



# **Potencial de Fungos Filamentosos Isolados do Parque Nacional de Itatiaia na Descoloração de Corantes Têxteis**

João Victor Fernandes do Nascimento

## **Projeto de Final de Curso**

### **Orientadores**

Prof. Rodrigo Pires do Nascimento, D.Sc., EQ/UFRJ

Alana Pereira de Almeida, M.Sc.

**Fevereiro de 2019**

# Potencial de fungos filamentosos isolados do Parque Nacional de Itatiaia na descoloração de corantes têxteis

*João Victor Fernandes do Nascimento*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Priscilla Filomena F. Amaral, D. Sc., EQ/UFRJ.

---

Andrew Macrae, D. Sc., CCS/UFRJ

---

Rachel de Moraes Ferreira. M. Sc., Fiocruz

Orientado por:

---

Rodrigo Pires do Nascimento, D. Sc., EQ/UFRJ

---

Alana Pereira de Almeida, M.Sc. CCS/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2019

Nascimento, João Victor Fernandes

Potencial de fungos filamentosos isolados do Parque Nacional de Itatiaia na  
descoloração de corantes têxteis

João Victor Fernandes do Nascimento. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2019.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,  
2019.

Orientador: Rodrigo Pires do Nascimento

1. Biorremediação. 2. Corantes têxteis. 3. Fungos filamentosos. 4. Projeto Final de  
Curso (Graduação –UFRJ/EQ). 5. Rodrigo Pires do Nascimento. I. Potencial de fungos  
filamentosos isolados do Parque Nacional de Itatiaia na descoloração de corantes têxteis

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço principalmente aos meus pais Lucimar e Roberto e ao meu irmão Pedro por todo amor e apoio em todos os momentos da minha vida e por serem tão maravilhosos e essenciais para mim. Meu amor por vocês é incondicional.

Agradeço ao professor Rodrigo Nascimento por ter me acolhido tão bem no laboratório e por ter me orientado, sempre disponível para ajudar em todos os momentos. Também agradeço a minha co-orientadora e amiga Alana Pereira de Almeida, que sempre esteve à disposição para me ajudar em tudo que precisei.

Agradeço também a todos os amigos que fizeram esses anos de faculdade melhores. Em especial ao meu amigo Henrique Bernardo por ser quase um irmão para mim durante o fim da faculdade e a Vanessa Farelo por ser tão especial pra mim. Por fim agradeço a todos os meus amigos do laboratório LEPM: Alana, Norman, Júlia, Eduardo, Estevão, Rafael Rangel, Renata, Rachel, Gabi, João Saback, Lucas Cardoso, Matheus e Pedro, todos vocês são incríveis!

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

### **Potencial de fungos filamentosos isolados do Parque Nacional de Itatiaia na descoloração de corantes têxteis**

João Victor Fernandes do Nascimento

Fevereiro, 2019

Orientadores: Prof. Rodrigo Pires do Nascimento, DSc.; Alana Pereira de Almeida, M.Sc.

A indústria têxtil gera anualmente milhares de toneladas de efluente contendo uma mistura diversa com diferentes tipos de corantes, os quais podem apresentar um elevado índice de toxicidade, em função da sua composição química. Quando esses corantes são liberados irregularmente no ambiente, podem causar um grande impacto ambiental. Contudo alguns microrganismos, como os fungos filamentosos, são capazes de adsorver e mesmo degradar esses corantes, através de reações de oxi-redução dos compostos aromáticos constituintes dos corantes, por rotas enzimáticas. Dentre as enzimas oxidoreduases capazes de degradar os corantes, destacamos as lacases, lignina peroxidases (LiP), manganês peroxidases (MnP) e citocromo P450 oxidases (CP450). Assim sendo, o presente trabalho objetivou avaliar o potencial de descoloração de diferentes corantes têxteis por linhagens de fungos filamentosos isolados do Parque Nacional de Itatiaia (PNI) por processo fermentativo. As diferentes linhagens fúngicas foram cultivadas em meio agar Malte (pH 5.0) suplementado com 200 ppm dos corantes *Reactive Black 5* (RB-5) e *Remazol Brilliant Blue R* (RBBR) e incubadas a 28°C / 14 dias. Após esse período, foi verificado que as linhagens I5-06 e I5-01, identificadas como *Aspergillus* sp. e *Penicillium* sp., respectivamente, apresentaram os resultados mais promissores quanto ao potencial de descoloração do meio contendo corante, sendo selecionadas para estudos em sistema de fermentação submersa. Os melhores resultados obtidos foram detectados para o corante RBBR, indicando um resultado superior a 90% de descoloração para ambas as linhagens nas duas concentrações testadas. Além desta etapa, também foi avaliado o aspecto toxicológico do sobrenadante obtido, através do teste com sementes de *Lactuca sativa*. Apenas os sobrenadantes obtidos a partir da fermentação do fungo *Penicillium* sp. I5-01 na presença de 50 ppm do corante *Reactive Black 5* (RB-5), apresentaram um maior efeito de toxicidade em relação as amostras não tratadas. Os resultados obtidos sugerem um grande potencial dos fungos isolados do PNI na oxiredução de corantes têxteis e conseqüentemente uso na indústria têxtil.

