularmente, as Lacases têm um grande potencial para a biorremediação, devido à sua capacidade de oxidação não específica, a falta de requisitos para cofatores e o uso do oxigênio prontamente disponível como um receptor de elétrons (TELKE *et al.*, 2011).

As águas residuárias constituem um meio de crescimento ideal para um grande número de micro-organismos, os quais desempenham papel primordial em todos os estágios do tratamento biológico das águas residuárias. Neste meio, geralmente, estão presentes micro-organismos que são aplicados na descoloração de corantes têxteis os quais são: bactérias, fungos, algas e mais recentemente os consórcios de culturas de bactérias (GARCÍA-MONTAÑO, *et al.* 2006).

Dentre os sistemas biológicos de tratamento, vários estudos têm sido realizados empregando os fungos para a degradação de poluentes (SOUSA e ROSADO, 2009). Conforme Chander e Arora (2007) e Hansen (2009), os fungos apresentam uma importante estratégia nutricional, produção de enzimas extracelulares não específicas e fortemente oxidantes capazes de romper grande variedade de ligações moleculares heterogêneas de compostos considerados tóxicos e recalcitrantes, como os compostos aromáticos, agrotóxicos, derivados do petróleo e corantes, resultando em moléculas menores que podem ser absorvidas com maior facilidade. Além disso, os fungos atuam em um amplo espectro de pH, temperatura, salinidade, altas e baixas concentrações de compostos tóxicos contaminantes (ANDRADE *et al.*, 2011; AYED, *et al.* 2011).

3.4.2 Fungos e exigências nutricionais

Os fungos são organismos eucariontes, heterotróficos e, em sua maioria, aeróbios. São capazes de viver em vários habitats onde existe matéria orgânica a ser degradada e dada a amplitude de ambientes onde vivem, considera-se que não há barreira geográfica para sua distribuição (MAIA *et al.*, 2002). Classificam-se em dois grandes grupos: os leveduriformes – unicelulares e os filamentosos – pluricelulares, formando estruturas vegetativas filamentosas. São organismos decompositores importantes que desempenham papéis fundamentais nos ciclos do carbono, do nitrogênio e de outros nutrientes presentes na biosfera, onde vivem como sapróbios, parasitas de plantas, animais e de outros fungos, ou simbiose (GRIFFIN, 1994; HANS VAN LEEUWEN *et al.*, 2012).

Os fungos filamentosos possuem um conjunto de estruturas filamentosas nomeadas de hifas, que formam o micélio. A reprodução desses micro-organismos pode ser

sexuada ou assexuada, normalmente, ocorre por meio de esporos (LIMA, 1975). O seu crescimento pode ser na forma de pellets, onde as hifas emaranhadas formam pequenas esferas, ou na forma filamentosa, com suas hifas dispersas no meio. O tipo de crescimento é influenciado pelos seguintes fatores: espécie do fungo, meio de cultura, agitação, pH, oxigênio dissolvido e quanto ao inóculo (concentração de esporos, massa do micélio) que foi utilizado (PAMBOUKIAN, 1997).

Com relação às condições ambientais, os aspectos físicos que afetam o crescimento destes micro-organismos são: temperatura, luz, pressão hidrostática e viscosidade (GRIFFIN, 1994). Os fungos crescem abrangendo ampla faixa de temperatura (0 a 62°C). Contudo, a faixa ótima para seu desenvolvimento situa-se entre 22° e 30°C (PELCZAR *et al.* 1996). Os fungos toleram grande variação na concentração de íons hidrogênios e, de modo geral, o pH de 5 a 6 é ótimo para seu desenvolvimento. Entretanto, os fungos filamentosos podem crescer em faixa de pH variando de 1,5 a 11 (TRABULSI *et al.*, 1999).

Os fungos possuem a habilidade de se adaptarem as condições ambientais os quais foram submetidos, pois possuem um elevado número de genes oferecendo assim maior seletividade reprodutiva. Esse fato explica a resistência e a tolerância que os mesmos apresentam a altas concentrações de poluentes (HAS VAN LEEUWEN *et al.*, 2012).

Esposito e Azevedo (2010) afirmam que o ciclo de vida dos fungos é facultativo. Dessa maneira, se as condições do meio são ideais para o crescimento somático (vegetativo), então tal crescimento é efetivo. Em laboratório pode-se manter os fungos vivos na sua forma somática por longos períodos de tempo, entretanto, se há uma redução acentuada de nutrientes disponíveis, pode ocorrer uma sequência de etapas de desenvolvimento que leva à esporulação. Considera-se que as funções dos esporos são a produção de novos indivíduos, a dispersão a um novo local e a sobrevivência do organismo até o retorno a condições favoráveis para o seu crescimento normal.

Um dos fatores que potencializa a ação metabólica dos fungos é a presença de fontes de carbono mais simples e de fácil assimilação. Os carboidratos são a fonte de carbono mais facilmente assimilada pelos fungos para o seu crescimento (CARDOSO *et al.*, 2009), sendo que a glicose é mais amplamente utilizada (PUTZKE e PUTZKE, 2002).

Outros elementos são fundamentais ao metabolismo e estrutura fúngica, além da glicose. Na Tabela 3 estão expostos os principais macro e micronutrientes e sua importância.

Tabela 3 – Elementos fundamentais aos fungos e sua importância.

Elementos	Importância
Nitrogênio	Síntese de aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos e algumas vitaminas
Fósforo	Armazenamento de energia e compõe a molécula de DNA, RNA, fosfolipídeos, NAD, FAD e coenzima A
Potássio	Nos processos de transporte celular e regulação do potencial osmótico da célula
Magnésio	Cofator para algumas enzimas envolvidas na glicólise
Cálcio	Manutenção da integridade estrutural da membrana celular e no crescimento de enzimas
Molibdênio	Atividade enzimática (transportador de elétrons na redução enzimática dos nitratos) e compõe a vitamina B12
Ferro	Componente da enzima catalase, dos citocromos envolvidos no transporte de elétrons e outros metabólitos
Zinco	Ativador de enzimas no ciclo do ácido tricarboxílico e compõe ácidos orgânicos e outros metabólitos intermediários
Manganês	Ativador de enzimas no ciclo do ácido tricarboxílico e síntese de ácido nucleico. É significativo na taxa de esporulação
Cobre	Importante na atividade enzimática e pigmentação dos esporos

Fonte: Adaptado de Putzke e Putzke (2002).

3.4.3. Aplicação de tratamento fúngico para Biorremediação

A capacidade dos fungos de decorar efluentes industriais contendo corantes é bastante pesquisada, devido sua habilidade de adaptar-se rapidamente a uma variedade de substratos e aproveita-los como fontes de carbono e energia, que são fatores essenciais a sua sobrevivência, sendo que alguns grupos são especialistas em degradar substratos particulares, tornando-os mais competitivos frente a outros micro-organismos (ASGHER *et al.*, 2008). Essa flexibilidade metabólica se deve à produção de enzimas intra e extracelulares, não específicas que hidrolisam o substrato transformando-o em substâncias mais simples que são captadas por meio de seus filamentos através de mecanismos de transporte ativo e passivo, inclusive na biodegradação de polímeros complexos, como hidrocarbonetos, pesticidas, e etc (ESPOSITO e AZEVEDO, 2010).

De acordo com Rodrigues (2006) e Kaushik e Malik (2009) os mecanismos de remoção de corantes de um efluente por fungos ocorrem pelo processo conhecido como biossorção, dividido em duas fases distintas: a adsorção à biomassa sem degradação é a primeira etapa deste processo, que é um fenômeno passivo de sequestro e separação do poluente da fase aquosa ou gasosa para uma fase sólida (ANJANEYA *et al.*, 2009) e não depende da atividade metabólica do micro-organismo. A assimilação ou biodegradação é segunda etapa do processo, que é a remoção ativa, dependente do metabolismo, onde há modificação estrutural do poluente via processo enzimático (GIANFREDA e RAO, 2004).

Muitos estudos em nível laboratorial têm revelado a importância dos fungos como uma alternativa viável para o tratamento de esgoto industrial, haja vista as espécies fúngicas serem dotadas de características idiossincráticas para tolerar baixo pH, variação de oxigênio no meio e produção de enzimas extracelulares (SILVA *et al.*, 2012). Além disso, os fungos têm a capacidade de suportar possíveis choques na concentração de carga orgânica e hidráulica às quais são submetidos, são tolerantes a variações de escassez de umidade e nutrientes e possuem rápida capacidade de adaptação aos mais variados habitats (GRIFFIN, 1994).

Os fungos filamentosos são ubíquos no ambiente, e a adaptação rápida do seu metabolismo para várias fontes de carbono e nitrogênio é importante para a sua sobrevivência. A aplicação de fungos filamentosos no processo de descoloração é uma alternativa atraente devido ao baixo custo e possibilidade de mineralização total do corante (ASGHER *et al.*, 2008). *Phanerochaete* é o gênero mais amplamente estudado, e outros que são frequentemente utilizados são *Trametes Bjerkandera*, *Aspergillus*, *Pleurotus* e *Phlebia*. A Descoloração pode ser conseguida por adsorção ou degradação enzimática (ERDEN *et al.*, 2011; AMBROSIO *et al.*, 2012). Segundo Ayed *et al.* (2011) o crescimento desses fungos, a produção de enzima e posterior degradação de corantes são afetados por condições de cultura e nutrientes, especialmente em relação a limitação de nitrogênio, agitação, tempo de contato, pH, temperatura, fonte de carbono, fornecimento de oxigênio, aditivos e sais.

Dentre os fungos filamentosos o gênero *Aspergillus* para degradação de compostos recalcitrantes e remoção de DQO (KHELIFI *et al.*, 2009; LOPES *et al.*, 2011). De acordo com Carlile e Watkinson (1994), a faixa inicial de pH para a germinação desse gênero é de 5 a 7, sendo que, devido à produção e acúmulo de ácidos orgânicos como o cítrico, o pH pode chegar a 2, inibindo naturalmente a crescimento de outros micro-organismos. A espécie é considerada assexual e saprófita, e pode ser encontrada em todo o mundo, tendo sido

observada em uma grande variedade de habitats, característica que possibilita facilidade quanto à produção, cultivo e utilização dessa espécie em pesquisas.

Os fungos podem colonizar inúmeros substratos como os corantes, transformando-os em compostos não tóxicos ou de baixa toxicidade o que ocorre pela produção de enzimas extracelulares, as quais tornam o organopoluente acessível para assimilação e ainda produzem baixa quantidade de lodo, patógenos (MORE *et al.*, 2010). A espécie *Aspergillus niger*, em função das condições do meio, é capaz de produzir mais de 19 enzimas diferentes, tais como *celulases*, *peroxidases*, *lactases*, *lacases* e *amilases* (ROCHA, 2010). Na Tabela 4 são apresentados estudos que empregaram os fungos do gênero *Aspergillus* na degradação de compostos poluentes.

Tabela 4 - Estudos empregando o gênero *Aspergillus* na degradação de compostos poluentes.

Pesquisador	Espécie	Poluente
Khelifi <i>et al.</i> (2009)	<i>Aspergillus alliaceus</i>	Corante Índigo e Vermelho do Congo
Lopes <i>et al.</i> (2011)	<i>Aspergillus niger</i>	Fenol
Almeida e Corso (2014)	<i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus terreus</i>	Corante azo ProcionRed MX-5B
Kaushik e Malik (2011)	<i>Aspergillus lentulus</i>	Corante Acid Blue 120

Fonte: Marinho (2015)

Khelifi *et al.* (2009) avaliaram a capacidade do *Aspergillus alliaceus* 121C em descolorir os corantes Vermelho do Congo e Índigo Carmim em meio de crescimento Ágar. Ao longo da pesquisa o efeito da fonte adicional de carbono, glicose, e nitrogênio, ambos em concentrações de 0,15 g/L foram investigados na remoção dos respectivos corantes. Nesta pesquisa foram obtidas remoções de 98,6% do corante Índigo e 98% do Vermelho do Congo. Evidenciou-se que a concentração de ambas as fontes, nitrogênio e carbono, influenciaram na remoção dos corantes e no crescimento da espécie.

No trabalho de Lopes *et al.* (2011) estudaram a eficiência de remoção de nitrogênio e fósforo, utilizando o *Aspergillus niger* AN 400 como inoculo, do efluente de indústria de castanha de caju, empregando reatores aeróbios em batelada. A água residuária foi adicionada de glicose em concentrações diferentes ao longo da pesquisa, constituindo assim

etapas. Na 1ª etapa foi adicionado 1 g/L de glicose e na 2ª etapa 5 g/L. Durante a Etapa II, o reator atingiu bons resultados para remoção de nutrientes sem acúmulo de sua concentração no meio, sendo 49% de remoção de fósforo total, 60% de ortofosfato, 79% de amônia, 78% de nitrato e 90% de nitrito, sugerindo que a menor liberação de nutrientes pelos micro-organismos aconteceu na presença de elevada concentração de glicose.

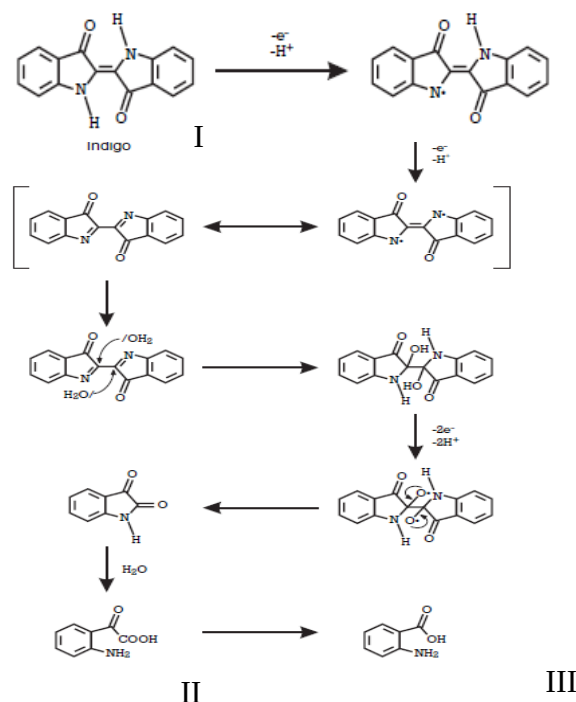
No estudo de Almeida e Corso (2014) foi avaliado a biadsorção e a biodegradação do corante azo Procion Red MX-5B, na concentração de 20 µg/L, em soluções com os fungos filamentosos *Aspergillus niger* e *Aspergillus terreus*. Após os testes de descoloração, foram realizados testes de toxicidade aguda utilizando as sementes da *Lactuca sativa* (alface) e as larvas do crustáceo *Artemia salina*. O teste de bioadsorção foi feito com o *Aspergillus niger*, tendo-se encontrado um percentual máximo de remoção de corante de 30%, após 3 horas de tratamento, sendo que o efluente tratado não apresentou toxicidade para as sementes da *Lactuca sativa* (alface) e as larvas da *Artemia salina*. O estudo da biodegradação foi realizado com o fungo *Aspergillus terreus*, com as amostras avaliadas em tempos reacionais de 24, 240 e 336 horas de tratamento. A biomassa fúngica demonstrou considerável afinidade com o Procion Red MX-5B, atingindo cerca de 100% de descoloração das soluções até ao final do tratamento (336 h). Entretanto, observou-se que houve formação de metabolitos secundários, tais como as aminas primárias e secundárias, provocando um aumento significativo da toxicidade do efluente, inibindo o crescimento em 43% das sementes da *Lactuca sativa* (alface) e uma taxa de mortalidade de 100% entre as larvas de *A. salina*. Portanto, baseados nos resultados, a biodegradação foi eficaz na descoloração das amostras, mas gerado metabolitos tóxicos, enquanto biadsorção foi eficaz na descoloração e não apresentou toxicidade nas soluções.

Kaushik e Malik (2011) avaliaram as melhores condições para a remoção máxima do corante Acid Blue 120 pelo *Aspergillus Lentulus* FJ172995 e um elevado crescimento da biomassa a partir da otimização das variáveis: glicose, ureia e concentração inicial de corante. A concentração da glicose variou de 3 g/L a 7 g/L, já a de ureia, de 0,15 g/L a 0,45 g/L e a concentração inicial do corante Acid Blue 120, de 100 mg/L a 300 mg/L. Foram realizadas 20 experimentos com concentrações diferentes de glicose, ureia e corante. Os resultados indicaram que a ureia foi o principal fator que influenciou na remoção do corante, enquanto que a glicose desempenhou papel importante na produção de biomassa. Além disso, observou-se que a concentração inicial de corante teve efeito significativo na remoção do poluente, sugerindo assim, que para o tratamento de efluentes, contendo concentrações mais

elevadas de corante, a concentração inicial de nutrientes deve ser aumentada. Os autores registraram eficiência elevada quanto à remoção de corante (99,97%), grande capacidade de absorção refletida pela obtenção de crescimento elevado da biomassa (97,54 mg/g), em um TDH de 24 horas, utilizando as variáveis ótimas do processo.

Os fungos também são capazes de degradar compostos considerados poluentes através de seus sistemas enzimáticos. As enzimas *lacases*, produzidas pelas espécies *Trametes Hirsuta* e *Sclerotium rolfsii*, estão envolvidas no processo de degradação do Índigo Carmim. A atividade catalítica da *lacase* envolve a redução de quatro elétrons a partir do substrato e prossegue analogamente a oxidação do Índigo Carmim, resultando na formação de *dehydroindigo*. Assim, quatro elétrons são necessários para reduzir uma molécula de O_2 à água e para oxidar o Índigo para *isatin* (indole - 2,3 - diona), como um intermediário. Após o formação de *isatin*, segue-se a formação do *ácido isatic*, intermediário instável que é decomposto espontaneamente através da descarboxilação para se obter o ácido antranílico (2 - aminobenzóico), como o produto final da degradação do Índigo (CAMPOS *et al.*, 2001; SILVA, 2012). Na Figura 8 é apresentada a possível rota de oxidação da molécula do corante Índigo Carmim, segundo com Campos *et al.* (2001).

Figura 8 - Possível rota de degradação do corante Índigo Carmim através da enzima *lacase* – I: *dehydroindigo*; II: *isatin*; III: *ácido antranílico*.



Fonte: Campos *et al.* (2001).

Diante do exposto, percebe-se que o tratamento com fungos, particularmente, os do gênero *Aspergillus*, é uma solução promissora, com base nos vários estudos comprovam seu potencial elevado para a degradação de compostos persistentes no meio ambiente, principalmente na mineralização de corantes têxteis.

3.4.4 Influência do cossustrato na descoloração.

As fontes primárias de carbono e nitrogênio têm uma importante influência sobre o grau de descoloração microbiológica. Características metabólicas microbianas diferentes levam a diferenças na captação dessas fontes, afetando assim a descoloração dos corantes. Como os corantes possuem carbono na forma mais complexa, a biodegradação, sem uma fonte de carbono adicional é muito difícil (TONY *et al.*, 2009).

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

Segundo Sant'anna Jr. (2010) podem ser utilizados o metanol, etanol, acetato, amido, esgoto doméstico, glicose entre outros, como fonte externa de carbono e energia. Além de várias fontes de carbono econômicas, tais como melaço, sacarose (GONEN e ASKU, 2009) e bagaço de cana são usadas para melhorar a remoção de corante (DAS *et al.*, 2011; CHARUMATHI e NILANJANA, 2010).

Em vários casos, a descoloração microbiana de corantes ou efluentes têxteis é aumentada na presença de glicose. Alguns desses corantes e efluentes são: remoção do Violeta Reativo 5 pela ação do consórcio: *Polymyxa Paenibacillus*, *Micrococcus luteus* e *Micrococcus sp.* (MOOSVI *et al.*, 2007); a eliminação do corante Orange II pelo *Geobacillus stearothermophilus* (EVANGELISTA *et al.*, 2009); e a descoloração de um efluente têxtil na presença de *C. versicolor* IBL-04 (ASGHER *et al.*, 2009).

Frequentemente os fungos necessitam de um cossustrato para iniciar a assimilação do poluente, no caso dos corantes, a adição do cossustrato é fundamental para a produção de enzimas, logo que as moléculas de corantes, em geral, não são consumidas como única fonte de carbono e energia (MELO *et al.*, 2012; GABRIELE *et al.*, 2012).

A glicose é utilizada com frequência pois promove um rápido crescimento, entretanto este crescimento depende da natureza do inóculo e do tipo de nutrientes do meio. Quando a glicose está presente no meio em baixas concentrações, ocorre o início do crescimento da biomassa na fase *lag*, provendo material de energia suficiente para a indução das enzimas. Em contrapartida, se a mesma estiver em concentrações elevadas, possivelmente irá reprimir a formação de transporte de enzimas necessárias para a utilização da fosforilação de manose (GRIFFIN, 1994; SILVEIRA, 2014).

O amido é uma outra fonte comum de carbono que é frequentemente usada como um aditivo no processo de acabamento têxtil. Portanto, a utilização de microrganismos que podem utilizar o amido como um cossustrato seria benéfico para o tratamento de águas residuais da indústria têxtil (KHOUNI, *et al.*, 2012).

O etanol também é conhecido como uma fonte de carbono interessante, além de favorecer o processo de remoção dos corantes por microorganismos, pois, conforme Haq *et al.* (2002) e Maller (2008) por se tratar de um solvente orgânico, este permite maior fluidez da membrana celular, dissolvendo a camada lipídica da mesma, facilitando a entrada do corante para o interior da célula através da membrana celular.

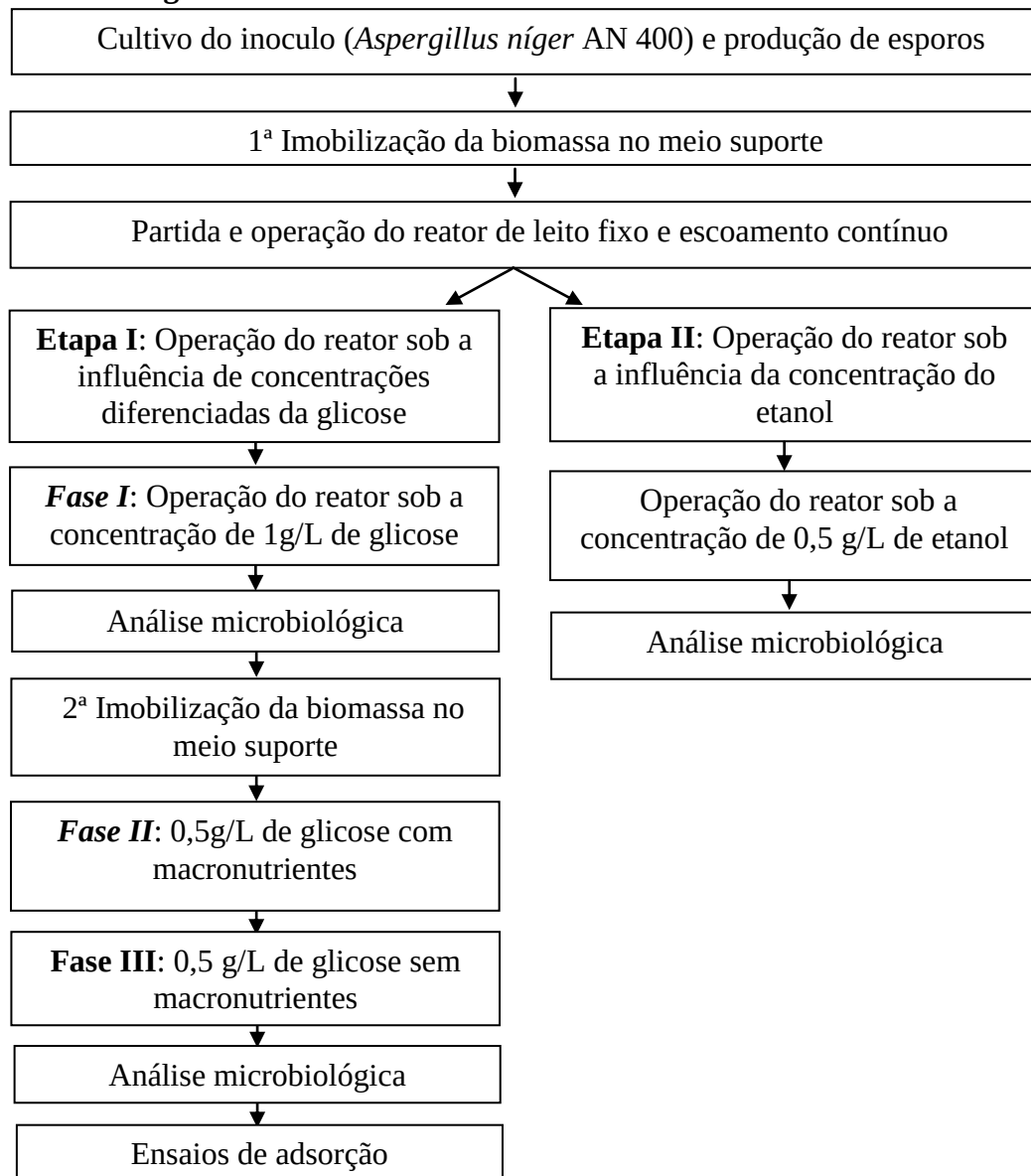
Grady *et al.* (1999), propõe que o etanol seja utilizado para obtenção de energia, produção e manutenção celular, caso utilizado como fonte de doadores de elétrons para o metabolismo microbiano, logo que a biodegradação do etanol é uma reação de oxidação-redução realizada durante o processo respiratório microbiano, na qual estes são oxidados, ou seja, doam elétrons a um receptor.

Outro aspecto a considerar, é a quantidade ou concentração da fonte de carbono a adicionar, porque a mesma deve ser suficiente para satisfazer os requisitos de crescimento microbiano e alcançar a descoloração. No entanto, concentrações muito elevadas de carbono levam a eficiência baixa de remoção de cor, porque os micro-organismos utilizam a fonte de carbono de mais fácil assimilação, preferencialmente, em detrimento do corante (KUMAR *et al.*, 2009). A concentração deve ser suficientemente baixa para limitar o crescimento da biomassa e permitir a atividade metabólica sem aumentar o processo de bioadsorção (KHOUNI, *et al.*, 2012).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) do Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia do Ceará (IFCE), tendo por objetivo a degradação do corante Índigo carmim em meio aquoso pela espécie fúngica *Aspergillus niger*. Utilizou-se reator de leito fixo e escoamento contínuo com biomassa de *Aspergillus niger* AN 400 imobilizada em espuma de poliuretano e foi adicionado ao afluente cossustratos, glicose e etanol. Na Figura 9 é apresentado o fluxograma das atividades desenvolvidas.

Figura 9 – Fluxograma das atividades desenvolvidas ao longo das análises experimentais com reator biológico de leito fixo e escoamento contínuo.



Fonte: Marinho (2015).

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados ao longo desta pesquisa estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Reagentes utilizados nos experimentos ao longo da pesquisa.

REAGENTES	FORNECEDOR
Ágar Sabouraud Dextrose	BioAmerica – Inc
Cloranfenicol	Vansil Ind. Comercio e Representante LTDA
Glicose (C ₆ H ₁₂ O ₆)	Cromoline Química Fina LTDA
Sulfato de amônio ((NH ₄) ₂ SO ₄)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Nitrato de sódio (NaNO ₃)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Sulfato de magnésio (MgSO ₄ .7H ₂ O)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Fosfato de Potássio dibásico anidro (K ₂ HPO ₄)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de cálcio (CaCl ₂ .2H ₂ O)	VETEC Química Fina LTDA
Sulfato de cobre (CuSO ₄ .7H ₂ O)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Ácido molibídico (H ₂ MoO ₄)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Sulfato de manganês (MnSO ₄ .5H ₂ O)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Sulfato férrico (Fe ₂ (SO ₄) ₃)	VETEC Química Fina LTDA
Sulfato de zinco (ZnSO ₄)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	ISOFAR - Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA
Peptona	ISOFAR - Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA
Extrato de levedura	VETEC Química Fina LTDA
Rosa bengala (C ₂₀ H ₂ Cl ₄ I ₄ Na ₂ O ₅)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Extrato de carne	VETEC Química Fina LTDA
Corante Índigo carmim (C ₁₆ H ₈ O ₈ N ₂ S ₂ Na)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Hidrossulfito de sódio (Na ₂ S ₂ O ₄)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	Cromoline Química Fina LTDA

Cloreto Ferroso Tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de zinco (ZnCl_2)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de manganês (II) tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de cobre (II) di-hidrato ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de alumínio Hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Cloreto de cobalto (II) hexahidrato ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Fosfato de Potássio monobásico (KH_2PO_4)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Bactoagar	ISO FAR - Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA
Cloreto de Sódio (NaCl)	Cromoline Química Fina LTDA

Fonte: Marinho (2015).