**Palavras-chave:** Biorremediação, corantes têxteis, fungos filamentosos

## Sumário

ÍNDICE DE TABELAS .....	v
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES .....	vi
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO .....	7
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	11
II.1 Prospecção Tecnológica: Indústria Têxtil .....	11
II.1.2 Mercado Global.....	11
II.1.2 Mercado Brasileiro.....	14
II.2 Processo de Tingimento.....	18
II.3 Corantes Têxteis .....	20
II.3.1 Fixação do Corante.....	22
II.3.2 Estrutura e Classificação dos Corantes.....	24
II.3.2.1 Corantes Reativos: <i>Remazol Brilliant Blue Reactive</i> (RBBR) e <i>Reactive Black 5</i> (RB-5).....	28
II.4 EFLUENTES TÊXTEIS.....	30
II.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	37
II.5.1 Tratamentos Físico-químicos para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis.....	41
II.5.2 Aplicação de Microrganismos na Remoção de Corantes.....	43
II.5.2.1 Biodegradação de Corantes por Fungos Filamentosos .....	45
II.5.2.2 Enzimas Envolvidas no Processo de Biodegradação.....	47
II.6 Efeito Fitotóxico.....	52
CAPÍTULO III: JUSTIFICATIVA .....	55
CAPÍTULO IV: OBJETIVOS.....	56
CAPÍTULO V: MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
V.1. Laboratórios .....	57
V.2. Os Microrganismos .....	57
V.3. Processo Fermentativo Submerso .....	57
V.4. Determinação da Descoloração do Corante .....	58
V.5. Teste de Toxicidade em sementes de Alface ( <i>Lactuca sativa</i> ) .....	59
CAPÍTULO VI: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
VI.1 Seleção dos Isolados Degradadores de Corantes .....	61
VI.2 Processo Fermentativo Submerso .....	62
VI.2 Teste de Fitotoxicidade .....	75
CAPÍTULO VII – UTILIZAÇÃO INDUSTRIAL.....	85
VII.1 Legislação Ambiental .....	85

VII.2 Tratamento Terciário (proposta de planta) .....	87
CAPÍTULO VIII – CONCLUSÕES .....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	95

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Previsão de valor para o mercado Global de fibras Têxteis em 2021 (US\$ bilhões)..	13
Figura 2 - Principais países exportadores de produtos têxteis em 2017 .....	13
Figura 3 - Principais países importadores de produtos têxteis em 2017 .....	14
<b>Figura 4</b> - Balança comercial brasileira do setor têxtil e de confecção em US\$ milhões (2003-2017)– sem fibra de algodão.....	16
<b>Figura 5</b> - Balança comercial brasileira do setor têxtil e de confecção em US\$ milhões (2017-2018) – sem fibra de algodão.....	17
<b>Figura 6</b> - Estrutura química dos principais grupos presentes em fibras têxteis .....	20
<b>Figura 7</b> - Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã... ..	22
<b>Figura 8</b> - Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão .....	23
<b>Figura 9</b> - Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã .....	24
<b>Figura 10</b> - Estrutura molecular de um corante têxtil.....	24
<b>Figura 11</b> - Estrutura química do corante RBBR, indicando seus respectivos grupos cromóforos (Azul) e ligantes entre a fibra e o corante (Vermelho).....	28
<b>Figura 12</b> - Clivagem da ligação azo e geração de aminas aromáticas .....	29
<b>Figura 13</b> - Estrutura química do corante RB-5 ,indicando seus respectivos grupos cromóforos (Azul) e ligantes entre a fibra e o corante (Vermelho).....	30
<b>Figura 14</b> - Mapa do uso de água em etapas características do Processamento de Tecidos.....	33
<b>Figura 15</b> - Fluxograma de uma ETE de uma indústria de beneficiamento têxtil. ....	39
<b>Figura 16</b> - Caminhos metabólicos utilizados por fungos na degradação de compostos aromáticos.....	48
<b>Figura 17</b> - Esquema do processo de determinação da descoloração dos corantes. ....	59
<b>Figura 18</b> - Esquema do teste de fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i> . ....	60
<b>Figura 19</b> - Demonstração da medição radícula + hipocótilo .....	60
<b>Figura 20</b> - Fungo <i>Paecilomyces</i> sp. I5-01 com 10 dias de crescimento em meio malte sólido. .	62
<b>Figura 21</b> - Fungo <i>Aspergillus</i> sp. I5-06 com 10 dias de crescimento em meio malte sólido. ....	62
<b>Figura 22</b> - Porcentagens de descoloração do corante RB5 em 50 e 100 ppm pelo Fungo <i>Aspergillus</i> sp. I5-06 .....	64
<b>Figura 23</b> - Comparação dos espectros da linhagem <i>Aspergillus</i> sp. I5-06 para o corante RB5 em 50 e 100ppm .....	64
<b>Figura 24</b> - Descolorações do corante RB5 em 50 e 100 ppm pela linhagem <i>Aspergillus</i> sp. I506 após o período de 10 dias de fermentação.....	65
<b>Figura 25</b> - Percentagem de descoloração da linhagem <i>Paecilomyces</i> . I501 para o corante RB-5 em 50 e 100 ppm. ....	67
<b>Figura 26</b> - Comparação dos espectros da linhagem <i>Paecilomyces</i> sp. I5-01 para o corante RB-5 em 50 e 100 ppm .....	67
<b>Figura 27</b> - descolorações do corante RB5 em 50 e 100 ppm pela linhagem <i>Paecilomyces</i> sp. I5-01 após o período de 10 dias de fermentação.....	68
<b>Figura 28</b> - Percentagem de descoloração da linhagem <i>Aspergillus</i> sp. I5-06 para o corante RB5 em 50 e 100 ppm. ....	70
<b>Figura 29</b> - Comparação dos espectros da linhagem <i>Aspergillus</i> sp. I5-06 para o corante RB5 em 50 e 100ppm .....	70
<b>Figura 30</b> - Adsorção do corante RB5 em 100 ppm pela biomassa da linhagem <i>Aspergillus</i> sp. I5-06 .....	71

<b>Figura 31</b> - Descolorações do corante RBBR em 50 e 100ppm pela linhagem <i>Aspergillus</i> sp. I5-06 após o período de 10 dias de fermentação.....	72
<b>Figura 32</b> - Percentagem de descoloração da linhagem <i>Paecilomyces</i> . I501 para o corante RBBR em 50 e 100 ppm; .....	73
<b>Figura 33</b> - Comparação dos espectrosda linhagem <i>Paecilomyces</i> sp. I5-01para o corante RBBR em 50 e 100ppm. ....	73
<b>Figura 34</b> - Descolorações do corante RBBR em 50 e 100 ppm pela linhagem <i>Paecilomyces</i> sp. I5-01 após o período de 10 dias de fermentação .....	74
<b>Figura 35</b> - Percentual de germinação das amostrasde 50 e 100ppm de corante RB5 sem tratamento e com tratamento pela linhagem <i>Aspergillus</i> sp. I5-06 .....	77
<b>Figura 36</b> - Crescimento vegetal médio das amostrasde 50 e 100 ppm de corante RB5 sem tratamento e com tratamento pela linhagem <i>Aspergillus</i> sp.I506 .....	78
<b>Figura 37</b> - Percentual de germinação das amostrasde 50 e 100 ppm de corante RB-5 sem tratamento e com tratamento pela linhagem <i>Paecilomyces</i> sp. I5-01 .....	79
<b>Figura 38</b> - Crescimento vegetal médio das amostrasde 50 e 100ppm de corante RB5 sem tratamento e com tratamento pela linhagem <i>Paecilomyces</i> sp. I5-01. ....	80
<b>Figura 39</b> - Percentual de germinação das amostras de 50 e 100 ppm de corante RBBR sem tratamento e com tratamento pela linhagem <i>Aspergillus</i> sp.I506. ....	81
<b>Figura 40</b> - Crescimento vegetal médio das amostrasde 50 e 100 ppm de corante RBBR sem tratamento e com tratamento pela linhagem <i>Aspergillus</i> sp.I506. ....	82
<b>Figura 41</b> - Percentual de germinação das amostras de 50 e 100ppm de corante RBBR sem tratamento e com tratamento pela linhagem <i>Paecilomyces</i> sp. I5-01. ....	83
<b>Figura 42</b> - Crescimento vegetal médio das amostras de 50 e 100ppm de corante RBBR sem tratamento e com tratamento pela linhagem <i>Paecilomyces</i> sp. I5-01 .....	84
<b>Figura 43</b> - Fluxograma de Tratamento Terciário de efluentes têxteis utilizando fermentação submersa com fungos filamentosos para descoloração de corantes. Elaboração própria. ....	88