4.2 Cultivo do inóculo (*Aspergillus Níger* AN 400) e produção de esporos

O cultivo e produção da espécie fúngica foram realizados de acordo com os procedimentos descritos em Sampaio (2005), tendo-se cultivado o *Aspergillus niger* AN 400 em placas de Petri com meio de cultura Agar Sabouraud Dextrose, acrescido de 1 mL da solução de Vishniac por litro de meio de cultura e 0,05 g/L de cloranfenicol, antibiótico para minimizar a proliferação das bactérias. As placas foram mantidas a temperatura de $28^\circ\text{C} \pm 2^\circ$ por 7 dias.

Depois do período de incubação das placas, os esporos de *Aspergillus niger* AN 400 foram removidos com 4 mL de solução de Tween 80 e transferidos para tubos de ensaio. Para contagem dos esporos preparou-se uma solução utilizando 50 μL de suspensão, previamente agitada, acrescida de 950 μL de Tween 80 que resultou em diluição de 1: 20. Em seguida foram transferidos, para uma câmara de Neubauer, 20 μL da solução preparada, onde se procedeu a contagem dos esporos em microscópio óptico. Para o cálculo do número de esporos foi utilizada a Equação 1.

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

4.3 Imobilização da biomassa em meio suporte

Ao longo da pesquisa foram realizados dois procedimentos de imobilização, o primeiro no início da pesquisa e, o segundo, após a Fase I da Etapa I (como apresentado na Figura 9), pois observou-se que após a Fase I da Etapa I havia uma pequena diferença entre a concentração de fungos e bactérias no meio. Em ambos os procedimentos a espécie *Aspergillus niger* AN 400 foi imobilizada em espuma de poliuretano (60 g) cortada em cubos de 1 cm de aresta – previamente esterilizada por 20 min a 121°C –, com uso de frascos de 5 L, contendo 4 L de meio de crescimento constituído por solução Vischiniac (1 mL/L - composição apresentada na Tabela 7), Clorafenicol (0,5 g/L) e os compostos descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Compostos químicos presentes no meio de crescimento.

COMPOSIÇÃO	CONCENTRAÇÃO
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,5 g/L
NaNO ₃	0,25 g/L
KH ₂ PO ₄	0,2 g/L
MgSO ₄	0,25 g/L
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,01 g/L
CuSO ₄ .7H ₂ O	0,08 g/L
H ₂ MoO ₄	0,05 g/L
MnSO ₄ .5H ₂ O	0,05 g/L
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,05 g/L
ZnSO ₄	0,04 g/L
C ₆ H ₁₂ O ₆	5 g/L

Fonte: Sampaio (2005).

Em seguida, foi inoculado 2×10^6 esporos/mL da suspensão de esporos dentro do reator de escoamento contínuo que já continha as espumas de poliuretano (60 g) esterilizadas, e meio de crescimento. Inicialmente, o reator permaneceu sob aeração durante 24 horas, sendo alimentado com o referido meio de crescimento, durante 10 dias, até a formação do biofilme na superfície do material suporte, em regime de batelada. Após esse período, o reator foi operado em regime de escoamento contínuo.

4.4 Água residuária sintética

A água residuária sintética utilizada nesta pesquisa simulou um efluente oriundo da etapa de lavagem de tecidos no processamento têxtil. O volume total de efluente sintético preparado era de 25 litros em cada ponto amostral e foi produzido com água de torneira adicionado de solução Vishiniac - composição apresentada na Tabela 7 -, macronutrientes nas concentrações apresentadas na Tabela 8 e cossubstratos em concentrações diferentes, constituindo-se assim as etapas com diferentes fases nutricionais:

Etapa I – Adição da glicose como cossubstrato

- Fase I - Vishiniac (1mL/L) + macronutrientes + glicose (1 g/L)
- Fase II - Vishiniac (1mL/L) + macronutrientes + glicose (0,5 g/L)
- Fase III - Vishiniac (1mL/L) + glicose (0,5 g/L)

Etapa II - Adição do etanol como cossubstrato: Vishiniac (1mL/L) + macronutrientes + etanol (0,5 g/L)

Tabela 7 - Composição da solução de Vishiniac adicionada na água residuária.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO g/L
H ₃ BO ₃	0,05
FeCl ₂ . 4H ₂ O	2
ZnCl ₂	0,05
MnCl ₂ . 4H ₂ O	0,5
CuCl ₂ . 2H ₂ O	0,038
AlCl ₃ H ₂ O	0,09
CoCl ₂ 6H ₂ O	2

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

Tabela 8 - Macronutrientes adicionados para composição da água residuária.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO g/L
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,5
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).

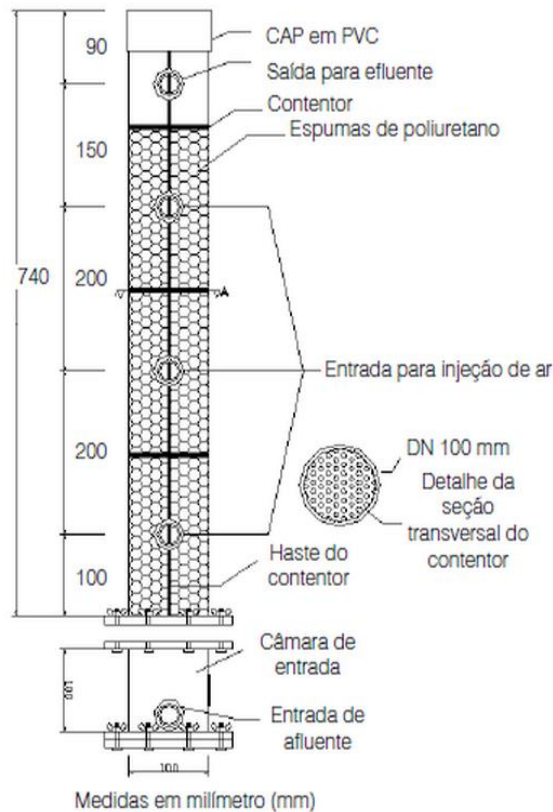
A água residuária apresentou ainda em sua composição o corante Índigo carmim, tendo sido adicionado com base na concentração de corante obtida na caracterização do efluente *in natura* de uma indústria têxtil localizada no município de Maracanaú, região metropolitana de Fortaleza, oriundo da etapa de lavagem de tecidos tingidos. Nas Fases I e II da Etapa I, o corante empregado foi doado pela própria indústria têxtil que forneceu a água de tingimento para a caracterização. Entretanto, na Fase III da Etapa I e Etapa II, o Índigo Carmim empregado era em pó e foi adquirido no comércio. Além disso, foi adicionado a mesma o hidrossulfito de sódio, na concentração de 0,02 g/L. O meio aquoso teve seu pH inicial ajustado com adição de ácido sulfúrico 5 N, a pH entre 4 e 6, a fim de manter condições mais apropriadas para o desenvolvimento do fungo.

4.5 Operação do reator biológico com fungos

O reator aeróbio de leito fixo com fluxo ascendente (Figura 10) foi confeccionado em acrílico, com um volume útil de 4 L e diâmetro interno de 100 mm e 80 cm de altura. A unidade possuía dispositivos de entrada e saída da água residuária que foi tratada e ainda dois dispositivos para entrada de ar, um na parte inferior e outro na parte superior do reator cujo fornecimento era realizado por mini-compressor de ar, com potência de 220 KW e vazão de aproximadamente 4,1 L/min.

O reator foi operado durante onze meses (de novembro de 2013 à Setembro de 2014) sendo que a Etapa I durou aproximadamente 9 meses e a Etapa II teve um período de 2 meses, onde efetuou-se 9 pontos amostrais em cada Fase da Etapa I e na Etapa II com TDH de 12 horas, com realização de coletas na entrada e saída do sistema.

Figura 10 - Reator aeróbio de leito fixo e escoamento ascendente.



Fonte: Pinheiro *et al.* (2010).

4.6 Monitoramento do reator

No monitoramento do reator com fungos foram realizadas análises de: Demanda Química de Oxigênio (DQO) – de amostras bruta e solúvel –, corante, compostos nitrogenados – amônia, nitrito e nitrato – e pH, sendo todas executadas de acordo com os métodos descritos no APHA (2005), exceto corante e nitrato.

A análise de corante foi feita conforme descrito por Rodrigues *et al.* (2011), sendo que as leituras de absorbância foram realizadas em dois comprimentos de onda durante a pesquisa, pois até a Fase II da Etapa I, conforme mencionado anteriormente, o corante utilizado era advindo da indústria têxtil, da etapa de lavagem de tecido de jeans tingido, o qual possuía consistência pastosa, e cujo comprimento de onda relativo ao cromóforo era de 675

nm. Após a Fase II, foi empregado corante Índigo Carmim puro, na forma de pó, da marca Dinâmica Química Contemporânea LTDA, para o qual a análise de varredura previamente realizada indicou o comprimento de onda de 610 nm, correspondente à máxima absorção da molécula corante. As medidas foram realizadas por espectroscopia de absorção molecular, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu 1601 PC.

As técnicas de realização das análises estão expostas na Tabela 9.

Tabelas 9 – Variáveis monitoradas ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

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

Fonte: Marinho (2015).

4.7 Microscopia

No final das Fases I e III da Eapa I e Etapa II foram realizadas análises microbiológicas do reator de escoamento contínuo, onde eram retiradas amostras do meio suporte (espumas de poliuretano) que possuía biomassa fúngica aderida. O procedimento de remoção da biomassa fúngica do meio suporte ocorreu em erlenmeyer contendo solução salina e pérola de vidro, que foram introduzidas com o intuito de aumentar o atrito através da agitação promovida por meio do Vortex.

Após o despreendimento da biomassa fúngica do meio suporte, a mesma foi preparada e submetida ao crescimento em placas visando a ratificação da presença da espécie fúngica inicialmente inoculada ou a identificação de outras espécies que poderiam surgir devido à contaminação e/ou condições favoráveis.

A contagem de micro-organismos foi feita com procedimento de diluição em série e plaqueamento em placas de Petri contendo meios seletivos: meio Martin – usado para a contagem de colônias de fungos – e meio Nutriente-ágar – para contagem do número de colônias de bactérias.

O meio de Martin é composto de (g/L): K_2HPO_4 (1); peptona (5); KH_2PO_4 (0,5); $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,5); dextrose (10); extrato de levedura (0,5); rosa bengala (0,033); Ágar (18).

Além disso, foi adicionado 3µg/mL de estreptomicina, antibiótico usado para evitar contaminação do meio por bactérias. O meio Nutriente – Agar possui (g/L): bactoagar (15); extrato de carne (2); peptona (5); NaCl (8).

A amostra da água residuária (10 mL) foi misturada em 90 mL de solução salina (0,89%) em tubos que foram agitados em vórtex por 10 min para posterior retirada de alíquota de 1 mL, a qual foram transferidas para 9 mL de solução salina e, desta forma, o mesmo procedimento foi realizado sucessivamente até obter-se concentrações de 10^{-1} ; 10^{-2} ; 10^{-3} ; 10^{-4} e 10^{-5} . Em seguida, as diluições em série obtidas foram plaqueadas nos meios seletivos de Martin e Nutriente – Ágar, com ajuda de alça de Drigalski. Em seguida as placas foram mantidas à temperatura ambiente (28°C) durante 7 dias, onde se prosseguiu com a contagem de colônias.

4.8 Ensaios de adsorção no meio suporte

Os ensaios de adsorção do corante no meio suporte foi realizado em frasco de vidro (Backer) de 5 L, onde foram adicionados 12 g de meio suporte (espumas de poliuretano) previamente secas em estufa e meio basal (Figura 11).

O primeiro ensaio foi realizado com 3 L de meio basal composto de Vishiniac, macronutrientes (apresentados na Tabela 8) e corante Índigo Carmim na concentração de 100 mg/L. No segundo ensaio o meio basal foi preparado com apenas corante, também na concentração de 100 mg/L, e solução Vischiniac.

A capacidade máxima de adsorção do corante na espuma de poliuretano foi monitorada a partir da sua concentração inicial e final no meio durante um período de 120 minutos, sendo retiradas alíquotas em tempos determinados, não ultrapassando 10% do volume reacional. A equação 2 foi utilizada para encontrar a massa total de corante adsorvido no material suporte.

$$\text{Massa de corante adsorvida (mg)} = (C_0 - C_e) \times V \text{ (mg/L)} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde,

C_0 : Concentração de corante afluente (mg/L);

C_e : Concentração de corante no efluente (mg/L);

V: Volume (L)

Figura 11 - Teste de adsorção do corante no material suporte.



Fonte: Marinho (2015).

4.9 Análise de subprodutos da degradação.

O levantamento espectroscópico das bandas de absorção foi realizado no 8º ponto amostral da Fase I da Etapa I, no 1º ponto amostral da Fase III da Etapa I e no 7º ponto amostral da Etapa II, em todas esses pontos a varredura foi executada no afluente e efluente, com o objetivo de verificar a degradação do corante e a indicação de novas bandas que podem sugerir a formação de subprodutos pelo decaimento das bandas de absorção relativas à sua estrutura molecular. Para isso, foram realizadas “varreduras” das amostras centrifugadas entre 200 e 1000 nm em espectrofotômetro UV-Vis (Thermo *Evolution 100*).

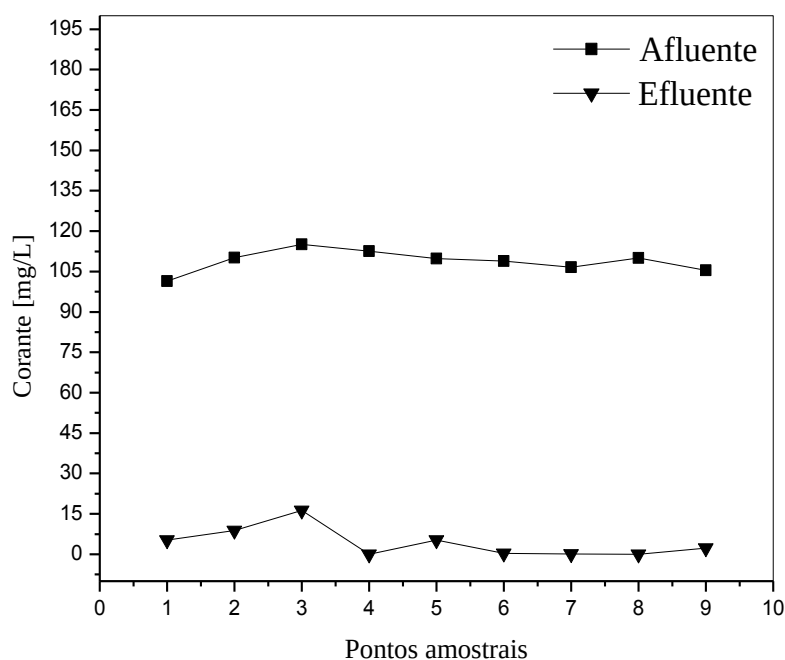
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Etapa I - Operação do reator contínuo com adição da glicose como cossustrato

Na caracterização do efluente *in natura* advindo da etapa de lavagem de tecidos no processamento têxtil foi quantificado o valor médio de concentração de corante, o qual foi de 100 mg/L. Valores próximos da concentração de 100 mg/L de corante Índigo Carmim foram mantidos quando do preparo da água residuária sintética utilizada em todas as fases desta pesquisa.

A variação da concentração do corante Índigo Carmim na entrada e saída do Reator Biológico com Fungos (RBF) ao longo na Fase I está expressa na Figura 12.

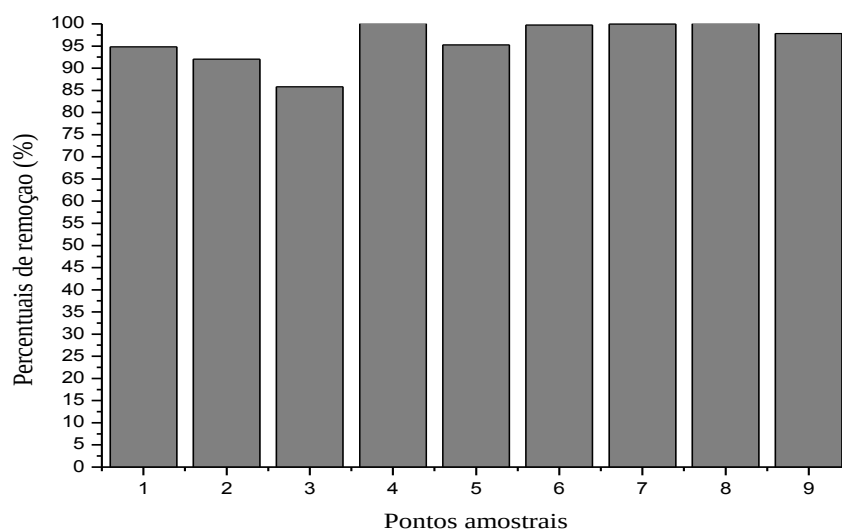
Figura 12 - Variação da concentração de corante no RBF durante a Fase I da Etapa I.



Fonte: Marinho (2015)

Na Fase I o valor médio de entrada de corante no sistema foi de 108,85 mg/L, com um mínimo de 101,4 mg/L, referente ao 1º ponto amostral, e máximo de 115,4 mg/L, no 3º ponto, demonstrando assim pequenas oscilações (Figura 12). Após o tratamento biológico, os resultados obtidos na saída sistema variaram entre 16,31 mg/L e 0,01 mg/L, com média de 4,25 mg/L, evidenciando a estabilidade do reator quanto à remoção do poluente. Os dados de remoção em termos percentuais estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Percentuais de remoção de corante durante os experimentos da Fase I da Etapa I



Fonte: Marinho (2015)

De acordo com o observado na Figura 13, houve diminuição da concentração de corante ao final do processo biológico, sendo sua remoção média de 96 %, com a remoção máxima obtida no 4º ponto amostral (112,53 mg/L), quando foi registrado percentual de quase 100% de remoção do corante, o que resultou em efluente com uma concentração de corante em torno de 0,1 mg/L. O percentual mínimo de remoção foi obtido no 3º ponto amostral (85,8%), quando sendo a concentração de corante no efluente final foi de 20 mg/L.

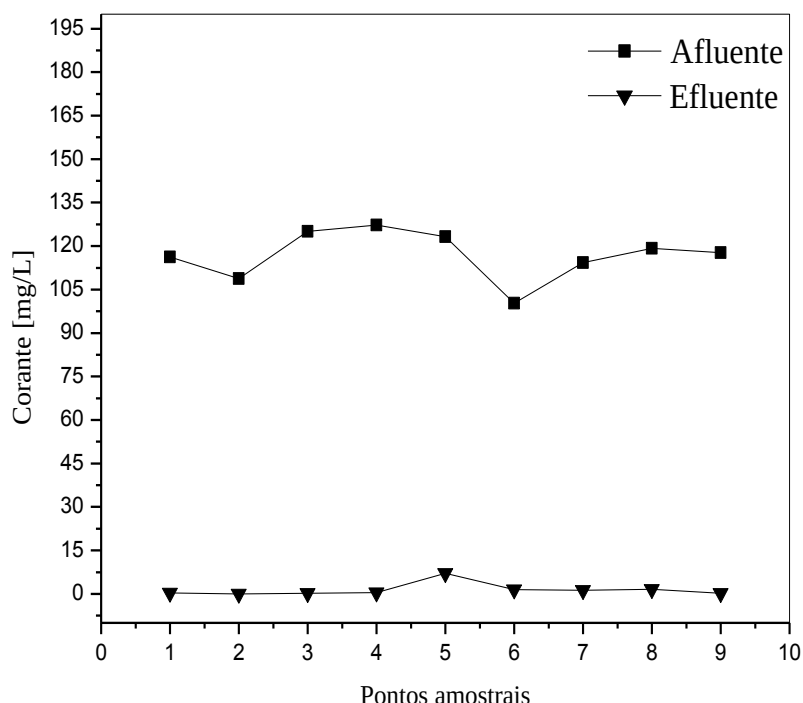
Conforme Khelifi *et al.* (2009) os dois mecanismos que os micro-organismos utilizam pra remover corantes do efluente são a biossorção - adsorção com biomassa - e a biodegradação. Inicialmente ocorre à adsorção, retenção do corante na parede celular do micro-organismo, o que pode levar à diminuição acentuada da cor, porém trata-se de processo geralmente reversível. Paralelamente, ou em seguida, a degradação onde ocorre com a liberação de enzimas extracelulares que desfazem as ligações químicas dos corantes, em uma tentativa de obter moléculas menores que possam ser assimiladas, permitindo assim o uso do corante como fonte alternativa de carbono. Os fungos consomem as fontes de carbono mais fáceis de serem assimiladas nos estágios iniciais de crescimento, e, posteriormente, iniciam a produção de metabólitos secundários e de enzimas extracelulares que realizam a biodegradação dos corantes (SHARARI *et al.*, 2013).

O inverso do processo de adsorção é a dessorção, processo onde ocorre a liberação do corante, que estava inicialmente retido nas paredes das células fúngicas, o qual acontece com maior intensidade em células mortas, ainda que possar também se manifestar

em células vivas (WANG e HU, 2008), o que justificaria a menor remoção de corante registrada no 3º ponto amostral (115,04 mg/L) de 85,82%, pois teria ocorrido possível desprendimento de parcela de corante retido no material suporte (espumas de poliuretano) ou mesmo na superfície do micélio, contribuindo assim para essa menor remoção.

Na Fase II, a concentração média do corante Índigo Carmim afluyente foi de 111,5 mg/L, com mínimo de 100 mg/L (9º ponto amostral) e máximo de 122,3 mg/L (5º ponto amostral). No efluente o valor máximo e mínimo foi obtido no 5º (7,06 mg/L) e 2º (0,01 mg/L) pontos amostrais, respectivamente. Estes dados estão apresentados na Figura 14.

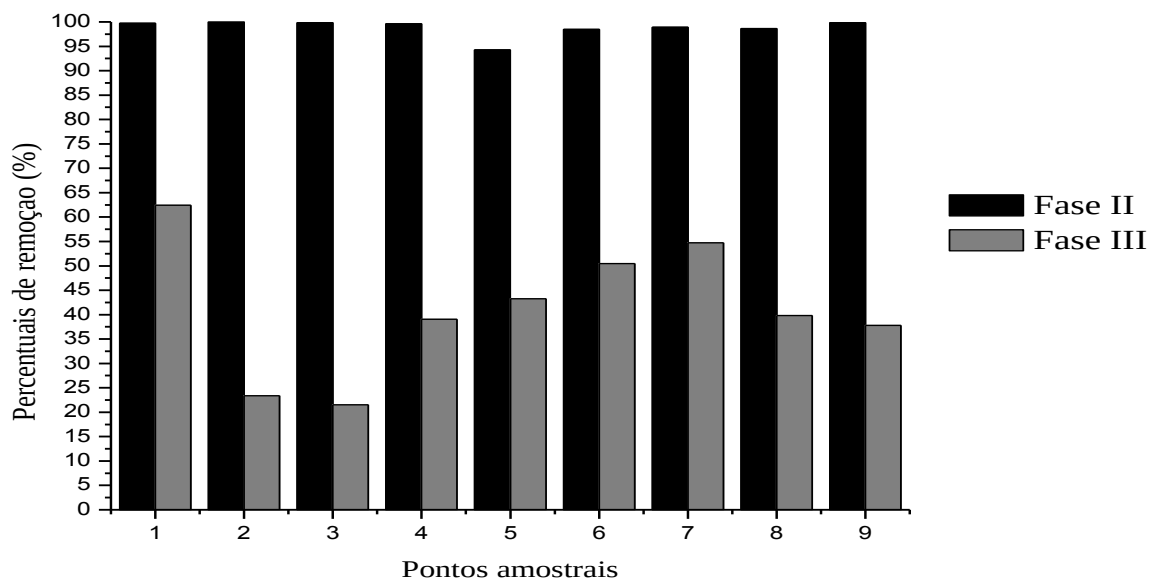
Figura 14 - Variação da concentração de corante Índigo carmim no RBF na Fase II da Etapa I



Fonte: Marinho (2015)

O percentual médio de remoção do Índigo nesta etapa foi de 98,8%, percentual este levemente superior ao da Fase I (96%), empregando concentração menor de cossustrato, o que indica economia no processo, uma vez que houve diminuição da concentração de glicose de 1g/L para 0,5 g/L, mantendo-se remoções elevadas do corante, pois em todas as coletas os percentuais de remoção foram acima de 94%, como demonstrado na Figura 15.

Figura 15 - Percentuais de remoção de corante durante os experimentos da Fase II e III da Etapa I



Fonte: Marinho (2015)

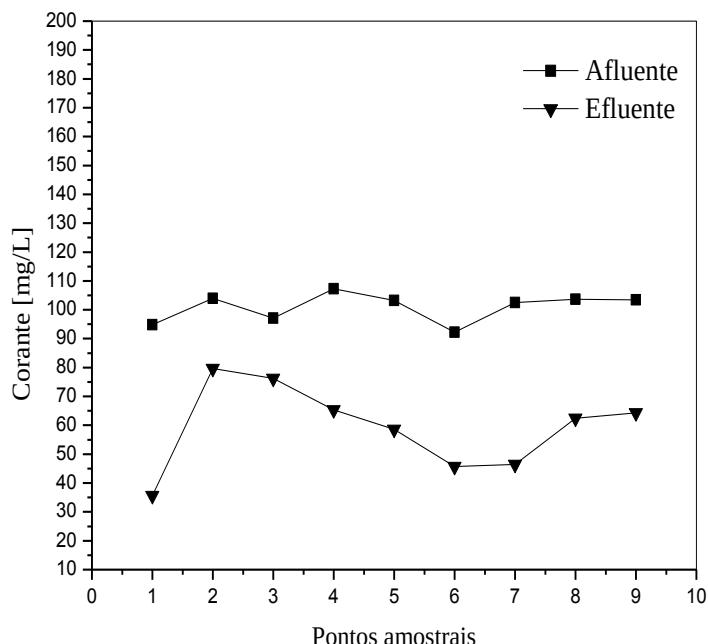
Segundo Rodrigues *et al.* (2007) a diminuição da concentração de glicose no meio pode levar o fungo a recorrer ao corante para suprir suas necessidades metabólicas, visto que, na presença de uma maior concentração de cossustrato, pode ocorrer o consumo preferencial de glicose em detrimento de outras fontes de carbono, tal fato explicaria as elevadas remoções registradas na Fase II em relação à Fase I.

Na Fase III, a concentração média do corante na entrada do sistema foi de 101 mg/L, com mínimo de 92,3 mg/L (6º ponto amostral) e máximo de 107,3 mg/L (4º ponto amostral). Já no efluente os valores máximo e mínimo foram obtidos no 2º (79,7 mg/L) e 1º (35,7 mg/L) pontos amostrais, respectivamente. Estes dados estão apresentados na Figura 16.

Nesta fase, a concentração de glicose foi mantida em 0,5 g/L, porém os macronutrientes – descritos na Tabela 8 – foram retirados do meio, o que resultou na diminuição dos percentuais de remoção de corante em comparação às Fases I e II, tendo-se registrado na Fase III uma remoção média de 41,37%, com máxima de 62,4% (1º ponto) e mínima de 21,5% (3º ponto). A partir desses dados (Figuras 15 e 16), observou-se que a retirada dos macronutrientes não foi benéfica para remoção do Índigo carmim, o que estaria relacionado ao fato do meio em questão não suprir as necessidades nutricionais dos fungos, sendo que, conforme Esposito e Azevedo (2010), os macronutrientes (nitrogênio, fósforo,

enxofre, entre outros) são fundamentais para o metabolismo fúngico na síntese de macromoléculas celulares de interesse celular.

Figura 16 - Variação da concentração de corante Índigo carmim no RBF na Fase III da Etapa I



Fonte: Marinho (2015)

Silva (2012) investigou a descoloração do Índigo Carmim presente em um efluente têxtil *in natura* pelo *Aspergillus niger* em reatores de batelada sequencial, operados com tempo reacional de 48 horas, verificando a influência da presença de macronutrientes na descoloração. Na Etapa I a concentração de corante no afluente variou de 3 a 20 mg/L, sendo acrescido no meio glicose (3 g/L) e fontes de nitrogênio - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NaNO_3 . Já na Etapa II, a concentração de corante afluente variou de 5 a 19 mg/L e a glicose (3 g/L) ainda foi adicionada, porém foram retiradas as fontes de nitrogênio. Na Etapa I, a média de remoção do corante foi de 55% contra eficiência média de 83%, da Etapa II.

Ao comparar a Etapa I da pesquisa de Silva (2012) com a Fase I da Etapa I desta pesquisa, observou-se que a concentração empregada de Índigo Carmim utilizada na presente pesquisa foi 4 vezes maior (100 mg/L). As fontes de nitrogênio adicionadas (Tabela 8) nas Fases I e II foram as mesmas empregadas por Silva (2012) e nas mesmas concentrações, porém a concentração de glicose adicionada na presente pesquisa foi 6 vezes menor (0,5 g/L).