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Relação dos dez países com maior produção têxtil no mundo.....	12
Tabela 2 - Classificação dos principais corantes têxteis segundo suas classes químicas.....	25
Tabela 3 - Classificação dos corantes de acordo com o método de aplicação e o substrato. ....	27
Tabela 4 - Consumo de água devido ao tingimento na indústria têxtil. ....	31
Tabela 5 - Relação de algumas Classes de Corantes utilizadas nas Operações de Tingimento e suas respectivas Taxas Típicas de Fixação .....	32
Tabela 6 - Composição média do efluente têxtil encontrada por alguns autores .....	35
Tabela 7 - : Principais poluentes encontrados nas águas residuais têxteis, os tipos químicos e os processos dos quais originam.....	36
Tabela 8 - Processos convencionais de tratamento de efluente.....	38
Tabela 9 - Microrganismos usados na degradação de corantes, segundo diferentes pesquisadores .....	45
Tabela 10 - Reações catalisadas pelas enzimas extracelulares envolvidas no processo de degradação de corantes.....	49
Tabela 11 - Comparação das propriedades entre as enzimas manganês peroxidase, lignina peroxidase e lacase.....	51
Tabela 12 - Aplicações das sementes de Lactuca sativa em testes de fitotoxicidade.....	54
Tabela 13 - Comparativo entre os padrões de lançamento de efluentes.....	86

## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES**

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química

Abit - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EN - Esponja de “nylon”

EPO - Espuma de poliuretano

ETE – Estaco de Tratamento de Efluentes

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INEA - Instituto Estadual do Ambiente

Lac - Lacase

LiP – Lignina Peroxidase

MnP – Manganês Peroxidase

PIB – Produto Interno Bruto

PNI – Parque Nacional de Itatiaia

RB5 - Reactive Black 5

RBBR - Reactive Brilliant Blue R

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV- Sólidos Suspensos Voláteis

UNESCO - United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization

UNEP - United Nations Environment Programme

USEPA –United States Environmental Protection Agency

WHO- World Health Organization

WTO - World Trade Organization

## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é um dos maiores e mais tradicionais setores industriais do mundo, tendo um importante significado social, cultural e econômico dentro das sociedades, pois não se pode viver sem a utilização de seu produto - o tecido - seja na forma de confeccionados, acessórios, artigos de cama, mesa e banho, dentre outros (LEITE, 2015). Porém esse setor também é um dos mais poluidores, pois é utilizada uma quantidade muito grande de insumos que possuem uma baixa fixação e que associados a um elevado volume de água utilizado acabam por gerar uma grande quantidade de efluentes industriais, que caso não sejam tratados adequadamente, vem a se tornar uma fonte potencial de impactos ambientais.

Além do elevado consumo de água, o setor têxtil utiliza em seus processos diversas substâncias durante a coloração, como soda cáustica, gomas, detergentes, antiespumantes, cloro, formóis, emulsões, óleos e resinas, entre outras. Isso acaba levando à produção de um resíduo complexo, tóxico e recalcitrante (SALLES; PELEGRINI, 2006).

O World Bank estima que até 20% da poluição global de águas seja proveniente do tratamento e tintura de tecidos (BLACKSMITH INSTITUTE, 2012). Sendo assim a indústria têxtil é um dos principais agentes poluidores mundiais no que concerne efluentes líquidos, destacando-se a poluição gerada nos países asiáticos e africanos, já que estes contam com legislações ambientais pouco eficientes, devido à ausência de fiscalização, o que associado aos maiores polos industriais de produção têxtil gera um significativo volume de efluentes têxteis diariamente (TORRES, 2011).

Os processos têxteis demandam grande quantidade de água, não somente para o transporte dos produtos químicos, mas também para a remoção do excesso daqueles considerados indesejáveis (MELO, 2008). Sanin (1997), em seu estudo afirma que o setor têxtil é responsável por consumir 15% de toda água usada pelas indústrias. Outro estudo realizado por Toledo (2004) salienta que o consumo médio de água do setor é de aproximadamente 117 litros por quilograma de tecido.