Ainda assim foram obtidas melhores respostas neste trabalho, sendo a eficiência média de remoção de 98,8%, contra 55% alcançada por Silva (2012).

As baixas remoções de corante apresentadas na Etapa I do trabalho de Silva (2012) podem ter relação com a suplementação excessiva do meio para uma pequena concentração de corante (em média 20 mg/L), pois, conforme Santos *et al.* (2008), a adição de carbono e nitrogênio em maiores concentrações pode acarretar na repressão de metabolismo microbiano, inibindo a degradação do poluente. Em contrapartida, nesta pesquisa, na Fase III, a retirada das fontes de nitrogênio resultou em diminuição considerável das descolorações, oposto do que ocorreu em Silva (2012), na Etapa II.

A excreção de enzimas é influenciada pelas concentrações de nutrientes como carbono e nitrogênio (ELISASHVILI e KACHLISHVILI, 2009). Portanto, a concentração de glicose (fonte de carbono) é diretamente proporcional a produção de enzimas. Assim, uma baixa concentração de glicose (limitação de carbono), conduzirá à produção de enzimas baixa, do contrário, com o carbono presente em altas concentrações (excesso de carbono) há maior produção de enzimas. Contudo o carbono é apenas um fator, existem outros que regulam a produção de enzimas e que em sinergismo com a concentração deste nutriente, afetam a liberação e a estabilidade destas no meio, podendo-se citar o pH, a temperatura, o oxigênio dissolvido, a agitação, a concentração de nitrogênio e a presença de micronutrientes (molibdênio, zinco, cobalto) (LEUNG e POINTING, 2002; SINGH e CHEN, 2008).

Deste modo, a eficiência baixa de remoção de corante registrada na Fase III (remoção média – 41,37%), possivelmente, teria influenciado uma menor liberação de enzimas fúngicas, devido à baixa disponibilidade de glicose (0,5 g/L) e, principalmente, a ausência de fontes de nitrogênio no meio. Portanto, a combinação desses fatores poderia ter afetado negativamente a liberação de enzimas hidrolíticas, consequentemente diminuindo as remoções de corante.

O papel dos compostos nitrogenados na regulação da síntese de enzima depende especialmente da fisiologia dos fungos e da composição do meio (COUTO *et al.*, 2004; KAPICH *et al.*, 2004).

Na literatura, existem evidências contraditórias sobre os efeitos do tipo e concentração da fonte de nitrogênio para produção de enzimas. Enquanto elevadas concentrações de nitrogênio são citadas como responsáveis pelo aumento da produção de lacases pelos fungos *Lentinus edodes*, *Rigidoporus lignonus* e *Trametes pubescens*, há relatos de que sob condições de limitação de nitrogênio *Pycnoporus cinnabarinus*, *P. sanguineus*, e

Phlebia radiata aumentaram a produção desta enzima (MESTER e FIELD 1997; GIANFREDI *et al.*, 1999; GALHAUP *et al.*, 2002).

Tekere *et al.* (2001) avaliaram o efeito da adição de nitrogênio na produção das enzimas PNM, Manganês Peroxidase (MnP) e Lacase pelos fungos da espécie *Trametes*, *Trametes cingulata*, *T. elegans*, *T. pocs* e *T. versicolor*. Os resultados revelaram que os fungos *T. cingulata*, *T. elegans* e *T. pocs* sintetizaram maior quantidade de enzimas PNM em meio contendo concentrações baixas de nitrogênio e altas em relação ao carbono, concomitantemente, a produção elevada de MnP foi notável quando ambas as fontes de carbono e nitrogênio no meio estavam presentes em níveis elevados. Todavia a produção de lacase por estas espécies foi a maior na presença de teores elevados de nitrogênio.

Kachlishvili *et al.* (2006) estudaram o efeito de diferentes fontes de nitrogênio (KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 e peptona, todas com concentração de 20 mM) na produção das enzimas Carboximetilcelulase (CMCase), Laccase, Manganese peroxidase (MnP), Xilanase e Celulase pelos fungos *Funalia trogii* IBB 146, *Lentinus edodes* IBB 363, *Pleurotus dryinus* IBB 903, e *P. tuberregium* IBB 624. Paralelamente aos testes com fontes de nitrogênio, foram realizados os controles, caracterizados pela ausência de nitrogênio. Os resultados mostraram que todos os fungos cresceram bem e apresentaram atividade enzimática significativa quando nenhuma fonte de nitrogênio estava presente no meio. Contudo, todas as fontes de nitrogênio testadas estimularam o crescimento da biomassa fúngica de 89-137% em comparação com o meio de controle, após 14 dias de incubação. Já a concentração de enzimas no meio variou e dependeu do fungo e do composto testado. Para a espécie *P. tuberregium* IBB 624, observou-se efeito positivo muito fraco de fonte adicional de nitrogênio no rendimento enzimático, já para *Funalia trogii* IBB 146, o KNO_3 e o NH_4NO_3 foram adequados para produção e acumulação das enzimas CMCase e Xilanase e Lacase, com a produção 3 vezes superior à verificada no meio de controle. A Peptona e o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foram as melhores fontes de nitrogênio para a produção de CMCase e xilanase pelos fungos *Lentinus edodes* IBB 363 e *Pleurotus dryinus* IBB 903. A MnP não foi estimulada por fontes adicionais de nitrogênio.

Os autores concluíram que as fontes adicionais de nitrogênio estimularam extensivamente o crescimento dos fungos e que o rendimento na produção de enzimas variou em função das culturas cultivadas e nas diferentes fontes testadas.

Em geral, os rendimentos de enzimas hidrolíticas foram aumentados por suplementação do meio com uma fonte adicional de nitrogênio. Sendo assim, pode-se inferir que a ausência de fontes de nitrogênio na Fase III desta pesquisa foi vital para a drástica

redução nas descolorações, logo que houve baixo crescimento fúngico e pouca produção enzimática.

Outro mecanismo que pode ter contribuído para a diminuição das eficiências de remoção do corante do meio estaria relacionado aos vacúolos que são organelas de degradação, armazenamento, promotoras do efeito tampão e da desintoxicação, responsáveis pela degradação, auxiliada por enzimas hidrolíticas não-específicas capazes de hidrolisar diferentes tipos de substratos. Desta forma, quando determinado metabólito está em demasia dentro da célula, o vacúolo apresenta função de desintoxicação (LI *et al.*, 2009), o que poderia também ter ocorrido com o corante Índigo Carmim nas coletas da Fase III, o qual se tornou nesta fase tóxico, sendo liberado novamente para o meio extracelular. Este advento também foi relatado por Silva (2012) durante alguns ciclos do reator de bateladas sequenciais empregado em seu trabalho.

Neste estudo ainda foi realizado ensaios de adsorção do corante no material suporte na presença e na ausência de macronutrientes. Os resultados dos testes de adsorção estão apresentados nas Tabelas 10 e 11.

Ao analisar os resultados da Tabela 10 – o meio não recebeu adição de macronutrientes –, verificou-se que o material suporte alcançou o ponto de saturação para o corante em 10 min, que resultou em uma capacidade máxima de adsorção de 0,0262 g de Índigo Carmim em 12 g de espuma de poliuretano, ou seja, de 0,00218 g de corante/g de espuma suporte.

Com a adição dos macronutrientes (Tabela 11), verificou-se discreto aumento da capacidade de adsorção da espuma de poliuretano, cerca de 1,12 vezes maior em relação à condição em que o meio não recebeu adição de macronutrientes, alcançando o ponto de saturação para o corante também em 10 min, com adsorção de 0,0291 mg de Índigo Carmim em 12 g de espuma de poliuretano, ou seja, de 0,00242 g de corante/g de espuma suporte. Estes resultados mostram que a presença dos nutrientes no meio não influenciou significativamente a adsorção do corante na espuma.

Tabela 10 – Ensaio de adsorção do corante no material suporte na ausência de macronutrientes com intervalos de tempo determinados.

Tempo (min)	Co(mg/L)	Ce(mg/L)	Co-Ce(mg/L)	(Co-Ce) x V (mg)
0	100,15	100,15	0	0,00
1	100,15	96,09	4,06	16,24
2	100,15	95,98	4,17	16,68
3	100,15	95,62	4,53	18,12
4	100,15	95	5,15	20,60
6	100,15	94,78	5,37	21,48
8	100,15	93,94	6,21	24,84
10	100,15	93,6	6,55	26,20
15	100,15	96,57	3,58	14,32
30	100,15	95,26	4,89	19,56
45	100,15	95,14	5,01	20,04
60	100,15	97,65	2,5	10,00
90	100,15	97,88	2,27	9,08
120	100,15	97,17	2,98	11,92
Σ				229,08

Fonte: Marinho (2015).

Ao realizar o balanço de massa total de corante removida pelo sistema ao longo de todo o tempo de operação do reator, verificou-se remoção de 8,52 g de corante. Considerando 60 g de espuma presentes no reator, haveria 0,142 g de Índigo Carmim para cada grama de material suporte, valor este muito superior à capacidade de adsorção da espuma de poliuretano, respectivamente de 0,00218 de corante g/g espuma suporte e 0,00242 g de corante/g de espuma suporte. Portanto, a adsorção no material suporte não foi o principal mecanismo de remoção do Índigo Carmim.

Tabela 11 – Ensaio de adsorção do corante no material suporte na presença de macronutrientes com intervalos de tempo determinados.

Tempo(min)	Co(mg/L)	Ce(mg/L)	Co-Ce(mg/L)	(Co-Ce) x V (mg)
0	101,47	101,47	0	0,00
1	101,47	98,24	3,23	12,92
2	101,47	96,81	4,66	18,64
3	101,47	95,74	5,73	22,92
4	101,47	94,78	6,69	26,76
6	101,47	93,71	7,76	31,04
8	101,47	94,54	6,93	27,72
10	101,47	94,18	7,29	29,16
15	101,47	92,15	9,32	37,28
30	101,47	91,08	10,39	41,56
45	101,47	92,56	8,91	35,64
60	101,47	92,99	8,48	33,92
90	101,47	90,6	10,87	43,48
120	101,47	94,32	7,15	28,60
Σ				389,64

Fonte: Marinho (2015)

Assim, a via principal de remoção do corante do meio foi a via biológica, pela ação do fungo *Aspergillus niger* como agente da degradação, mas de modo geral, esta e outras espécies de fungos são relatadas outros trabalhos para a biodegradação de corantes.

Chakraborty *et al.* (2013) avaliaram a descoloração de 25 mg/L do azo corante Vermelho do Congo pelo fungo de podridão *Alternaria alternata* CMERI F6. As fontes de carbono e nitrogênio foram testadas, individualmente, para melhorar a descoloração do corante, as quais foram: glicose, extrato de carne, extrato de levedura, peptona e bagaço de cana, todas na concentração de 5 g/L. Foram estudados tempos reacionais variando de 32 a 48 horas. Os autores verificaram que os meios suplementados com extrato de levedura, glicose e peptona chegou-se a 90%, 99,99% e 80% de descoloração do Vermelho do Congo, respectivamente, nos tempos reacionais de 32, 36 e 44 horas, respectivamente, indicando que a glicose foi a fonte de carbono eficaz para descoloração do meio pelo fungo entre as fontes de carbono utilizadas, seguido de extrato de levedura.

Ao se comparar os dados presente pesquisa com os de Chakraborty *et al.* (2013), observou-se que o percentual de remoção de corante, quando se utilizou a glicose como fonte de carbono, foi muito semelhante aos percentuais máximos obtidos por esta pesquisa durante as Fases I e II (99,99%). Destaca-se que a estrutura molecular do corante Vermelho do Congo é mais complexa que a do corante índigo carmim, pois possui dupla ligação azóica, entretanto a concentração inicial de corante empregada nesta pesquisa foi 4 vezes superior (100 mg/L) a concentração inicial de Vermelho do Congo utilizada na pesquisa citada, além disso, a concentração de glicose adicionada foi bem menor (Fase I - 1g/L e Fase II - 0,5 g/L). Portanto as condições operacionais nesta pesquisa eram mais difíceis que as estabelecidas por Chakraborty *et al.* (2013) e mesmo assim obteve-se elevados percentuais de remoção de corante.

Anastasi *et al.* (2011) avaliaram o desempenho da espécie fúngica *Bjerkandera adusta* para a remoção de corantes ácidos e reativos de efluente *in natura* e sintético de uma tinturaria. Além da descoloração, ainda foi avaliada a desintoxicação dos efluentes pela espécie fúngica em um tempo reacional de 7 dias. Na composição do efluente sintético estava presente os corantes Ácido Azul 62, Ácido Vermelho 266, Reativo Azul 222, Ácido Amarelo 49 e Reativo Amarelo 145. Foram realizados testes para verificar até que concentração o fungo suportaria e conseguiria remover os corantes, sendo observado que o fungo suportou até a concentração de 5000 mg/L, alcançado percentual de descoloração acima de 96% para tal concentração. Realizando-se uma comparação com este percentual alcançado por Anastasi *et al.* (2011) com os obtidos pela presente pesquisa, verifica-se que os valores percentuais médios de remoção da Fase I (96%) e II (98,8%) foram muito semelhantes as de Anastasi *et al.* (2011). No entanto, a concentração de corante da presente pesquisa foi 50 vezes menor (100 mg/L) que a empregada na pesquisa de Anastasi *et al.* (2011).

Ali *et al.* (2008) isolou a espécie fúngica *Aspergillus niger* de uma água residuária têxtil para a remover o corante têxtil Ácido Vermelho 151 de efluente têxtil sintético. Em um dos testes simples de descoloração, foi obtida remoção máxima do corante de 95,71%, a partir de 20 mg/L, em pH 5 e ao longo de tempo reacional de 8 dias.

Em contrapartida na presente pesquisa, ao se processar, pelo uso de reator contínuo, um volume muito maior de efluente têxtil altamente colorido, com concentração inicial elevada de Índigo carmim, corante mais complexo e estável quimicamente que o Ácido vermelho 151, foram alcançadas remoções máximas de 99,99% nas Fases I e II (Etapa I).

Provavelmente, o emprego de cossustrado na alimentação do reator, operado em um TDH de 12 horas, teria favorecido o desempenho do sistema frente à alta remoção do Índigo carmim

Semelhantemente, Melo *et al.* (2009) utilizaram reator contínuo de fluxo ascendente, porém operado com TDH de 8 horas para remoção do Vermelho do Congo na concentração de 30 mg/L, tendo como inóculo do reator o fungo *Aspergillus niger* AN 400. Os autores avaliaram a influencia da glicose em duas concentrações – 1,0 g/L (Fase I) e 0,5 g/L (Fase II). Os percentuais médios de remoção de corante foram de 75,2% e 82%, respectivamente.

Portanto, as remoções médias obtidas por Melo *et al.* (2009) foram inferiores às alcançadas nesta pesquisa, possivelmente, devido o TDH empregado nesta pesquisa ter sido um pouco maior (12 horas). Entretanto, cabe ressaltar que a concentração de corante da presente pesquisa foi superior (100 mg/L) a de Melo *et al.* (2009) e ainda assim o sistema mostrou-se mais eficiente.

Donmez *et al.* (2010) avaliaram a capacidade de descoloração do corante reativo Remazol Blue por *Aspergillus versicolor*, na forma de *pellets*, em meios com adição de diferentes concentrações de cossustratos variados, a diferentes concentrações iniciais do corante e diferentes pH, sendo o tempo reacional de 7 dias. A concentração inicial de corante variou de 31,7 mg/L a 846,8 mg/L, para pH inicial de 5; logo em pH 6, a concentração do corante variou de 25,4 mg/L a 762,8 mg/L. Observou-se que para ambos os valores de pH utilizados, quando a concentração inicial de corante aumentou, o rendimento na remoção de Remazol Blue diminuiu de modo paralelo, de modo que não houve diferença significativa entre o pH 5 e 6 em relação à eficiência de remoção de corante. Além disso, especialmente nas concentrações mais baixas, a eficiência de remoção de corante atingiu valores próximos para ambos os pH testados. A maior redução de Remazol Blue foi a pH 5 e variou entre 94% - quando a concentração inicial de corante foi de 132,6 mg/L - e 100% - quando a concentração inicial foi de 31,7 mg/L, considerando o tempo reacional total de 7 dias. Em pH 6, os percentuais máximos obtidos foram de 100% (25,4 mg/L), 95% (123 mg/L) e 91% (246 mg/L).

Os percentuais de remoção de corante obtidos por Donmez *et al.* (2010), tanto em pH 5 como pH 6, foram semelhantes aos registrados nesta pesquisa, entretanto aqueles autores utilizaram um sistema em batelada, tendo atingindo os percentuais mencionados em um tempo reacional bem maior, de 7 dias, ao passo que nesta pesquisa chegou-se a 99,99%

em um sistema de escoamento contínuo, o qual foi muito mais eficiente na remoção do corante, além de processar volume maior de efluente em um TDH de 12 h.

Kumar *et al.* (2012) empregaram a estirpe *Aspergillus sp.* CB-TKL-1, isolada a partir de uma amostra de água do lago Tsumoriri na Índia, para remover o corante têxtil Brilliant Green (BG) de efluente têxtil sintético. O experimento se deu em batelada e foi estudada a influência de fontes de carbono e nitrogênio, pH, temperatura, agitação, e a concentração inicial de corante (5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg/L) no meio. As melhores fontes de carbono e nitrogênio foram glicose e nitrato de sódio, respectivamente, registrando-se remoção máxima de 99% quando foram adicionados separadamente, 20 g/L de glicose e 2 g/L de nitrato de sódio, em um tempo reacional de 5 dias e para concentração inicial de 30 mg/L de BG. Além disso, Kumar *et al.* (2012) realizaram testes com a adição concomitante de glicose e nitrato de sódio, com diferentes relações de C:N (2,5 a 15), onde a extensão máxima de descoloração do BG (30 mg/L) foi 99,55%, após 72 h com C:N de 2,5.

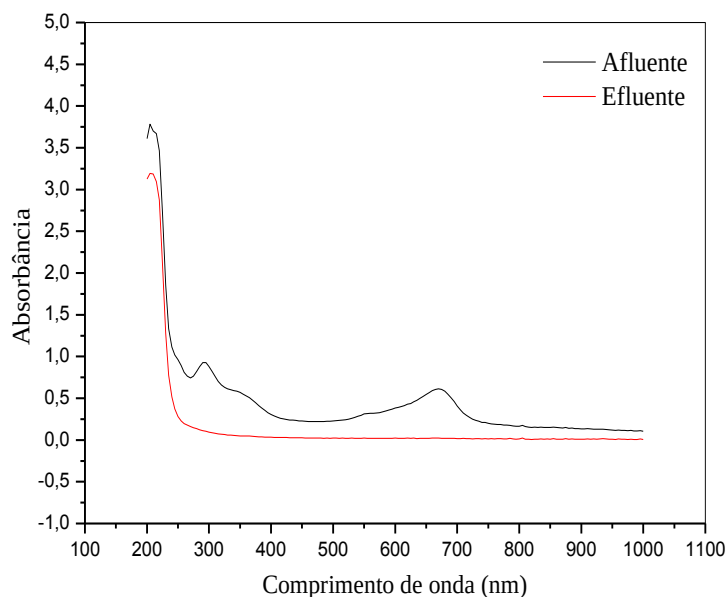
Nesta pesquisa, a concentração inicial do corante foi de 100 mg/L de corante, três vezes maior que a concentração de corante utilizada por Kumar *et al.* (2012), ainda que se tratem de corantes diferentes, tendo sido alcançados percentuais de 99,9% com adição da glicose em concentrações bem menores (1 e 0,5 g/L) que a da pesquisa supracitada. Um dos fatores que pode ter contribuído para essas maiores remoções obtidos na presente pesquisa foi o uso da espécie fúngica empregada como inóculo, o *Aspergillus niger*, que é de fato um potente biodegradador.

Nas Figuras 17 e 18 são apresentados os detalhamentos espectroscópicos das bandas de absorção do corante Índigo Carmim na entrada e saída do reator, em coletas das Fases I e III da Etapa I.

Como explicado anteriormente, até a Fase II, o corante utilizado era advindo da etapa de lavagem de tecidos, no pós-tingimento do processamento têxtil, o qual, pela varredura realizada em espectrofotômetro, apresentou comprimento de onda de 675 nm correspondente à máxima absorção da molécula corante, no cromóforo =C=C=.

Na Figura 17 é mostrada a varredura da 8ª coleta da Fase I do afluente e do efluente. No afluente, observaram-se três picos principais, um deles na banda que absorve na região compreendida entre 500 e 700 nm, correspondente à faixa visível responsável pela coloração azul do Índigo carmim, especificamente 675 nm, e outros dois picos na banda de absorção na região do UV visível entre 200 e 300 nm, especificamente 205 e 295 nm, que se referem à fração aromática do corante.

Figura 17 - Varredura do Índigo Carmim no afluente e efluente do 8º ponto amostral da Fase I da Etapa I.

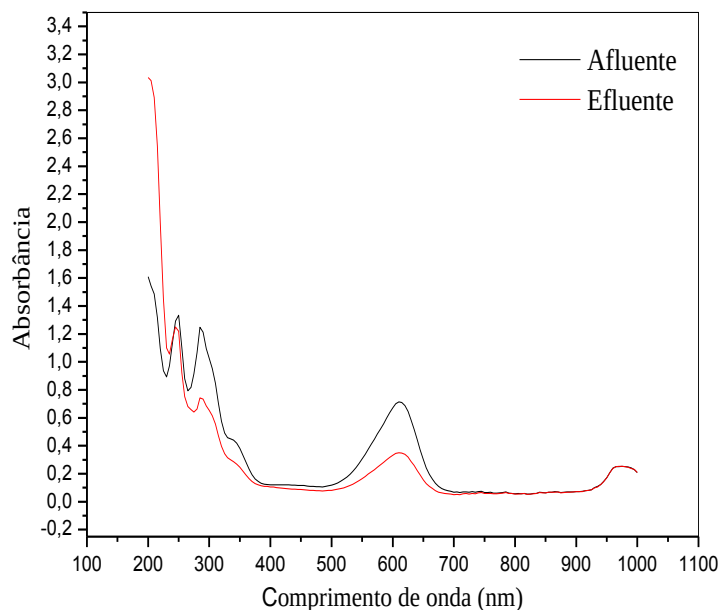


Fonte: Marinho (2015).

Ao analisar a Figura 17, percebeu-se que houve grande diminuição da intensidade das bandas na região relativa ao grupo cromóforo do Índigo Carmim, o que ratificou os resultados obtidos, chegando-se, no 8º ponto amostral, a 99,99%, mostrando assim, que houve degradação do corante no comprimento de onda do cromóforo (675 nm). Nas demais frações aromáticas do corante também houve diminuição nos comprimentos de onda de 205 nm e 295 nm, comparando-se a varredura feita para o afluente e efluente, na 8ª coleta da Fase I, registrando-se remoções de 15% e 88,8%, respectivamente.

Na Figura 18 é apresentada a varredura feita para o afluente e efluente, no 1º ponto amostral da Fase III, quando foi empregado corante Índigo Carmim puro, na forma de pó, para o qual a análise de varredura do afluente indicou o cromóforo no comprimento de onda de 610 nm (CHAVES *et al.*, 2008). Foram ainda observados três picos principais, todos na região de absorção do UV visível entre 200 e 300 nm, especificamente 205, 250 e 285 nm, que se referem à fração aromática do corante.

Figura 18 - Varredura do Índigo carmim no afluente e efluente do 1º ponto amostral da Fase III da Etapa I.



Fonte: Marinho (2015)

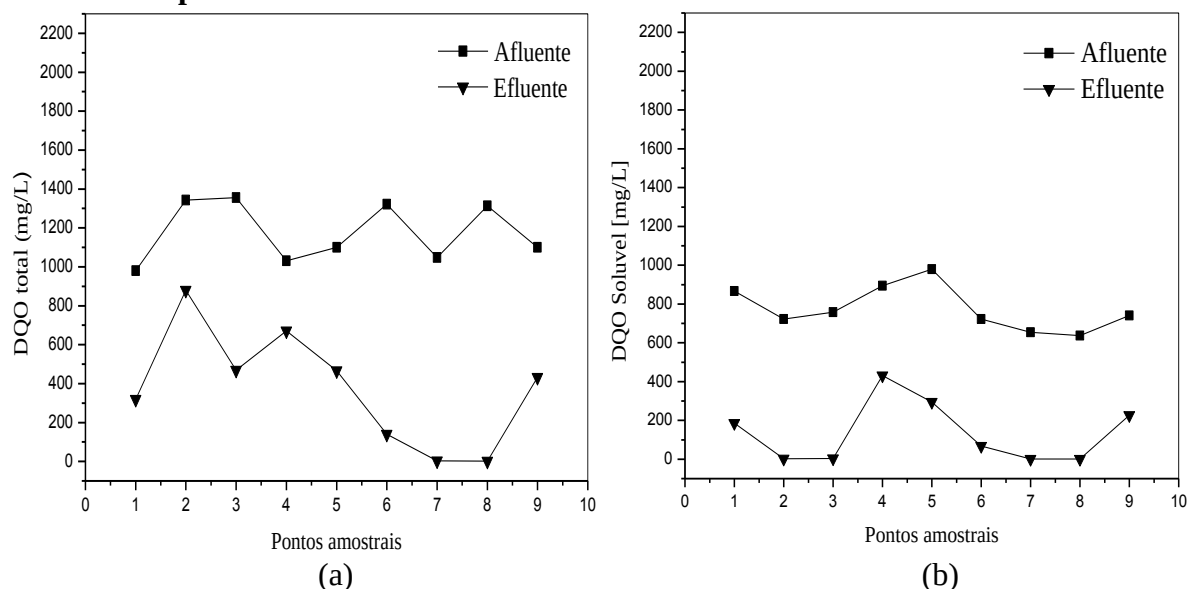
É possível observar, na Figura 18, o decaimento da banda relativa ao grupo cromóforo do Índigo Carmim, registrando-se diminuição de 54,77%. Porém, apesar de ter ocorrido ruptura da ligação química do grupo cromóforo, $-C=C-$ (λ : 610 nm), pode ter ocorrido também um incremento no comprimento de onda de 205 nm referente ao benzeno.

Salgado (2009) avaliou a descoloração da solução aquosa do corante Índigo Carmim por processos oxidativos e observou decréscimo significativo das bandas de absorção correspondentes a fração aromática do corante, porém, o primeiro pico, relativo ao anel benzeno, também apresentou maior resistência à estabilização, assim como nesta pesquisa, o que indicou a persistência do poluente ao tratamento químico e biológico.

A desestabilização do benzeno apresenta maior grau de complexidade, pois o anel sozinho é muito estável e, para sua clivagem, é necessária maior reatividade dessa molécula, o que pode ser obtido com o aumento da glicose no meio até a concentração ótima para a indução enzimática, visto que sua presença resulta na formação de compostos altamente reativos que facilmente se envolvem em reações secundárias com compostos mais persistentes como o benzeno, aumentando a capacidade de mineralização do sistema (RODRIGUES *et al.*, 2011).

No tocante a remoção de matéria orgânica total e solúvel, a mesma foi mensurada em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO). A variação da concentração de DQO total (a) e DQO solúvel (b) durante a Fase I está exposta na Figura 19.

Figura 19 - Variação da concentração de DQO total (a) e DQO solúvel (b) durante a Fase I da Etapa I



Fonte: Marinho (2015)

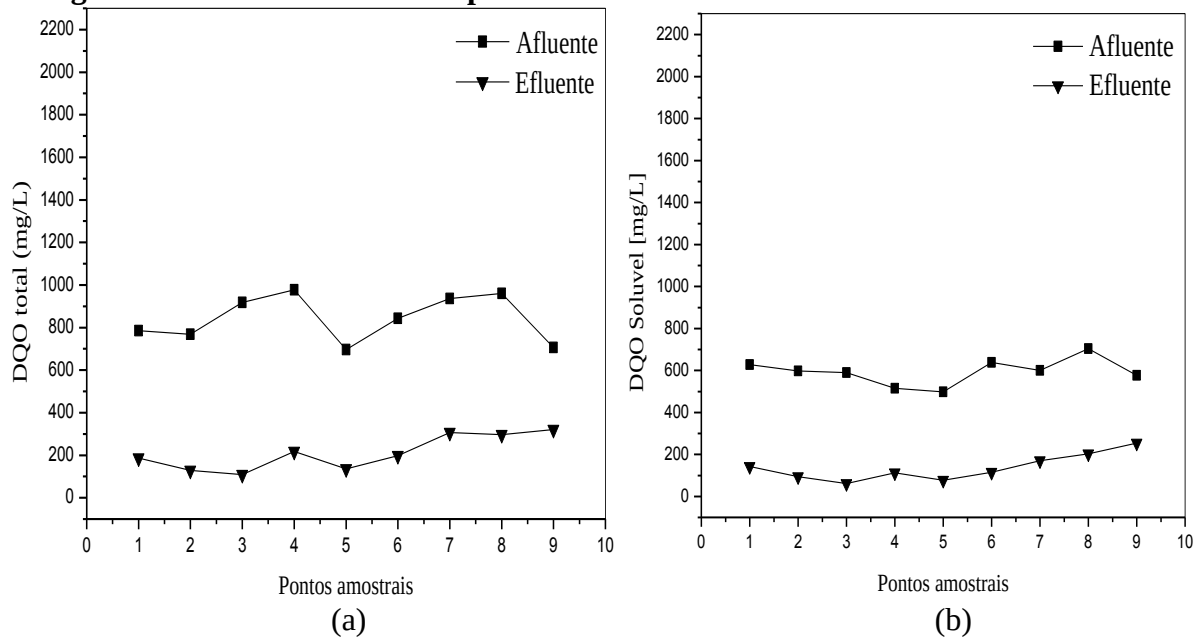
Na Fase I, a média da concentração de DQO total na entrada do reator foi de 1193,01 mg/L, oscilando entre 979,77 (1º ponto) a 1354,77 (3º ponto). Na saída do reator a remoção mínima foi obtida no 2º ponto amostral, restando no efluente 879,83 mg/L e a máxima no 8º ponto, ficando no efluente uma concentração de 1,45 mg/L. Em relação a matéria orgânica solúvel, a concentração média afluente foi 775,02 mg/L, com a mínima de 637,25 mg/L (8º ponto) e máxima de 979,76 mg/L (5º ponto). No efluente a média de concentração de DQO solúvel foi de 135 mg/L, mínima de 0,46 mg/L (7º ponto) e máxima de 431,75 mg/L (4º ponto).

Na Figura 20 é mostrada a variação das concentrações afluentes e efluentes de DQO total e solúvel atingidas pelo reator fúngico ao longo da Fase II (Etapa I).

Na Fase II, a concentração média afluente de DQO total foi 843,3 mg/L, um pouco menor que a concentração média da Fase I, fato este decorrente da glicose adicionada. A concentração máxima foi registrada no 4º ponto amostral de 976,66 mg/L e mínima de 696,36 mg/L, no 5º ponto. No efluente, a concentração média de DQO total foi 210,96 mg/L, bem menor que a concentração média da Fase I (376 mg/L). Os valores máximos e mínimos

dos efluentes foram de 320,35 mg/L (9º ponto) e 108,42 mg/L (3º ponto), respectivamente. Já a DQO solúvel do efluente apresentou concentração média de 136,7 mg/L, com valores máximos e mínimos de 282 mg/L e 61,16 mg/L, respectivamente.

Figura 20 - Variação da concentração de DQO total (a) e DQO solúvel (b) no reator biológico durante a Fase II da Etapa I.



Fonte: Marinho (2015)

Segundo a Portaria da SEMACE nº 154, de 22 de Julho de 2002, o limite de matéria orgânica em termos de DQO permitido para lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos receptores no estado do Ceará é de 200 mg/L. Na Fase I, em praticamente todos os pontos amostrais a concentração de DQO total foi acima do limite tolerado, exceto nos pontos 6 (140,61 mg/L), 7 (3,58 mg/L) e 8 (1,45 mg/L). Portanto, na maioria dos pontos amostrais desta fase, o efluente ficou ainda se manteve fora do padrão de lançamento requerido pelo órgão fiscalizador, necessitando de pós-tratamento para o seu correto descarte, logo que a média de DQO Total efluente foi de 376 mg/L, então 176 mg/L acima do permitido.

Diferentemente, na Fase II, na maioria dos pontos os valores de DQO total do efluente se apresentaram abaixo do limite imposto pela legislação estadual, sendo que apenas nos pontos 4 (217,8 mg/L), 7 (306,68 mg/L), 8 (296,42 mg/L) e 9 (320,25 mg/L) os valores estiveram acima do tolerado pela portaria.

Na Figura 21 são apresentados os percentuais de remoção de DQO total e solúvel atingidas pelo reator fúngico ao longo da Fase I.

O percentual de remoção médio de DQO total na Fase I foi de 68,7%, os percentuais máximos obtidos foram no 7º e 8º pontos amostrais, com remoções de 99,66 % e 99,88%, respectivamente. Os percentuais mínimos de remoção registrados ocorreram no 2º e 4º pontos, os quais foram de 34,4% e 34,8%, respectivamente. A remoção média de DQO solúvel foi de 84,3%, a máxima foi de 99% obtido nos pontos 2, 3, 6, 7 e 8, e a mínima de 51,71% referente ao 4º ponto.

Na Fase I, ao longo da operação do reator, percebeu-se que o emprego de 1 g/L de glicose como cossubstrato propiciou o crescimento exagerado de biofilme em seu interior, provocando por diversas vezes a colmatação do leito e, posteriormente, com consequente perda de biomassa. Na literatura são relatados como frequentes os problemas de operação associados ao crescimento excessivo de fungos em reatores contínuos de leito fixo, o que acaba por causar obstruções no leito (HAI *et al.*, 2008; KHELIFI *et al.*, 2008).

A respeito da Fase II, o percentual médio de remoção de matéria orgânica total foi de 74,8%, superior ao percentual obtido na Fase I (68,7%,). Os percentuais de remoção registrados na Fase II indicaram maior estabilidade do sistema quando comparados os resultados obtidos na Fase I. Porém, em nenhuma dos pontos amostrais da Fase II, foram observadas remoções acima de 90%, sendo a remoção máxima e mínima de 88,2% (3º ponto) e 54,6% (9º ponto), respectivamente. O percentual médio de remoção de DQO solúvel nesta etapa foi 77,17%, bem semelhante ao percentual médio da DQO total.

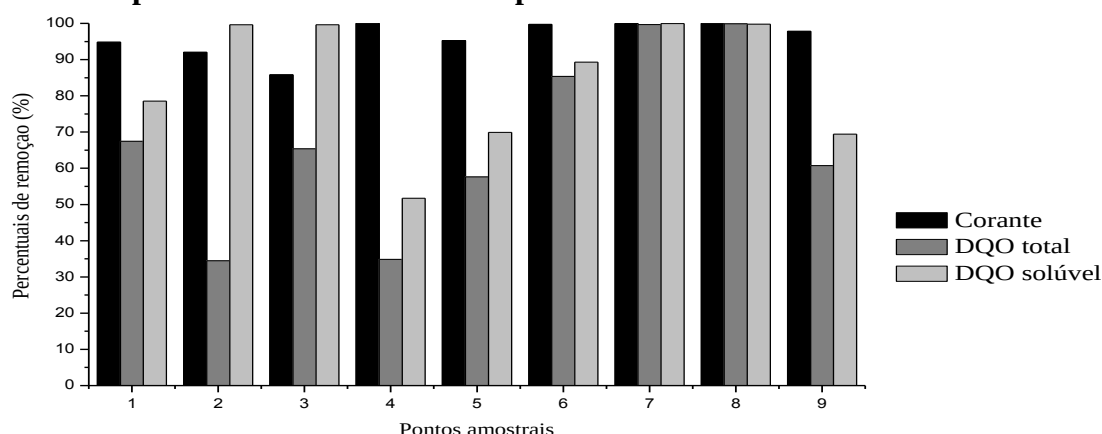
Quando se passou a adicionar 0,5g/L de glicose no afluente ao reator não mais ocorreram constantes problemas de colmatação e, consequentemente, perda de biomassa, como ocorreu na Fase I, o que favoreceu a não quantificação de biomassa dispersa no momento da análise de DQO solúvel. A remoção máxima e mínima de DQO solúvel foi de 89,6% (3º ponto) e 55,8% (9º ponto).

As remoções baixas apresentadas em alguns pontos amostrais das Fases I e II teriam relação com a perda de biomassa, o que, segundo Meksi *et al.* (2007), pode ocorrer devido à presença de subprodutos tóxicos provenientes da decomposição do Hidrossulfito de sódio, que foi adicionado na água residuária sintética para solubilizar o corante Índigo Carmim.

Na Fase I, a biomassa que foi depreendida do meio suporte pode ter influenciado nas baixas remoções de DQO total, uma vez que essa biomassa teria sido quantificada como

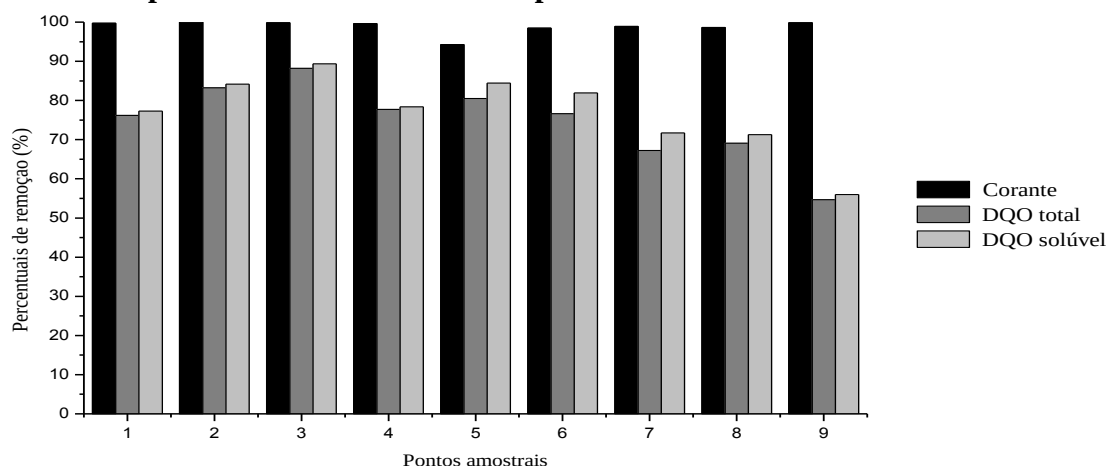
matéria orgânica dispersa no momento da leitura no espectrofotômetro. Essa teoria é ratificada quando se observa os 2º, 3º e 4º pontos amostrais, nos quais a diferença entre as remoções de DQO total e solúvel foi considerável, já que na DQO solúvel as amostras são centrifugadas e a biomassa que estaria dispersa, após a centrifugação, fará parte do precipitado e apenas a leitura espectrofotométrica do sobrenadante é realizada.

Figura 21 - Percentuais de remoção de corante e DQO total e solúvel atingidas pelo RBF durante os experimentos da Fase I da Etapa I.



Fonte: Marinho (2015)

Figura 22 - Percentuais de remoção de corante e DQO total e solúvel atingidas pelo RBF durante os experimentos da fase II da Etapa I.



Fonte: Marinho (2015)

Ao analisar as Figuras 21 e 22, verificou-se que neste estudo, em muitos pontos, a remoção de DQO não acompanhou a remoção de corante do efluente, a qual foi superior à de DQO, exceto nos pontos amostrais 2, 3, 7 e 8 da Fase I.

Segundo Ali *et al.* (2008) e Casas *et al.* (2009), quando a remoção de matéria orgânica não é muito elevada em comparação com as remoções de corante, isto indica

possível fragmentação da molécula do corante, já que as bandas do espectro de absorção de cor sofrem intensa diminuição. Porém, em solução, provavelmente existem muitos intermediários orgânicos, não identificados que não teriam sido efetivamente assimilados pelos micro-organismos, os quais contribuem na parcela de DQO remanescente.

Ali *et al.* (2008) e Ikeda *et al.* (2006) afirmaram que, quando o fungo utiliza a fonte de carbono para síntese de biomassa e energia e a quebra de suas ligações químicas promove a produção de metabólitos, os quais podem ser acumulados no interior da célula ou excretados. Portanto, as baixas eficiências de remoção de matéria orgânica dissolvida podem estar associadas à presença de produtos secundários no meio, oriundos da degradação da glicose pelo fungo.

Silva (2012) corroborando com Ali *et al.* (2008), Casas *et al.* (2009) e Ikeda *et al.* (2006), explicou que baixas remoções de matéria orgânica seriam reflexo de que provavelmente não ocorreu a metabolização dos subprodutos produzidos, os quais seriam decorrentes da oxidação do cossubstrato (glicose) e da contribuição de produtos secundários da degradação do corante.

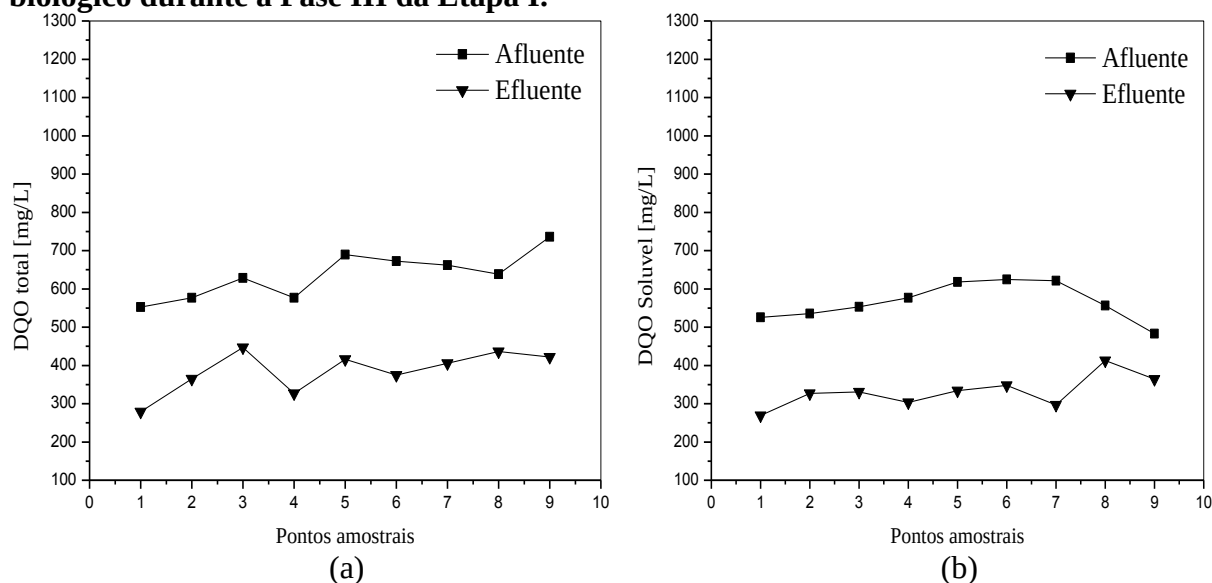
Sharari *et al.* (2013) afirmaram que, independentemente dos métodos de biodegradação, alguns compostos recalcitrantes requerem mais tempo para que a biodegradação seja completa, o que pode ter ocorrido nesta pesquisa, especialmente em componentes resultantes da molécula do Índigo Carmim ou outras moléculas persistentes presentes no efluente. Possivelmente, o TDH de 12 horas pode ter sido insuficiente durante as Fases I e II para total metabolização dos compostos considerados complexos.

Nos pontos amostrais 7 e 8 da Fase I, os percentuais de eficiências de degradação do corante acompanharam os de matéria orgânica dissolvida, fato este que permitiu inferir que nos pontos mencionados houve não somente a remoção do cromóforo, mas melhor assimilação de outros componentes da estrutura molecular do corante, bem como menor formação de excretas pelos fungos.

Nos pontos amostrais 2 e 3 da Fase I, a parcela dissolvida de matéria orgânica no efluente foi superior à de corante, fato esse que pode ser atribuído à geração de subprodutos pela oxidação da glicose, conforme já relatado, pois, de acordo com More *et al.* (2010), os fungos filamentosos naturalmente produzem metabólitos secundários em grandes quantidades.

Na Figura 23 é apresentada a variação da concentração de DQO total e DQO solúvel no reator biológico durante a Fase III.

Figura 23 - Variação da concentração de DQO total (a) e DQO solúvel (b) no reator biológico durante a Fase III da Etapa I.



Fonte: Marinho (2015)

Na Fase III, a concentração média, máxima e mínima afluente de DQO total foi de 637 mg/L, 735,87 mg/L (9º ponto) e 552,75 mg/L (1º ponto), respectivamente. A concentração média de DQO total desta fase foi menor que a concentração média de DQO total obtida na Fase II, na qual foi empregada a mesma concentração de glicose (0,5 g/L), porém na ausência de adição de macronutrientes, de modo que, possivelmente, a retirada dos macronutrientes teria sido a razão da diminuição da concentração média de DQO total afluente da Fase III. Após o tratamento biológico, a concentração média de DQO total foi 386 mg/L, maior que a concentração média de DQO total da saída do sistema alcançada nas Fase I e II. Os valores máximos e mínimos dos efluentes foram de 446,8 mg/L (3º ponto) e 279,3 mg/L (1º ponto).

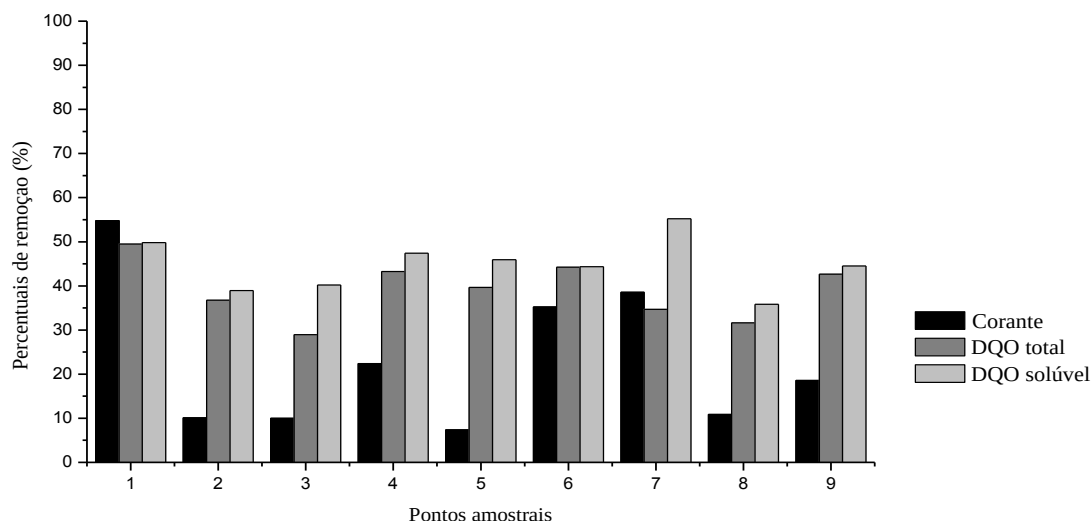
Com relação à DQO solúvel no afluente, a concentração máxima foi registrada na 6º ponto amostral, consistindo em 624,6 mg/L, e a mínima de 482,74 mg/L, no 9º ponto amostral. A concentração média na entrada do reator na referida coleta foi de 565,87 mg/L. Entretanto a concentração média no efluente foi de 331,7 mg/L e os valores máximos e mínimos foram 412,6 mg/L (8º ponto) e 269 mg/L (1º ponto), respectivamente.

Vale salientar que, diferentemente das fases anteriores, nenhum dos efluentes oriundos do tratamento biológico na Fase III, apresentou valores de matéria orgânica, em termos de DQO, dentro do limite estabelecido pela Portaria da SEMACE nº 154 de 22 de

Julho de 2002 que determina o valor de 200 mg/L como padrão de lançamento de efluentes no estado do Ceará.

Na Figura 24 são apresentados os percentuais de remoção de corante, DQO total e solúvel durante a Fase III.

Figura 24 - Percentuais de remoção de corante e DQO total e solúvel atingidas pelo RBF durante os experimentos da fase III da Etapa I.



Fonte: Marinho (2015)

O percentual médio de remoção de matéria orgânica total foi de 39,5%, notoriamente inferior aos percentuais obtidos nas fases anteriores desta pesquisa. Provavelmente, a ausência de macronutrientes influenciou no desempenho do reator, o que é ratificado por Putzke e Putzke (2002) que afirmaram a importância da presença de nutrientes para o crescimento, esporulação e metabolismo fúngico, o que justificaria as baixas remoções de DQO e corante, pois houve pequeno crescimento de biomassa nesta fase. As remoções máximas e mínimas de DQO total foram de 49,5% (1º ponto) e 29% (3º ponto), respectivamente. O percentual médio de remoção de DQO solúvel foi 41%, bem semelhante ao percentual médio da DQO total desta fase e a remoção máxima e mínima de 52,3% (7º ponto amostral) e 24,5% (9º ponto amostral).

Contrariamente ao ocorrido nas Fases I e II, em praticamente todos os pontos amostrais da Fase III, com exceção do 1º, as eficiências de degradação do Índigo Carmim foram menores em relação à matéria orgânica dissolvida no meio aquoso, em termos de DQO. Este fato foi atribuído à possível formação de subprodutos que foram prontamente assimilados pelo fungo decorrentes da oxidação da glicose adicionada no meio por ação de

enzimas excretadas pela a espécie *Aspergillus niger*, como as flavoproteínas e lactonases, que são responsáveis pela a hidrólise da glicose a ácido glucônico (BANKAR *et al.*, 2009). Além disso, a ausência de nutrientes específicos como o nitrogênio pode interferir na produção de enzimas que atuam na quebra da molécula do corante, visto que a presença ou ausência do nitrogênio afeta diretamente o funcionamento do sistema enzimático e causa alterações no metabolismo secundário da célula (LEATHAM e KIRK, 1983).

Piubeli *et al.* (2012) estudaram a remoção de DQO de um efluente originado da produção de petróleo por bactérias, que foram isoladas do próprio efluente, e inoculadas em reatores de bancada por um tempo reacional de 4 dias, com o objetivo de verificar a influência dos nutrientes na remoção de DQO. A concentração de DQO afluente foi de 4300 mg/L, sendo que sem adição dos nutrientes a remoção de DQO foi de apenas 20%, já com a adição de nutrientes (KH_2PO_4 , NH_4NO_3 e alanina) a remoção melhorou significativamente para 67%. Portanto, esses resultados demonstram a importância dos nutrientes no desempenho dos micro-organismos.

Na presente pesquisa, assim como na pesquisa de Piubeli *et al.* (2012), a diferença nas remoções de matéria orgânica nas Fases II e III também foram notórias, porém na Fase III, a remoção máxima de DQO total foi de 49,5%, percentual maior que o encontrado pelos autores supracitados.

Melo *et al.* (2009), além de estudarem a remoção de Vermelho do Congo por *Aspergillus niger* AN 400 em meio aquoso, utilizando reator contínuo e de fluxo ascendente, também avaliaram a influência da glicose (Fase I - 0,5 g/L e Fase II - 1,0 g/L) na remoção de matéria orgânica total, em um TDH de 8 horas. As remoções médias de DQO total da Fase I e II foram de 59,4% e 48,1%, respectivamente. Deste modo, os valores percentuais médios obtidos por Melo *et al.* (2009) foram inferiores aos valores médios obtidos nesta pesquisa (Fase I - 84% e Fase II - 74,8%), provavelmente devido ao menor TDH empregado pelo Melo *et al.* (2009).

Khelifi *et al.* (2008) aplicaram bioprocessos aeróbios visando à eliminação de cor e biodegradação de água residuária têxtil contendo corante Indigo. O sistema era composto por reator de fluxo contínuo com biomassa dispersa (CSTR) e outro com reator de escoamento contínuo contendo biomassa imobilizada (FFB) que foram operados continuamente a uma temperatura constante de 30 °C e alimentados com o efluente têxtil de DQO afluente de 1185 mg/L. Os efeitos do TDH e da taxa de carregamento de água residual (WLR) sobre as eficiências de tratamento em termos de DQO e eficiências de remoção de cor foram

investigados. O CSTR foi operado com uma taxa de carregamento (WLR) variando de 0,92 g/L.d a 3,7 g/L.d; já o FFB foi operado com WLR variável entre 0,09 g/L.d a 0,73 g/L.d. Ambos os biorreatores foram inoculados por um consórcio microbiano aclimatado. Os reatores foram submetidos a um TDH de 96 horas e apresentou alta eliminação de DQO e de remoção da cor com eficiências de 97,5% e 97,3%, respectivamente, em uma WLR total de 0,29 g/L.d. O percentual de remoção de DQO do FFB, que possuía estrutura e condições semelhantes ao reator empregado nesta pesquisa, foi de 77%, para uma WLR de 0,09 g/L.d, sendo este percentual inferior ao percentual médio de remoção de DQO obtido na presente pesquisa, nas Fases I e II da Etapa I, ressaltando-se que em um TDH de 12 horas, muito inferior ao TDH de 96 h empregado por Khelifi *et al.* (2008) em seu trabalho.

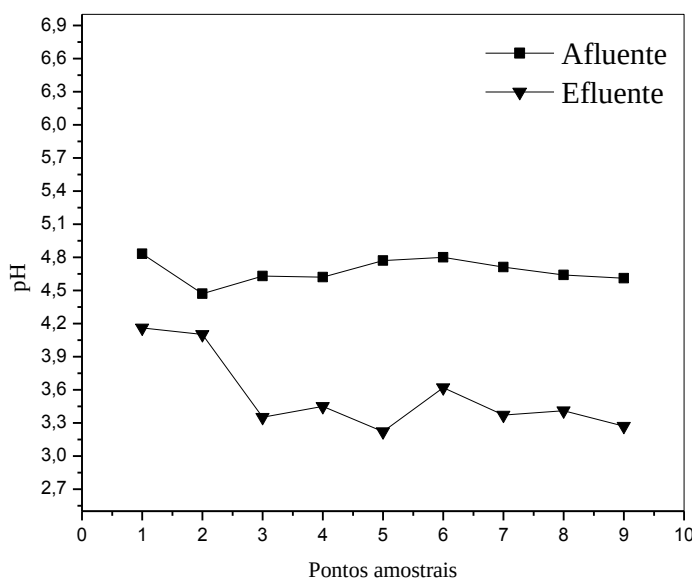
A remoção de corantes e matéria orgânica é bastante influenciada pelo pH inicial do efluente, pois este induz a ativação e excreção de inúmeras enzimas, portanto o monitoramento deste parâmetro é importante para se observar o crescimento e atividade metabólica fúngica (ALI e MOHAMED, 2012). Além disso, o pH relaciona-se diretamente com a ionização da molécula de corante e a superfície das células dos fungos, sendo também fator importante na interação de ambos, poluente e biomassa (MAURYA *et al.*, 2006).

O pH de uma cultura pode variar em razão do micro-organismo e de seu comportamento metabólico, assim como também a natureza (ácido-base) do substrato influencia bastante na sua variação (RODRIGUES e MARINHO, 2012).

Quanto ao monitoramento do pH, em todas fases o pH era ajustado para 5 no momento da preparação da água residuária sintética, visto que, segundo Kumar *et al.* (2012) o pH ótimo para o crescimento e que favorece a remoção de corante têxtil por diferentes fungos varia entre pH 4 e 6, e além disso, essa faixa de pH influencia na carga elétrica da superfície da biomassa fúngica, que, por sua vez influencia na adsorção de grupos carregados ou formas iônicas do corante na solução.

Os valores finais de pH da Fase I mantiveram-se na faixa ácida, com variação de pH de 3,22 e 4,16 (Figura 25). O menor percentual de remoção de DQO total da Fase I foi no 2º ponto amostral (34,37%) onde o pH efluente era de 4,16, não muito diferente do pH afluente de 4,47, entretanto nesta coleta houve elevada remoção de corante (92%).

Figura 25 - Variação do pH no reator biológico ao longo da Fase I da Etapa I



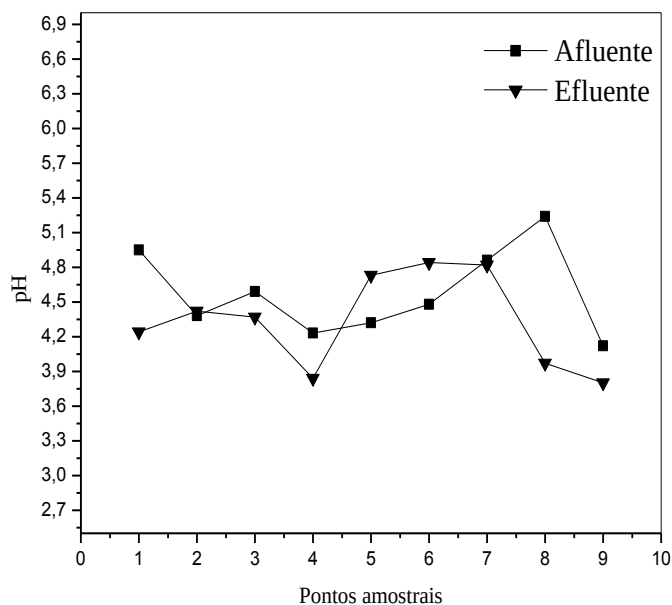
Fonte: Marinho (2015)

A síntese de ácidos orgânicos como metabólitos secundários atribui aos fungos a capacidade de manter o pH ácido, estado essencial para boa produção enzimática e consequentemente remoção de corante através da biodegradação (MORE *et al.*, 2010; EL-RAHIM *et al.*, 2009). Logo em pH com valores típicos de meio ligeiramente neutro as eficiência de degradação de corante tenderam a diminuir, em contra partida, em meio ligeiramente alcalino, as eficiências aumentam. Isso pode ter relação com a capacidade de absorção de corante pela biomassa fúngica ser aumentada com o a elevação do pH (KAUSHIK *et al.*, 2009).

Na Fase II, os valores de pH afluente variaram de 4,12 a 5,24 (Figura 26). Já os valores efluentes registraram pequenas oscilações permanecendo na faixa ácida, variando de 3,8 a 4,84.

O *Aspergillus niger* possui a capacidade de produzir ácidos orgânicos a partir do consumo da glicose, mantendo o pH entre 2 e 4, que é uma vantagem competitiva frente aos outras micro-organismos, sendo nesta faixa de pH a maior produção de enzimas que contribuem para degradação do corante (PIRES, 2011), logo que nesta etapa todas as remoções de corante foram acima de 90%.

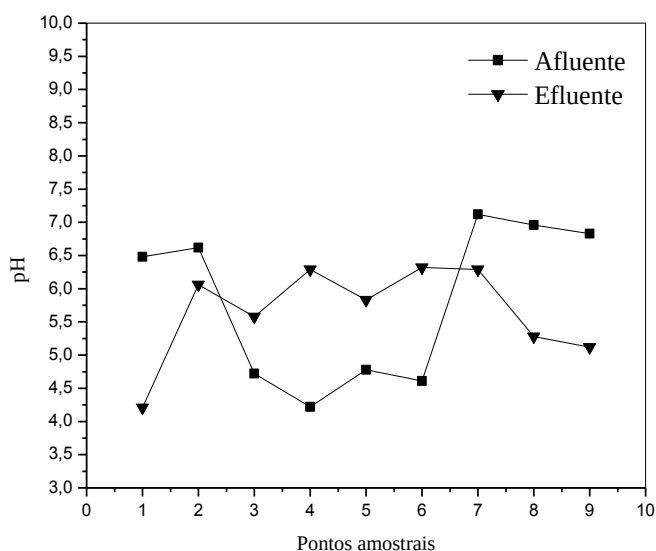
Figura 26 - Variação do pH no reator biológico ao longo da Fase II da Etapa I.



Fonte: Marinho (2015)

Na Fase III, os valores de pH efluente apresentaram alterações significativas (Figura 27). Nos pontos amostrais 3, 4, 5 e 6 o pH de saída foi levemente superior ao de entrada, tendendo a neutralidade, já nos pontos 1, 2, 7, 8 e 9 o efluente manteve-se na faixa ácida.

Figura 27 - Variação do pH no reator biológico ao longo da Fase III da Etapa I



Fonte: Marinho (2015)

Nesta Fase a maior remoção de corante (54,77%) e DQO total (49,46%) foi no 1º ponto amostral onde se evidenciou a maior acidificação do meio, pois o pH na entrada do reator

era de 6,48 e na saída foi de 4,21. Coincidentemente as menores remoções de Índigo carmim (7,36%) e DQO total (28,92%) foram registradas no 5º e 3º ponto amostral, respectivamente, quando o pH de saída, foi superior ao pH de entrada, os pHs afluentes foram de 4,78 e 4,72 e os pHs efluentes de 5,83 e 5,58, respectivamente.

No que concerne às frações nitrogenadas, os fungos filamentosos podem metabolizar uma série de compostos nitrogenados para obter o requerimento nutricional necessário para o seu desenvolvimento. Nestes organismos, o metabolismo do nitrogênio é um processo controlado por complexo de proteínas reguladoras que assegura grande eficiência na remoção das fontes de nitrogênio disponíveis (PEREIRA *et al.*, 2003; GEISSELER *et al.*, 2010).

O nitrogênio é utilizado pelos fungos a partir de compostos orgânicos e minerais, sendo a amônia a fonte preferida dos fungos e bactérias (CARLILE e WATKINSON, 1994; GEISSELER *et al.*, 2010), pois seu consumo representa um gasto energético menor para o mesmo (PUTZKE e PUTZKE, 2002).

Conforme Espósito e Azevedo (2004), a preferência pelo nitrogênio amoniacal advém do fato de a mesma não requerer reações de oxi-redução, pois seu átomo central está no mesmo grau de oxidação (-3) que as demais moléculas biológicas (aminoácidos, purinas e pirimidinas). Pereira (2003) afirma que o nitrogênio amoniacal é considerado o ponto de partida para o metabolismo do nitrogênio em fungos, ocorrendo assim sua incorporação em moléculas orgânicas.

Entretanto, as formas oxidadas do nitrogênio, nitrato e nitrito também são aproveitadas pelos fungos. É importante acentuar que essas formas de nitrogênio podem causar impactos maléficos ao corpo receptor, pois o nitrito pode favorecer o desenvolvimento exagerado da flora aquática, contribuindo para eutrofização do recurso hídrico (SANTANNA Jr. *et al.*, 2010).

A variação da concentração de amônia, nitrito e nitrato ao longo das coletas realizadas na Fase I no reator de escoamento contínuo e os percentuais de remoção dessas formas de nitrogênio são apresentados nas Figuras 28 e 29, respectivamente.

A respeito do nitrogênio amoniacal da Fase I, na entrada do reator, a concentração média foi de 123,49 mg/L, com valor máximo de 130,27 mg/L (2º ponto) e mínimo de 115,6 mg/L (1º ponto). Após o tratamento biológico com fungos a concentração média efluente de amônia foi de 86,77 mg/L, sendo o valor máximo de amônia no efluente de 110,6 mg/L (4º ponto) e mínimo de 40,03 mg/L (5º ponto).

Conforme Santanna Jr *et al.* (2010) as duas formas que o nitrogênio amoniacal pode ser encontrado nos efluentes é na forma ionizada (NH_4^+) ou na forma não ionizada (NH_3), sendo o surgimento dessas formas fortemente dependentes do pH do meio, entretanto, ambas as formas são prejudiciais à biota aquática, destacando-se a forma não ionizada. A Resolução CONAMA nº 357 de 2005 a concentração máxima de amônia não ionizável é de 20 mg/L para lançamento de efluentes em corpos hídricos de qualquer fonte poluidora. Portanto, todas as concentrações de amônia efluente desta pesquisa, na Fase I, foram acima deste valor, sendo a concentração mínima (40,03 mg/L) o dobro do tolerado pela Resolução.

Observou-se também que a remoção de amônia apresentou grandes oscilações, obtendo-se remoção média de 31%, remoção máxima de 66% (5º ponto), que coincidiu com o ponto amostral onde ocorreu a maior acidificação do meio, com pH afluente de 3,22, e a mínima foi de 5,9%. Ocorreram variações no consumo de amônia, de modo que, em alguns momentos, seu consumo foi mais acentuado. Porém, houve diminuição significativa desse consumo nos pontos amostrais 4, 6 e 7 em relação aos pontos amostrais anteriores, como mostrado na Figura 29. Conforme Li e Kane (2009) existem liberação de compostos nitrogenados armazenados no interior das células fúngicas para o meio, sendo estes decompostos diretamente a NH_4^+ , o que pode esclarecer as reduções nos percentuais de remoção de amônia.

As equações 3 e 4 mostram a conversão do nitrato à amônio, tendo o nitrito como intermediário, no processo de desassimilação do nitrito realizado pelos fungos.

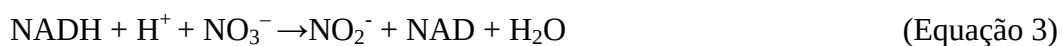
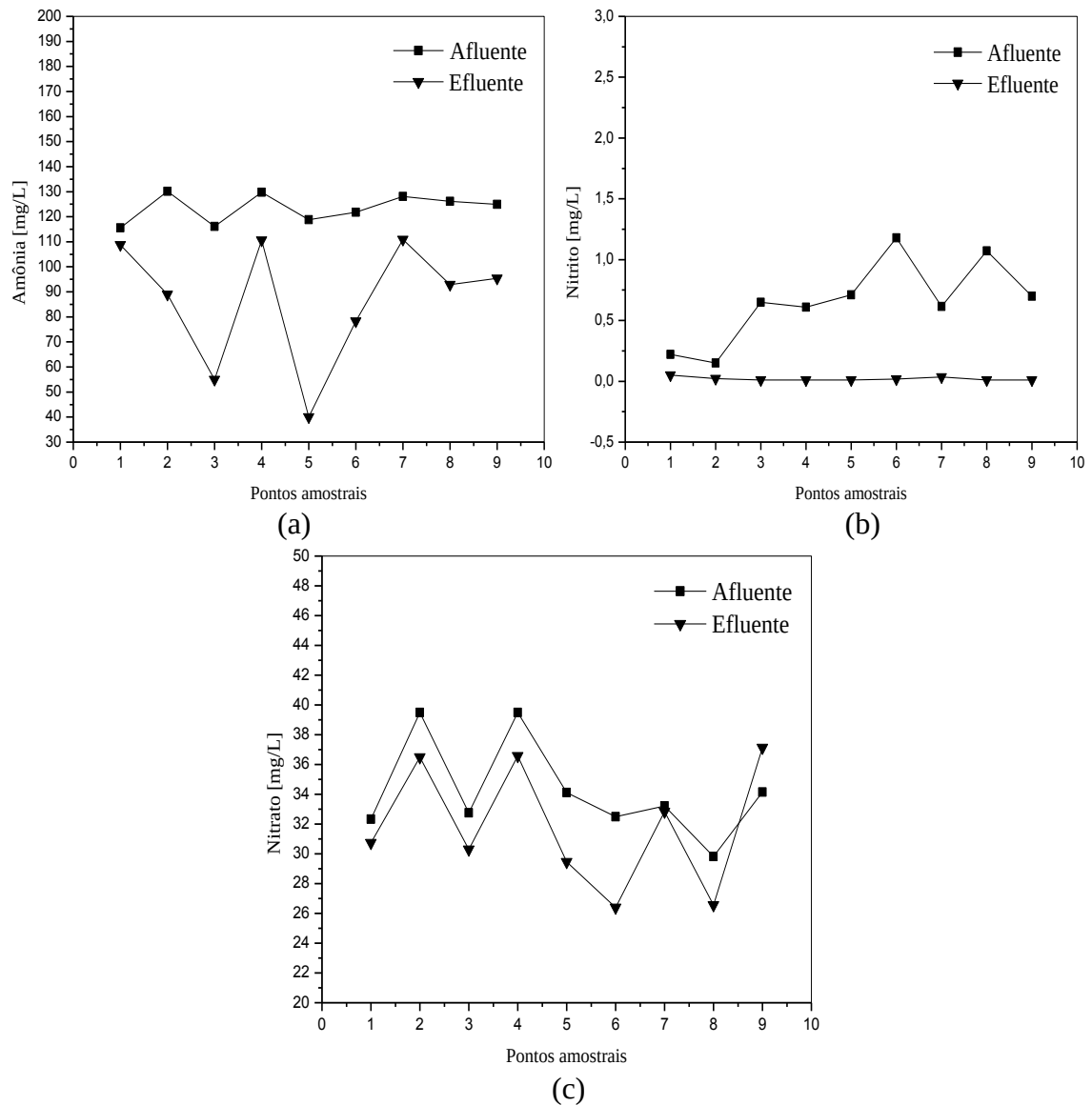


Figura 28 - Variação da remoção de (a) Amônia, (b) Nitrito e (c) Nitrato no RBF ao longo da Fase I da Etapa I.

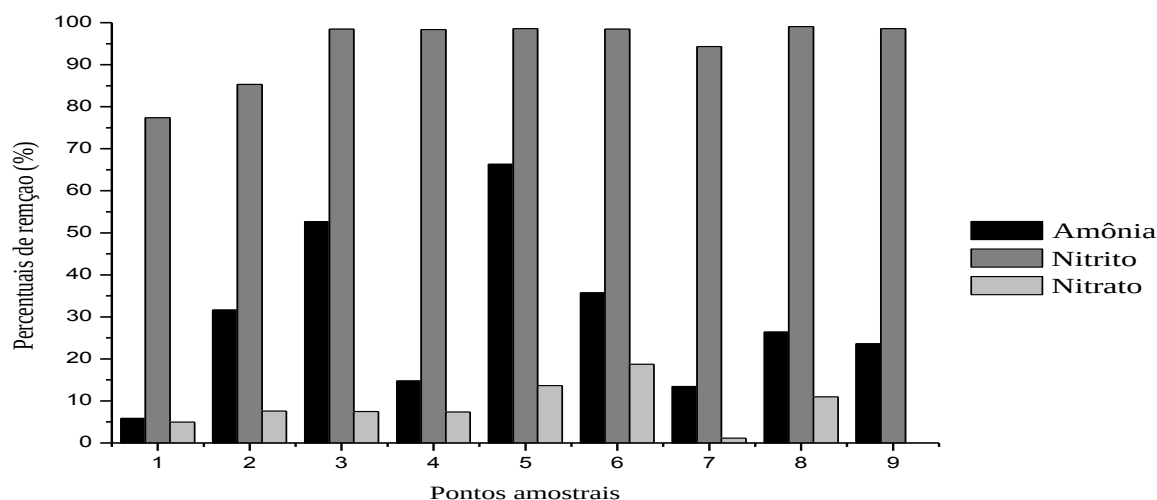


Fonte: Marinho (2015).

Os valores afluentes de nitrato tiveram concentração média de 34,2 mg/L, com valor máximo de 39,5 mg/L (2º ponto) e mínimo de 29,82 mg/L (8º ponto). Os valores efluentes registraram concentração média de 31,83 mg/L, com valor mínimo de 26,4 mg/L (6º ponto) e máximo de 37,13 mg/L no 9º ponto amostral, onde não houve remoção de nitrato e sim um leve incremento na concentração.

As maiores remoção de nitrato, como apresentado na Figura 29, foram 18,7%, 13,6% e 11% registradas no 5º, 6º e 8º ponto amostral, respectivamente, com uma remoção média de 9%. A remoção mínima foi obtida na 1º ponto (5%).

Figura 29 - Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançados pelo RBF durante os experimentos da Fase I da Etapa I.



Fonte: Marinho (2015).

Embora as eficiências de remoção de nitrato não tenham sido tão boas quanto a eficiência das remoções de amônia e nitrito, na maioria dos pontos amostrais analisadas da Fase I, os valores de nitrato na saída do reator foram sempre inferiores aos valores de entrada, com exceção do 9º ponto. No caso de espécies como *Aspergillus niger*, a assimilação de amônia e nitrato pelo fungo, ocorre em velocidades distintas. A espécie em questão é capaz de assimilar nitrato e amônia simultaneamente, o que aconteceu nesta pesquisa em quase todas as coletas, porém, a velocidade de consumo de nitrogênio amoniacal é superior a de nitrato. (SANGTIEAN e SCHMIDT, 2002).

É possível também que os índices de remoção de nitrato não tenham sido tão bons quanto às demais frações nitrogenadas estudadas, devido à farta disponibilidade de amônia na água residuária sintética ($123,49 \pm 5,7$ mg/L). Assim, a concentração de amônia deve ter sido suficientes para as necessidades metabólicas dos micro-organismos causando, provavelmente, uma inibição na ação das enzimas *nitrato reductases* e *nitrito reductases*, responsáveis pela conversão do nitrato a nitrito e deste à amônia, respectivamente (RODRIGUES e MARINHO, 2012).

No que se refere ao nitrito, a remoção média foi de 95%, com remoção máxima de 99,99%, alcançada nos pontos amostrais 3, 4, 5 e 8. A concentração máxima no meio, tanto no afluente quanto no efluente, foi de 1 mg/L e 0,035 mg/L, respectivamente.

No 7º ponto amostral, os percentuais de remoção de amônia e nitrato – 13% e 1%, respectivamente – diminuíram em relação ao ponto amostral anterior. Segundo Haq *et al.*

(2005), pode ocorrer inibição dessas duas variáveis se o nitrito intracelular for convertido à nitrato, o que pode ter ocorrido em alguns momentos do estudo, principalmente no 7º ponto. Além disso, conforme Bevensee e Boron (2008) quando ocorre altas concentrações de amônia em conjunto com altas concentrações de nitrato, pode indicar a expulsão dos compostos nitrogenados que estariam armazenados nos vacúolos, possivelmente na tentativa de equilibrar o pH intracelular.

Nas Figuras 30 e 31 são exibidos os gráficos referentes à variação da remoção de (a) Amônia, (b) Nitrito e (c) Nitrato no RBF ao longo da Fase II.

Na Fase II a concentração de amônia variou no afluente de 133 mg/L (4º ponto) a 154,6 mg/L (9º ponto), com uma concentração média de 143,6 mg/L. Após o tratamento, a concentração média no efluente de amônia foi de 125,6 mg/L, sendo a concentração máxima de amônia no efluente de 151,43 mg/L (9º ponto) e mínima de 116,5 mg/L (1º ponto).

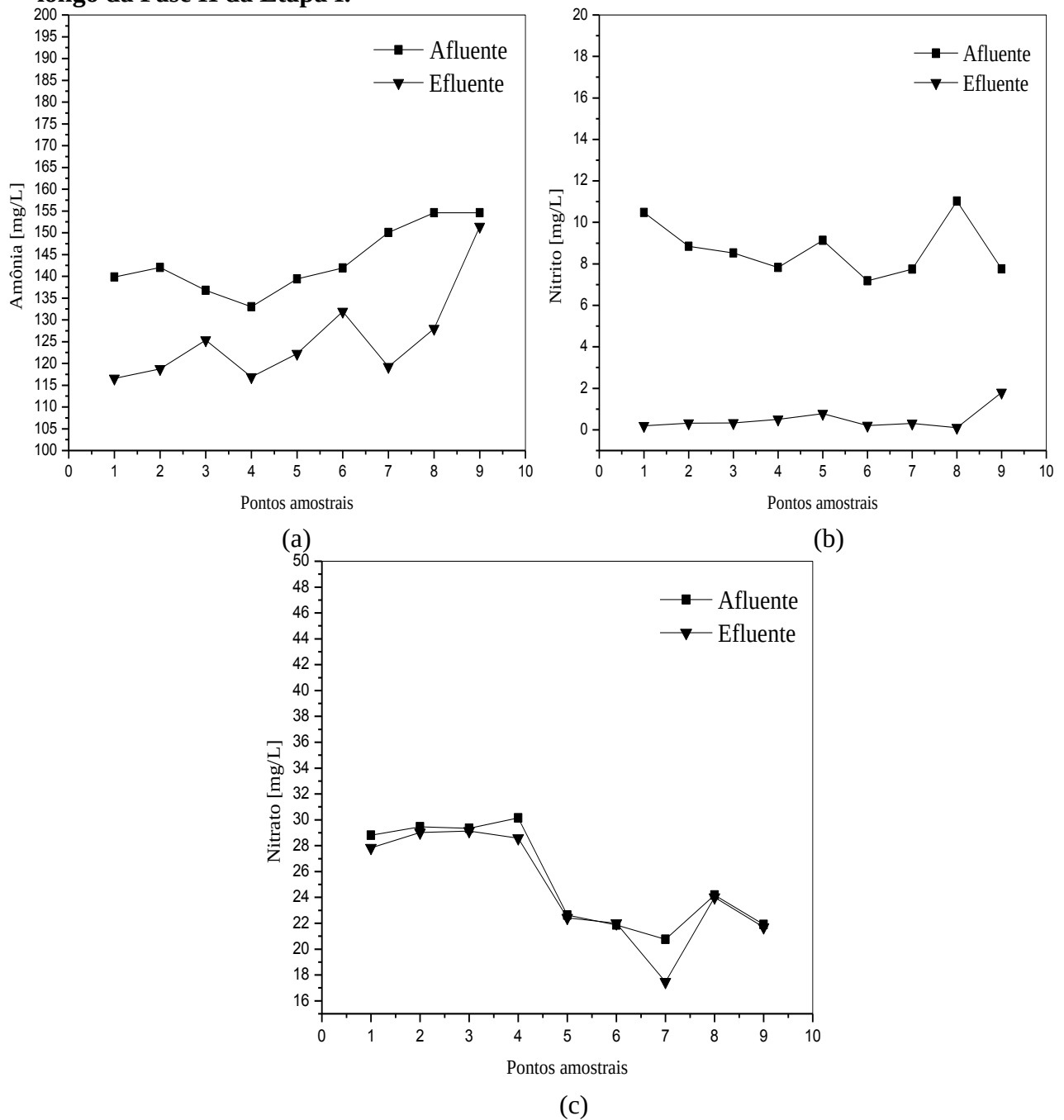
Nesta fase, assim como na Fase I, nenhum dos efluentes estaria apropriado para lançamento em corpos receptores, no quesito amônia não ionizada, de acordo com a Resolução 357 do CONAMA.

A remoção média de amônia foi de 12,5%, bem menor que a remoção média da Fase I (30,2%), possivelmente pela menor disponibilidade de glicose (0,5 g/L), sendo a remoção máxima de 20,5% e mínima de 1,7%.

Percentuais de remoção semelhantes ao da amônia na Fase II foram obtidos por Melo *et al.* (2009) que também utilizou *Aspergillus niger* como inóculo e adicionou glicose em concentrações de 1,0 g/L e 0,5 g/L para remoção de amônia em um TDH de 8 horas. Quando se utilizou 1 g/L de glicose a remoção média foi de 26,5%, levemente inferior ao encontrado nesta pesquisa (30,2%), e com 0,5 g/L de glicose a remoção média foi de 12,8%, percentual igual ao da presente pesquisa na fase II.

Na Fase II, para nitrito houve remoção média de 90,2%, com mínimas de 77,4% no 6º ponto e 76% no 9º, sendo que coincidiu de serem os mesmos pontos amostrais que apresentaram as mais baixas remoções de amônia (7% e 2%, respectivamente) e não houve remoção de nitrato.

Figura 30 - Variação da remoção de (a) Amônia, (b) Nitrito e (c) Nitrato no RBF ao longo da Fase II da Etapa I.

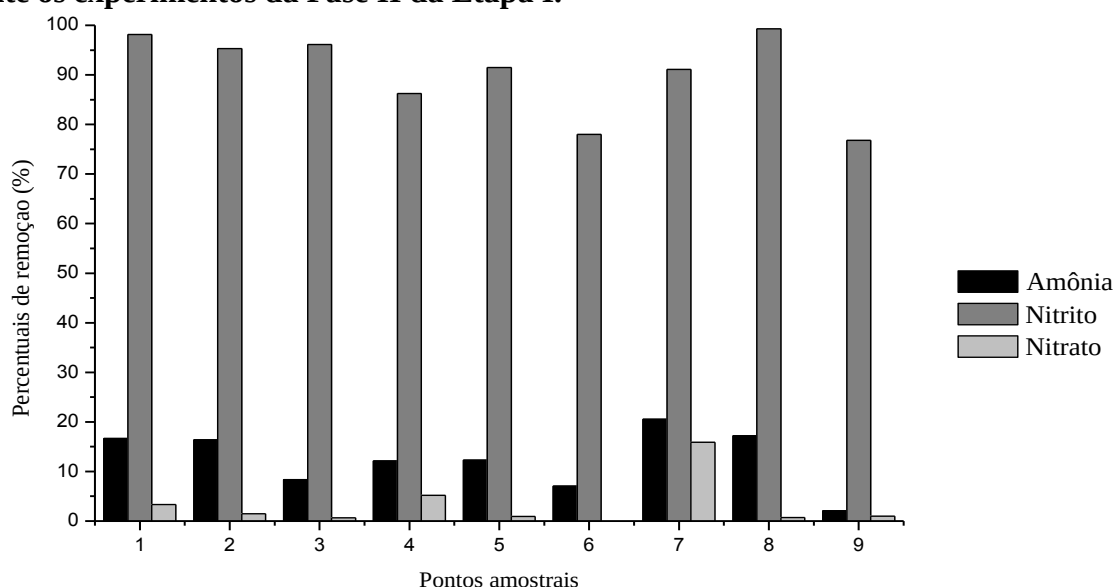


Fonte: Marinho (2015).

Possivelmente, as baixas remoções de nitrito foram devido a falhas na oxigenação do reator no período desses pontos amostrais, logo que, ocorriam constantes entupimentos em um dos aeradores. Portanto, sem o oxigênio disponível, para ser aceptor de elétrons, não há conversão de íon amônio (NH_4^+) a nitrito e em seguida a nitrato, prejudicando as remoções dessas variáveis (GABIATTI, 2010).

Um dos fatores que impede a assimilação do íon amônio e favorece a de nitrito é a temperatura ambiente registrada durante os experimentos, nesta pesquisa foi em torno de 28 °C, contribuindo para o não consumo de amônia, pois, de acordo com Quan *et al.* (2009) quando a temperatura aumenta ocorre difusão molecular da amônia, sendo o efeito mais evidente em temperaturas acima de 25 °C. Hwang *et al.* (2004) afirmam que temperaturas próximas de 22°C são as melhores para utilização de compostos nitrogenados por *Aspergillus niger* e também que a taxa de consumo de compostos nitrogenados diminui conforme a temperatura aumenta.

Figura 31 - Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançados pelo RBF durante os experimentos da Fase II da Etapa I.



Fonte: Marinho (2015).

O *Aspergillus niger* é um fungo com habilidade para degradar compostos nitrogenados, retirando amônia e nitrito do meio. Como o nitrito é um composto intermediário e bastante instável, geralmente as concentrações encontradas nos efluentes tratados são muito pequenas, nesta pesquisa as concentrações efluentes de nitrito foram de 1,8 a 0,1 mg/L.

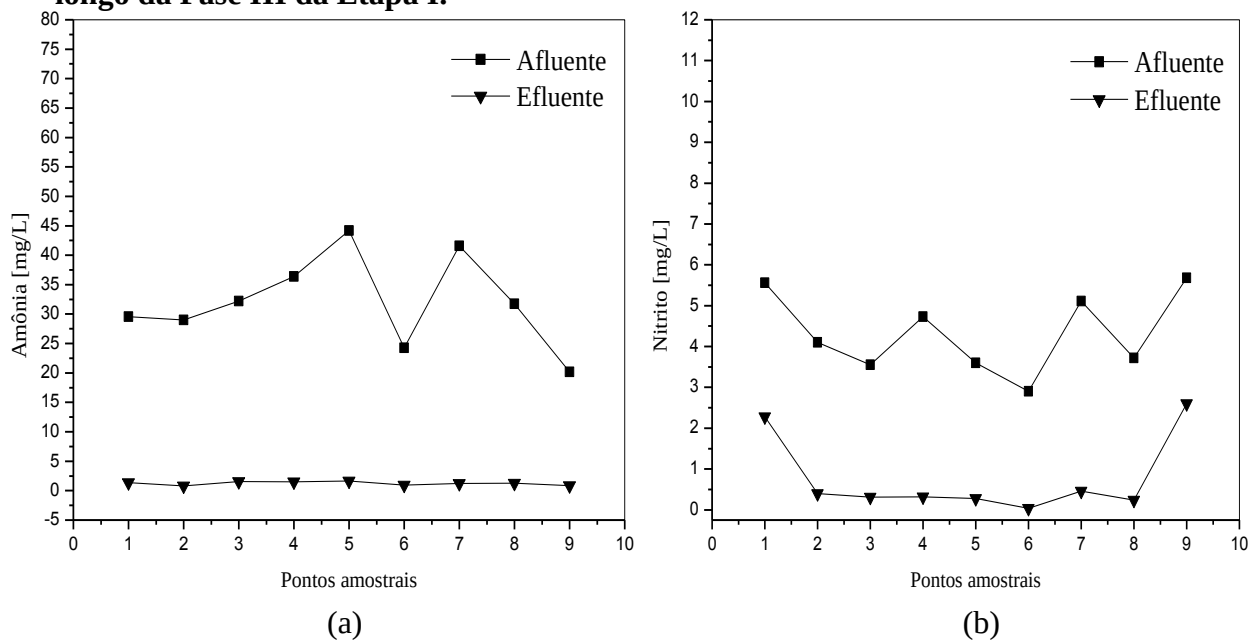
Quanto ao parâmetro nitrato a remoção média foi de 3,31%, com máximo de 15,9% no 7º ponto, na qual praticamente não houve alteração no pH efluente, já que o pH afluente foi de 4,86 e o efluente de 4,84. Nos pontos amostrais 3, 5, 6 e 9 as remoções foram abaixo de 1%, concomitantemente, as menores remoções de amônia também foram nesses pontos, o que pode sugerir que o nitrito intracelular foi convertido a nitrato dentro da célula,

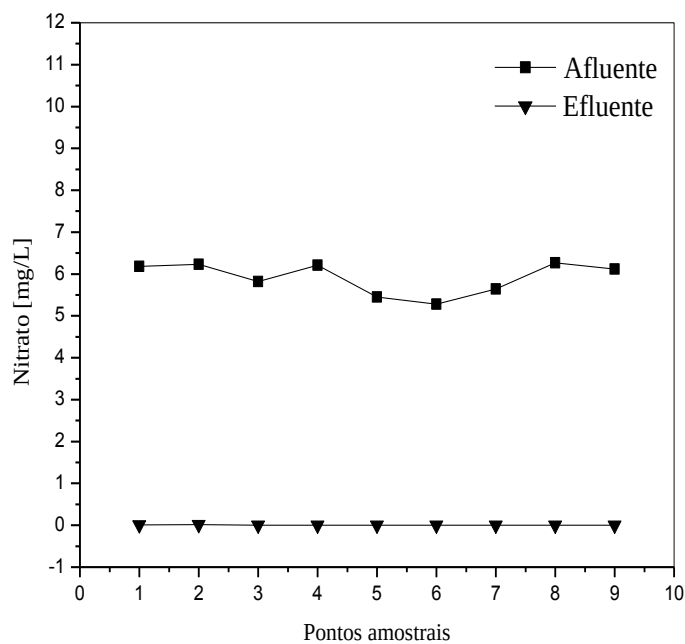
diminuindo assim o consumo de nitrato e amônia que estariam disponíveis no meio (HAQ *et al.*, 2005).

Os fungos possuem sistemas desnitrificantes nos quais a respiração na mitocôndria está acoplada à síntese de trifosfato de adenosina (ATP). Desta forma em concentrações muito baixas de oxigênio livre, os fungos usam duas rotas metabólicas diferentes (Equações 3, 4 e 5) – a desnitrificação ou desassimilação redutória do nitrito, onde o NO_3^- e NO_2^- são convertidos a N_2O e N_2 e a amonificação, redução do NO_3^- a NH_4^+ (TAKAYA, 2002). As remoções de amônia foram bem maiores que de nitrato, já que a mesma encontrava-se em concentrações superiores. Por sua vez, a remoção de nitrato alcançada (15,9%) pode ser resultado da preferência dos fungos à amônia, já que a mesma estava em excesso no meio.

Na Figura 32 é exibida a variação das concentrações de amônia, nitrito e nitrato no reator de escoamento contínuo ao longo da Fase III.

Figura 32 - Variação das concentrações (a) Amônia, (b) Nitrito e (c) Nitrato no RBF ao longo da Fase III da Etapa I.





(c)

Fonte: Marinho (2015).

Na Figura 33 é apresentado o gráfico de remoção de amônia, nitrato e nitrito, em termos de percentuais de eficiência para a Fase III.

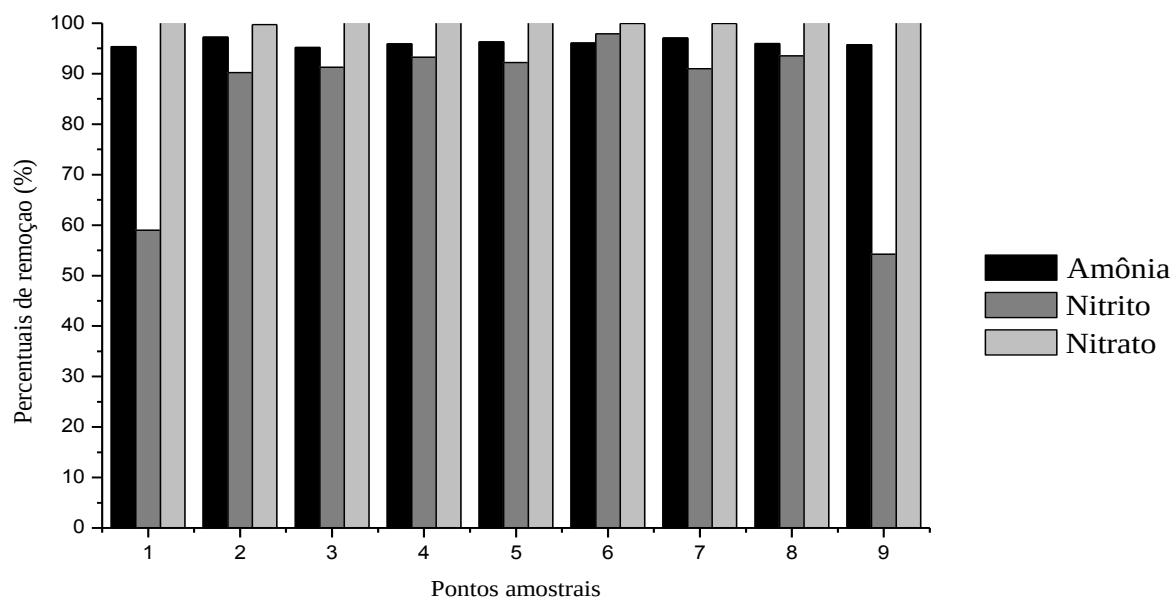
A concentração média de nitrogênio amoniacal afluente foi de 32,22 mg/L, bem menor que as concentrações registradas nas fases I e II, devido a ausência dos macronutrientes, principalmente $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NaNO_3 , fontes de nitrogênio em maior concentração dos macronutrientes adicionados. Por sua vez, no efluente a concentração média de amônia foi de 1,23 mg/L, com máximo de 1,64 mg/L no 5º ponto e mínimo de 0,8 mg/L no 2º ponto.

A Portaria da SEMACE nº 111 de 2011 dispõe sobre o parâmetro amônia total em relação ao lançamento direto ou indireto de efluentes líquidos gerados por indústrias ou qualquer fonte poluidora em corpos de água no estado do Ceará. O valor máximo permitido para amônia total é de 20 mg/L, portanto em todos os pontos amostrais o efluente estaria dentro do limite tolerado por esta Portaria.

A remoção média de amônia foi de 96%, muito superior que as remoções médias da Fase I (30,2%) e Fase II (12,5%). A remoção máxima foi registrada no 2º ponto (97,24%) e mínima no 3º ponto (95,18%)

Com relação ao nitrato a concentração média na entrada do sistema foi de 5,91 mg/L e na saída foi de 0,001 mg/L, logo em todos os pontos amostrais as remoções foram acima de 99%.

Figura 33 - Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançados pelo RBF durante os experimentos da Fase III da Etapa I.



Fonte: Marinho (2015).

Observa-se que, diferentemente das fases anteriores, as remoções de amônia e nitrato alcançaram remoções de 99%, concomitantemente, possivelmente pela menor disponibilidade de nitrogênio, pois nesta fase as concentrações afluentes foram bem mais baixas que as da Fase I ($123,5 \text{ mg/L} \pm 5,6$) e Fase II ($143,5 \text{ mg/L} \pm 7,7$).

O parâmetro nitrito obteve remoção média de 84,73%, com mínimas de 59% (1º ponto) e 54% (9º ponto), e com máximo de 98% no 6º ponto.

Zilz *et al.* (2014) avaliou a eficiência do melaço como cossubstrato na remoção de nitrito em lixiviados de aterro sanitário e foi observado que em alguns ciclos ocorreu um incremento nas concentrações de nitrogênio, especificamente nitrito, o que deveu-se a desnitrificação parcial de nitrogênio na forma de nitrato ou mesmo à oxidação de nitrogênio amoniacal, o que pode ter ocorrido nos pontos amostrais coletas 1 e 9, em que houveram baixas remoções de nitrito, porem elevadas remoções de nitrato (99,99% em ambas) e amônia (95% em ambas).

5.2 Etapa II - Operação do reator contínuo com adição do etanol como cossubstrato

A concentração média de corante na entrada do sistema foi de $100,6 \text{ mg/L}$, com máxima e mínima de, respectivamente, $108,6 \text{ mg/L}$ (ponto amostral 4) e $96,3 \text{ mg/L}$ (ponto

amostral 7. Na saída do reator as concentrações média, máxima e mínima foram de 56,4 mg/L, 62,7 mg/L (ponto amostral 2) e 50,9 mg/L (ponto amostral 8), respectivamente.

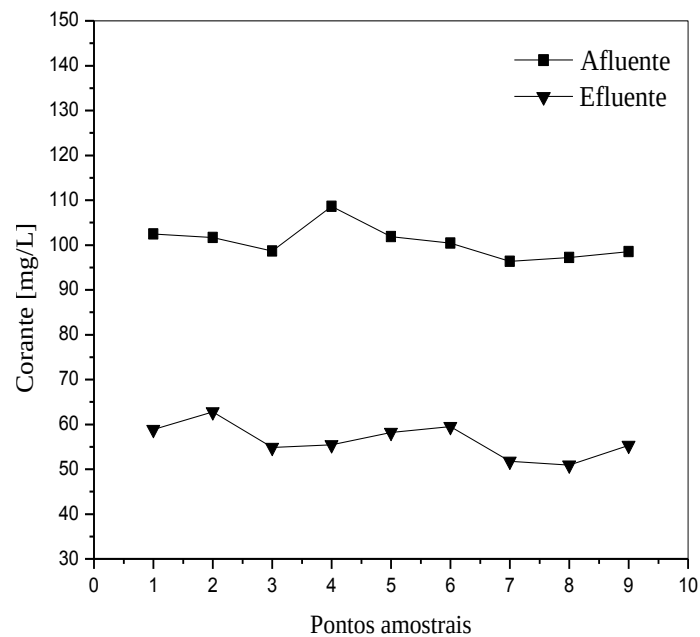
A variação da concentração do Índigo Carmim na entrada e saída do reator, ao longo da Etapa II, está expressa na Figura 34.

Em termos percentuais as maiores remoções foram obtidas nos pontos amostrais 4, 7 e 8 com percentuais de 49%, 46,2% e 47,6%, respectivamente (Figura 35). A remoção mínima foi registrada no ponto 2 (38,2%). O percentual médio de remoção foi de 44%, bem inferior ao registrado na Fase II (98,8%), na Etapa I, quando o reator foi submetido às mesmas condições desta Etapa, porém com cossustrato diferente, a glicose.

Conforme Haq *et al.* (2003) e Maller (2008), o etanol é um solvente orgânico que tem a capacidade de dissolver a camada lipídica da membrana celular, favorecendo a passagem de diversos compostos presentes no meio para dentro da membrana plasmática. Entretanto esta ação pode comprometer a estabilidade enzimática de alguns micro-organismos, provocando grandes oscilações na produção e excreção de enzimas, principalmente os fungos, os quais eliminam corantes e outros compostos complexos, especialmente, pela excreção de enzimas hidrolíticas.

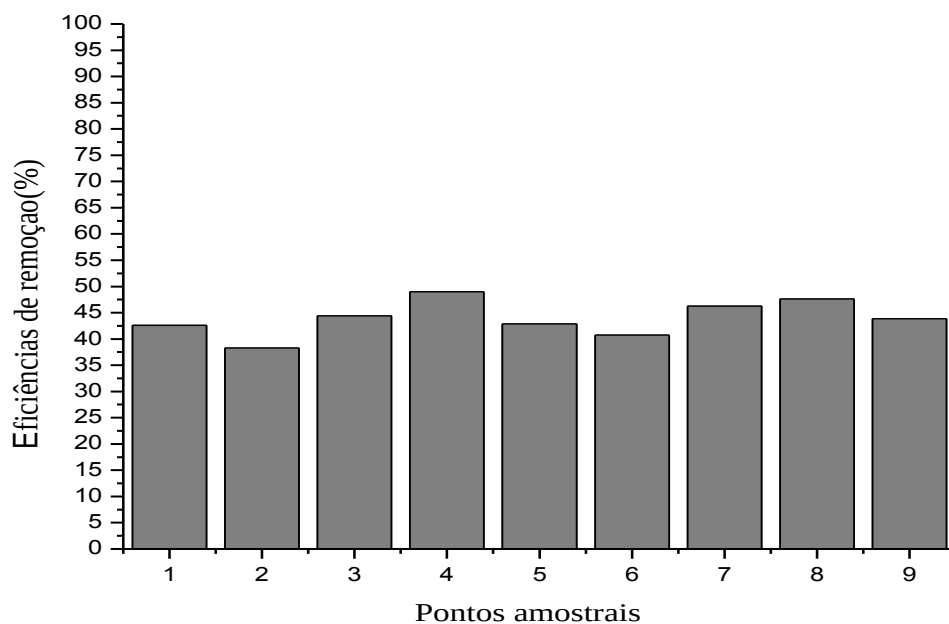
Sendo assim, supõe-se que houve comprometimento do sistema enzimático na Etapa II quando se adicionou o etanol, de modo que este provavelmente estaria relacionado a eficiência baixa de degradação de corantes, particularmente, ao se comparar a Etapa II com a Fase II da Etapa I pois foi empregado a mesma concentração de cossustrato (0,5 g/L), mas nessa fase foi usada a glicose, que a literatura relata ser umas das melhores fontes primárias de carbono para micro-organismos.

Figura 34 - Variação da concentração de corante no RBF durante a Etapa II.



Fonte: Marinho (2015).

Figura 35 - Percentuais de remoção de corante durante os experimentos da Etapa II.



Fonte: Marinho (2015).

Dantigny *et al.* (2005) averiguaram o efeito do etanol na taxa de crescimento de diversas espécies fúngicas como *Aspergillus candidus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium chrysogenum*, *Rhizopus oryzae*, *Trichoderma harzianum* entre outros. Os testes foram executados em placas de Petri com meio Agar Dextrose de Batata (PDA) à temperatura ambiente (17 a 25 °C) em pH de 5,8 por um período

de 48 horas. As concentrações de etanol testadas foram de 0 a 6% (v/v). A partir dos resultados observou-se que o etanol pode ser tóxico para o metabolismo fúngico dependendo da concentração do mesmo no meio, do tempo de exposição e da tolerância específica de cada fungo ao etanol. Particularmente o *Aspergillus niger*, segundo a pesquisa supracitada, possui tolerância de 3% a 4% de etanol no meio.

Jiang *et al.* (2015) também estudaram o efeito da concentração de etanol no crescimento fúngico, especialmente o *Aspergillus carbonarius* e liberação de Ocratoxina A (OTA), micotoxina produzida principalmente pelos fungos *Aspergillus* e *Penicillium*. Os microorganismos foram submetidos a concentrações de 2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 12% de álcool etílico absoluto. Os resultados revelaram que há um aumento gradual da atividade do etanol em matar esporos de fungos quando aumenta a concentração do mesmo. No entanto, o presente estudo demonstrou que o etanol a 4% pode inibir completamente o crescimento do *Aspergillus carbonarius* e a produção de ocratoxina.

Nesta pesquisa, aparentemente, o etanol não foi tóxico ao *Aspergillus niger* AN 400, na concentração empregada (0,5 g/L), pois houve remoção de corante do meio, porém as baixas remoções apresentadas na Etapa II comparadas a Fase II da Etapa I possibilita inferir que a permuta de cossubstrato, glicose por etanol, não foi benéfica e prejudicou o desempenho do reator fúngico.

Chen *et al.* (2008) empregaram duas espécies fúngicas, *Phanerochaete sordida* e *Tyromyces lauteus*, para eliminar o corante de Orange G (200 mg/L) de uma água residuária sintética. O estudo objetivou encontrar a condição mais adequada e menos onerosa para descoloração do meio por essas duas estirpes. Foram testadas diferentes fontes de nitrogênio como nitrato de amônio, extrato de malte, sulfato de amônio, ureia e tartarato de amônio, todas avaliadas separadamente em cada espécie fúngica e com concentração de 1% (v/v), e também diferentes fontes de carbono (glicose e etanol). O efeito do carbono sobre a descoloração foi avaliado após 5 tratamentos: 0,95 g/L etanol + 0,05 g/L glicose; 0,95 g/L glicose + 0,05 g/L etanol; 0,5 g/L etanol + 0,5 g/L glicose; 1 g/L etanol e o último com 1 g/L de glicose. Os resultados obtidos pelos autores revelaram que para a espécie *Phanerochaete sordida* o extrato de malte foi a melhor fonte de nitrogênio com percentual de remoção de 96% após 84 horas de incubação, já o melhor tratamento dentre as fontes de carbono para essa espécie foi com 0,95 g/L glicose + 0,05 g/L etanol, obtendo-se o maior percentual de remoção de 98%, também após 84 horas de incubação. Para a espécie *Tyromyces lauteus* os maiores percentuais obtidos foram de 97,8% quando se empregou o sulfato de amônio como

fonte de azoto e 98% ao adicional apenas o etanol como fonte de carbono na concentração de 1 g/L, ambos com 84 horas de incubação.

O percentual máximo de remoção (98%) obtido por Chen *et al.* (2008) ao empregar apenas o etanol (1g/L) como cossustrato foi expressadamente maior que o obtido pela presente pesquisa (49%). Possivelmente, devido à estrutura menos complexa do corante Orange G ao ser comparado com a estrutura do corante Índigo carmim, cabendo resaltar que a concentração de corante utilizada por Chen *et al.* (2008) foi 2 vezes maior que a utilizada nesta pesquisa e que a concentração de etanol utilizada por Chen *et al.* (2008) também foi 2 vezes maior.

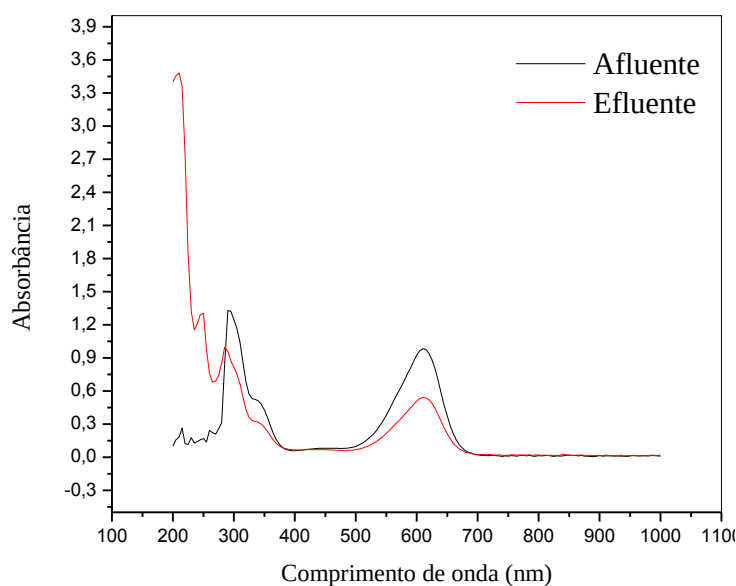
Peixoto (2014) avaliou a remoção do corante Índigo Carmim de um efluente têxtil *in natura* diluído em reator em bateladas sequenciais com ciclos de 48 horas, utilizando biomassa imobilizada de *Aspergillus Níger* AN 400. A concentração média de corante no afluente era de 18,9 mg/L. O etanol foi adicionado como cossustrato com concentração de 0,5g/L. Analisando os resultados observou-se que percentual médio de remoção de corante foi de 83,7 % e que a remoção máxima foi de 97%, percentuais muito superiores aos encontrados nesta pesquisa (44% e 49%, respectivamente, médio e máximo), entretanto, a concentração de corante empregado por Peixoto (2014) é 5 vezes inferior ao utilizado no presente estudo (100 mg/L) e além disso o modelo de reator utilizado nesta pesquisa, reator contínuo, opera com um volume muito maior de efluente têxtil que reator em bateladas sequencias. Portanto as baixas remoções obtidas nesta pesquisa, comparadas às remoções de Peixoto (2014), podem ser devido à alta concentração de corante no afluente e ao modelo de reator utilizado.

Na Figura 36 está apresentado o detalhamento espectroscópico das bandas de absorção do corante Índigo Carmim na entrada e saída do reator, no 7º ponto amostral da Etapa II.

Na Etapa II, a análise de varredura do afluente indicou o cromóforo no comprimento de onda de 610 nm e ainda alguns picos principais, todos na região de absorção do UV visível entre 200 e 300 nm, que se referem a fração aromática do corante.

É possível a visualização, na Figura 36, do decréscimo da banda relativa ao grupo cromóforo do Índigo Carmim, registrando-se diminuição de 49%. Porém, apesar de ter ocorrido ruptura da ligação química do grupo cromóforo, $-C=C-$ (λ : 610 nm), a presença de outros picos pode sugerir a formação de subprodutos provenientes dessa quebra.

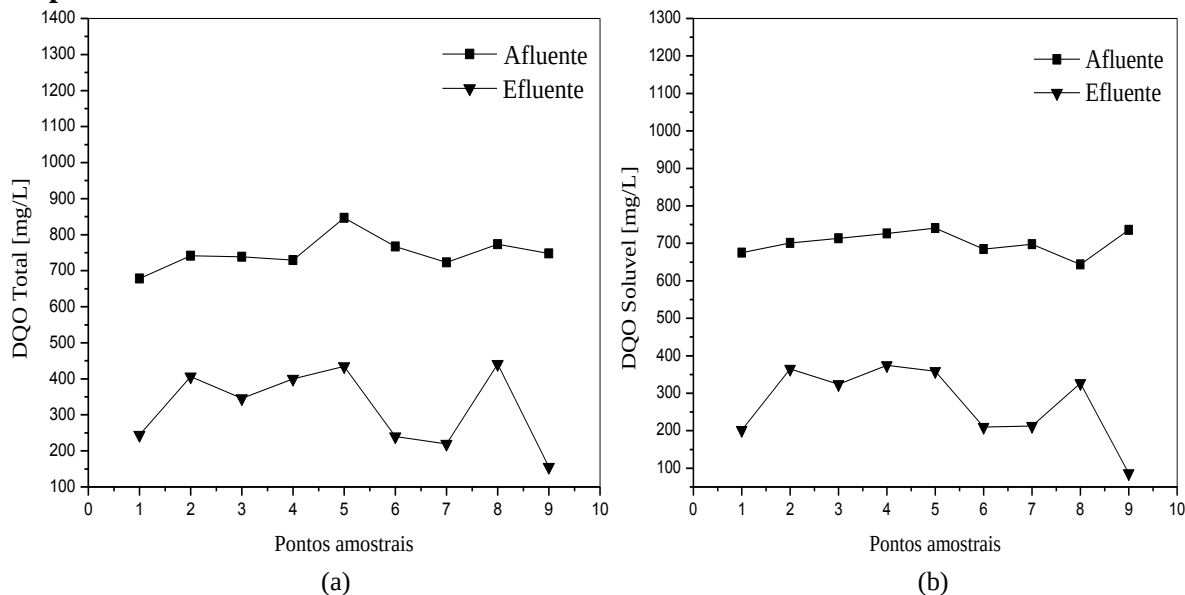
Figura 36 - Varredura do Índigo Carmim no afluente e efluente do 7º ponto amostral da Fase IV.



Fonte: Marinho (2015).

A respeito da concentração de matéria orgânica total e solúvel, a mesma foi mensurada em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO). A variação da concentração de DQO total (a) e DQO solúvel (b) durante a Etapa II está exposta na Figura 37.

Figura 37 - Variação da concentração de DQO total (a) e DQO solúvel (b) durante a Etapa II.



Fonte: Marinho (2015).

Nesta fase, a média da concentração de DQO total afluente do reator foi de 749,5 mg/L, oscilando entre 678,45 mg/L (1º ponto amostral) a 846,4 mg/L (5º ponto

amostral). Na saída do reator a concentração média de DQO total efluente foi de 320,67 mg/L. A remoção mínima de DQO total efluente foi obtida no 8º ponto amostral (43%), resultando no efluente concentração de 440,85 mg/L, tendo-se alcançado a eficiência máxima na 9ª amostra (79,2%), ficando no efluente concentração de 155,73 mg/L.

Em relação à matéria orgânica solúvel, a concentração média afluenta foi de 700,8 mg/L, com a mínima de 643,6 mg/L (8º ponto amostral) e máxima de 735,5 mg/L (9º ponto amostral). No efluente a média de concentração de DQO solúvel foi de 272,61 mg/L, mínima de 86,03 mg/L (9º ponto amostral) e máxima de 374,32 mg/L (4º ponto amostral).

Na Etapa II, em praticamente todos os pontos amostrais, em relação à concentração de DQO total e solúvel, foram acima do limite tolerado pela Portaria da SEMACE nº 154, de 22 de Julho de 2002, que estabelece o limite de matéria orgânica em termos de DQO de 200 mg/L para lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos receptores no estado do Ceará. Apenas o efluente oriundo do 9º ponto amostral ficou abaixo do limite estabelecido pela Portaria, tanto em DQO bruta (155,73 mg/L) como em DQO solúvel (86,03 mg/L). Em virtude disso seria necessário um pós-tratamento deste efluente para o seu correto descarte.

Ribeiro (2013) avaliou o desempenho dos lodos ativados com aeração prolongada na remoção de DQO de efluente *in natura* de indústria têxtil. A concentração média de DQO na entrada do sistema era de 900 mg/L. Após o tratamento por lodos ativados, observou-se que as remoções de DQO variaram de 29% a 32%, valor inferior as remoções médias encontradas em todas as etapas desta pesquisa. Portanto, apesar do uso de lodos ativados no tratamento de efluentes têxteis já ser uma tecnologia consolidada, em alguns casos, esse procedimento também requer algum tipo de pós-tratamento, visto que a carga orgânica remanescente na pesquisa de Ribeiro (2013) foi muito elevada.

Na Figura 38 são apresentados os percentuais de remoção de DQO total e solúvel atingidas pelo reator fúngico ao longo da Etapa II.

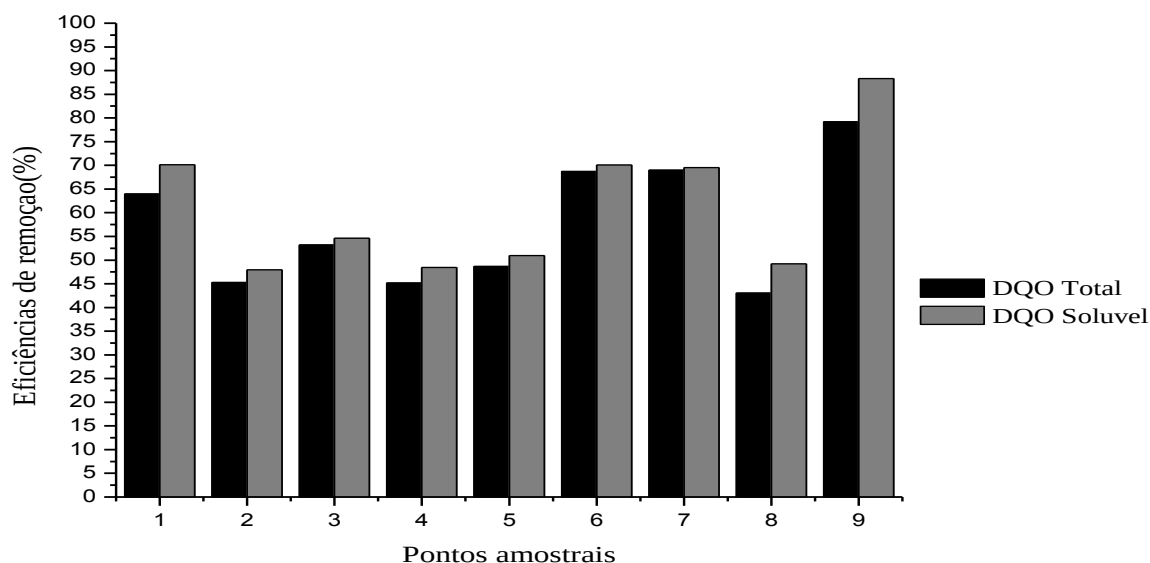
O percentual de remoção médio de DQO total nesta etapa foi de 57,4%. A remoção média de DQO solúvel foi de 61%, a máxima foi de 88,3% obtido no 9º ponto amostral, e a mínima de 44% referente ao 4º ponto amostral.

Ao comparar os percentuais médios de remoção de matéria orgânica total da Fase II da Etapa I (Glicose – 0,5g/L), que foi de 74,8%, com a Etapa II (Etanol – 0,5 g/L), na qual foi obtido percentual de remoção média de 57,4%, percebeu-se que a substituição do cossustrato não melhorou o consumo de matéria orgânica pelos micro-organismos, fato

possivelmente relacionado ao aumento da permeabilidade da membrana celular causado pelo etanol, o que teria resultado na possível excreção mais facilitada de metabólitos pela célula para o meio (DEMIREL *et al.*, 2005).

Ikeda *et al.* (2006) também afirmaram que, quando a espécie *Aspergillus niger* utiliza fontes de carbono na síntese de biomassa, o mesmo produz metabólitos que podem sofrer acumulação intracelular ou podem ser excretados.

Figura 38 - Percentuais de remoção de DQO total e solúvel atingidas pelo RBF durante os experimentos a Etapa II.



Fonte: Marinho (2015).

Ao avaliar a Figura 35 percebe-se que não houve consideráveis diferenças entre os percentuais de remoção de DQO bruta e DQO dissolvida, o que também aconteceu na Fase II e III desta pesquisa, fato este que pode estar associado ao pouquíssimo desprendimento de biomassa por se tratar de um sistema utilizando biomassa imobilizada.

Na Etapa II, similarmente a Fase III da Etapa I desta pesquisa, em que todos os pontos amostrais as eficiências de degradação do Índigo Carmim foram menores em relação à matéria orgânica dissolvida no meio aquoso, em termos de DQO, com exceção do 4º ponto onde a remoção de corante (49%) foi muito similar a remoção de DQO solúvel (48,44%).

Peixoto (2014) também avaliou a remoção de matéria orgânica, em termos de DQO total e solúvel, de efluente têxtil *in natura*, alcançando remoção máxima de 56% de DQO dissolvida e 49% de DQO total, utilizando o etanol (0,5 g/L) como cossubstrato, o *Aspergillus niger* AN 400 como inóculo e reatores em bateladas sequenciais com tempo de

reação de 48 horas. O autor também afirmou que em alguns ciclos não houve remoção de DQO e sim um incremento na concentração desta e justificou tal fato pela liberação de biomassa no decurso da operação do reator.

Os resultados de DQO obtidos por Peixoto (2014) foram inferiores aos registrados nesta pesquisa, possivelmente, devido o uso do reator contínuo, onde a quantidade de micro-organismos é mais elevada em relação a quantidade de substrato, sendo mais vantajoso que o sistema de batelada empregado por Peixoto (2014).

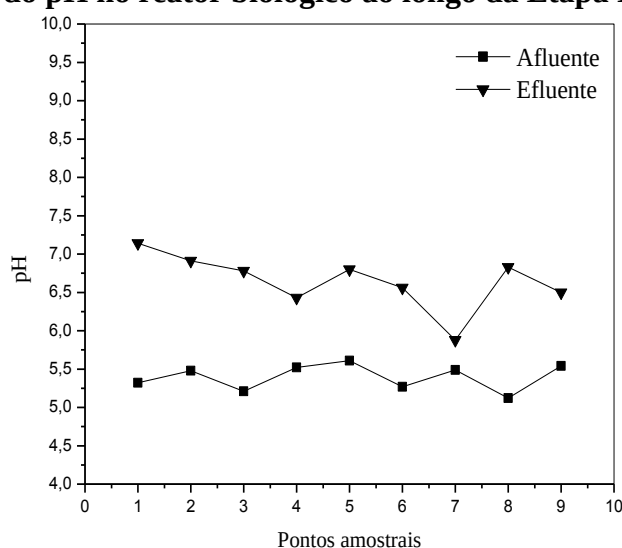
O pH do meio frequentemente sofre alterações devido ao metabolismo dos fungos e as mesmas estão relacionadas à natureza da fonte de carbono e nitrogênio e ao grau de crescimento alcançado pela cultura (ASSAS *et al.*, 2002).

Na maioria das fontes pesquisadas e nas fases anteriores desta pesquisa, o pH efluente diminuiu devido a produção de ácidos orgânicos, entretanto, na Etapa II, a substituição da glicose por etanol provocou uma menor homogeneidade dos valores de pH, ocorrendo uma variação maior nos resultados desta variável em comparação as fases anteriores, sugerindo um maior acúmulo da excreção de ácidos metabolizados, já que o etanol deixa a membrana mais permeável.

Os valores de pH afluente variaram de 5,12 a 5,61 (Figura 39). Já os valores efluentes registraram grandes oscilações variando de 5,88 a 7,14.

Ao avaliar o valor de pH de forma pontual, percebe-se que em todos os pontos amostrais ocorreu um pequeno aumento, atingindo patamares de meio básico (7,14) no 1º ponto amostral.

Figura 39 - Variação do pH no reator biológico ao longo da Etapa II.



Fonte: Marinho (2015).

Conforme Griffin (1994) os fungos modificam o pH do meio por conta da retirada diferenciada de cátions e ânions durante o transporte de substrato. Como os mesmos podem produzir amônia a partir de nitrato e nitrito, sendo assim, é provável que devido a essa conversão, o meio tem tendência a ficar alcalino, provocando o consumo de prótons H^+ .

Saluk e Yatmaz (2012) afirmam que, quando ocorre a dissolução de soluções coloridas, são liberados ânions ou cátions com caráter ácido-base para o meio, isso pode ter influenciado na elevação do pH em alguns momentos da Etapa II.

Freitas *et al.* (2009) também verificaram o aumento do pH ao empregarem fungos basidiomicetos e zigomicetos para descoloração de efluentes oriundos de indústria de papel. Os autores concluíram que o aumento do pH se deu por conta de produtos metabólicos complexos produzidos e liberados para o meio extracelular e também aludiram que estes subprodutos são dependentes do tipo de cossubstrato usados pelos fungos. Portanto, o aumento do pH pode ter sido provocado também pelos subprodutos oriundos da oxidação do etanol.

A elevação do pH também foi percebida em outras pesquisas com reatores com fungos como Santaella (1999), Rodrigues (2006), Oliveira (2013) e Peixoto (2014).

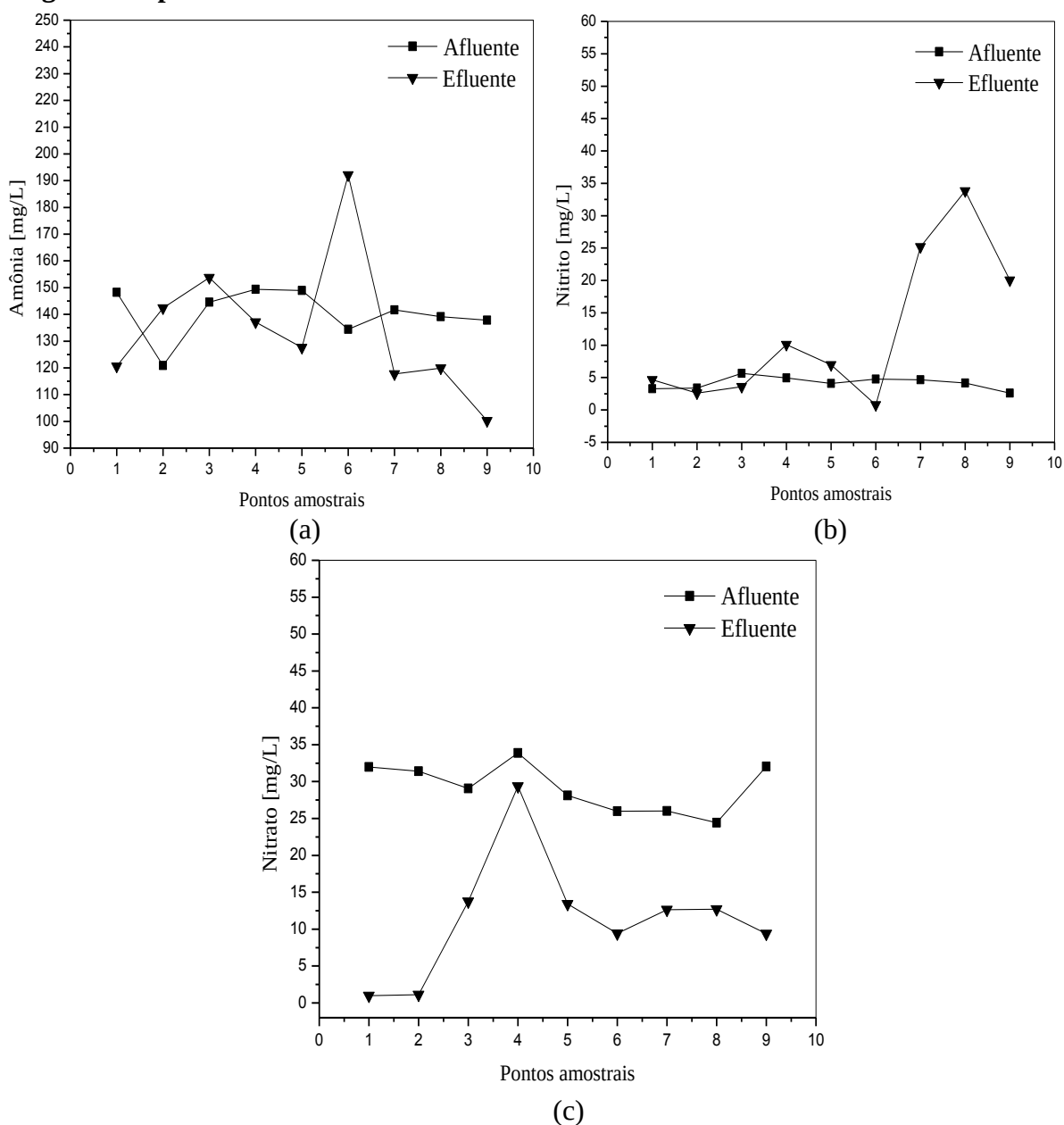
Segundo Xiong (2005) e Maciel (2006) a atividade enzimática também é influenciada pelo pH do meio, geralmente, os fungos sintetizam enzimas mais ativas em meios com pH baixo. Pode-se inferir que as baixas remoções de Índigo carmim registradas nesta fase estão relacionadas a tal fato.

A respeito das frações nitrogenadas, nas Figuras 40 e 41 estão apresentados os gráficos de variação da amônia, nitrato e nitrito em concentração (mg/L) e percentuais da Fase IV.

A concentração média de amônia afluente foi de 140,56 mg/L, com máxima de 149,38 mg/L e mínima de 120,87 mg/L. Por sua vez, no efluente a concentração média de amônia foi de 134,6 mg/L e em alguns pontos amostrais ocorreu um incremento da concentração da mesma. A remoção média foi de 16,5%, a remoção máxima foi registrada no 9º ponto amostral (27,3%) e mínima no 4º ponto (8,2%).

Papagianni (2004) e Lopes *et al.* (2011) afirmaram que a ausência de glicose no meio afeta negativamente a remoção de amônia, visto que os íons amônio não são armazenadas simplesmente nas células para funcionarem como reservatórios, entretanto eles, intracelularmente combinam-se com a glicose formando a glucosamina, que atua como composto energético de reserva dos fungos durante a fermentação.

Figura 40 - Variação das concentrações (a) Amônia, (b) Nitrito e (c) Nitrato no RBF ao longo da Etapa II.

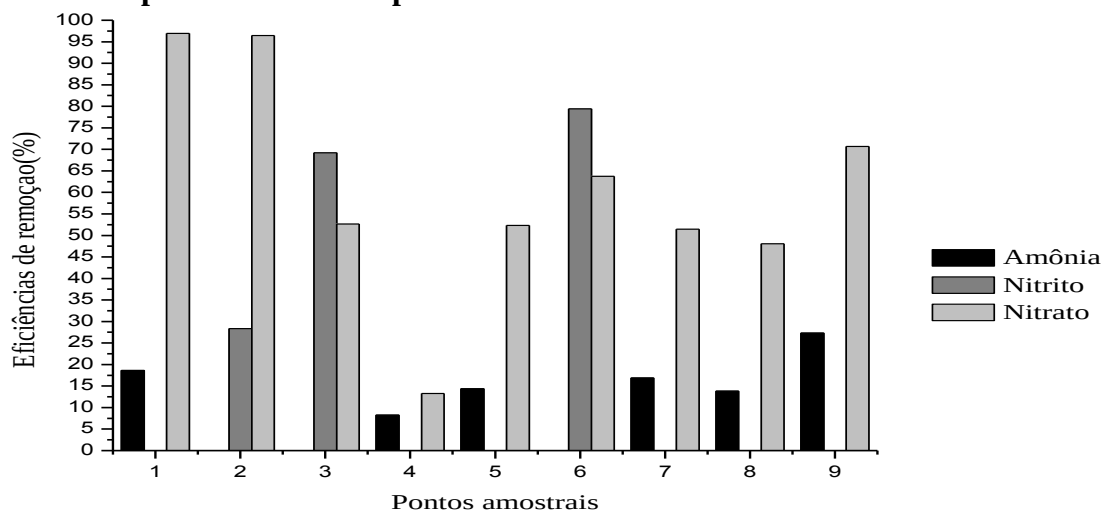


Fonte: Marinho (2015)

Todavia, ao compararmos o percentual médio de remoção de amônia da Fase II, caracterizada pela presença da glicose a 0,5 g/L, com a Etapa II, caracterizada pelo uso do etanol como cossubstrato a 0,5g/L, percebeu-se que o percentual médio da Etapa II (16,5%) foi levemente superior ao da Fase II (12,5%), na Etapa I, contradizendo o que foi afirmado por Papagianni *et al.* (2005) e Lopes *et al.* (2010), porém, na Fase II (Etapa I), em nenhum ponto amostral a concentração efluente de amônia foi maior que afluente como aconteceu em

três pontos amostrais da Etapa II, de modo que estas oscilações podem ter sido causadas pela permeabilidade da membrana plásmática devido o uso do etanol.

Figura 41 - Percentuais de remoção de amônia, nitrato e nitrito alcançados pelo RBF durante os experimentos da Etapa II.



Fonte: Marinho (2015)

A concentração de nitrato na entrada do reator variou de 24,44 mg/L a 33,87 mg/L, com média de 29,2 mg/L. No efluente a concentração de nitrato variou de 1 mg/L a 29 mg/Lm apresentando instabilidade nas remoções. As maiores remoções foram obtidas no 1º e 2º ponto amostral de 97% e 96%, respectivamente, com média de 60,61%, percentual muito superior ao encontrado na Fase II (3,3%). A remoção mínima foi de 13,3% no 4º ponto amostral.

Os dados pertinentes às frações nitrogenadas, oriundas do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,5 g/L) e NaNO_3 (0,25 g/L), revelaram que houve remoção de ambas as frações simultaneamente, amônia e nitrato, em praticamente todos os pontos amostrais, salvo exceções (pontos 2, 3 e 6). Griffin (1994) declara que os fungos são capazes de assimilar amônia e nitrato de forma simultânea, embora a amônia seja a fonte prontamente incorporada pelos mesmos.

De forma dessemelhante ao ocorrido nas Fases I e II, Etapa I, na Etapa II, a remoção de nitrato (60,6%) foi maior que a de amônia (16,5%). Tal observação pode ser um indício da transformação de nitrato a nitrito e nitrito a amônia, ocorrendo o consumo de H^+ do meio. Devido a essa conversão o pH tende a aumentar, como realmente ocorreu durante toda esta fase, cabendo resaltar que quando o meio chegou ao nível de neutralidade, levemente básico no ponto amostral 1 (7,14) foi quando ocorreu a maior remoção de nitrato (96%).

Esta fase também foi caracterizada pela grande alternância de períodos com aumento de nitrito e outros em que houve a remoção deste composto. A concentração média afluente de nitrito foi de 4,32 mg/L e no efluente foi de 12 mg/L.

As remoções só foram registradas nos pontos amostrais 2, 3 e 6 que foram de 28,4%, 69,2% e 79,5%, respectivamente, curiosamente nos mesmos pontos amostrais onde ocorreu acúmulo de amônia no meio. Portanto, possivelmente, o nitrito foi convertido à amônia que ficou acumulada no meio e não foi consumida pelos fungos. Nos demais pontos não houve remoção de nitrito e sim aumento do mesmo no meio, então, provavelmente, o nitrato foi convertido a nitrito e o mesmo acumulou-se no meio devido a falhas na aeração do reator durante alguns períodos desta fase da pesquisa, não disponibilizando grande quantidade de oxigênio livre no meio para tal conversão.

5.3 Microscopia - Contagem do número de colônias

A execução do plaqueamento e a contagem de fungos e bactérias ao final das Fases I e III (Etapa I) e Etapa II revelou a predominância da espécie *Aspergillus niger* AN 400 no biofilme do reator aeróbio contínuo, mesmo com a presença de bactérias, que estavam em menor quantidade.

A formação de biofilmes aderidos a meios suportes proporciona o predomínio da espécie inoculada sobre as demais culturas livres em suspensão, favorecendo a formação de micro-ambientes especiais devido à interação entre as espécies, além de garantir a estabilidade das colônias. Ademais, o uso de suportes inertes assegura a retenção de biomassa dentro do reator e propiciando a sua operação com elevado tempo de retenção celular, aumentando assim a eficiência do sistema biológico (PEREIRA, 2001).

Apenas na diluição de 10^{-3} , em todas as fases, obteve-se a melhor visualização das colônias. Na Tabela 12 está exposta a concentração de micro-organismos como Unidade Formadora de Colônia (UFC) de cada fase.

A partir da Tabela 12, observou-se que na Fase I (Etapa I) houve pequena diferença entre a concentração de fungos e bactérias no meio, porém, após a reinoculação realizada no início da Fase III (Etapa I) a concentração de fungos aumentou significativamente.

Tabela 12 – Contagem de micro-organismos ao final das fases.

MICRO-ORGANISMO	ETAPA I		ETAPA II
	FASE I	FASE III	
Fungos (UFC/mL)	$7,7 \times 10^4$	$18,5 \times 10^4$	$9,7 \times 10^4$
Bactérias (UFC/mL)	7×10^4	9×10^4	$3,4 \times 10^4$

Fonte: Marinho (2015)

Gao *et al.* (2007) avaliaram a influência das limitações de fontes de carbono e nitrogênio na remoção do corante Reactive Brilliant Red por *Phanerochete Chrysosporium*. Os resultados atestaram que em cultivos com concentração limitante de nitrogênio há baixa probabilidade de contaminação por bactérias, contudo, em meio onde há limitação de fonte de carbono ocorre maior suscetibilidade de contaminação das mesmas. A adição de pequenas concentrações de glicose (1g/L e 0,5 g/L) empregadas nesta pesquisa pode ter influenciado nas elevadas concentrações de bactérias registradas nas Fases I e III (Etapa I)

Após a Etapa II, caracterizada pela presença de etanol (0,5 g/L), a população bacteriana sofreu grande diminuição em comparação aos testes anteriores, possivelmente porque o etanol exerceu um efeito tóxico sobre as bactérias, micro-organismos mais sensíveis a fatores externos, provocando uma redução na quantidade de colônias, além disso, Dao e Dantigny (2011), Oliveira (2013) e Peixoto (2014) afirmaram que o etanol é um antibactericida em potencial.

Em suma, a presença do etanol no meio contribuiu para inibir a contaminação por bactérias, por outro lado as baixas concentrações de glicose adicionadas foram um fator de risco de contaminação do meio por micro-organismos alóctones, logo que houve significativa detecção de colônias bacterianas.

Em contrapartida Hai *et al.* (2008) alega que a ação em conjunto de fungos e bactérias é benéfica ao processo de biorremediação, logo que estes são os maiores decompositores encontrados na natureza e são responsáveis pela mineralização de vários compostos poluentes, muitos deles com maior eficiência de remoção quando metabolizados em culturas mistas, dado que fungos e bactérias são parceiros complementares.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos na presente pesquisa permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

- O tratamento biológico com *Aspergillus niger* AN 400 inoculado em reator de escoamento contínuo e leito fixo apresentou-se eficiente em relação a degradabilidade do corante Índigo Carmim presente em efluente têxtil sintético, indicando uma boa aplicabilidade do processo no tratamento de efluentes reais têxteis.
- A adição do cossustrato, nas condições avaliadas, favoreceu a remoção do corante Índigo Carmim pelo fungo *Aspergillus niger* AN 400, de modo geral, não diferindo muito na presença da glicose a concentração de 1g/L e 0,5g/L.
- Na Fase I, caracterizada pela adição de glicose a 1g/L ao efluente têxtil, a média de degradação de corante foi de 96% contra eficiência média de 98,8%, na Fase II, a qual foi adicionada 0,5 g/L de glicose, indicando boa estabilidade do sistema quanto à degradação do Índigo Carmim em ambas as fases da Etapa I.
- A Fase III da Etapa I, caracterizada pelo uso de 0,5g/L de glicose e retirada dos macronutrientes, registrou percentuais de remoção significativamente inferiores que as Fases I e II da Etapa I, sendo o percentual médio de remoção de 41,37%, podendo-se inferir que a retirada dos macronutrientes não foi benéfica para biodegradação do Índigo Carmim.
- Os resultados do teste de adsorção no material suporte ratificaram que o principal mecanismo de remoção foi pela via biológica, visto que a massa de corante adsorvida no material suporte foi insignificante.
- Durante as Fases I e II da Etapa I o sistema não foi estável quanto a remoção de matéria orgânica, expressa em termos de DQO total e solúvel, sendo obtido percentuais médios de 68,7% e 74,8%, respectivamente, para DQO total e 84,3% e 77,17%, respectivamente, para DQO solúvel. Assim, verifica-se maior formação de subprodutos oriundos da ruptura das ligações químicas do corante na Fase I.
- Na Fase III da Etapa I, o percentual médio de remoção de matéria orgânica total foi de 39,5% e dissolvida de 41%, notoriamente inferior aos percentuais obtidos nas fases anteriores desta pesquisa. Possivelmente, devido a ausência de macronutrientes que

influenciaram negativamente na liberação de enzimas fúngicas, diminuindo o desempenho do reator.

- Nas Fases I e III da Etapa I, em praticamente todas as coletas a concentração de DQO total foi acima do limite tolerado pela Portaria da SEMACE nº 154, de 22 de Julho de 2002. Diferentemente, na Fase II, na maioria das coletas, os valores de DQO total do efluente se apresentaram abaixo do limite imposto pela legislação estadual.
- No tocante à remoção de compostos nitrogenados na Etapa I, os valores encontrados de remoção de amônia não foram tão bons, logo que a média de remoção nas Fases I e II foram de 30,2% e 12,5%, respectivamente. Na fase III a remoção média de amônia foi de 96%, devido a menor concentração de amônia afluente, favorecendo as maiores remoções. Em todas as coletas da Fases I e II o efluente esteve acima do limite tolerado pela Portaria da SEMACE nº 111 de 2011. Porém na Fase III, os valores efluentes estiveram abaixo do valor máximo permitido para amônia total.
- As remoções médias de nitrito e nitrato nas Fases I, II e III da Etapa I foram de 9% e 95%; 3,31% e 90,2%; 84,73% e 99,9%, respectivamente.
- Na Etapa II a remoção média e máxima de corante foi de 44% e 49%, respectivamente. Enquanto que as remoções médias de DQO total e solúvel foram de 57,4% e 61%.
- Em relação as formas nitrogenadas na Etapa II as remoções médias de amônia, nitrato e nitrito foram de 16,6%, 59% e 60,6%, respectivamente, sendo que em alguns pontos amostrais houve incrementos na concentração de amônia e nitrito.
- A partir das análises de varreduras concluiu-se que embora tenha ocorrido a ruptura da ligação química do grupo cromóforo do corante ($-C=C-$) em todas as etapas estudadas, provavelmente não houve a metabolização efetiva do benzeno.
- A contagem de colônias constatou a predominância dos fungos no inteiro do reator com valores de unidades de fungos sempre superiores às de bactérias.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M. C. S.; SILVA FILHO, J. C. L.; OLIVEIRA, B. C.; HOLANDA JUNIOR, F. L. Perfis estratégicos de conduta social e ambiental: estudos na indústria nordestina. **Gestão de produção**, São Carlos, v.15, n.1, p. 591-598, 2008.
- ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Perfil do setor com dados referentes a 2011**. Disponível: <http://WWW.abit.org.br/site/navegação.asp?id_menu=1&id_sub=4&idioma=PT>. Acessado em: 10 Outubro 2014.
- ALI, N.; IKRAMULLAH.; LUTFULLAH, G.; HAMEED, A.; AHMED, S. Decolorization of Acid red 151 by *Aspergillus niger* SA1 under different physicochemical conditions. **World J Microbiol Biotechnol**, p. 1099–1105, n.7, v.24, 2008.
- ALI, N.; EL-MOHAMEDY, R. Microbial decolourization of textile wastewater. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.16, p.117-123, 2012.
- ALMEIDA, E.J.R.; CORSO, C.R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus* . **Chemosphere**, v. 112, p. 317–322, 2014.
- ALMEIDA, V. C.; VARGAS, A. M.; GARCIA, J. C.; LENZI, E.; OLIVEIRA, C. C.; NOZAKI, J. Simultaneous determination of the textile dyes in industrial effluents by first-order derivative spectrophotometry. **Analytical Sciences**, v. 25, n. 4, p. 487-492, 2009.
- ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica,)Programa de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2013.
- AMBROSIO, S. T.; VILAR, J. J. C.; SILVA, C. A. A.; OKADA, K.; NASCIMENTO, A. E.; LONGO, R. L. A biosorption isotherm model for the removal of reactive azo dyes by inactivated mycelia of *Cunninghamella elegans* UCP 542. *Molecules*. v. 17, p. 62–452, 2012.
- AMMAR, S.; BDELHEDI, R.; FLOX, C.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. **Pubget**, v. 4, n. 4, p. 229-233, 2006.
- ANASTASI, A.; PARATO, B.; SPINA, F.; TIGINI, V.; PRIGIONE, V.; VARESE, C. Decolourization and detoxification in the fungal treatment of textile wastewaters from dyeing process. **New Biotechnology**, v.29, n.1, p. 38-45, 2011.
- ANDRADE, M. V. F.; CUNHA, A. L.; MÁXIMO, H. O.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Influência da concentração de cossubstrato na remoção de corante azo e produção de maganês peroxidase**. In: VI Congresso Norte e Nordeste de pesquisa e Inovação– CONNEPI– Natal- RN (**Anais eletrônico**), 2011.

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

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

ANTONIALI, N.; OLIVEIRA, G. L.; VIDAL, C. M. S. **Caracterização e propostas de tratamento para efluentes de indústrias têxteis**. In: VII Semana de Engenharia Ambiental, Irati, **Anais...** 2009.

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

ASGHER, M.; BHATTI H, N.; ASHRAF, M; LEGGE, R. L. Recent developments in biodegradation of industrial pollutants by white rot fungi and their enzyme system. **Biodegradation**. v. 19, p. 771–83, 2008.

ASGHER, M.; BHATTI , H. N.; AZIM, N. Decolorization of practical textile industry effluents by white rot fungus *Coriolus versicolor* IBL-04. **Biochemical Engineering Journal**, v, 47, p. 61–65, 2009.

ASSAS, N.; AYED, L.; MAROUANI, L.; HAMDI, M. Decolorization of fresh and stored-black olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. **Process Biochemistry**, v.38, p. 361-365, 2002.

AYED, L.; MAHDHI, A.; CHEREF, A.; BAKHROUF, A.; Decolorization and degradation of azo dye Methyl Red by an isolated *Sphingomonas paucimobilis*: biotoxicity and metabolites characterization. **Desalination**. n. 274, p. 7–272, 2011.

BACCAR, R.; BLÁNQUEZ, P.; BOUZID, J.; FEKI, M.; ATTIYA, H.; SARRÀ. Decolorization of a tannery dye: From fungal screening to bioreactor application. **Biochemical Engineering Journal**, v. 56, p. 184-189, 2011.

BAE, J. S.; FREEMAN, H. S. Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*. **Dyes and Pigments**, v. 73, n.1, p.126–132, 2007.

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

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

BARRETO, N. S. E. **Descoloração e Detoxificação do Azo Corante Alaranjado II por *Geobacillus stearothermophilus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *P. fluorescens*** Isolados e em

Cultura Mista. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas), Programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas da Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Recife - Pernambuco, 2006.

BASHA, C. A.; SELVAKUMAR, K. V.; PRABHU, H. J.; SIVASHANMUGAM, P.; LEE, C. H. W. Degradation studies for textile reactive dye by combined electrochemical, microbial and photocatalytic methods. **Sep Purif Technol.** v. 79, p. 9–303. 2011.

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

BENTO I. E.; RIBEIRO, V. A. S.; CANESIN, E. A. **Tingimento de fitas de poliéster com corante disperso recuperado do banho de tingimento visando a redução da carga de cor no efluente.** In: 1º Simpósio Paranaense de Engenharia Têxtil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, **Anais...** 2013.

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

BISSCHOPS, I. A. E.; SPANJERS, H. Literature review on textile wastewater characterisation. **Environmental Technology**, v. 24, p. 1399–1411, 2003.

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

BEVENSEE, M. O.; BORON, W. F. **Control of intracellular pH: in The kidney.** Seldin and Giebisch's. 4th edition, p. 1429 – 1480, 2008.

BOZIC, M.; KOKOL, V. Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 299–309, 2008.

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

CARDOSO, G. B. **Avaliação de diferentes tratamentos de efluente têxtil simulado contendo o azo corante Preto de Diresul.** Dissertação (Mestre em Engenharia de Processos), Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes – UNIT, Aracajú-SE, 2010.

CARDOSO, E. R.; ASSIS, L. C.; NAHAS, E. Nutrição e crescimento do fungo nematófago *Arthrobotrys oligospora*. **Summa Phytopathologica**, v. 35, n.4, p.267-272, 2009.

CARLILE, M. J., WATKINSON, S. C. **The Fungi.** Academic Press – Harcourt Brace & Company, San Diego. 1994.

CASAS, N.; PARELLA, T.; VICENT, T.; CAMINAL, G.;SARRA, M. Metabolites from the biodegradation of triphenylmethane dyes by *Trametes versicolor* or laccase. **Chemosphere**, v. 75, n. 10, p. 1344-1349, 2009.

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

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

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

CHARUMATHI, D.; DAS, N. Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C. tropicalis*. *Desalination*, v. 285, p. 22-30, 2012.

CHARUMATHI, D.; NILANJANA, D. Bioaccumulation of synthetic dyes by *Candida tropicalis* growing in sugarcane bagasse extract medium. **Adv Biol Res**. v. 4, p. 233–40, 2010.

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

CHEN, C.; JIKUN, C.; WU, N.; XINGJUN, T.; HUANG, F. Biodegradation of Orange G by Wood-rot fungi *Phanerochaete sordida* TXJ-1302A and *Tyromyces lauteus* TXJ-1302B. **Bioresource Technology**, v.99, p. 3926-3929, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº. 357 de 17 de Março de 2005**. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res357005.pdf> > Acessado em 01 dez. 2014.

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

COUTO, S.R.; ROSALES, E.; GUNDIN, M.; SANROMAN, M.A. Exploitation of wastes from the brewing industry for laccase production by two *Trametes* species. **Journal of Food Engineering**, v. 64, p. 423–428, 2004.

CUNICO P.; MAGDALENA, C. P.; CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A. **Adsorção de corante Reativo Preto 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão**. 2nd International Workshop - Advances in Cleaner Production, São Paulo, 2009.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado**. Dissertação

(Mestrado em Mestre em Engenharia Química) Pós Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2005.

DANTIGNY, P.; GUILMART, A.; RODOI, F.; BENSOUSSAN, M.; ZWIETERING, M. Modelling the effect of ethanol on growth rate of food spoilage moulds. **International Journal of Food Microbiology**, v. 98, p. 261-269, 2005.

DAO, T.; DANTIGNY, P. Control of food spoilage fungi by ethanol. **Food Control**, v. 22, p. 360-368, 2011.

DAS, D.; CHARUMATHI, D.; DAS, N. Bioaccumulation of the synthetic dye Basic Violet 3 and heavy metals in single and binary systems by *Candida tropicalis* grown in a sugarcane bagasse extract medium: Modelling optimal conditions using response surface methodology (RSM) and inhibition kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1541-1552, 2011.

DEMIREL, G.; YAYKASLI, K. O.; YASAR, A. The production of citric acid by using immobilized *Aspergillus niger* A-9 and investigation of its various effects. **Food Chemistry**, v. 89, p. 393-396, 2005.

DIAPER, C.; CORREIA, V. M.; JUDD, S. J. The use of membranes for the recycling of water and chemicals from dyehouse effluents: an economic assessment. **J. Soc Dyers Colour**, v. 112, p. 273-281, 1996.

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

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

DURÁN, N.; ESPOSITO, E. Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase – like compounds in wastewater and soil treatment: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 714, p. 1-17, 2000.

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

ELIAS, B.; GUIHARD, L.; NICOLAS, S.; FOURCADE, F.; AMRANE A. Effect of electro-Fenton application on azo dyes biodegradability. **Environ Prog Sustain Energy**, v. 30, p. 7–160, 2011.

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

ERDEN, E.; KAYMAZ, Y.; PAZARLIOGLU, N. K. Biosorption kinetics of a direct azo dye Sirius Blue K-CFN by *Trametes versicolor*. **Electron J Biotechnol.** v. 14, p. 1–10, 2011.

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

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

EVANGELISTA, B. N. S.; ALBUQUERQUE, C. D.; VIEIRA, R. H. S. F.; CAMPOS, T. G. M. Cometabolic decolorization of the Reactive azo dye Orange II by *Geobacillus stearothermophilus* UCP 986. **Text Res J.** v. 79, p. 1266–73, 2009.

FERRAZ, A. E. R. **Comparação da mutagenicidade dos azo corantes Disperse Red 1, Disperse Red 13 e Disperse Orange 13 utilizando o teste de mutagenicidade Salmonella/microsoma.** Dissertação (Mestrado em Ciências farmacêuticas), Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

FERSI, C.; DHAHBI, M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. **Desalination**, v. 222, n. 1, p. 263-271, 2008.

FORSS, J.; WELANDER, U. Biodegradation of azo and anthraquinone dyes in continuous systems. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 65, p. 237 – 227, 2011.

FRANCISCON, E.; ZILLE, A.; DIAS, G. F.; MENEZES, R. C.; DURRANT, K. R.; CAVACO, P. A. Biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Staphylococcus arlettae* strain VN-11 using a sequential microaerophilic/aerobic process. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 63, p. 280-288, 2009.

FREITAS, A.; COSTA, A.; PEREIRA, R.; ANTUNES, S.; GONÇALVES, F.; ROCHA-SANTOS, T.; DINIZ, M.; CASTRO, L.; PERES, I.; DUARTE, A. Biological treatment of the effluent from a bleached kraft pulp mill using basidiomycete and zygomycete fungi. **Science of the Total Environment**, v. 47, p. 3282- 3289, 2009 .

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

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2008.

GABIATTI, N. C. **Seleção de microorganismos para conversão de amônio em nitrito e eliminação de nitrogênio de efluente sintético.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

GABRIELE, C. S. M.; MIRANDA, M. F.; MARINHO, G.; WANDERLEY, C. R. P.; RODRIGUES, K. **Influência do uso de etanol como cossubstrato para remoção de Vermelho do Congo em reator com biomassa imobilizada de *Aspergillus niger* AN 400.**

In: VII Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica - CONNEPI, (**Anais eletrônico**)Palmas-TO, 2012.

GALHAUP, C.; WAGNER, H.; HINTERSTOISSER, B.; HALTRICH, D. Increased production of laccase by the wood-degrading basidiomycete *Trametes pubescens*. **Enzyme and Microbial Technology**, v.30, p. 529–536, 2002.

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

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

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

GHODAKE, G., S.; JADHAV, V.; DAWKA, R.; GOVINDWAR, S. Biodegradation of Diazo Dye Direct Brown MR by *Acinetobacter calcoaceticus* NCIM 2890. **Int. Biodeter. Biodegr.**, v. 63, p. 433 – 441, 2009.

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

GIANFREDA, L.; XU, F.; BOLLAG, J. Laccases: A useful group of oxidoreductive enzymes. **Bioremediation Journal**, v. 3, p. 1–25, 1999.

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

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

GONEN, F.; AKSU, Z. Predictive expressions of growth and Remazol Turquoise Blue-G reactive dye bioaccumulation properties of *Candida utilis*. **Enzyme Microbiol Technol.** v. 45, p. 15–21, 2009.

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

GRADY, C. P. L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. C. **Biological Wastewater Treatment**. Second edition. New York: Marcel Dekker, Inc. 1999.

GRIFFIN, D.H. **Chemistry of the fungal cell. In Fungal Physiology.** Wiley-Liss, New York, USA, 1994.

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

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

GUPTA, V. K.; SUHA, S. Application of low-cost adsorbents for dye removal- a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313-42, jun. 2009.

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

HANSEN, L.; LOPES, W.; RUSCHEL, C. K. **Biorremediação - utilização do fungo *Aspergillus niger* no tratamento de efluentes.** In: 24ª Mostra Internacional de Ciência e Tecnologia. 2009.

HAQ, I. U.; ALI, S.; QADEER, M. A.; IQBAL, J. Optimization of nitrogen for enhanced citric acid productivity by a 2-deoxy D-glucose resistant culture of *Aspergillus Niger* NGd-280. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 5, p. 645-648, 2005.

HAQ, I. U.; ALI, S.; QADEER, M. A.; IQBAL, J. Stimulatory effects of alcohols (methanol and ethanol) on citric acid productivity by a 2-deoxy D-Glucose resistant culture of *Aspergillus niger* GCB-47. **Bioresource Technology**, v. 86, p. 227-233, 2005.

HAQ, I.; ASHRAF, H.; OMAR, S.; QADEER, M.A. Biosynthesis of amyloglucosidase by *Aspergillus niger* using wheat bran as substrate. **Pak. J. Biol. Sci.**, v. 5, p. 962-964, 2002.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação Fotoquímica - UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil.** Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis - SC, 2006.

HAS VAN LEEUWEN, J.; RASMUSSEN, M.; SANKARAN, S.; KOZA, C.; ERICKSON, D.; MITRA, D.; JIN, B. **Fungal Treatment of Crop Processing Wastewaters with Value-Added Co-Products.** Sustainable Bioenergy and Bioproducts, p. 13-42, 2012.

HUA, L.; MA, H.; ZHANG, L. Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/c-Al₂O₃. **Chemosphere**, v. 90, p. 143–149, 2013.

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

HWANG, S.C.; LIN, C. S.; CHEN, I. M.; CHEN, J. M.; LIU, L.Y.; WATTER, K. D. Removal of multiple nitrogenous wastes by *Aspergillus niger* in a continuous fixed-slab reactor. **Bioresource Technology**, v. 93, n. 2, p. 131-138, 2004.

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

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

JAMAL, F.; QIDWAI, T.; PANDEY, P. K.; SINGH, S. Azo and anthraquinone dye decolorization in relation to its molecular structure using soluble Trichosanthes dioica peroxidase supplemented with redox mediator. **Catalysis Communications**, v.12, p. 1218-1223, 2011.

JAIN, R.; SIKARWAR, S. Removal of hazardous dye congo red from waste material. **J. Hazard. Mater**, v. 152, p. 942–948, 2008.

JIANG, C.; SHI, J.; CHEN, X.; LIU, Y. Effect of sulfur dioxide and ethanol concentration on fungal profile and ochratoxin A production by *Aspergillus carbonarius* during wine making. **Food Control**, v. 47, p. 656-663, 2015.

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

KAPICH, A.N.; PRIOR, B.A.; BOTHA, A.; GALKIN, S.; LUNDELL, T.; HATAKKA, A. Effect of lignocellulose-containing substrate on production of ligninolytic peroxidases in submerged cultures of *Phanerochaete chrysosporium* ME-446. **Enzyme and Microbial Technology**, v.34, p. 187–195, 2004.

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

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

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

KAUSHIK, P.; MALIK, A. Process optimization for efficient dye removal by *Aspergillus lentulus* FJ172995. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 837–843, 2011.

KHALAF, M. Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra sp.* **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6631 – 6634, 2008.

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

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

KHOUNI, I.; MARROT, B.; AMAR, R. B. Treatment of reconstituted textile wastewater containing a reactive dye in an aerobic sequencing batch reactor using a novel bacterial consortium. **Sep Purif Technol.** v. 87, p. 110–9, 2012.

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

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

KOMBOONCHOO, S. A. B.; BECHTOLD, T. Natural dyeing of wool and hair with indigo carmine (C.I. Natural Blue 2), a renewable resource based blue dye. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 1487–1493, 2009.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. **Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters**. New York: New Science Publishers, 2008.

KUMAR, K.; DASTIDARA, M. G.; SREEKRISHNAN, T. R. Effect of process parameters on aerobic decolourization of reactive azo dye using mixed culture. **World Acad Sci Eng Technol.** v. 58, p. 962–5, 2009.

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

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

LATIF, A.; NOOR, S.; SAHRIF, Q. M.; NAJEEBULLAH, M. Different techniques recently used for the treatment of textile dyeing effluents: A Review. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 32, n.1, p.115-124, 2010.

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

LEECHART, P.; NAKBANPOTE, W.; THIRAVETYAN, P. Application of 'waste' wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye. **J. Environ. Manage**, v. 90, p. 912-920, 2009.

LEUNG, P. C.; POINTING, S. B. Effect of different carbon and nitrogen regimes on Poly R decolorization by white rot fungi. **Mycolog Res.**, v. 106, p. 86-92, 2002.

LIAO, C. S.; HUNG, C. H.; CHAO, S. L. Decolorization of azo dye reactive black B by *bacillus cereus* strain HJ-1. **Chemosphere**, v. 90, p. 2109–2114, 2013.

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

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

LOPES, M. S. S.; OLIVEIRA, P. C. C.; ANDRADE, M. V. F.; ARAÚJO, R. S.; MERINHO, G.; RODRIGUES, K. A. Removal of macronutrients from effluent of a cashew nut industry by using a batch aerobic reactor with fungal inoculums. **Eng. Sanit. Ambient**, v. 16, n.1, p. 17-26, 2011.

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

MADHAVAN, J.; KUMAR, P. S. S.; ANANDAN, S.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Degradation of acid red 88 the combination of sonolysis and photocatalysis. **Separation Science and Technology**, v.74, p. 336-341, 2010.

MAGDALENA, C.P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. Dissertação (Mestrado em Ciências) Programa de Pós-graduação do Instituto de Pesquisas Enérgicas e Nucleares da Universidade de São Paulo–USP, 2010.

MAIA, L.C.; YANO-MELO, A.M.; CAVALCANTI, M.A. **Diversidade de Fungos no Estado de Pernambuco**. In: TABARELLI, M.; SILVA, J.M.C. (orgs.). Diagnóstico da Biodiversidade de Pernambuco. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente, Ed. Massangana. Recife, 2002.

MAJEAU, J. A.; BRAR, S. K.; TYAGI, R. D. Laccases for removal of recalcitrant and emerging pollutants. **Bioresour Technol**, v. 101, p. 50–2331, 2010.

MALLER, A. **Produção, purificação e caracterização do complexo pectinolítico do fungo *Aspergillus niveus***. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo – USP, Ribeirão Preto, 2008.

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

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. **Appl Catal B: Environ.** v. 87, p. 45–105, 2009.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E; NETO, J. M. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante preto Biozol UC. **Revista de Engenharia Sanitária**, v.1, n. 3, p. 261-270, 2011.

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

MESTER, T.A.; FIELD, A.J. Optimization of manganese peroxidase production by the white-rot fungus *Bjerkandera sp.* Strain BOS55. **FEMS Microbiology Letters**, v.155, p. 161–168, 1997.

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

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

MELO, I. P.; GOMES, K. A.; CASTRO, B. B.; SAMPAIO, G. M.; RODRIGUES, K. A. **Estudo da influência da glicose e fontes de nitrogênio na remoção de matéria orgânica e corante Vermelho do Congo em reator contínuo com biomassa imobilizada de *Aspergillus Niger* AN 400.** In: V Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica - CONNEPI, (Anais eletrônico) Maceió-AL , 2010.

MENDONÇA, J. N. **Identificação e isolamento de corantes naturais produzidos por actinobactérias.** Dissertação (Mestrado em Ciências) Programa de Pós-graduação em Ciências da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo - USP, Ribeirão Preto, 2011.

METCALF e EDDY. **Wasterwater Engineering: Treatment and reuse.** TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. New York: McGraw-Hill, p. 29-151, 2003.

MIRJALILI, M.; NAZARPOOR, K.; KARIMI, L. Eco-friendly dyeing of wool using natural dye from weld as co-partner with synthetic dye. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1045-1051, 2011.

MOHAJERANI, M.; MEHRVAR, M.; EIN-MOZAFFARI, F. An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. **Int J Eng.** v.3, p. 120–46, 2009.

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

MOOSVI, S.; KHER, X.; MADAMWAR, D. Isolation, characterization and decolorization of textile dyes by a mixed bacterial consortium JW-2. **Dyes and Pigments**, v, 74, p. 723–9, 2007.

MORE, T.; YAN, S.; TYAGI, R.; SURAMPALLI, R. Potencial use of filamentous fungi for wastewater sludge treatment. **Bioresource Tecnology**, v.101, p. 7691 – 7700, 2010.

MURUGESAN, K.; DHAMIJA, A., NAM, I., KIM, Y., CHANG, Y. Decolourization of reactive black 5 by lacase: optimization by response surface methodology. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 176–184, 2007.

NASCIMENTO, R. F. **Adsorção dos corantes têxteis Violeta Brilhante Remazol e Turquesa Remazol por aguapé (*Eichhornia crassipes*)**. Dissertação (Mestrado em Química) Centro de Ciências Exatas e Tecnologia - Programa De Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological tratments for wastewater decontamination: a review. **Sci Total Environ**, v. 409, p. 41–66, 2011.

OLIVEIRA, P. C. C. **Remoção biológica de compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) e nutrients de água contaminadas por gasoline por uso de reator continuo de leito fixo e inoculado com fungos**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE, Fortaleza, Ceará, 2013.

ÖZCEŞMECI, I.; GELIR, A.; GÜL, A. Synthesis and photophysical properties phthalocyanine pyrene dyads. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 954-960, 2012.

PADMAVATHY, S.; SADHYA, S.; SWAMINATHAN, K.; SUBRAHMANYAM, Y.V.; CHAKRABARTI, T.; KAUL, S. N. Aerobic decolorization of reative azo dyes in presence of various cosubstrates. **Chem. Biochem. Eng. Q.**, v. 17, n. 2, p.147-151, 2003.

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

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

PAPAGIANNI, M. Fungal morphology and metabolite production in submerged mycelia process. **Biotechnology Advances**, v. 22, n. 5, p. 189-259, 2004.

PARSHETTI, G.; KALME, S.; GOMARE, S.; GOVINDWAR, S. Biodegradation of Reactive blue-25 by *Aspergillus ochraceus* NCIM-1146. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 3638 – 3642, 2007.

PELCZAR, M.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2a ed. São Paulo: McGraw-Hill, v.1, p. 517. 1996.

PEREIRA, F. J.; LIMA, J. O.; ROCHA, R. B.; MEDINA, P.; DE ARAÚJO, E. F.; DE QUEIROZ, M. V. Nitrato Redutase em Fungos Filamentosos. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n.31, p. 74-83, 2003.

PEREIRA, M. A.; ALVES, A. A.; AZEREDO, J.; MOTA, M. AND OLIVEIRA, R. Influence of físico-chemical properties of porous microcarriers on the adhesion of a anaerobic consortium. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 24, p. 181-186, 2000.

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

PINHEIRO, Z. B.; RODRIGUES, K.; WANDERLEY, C. R. P.; ARAÚJO, R. S.; MARINHO, G. Remoção biológica de fenol por uso de reator contínuo com inóculo de *Aspergillus niger*. **Eng. Sanit. Ambient**, v. 15, n. 1, 2010.

PIRES, J. N. **Avaliação do tratamento de água residuária de indústria têxtil utilizando reatores em batelada inoculados com *Aspergillus niger* AN 400**. Monografia (Graduação em Tecnologia em Gestão Ambiental) Instituto Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

PIUBELI, F.; GROSSMAN, M. J.; FANTINATTI-GARBOGGINI, F.; DURRANT, L. R. Enhanced reduction of COD and aromatics in petroleum-produced water using indigenous microorganisms and nutrient addition. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.68, p 78-84, 2012.

PORTER, J. J.; GOMES, A. C. The rejection of anionic dyes and salt from water solutions using a polypropylene microfilter. **Desalination**. v.128, p. 81-90, 2000.

PUTZKE, J.; PUTZKE, M. T. L. Os reinos dos fungos. Santa Cruz do Sul: EDUNISC. 829p., v.2, 2002.

QIANG, Z.; DONG, H.; ZHU, B.; QU, J.; NIE, Y. A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs). **Chemosphere**, v. 92, p. 986-992, 2013.

QUAN, X.; WANG, F.; ZHAO, Q.; ZHAO, T.; XIANG, J. Air stripping of ammonia in a water-sparged aerocyclone reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p 983–988, 2009.

QUEIROZ, J. M. **Determinantes da inovação ambiental: uma análise das estratégias das firmas da indústria de transformação brasileira**. Dissertação (Mestrado em Ciências Econômicas), Programa de Pós-graduação em Economia do Instituto de Economia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

RIBEIRO, A. J. **Modificação de um processo de lodos ativados para tratamento de efluentes textéis com ênfase no controle das formas de nitrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville, 2011.

RAI, H. S.; BHATTACHARYYA, M. S.; SINGH, J.; BANSAL, T. K.; VATS, P.; BANERJEE, U. C.. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol**, v. 35, p. 219-238, 2005.

RIBEIRO, R. B.; ARAÚJU, A. O.; TAVARES, A. L.; CRYSTALINO, C. M. Impacto da não-preservação ambiental no resultado de uma indústria têxtil da região metropolitana de Natal. **Revista Universo Contábil**, ISSN 1809-3337, FURB. Blumenau, v. 6, n.3, p. 80-95, 2012.

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

ROCHA, C. **Otimização da produção de enzimas por *Aspergillus niger* em fermentação em estado sólido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia, 2010.

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

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

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

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

ROSALEN, L.A.; MONTEIRO, R.T.R.; DELLAMATRICE, P.M.; KAMIDA, H.M.; Biodegradação de efluente têxtil e novos corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. **Química Têxtil**, v. 76, p. 44, 2004.

ROUKAS,T.; HARVEY,L.The effect of pH on production of citric and gluconic acid from beet molasses using continuos cultures. **Biotechnology Letters**, Letchwortherts,v. 10, n. 4, p. 289-294, 1988.

ROYER, B. **Remoção de corante têxtil utilizando casca de semente de Araucaia angustifolia como biossorvente**. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-graduação em Química da Universidade do Rio Grando do Sul –Instituto de Química, 2008.

SAGGIORO, E.; PAVESI, T.; FERREIRA, L.; MOREIRA, A.; OLIVEIRA, A. **Fotólise solar na remediação de corantes indigóides usados no tingimento de fios de algodão**. In: III Seminário de I&DT, Porto Alegre, 2012.

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

SAMPAIO, G. M. M. S. **Remoção de metil parathion e atrazina com reatores com fungos**. 2005.Tese (Doutorado em Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade da universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

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

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

SANTAELLA, S. T. **Estudo de tecnologias apropriadas para o tratamento dos efluentes da indústria de castanha de caju**. Relatório Institucional de Pesquisa. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – UFC, Fortaleza, p.31, 1999.

SANTAELLA, S. T.; SILVA JR, F. C. G.; GADELHA, D. A. C.; COSTA, K. O.; AGUIAR, R.; ARTHAUD, I. D. B.; LEITÃO, R. C. Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.14, n.1, p. 139-148, 2009.

SANTAELLA, S. T.; SOUSA, O. L.; COLZI, L. A.; MOTA, S. J.; OLIVEIRA, E. C. **Remoção de fenol em reatores biológicos com fungos (RBF) utilizando meio suporte e água residuária sintética**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - CBESA, Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 2005.

SANTA'ANNA JR, G. L. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

SANTOS, A. B.; BISSCHOPS, I. A. E.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55°C) and mesophilic (30°C) anaerobic treatments. **Journal of Biotechnology**, v.115, p.345-353, 2005.

SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**, Porto Alegre, 2 ed, p. 359-406, 2008.

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

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; KALYANI, D. C.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Enhanced decolorization and biodegradation of textile azo dye Scarlet R by using developed microbial consortium-GR. **Bioresour Technol**, v. 100, p. 2493–500, 2009.

SARAYU, K., SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater e a review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 167, p. 645-661, 2012.

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

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

SILVA, K. **Desenvolvimento de membranas porosas de alumina para fins de tratamento de efluentes de uma indústria têxtil**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, 2013.

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

SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; AMORIM, M. T. S. P.; PARPOT, P.; TORRES, J. A.; CHAGAS, P. M. B. Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.77, p. 9-14, 2012.

SILVEIRA, R. B. **Degradação do 2,4 – Dinitrofenol (2,4-DNF) por *Aspergillus niger* AN 400 em reatores bateladas**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental).

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará – PGTGA/IFCE, 2014.

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

SINGH, D.; CHEN, S. The white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*: conditions for the production of lignin-degrading enzymes. **Microbiol Biotechnol.**, v.81, p. 399-417, 2008.

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

SOLANKI, K.; SUBRAMANIAN, S.; BASU, S. Microbial fuel cells for azo dye treatment with electricity generation: A review. **Bioresource Technology**, v.131, p. 564-571, 2013.

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

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

SOUZA, A. A. U.; BRANDÃO, H. L.; ZAMPORLINI, I. M.; SOARES, H. M.; SOUZA, S. M. A. G. U. Application of fluidized bed bioreactor for COD reduction in textile industry effluents. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, p. 511-52, 2008.

SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R. Utilização de fungos basidiomicetos em biodegradação de efluentes têxteis. **Revista em Agronegócio e Meio ambiente**, Maringá, v.2, n.1, p. 121-139, 2009.

SOUZA, S. M. A. G. U.; BONILLA, K. A. S.; SOUZA, A. A. U. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye combined ozonation and biological treatment. **Journal Hazardous Materials**, v.179, p.35-42, 2010.

SPONZA, D. T. Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 3, p. 438-447, 2006.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 10, p. 1915-1929, 2010.

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

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ – SEMACE. **Portaria nº 154 de 22 de Julho de 2002**. Disponível em:

<http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95> Acessado em: 01 dezembro 2014.

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ – SEMACE. **Portaria nº 111 de 05 de abril de 2011.** Disponível em: <http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=539> Acessado em: 01 dezembro 2014.

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

TAHA, M. A. B.; ADETUTU, E. M. A.; SHAHSAVARI, E. A. A.; SMITH, T. A.; BALL, A. S. A. Azo and anthraquinone dye mixture decolourization at elevated temperature and concentration by a newly isolated thermophilic fungus, *Thermomucor indicae-seudaticae*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, p. 415–423, 2014.

TAKAYA, N. Dissimilatory nitrate reduction metabolisms and their control in fungi. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 94, n.6, p. 506-510, 2002.

TAVARES, D. A. C. **Desconcentração produtiva regional e a cadeia têxtil no nordeste do Brasil pós-1990.** Tese (Doutorado em Desenvolvimento Econômico) Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Econômico-Universidade Estadual de Campinas-Instituto de Economia, Campinas, 2011.

TEKERE, M.; ZVAUYA, R.; READ, J.S. Ligninolytic enzyme production in selected sub-tropical white-rot fungi under different culture conditions. **Journal of Basic Microbiology**, v. 41, p. 115–129, 2001.

TELKE, A. A.; KADAM, A. A.; JAGTAP, S. S.; JADHAV, J. P.; GOVINDWAR, S. P. Biochemical characterization and potential for textile dye degradation of blue Laccase from *Aspergillus ochraceus* NCIM-1146. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 4, p. 696-703, 2010.

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

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

TRABULSI, L.R.; ALTERTHUM, F.; GOMTERTZ, O.; SCANDEIAS, J.A.N. **Microbiologia**. 3 ed. São Paulo: Editora Ateneu, 588p. 1999.

UZAL, N.; YILMAZ, L.; YETIS, U. Nanofiltration and reverse osmosis for reuse of

Indigo dye rinsing waters. **Separations Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 331- 338, 2010.

VANACÔR, R. N.; GEHLING, G. R. **Caracterização do efluente de lavagem dos filtros de uma ETA convencional utilizando coagulante orgânico derivado do tanino**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2007. 1CD.

VAN DER ZEE, F. P.; BISSCHOPS, I. A. E.; BLANCHARD, V. G.; BOUWMAN, R. H. M.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. **Water Res.**, v. 37, n. 13, p. 3098–3109, 2003.

VAN DER ZEE, F.P.; CERVANTES, F. J. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio) transformation of contaminants: a review. **Biotechnol Adv.** v. 27, p. 256–77, 2009.

VELOSO, L. **Corantes e Pigmentos – Dossiê Técnico**. Instituto de Tecnologia do paran , 2012.

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

VIANA, F. L. E.; ROCHA, R. E. V.; NUNES, F. R. M. A indústria têxtil na região nordeste: gargalos, potencialidades e desafios. **Revista produção**, Santa Catarina, v.8, n. 3, p. 1-18, 2008.

VICARI, M. B.; BRIÃO, V. B.; MIORANDO, T.; TONDELLO, T. **Avaliação da eficiência de remoção de corantes de indústrias de balas por nanofiltr  o**. In: 3  Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, **Anais...** Bento Gonçalves –RS, Brasil, 2012.

VIEIRA, M. F. L. **Aplicação de Fenton Seguida de Biodegradação no Tratamento de Efluente Contendo Corante Têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes - UNIT, Aracaju - SE, 2008.

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

VUOREMA, A.; JOHN, P.; KESKITALO, M.; KULANDAINATHAN, M. A.; MARKEN, F. Electrochemical and sonoelectrochemical monitoring of indigo reduction by glucose. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 542–549, 2008.

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

WU, Y.; LI, T.; YANG, L. Mechanisms of removing pollutants from aqueous solutions by microorganisms and their aggregates: a review. **Bioresour Technol.** v. 107, p. 10–8, 2012.

YANG, Q.; LI, C.; LI, H.; LI, Y.; YU, N. Degradation of synthetic reactive azo dyes and treatment of textile wastewater by a fungi consortium reactor. **Biochem Eng. J.** v. 43, p. 225–30, 2009.

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

YUSUFF, R. O.; SONIBARE, J. A. Characterization of textile industry effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. **The International Journal: Global NEST**, Athens, v. 6, n. 3, p. 212-221, 2004.

XIONG, H. **Production and characterization of *Trichoderma reesi* and *Thermomyces lanuginosus* xylanases**. Thesis. Helsinki University of Technology, Helsinki City, 2005.

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

ZILZ, L.; SILVA, J.; PINHEIRO, A. Eficiência do melão como fonte de carbono na remoção do nitrito em lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n. 1, 2014.