Além da questão do elevado consumo de água, as indústrias têxteis são caracterizadas pela variedade dos compostos químicos utilizados, com destaque para os corantes sintéticos, gerando efluentes volumosos e de complexa composição (DUENSER, 1992), sendo detentora de um painel contendo mais de 3.600 tipos

diferentes de corantes (BLACKSMITH INSTITUTE, 2012). Os corantes são desenvolvidos quimicamente para possuírem características como resistência à água e incidência de luz ultravioleta, os sintéticos são de difícil degradação em ambiente natural, apresentando, por vezes, estruturas muito complexas e elevada toxicidade, mesmo que presentes em pequenas quantidades (ZANONI & CARNEIRO, 2001). Segundo dados do Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil de São Paulo (2009), embora otimizada quimicamente ao longo dos anos, a fixação dos corantes têxteis não é completa, lançando, inevitavelmente, quantidades significativas destas substâncias nos efluentes industriais. Calcula-se que pelo menos 20% deles seja descartado nos efluentes em função das perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Quando não tratados adequadamente e lançados nos corpos de água, os efluentes provenientes do processo de tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (SOUZA; ZAMORA, 2005).

Os corantes utilizados no tingimento dos tecidos são os principais compostos responsáveis pela contaminação dos efluentes, além de serem de difícil tratamento e possuírem na sua composição agentes tóxicos e cancerígenos que causam danos à saúde humana (GONDIM et al., 2007), principalmente aquelas classes de corantes que contêm a função azo como cromófora (BROWN & DEVITO, 1993; KUNZ et al., 2002). A biotransformação desses compostos no corpo humano pode ser responsável pela formação de intermediários como, por exemplo, aminas aromáticas que apresentam potencial carcinogênico por interagirem com moléculas de DNA (OLIVEIRA & VON SPERLING, 2007). Além disso, a poluição dos corpos hídricos com esses compostos, afeta diretamente os processos de fotossíntese uma vez que a presença de cor interfere na transmissão da luz solar através da água, provocando alterações nos ciclos biológicos (YESILADA et al., 2003). Por fim, a oxidação biológica desse material consome o oxigênio dissolvido existente, prejudicando a atividade respiratória dos organismos vivos e, como consequência, causa o aumento da demanda bioquímica de oxigênio (SILVEIRA & SANTANNA, 1990).

Portanto o surgimento de novas tecnologias para o tratamento de resíduos da indústria têxtil é de grande interesse industrial e econômico. Existem três tipos de

tratamentos de efluentes têxteis: físico, químico e biológico. Recentemente o tratamento biológico ganhou importância devido à sua eficiência, por apresentar menores custos na aplicação e por poder gerar produtos que não agridem o meio ambiente (BAFANA et al., 2008). Assim, o emprego de técnicas de tratamento biológico ganhou destaque como tratamento de remoção dos compostos recalcitrantes através de mecanismos de adsorção, bioacumulação e biodegradação.

Agentes biológicos têm sido utilizados como uma boa alternativa para solucionar os problemas com resíduos (BERGSTEN et al., 2009). Alguns estudos apontam os fungos como microrganismos promissores para o tratamento de efluentes têxteis, por algumas espécies possuírem a capacidade de descolorir e degradar diferentes compostos recalcitrantes. Esses agentes microbianos apresentam características como ampla carga de enzimas extracelulares, alta capacidade de adaptação e fácil manuseio para fins tecnológicos. Essa capacidade de descoloração pode estar associada tanto à produção de enzimas extracelulares envolvidas na degradação de moléculas com estruturas químicas complexas quanto à capacidade de adsorção dos corantes pela biomassa celular (KUMARAN & DHARANI, 2011).

Dentro do conceito do uso da biotecnologia para tratamento de efluentes têxteis, o Laboratório de Ecologia e Processos Microbianos (LEPM) da Escola de Química na UFRJ vem desenvolvendo estudos com fungos filamentosos, isolados de ambientes brasileiros, como o Parque Nacional de Itatiaia, capazes de degradar diferentes compostos, como os corantes têxteis. O objetivo dessa pesquisa consiste em avaliar o potencial de descoloração de diferentes corantes têxteis pelos fungos conservados na coleção de cultura do LEPM. Estudos anteriores indicaram o potencial de alguns fungos filamentosos em função da sua capacidade em descolorir corantes têxteis amplamente utilizados na indústria. Assim, com base nas conclusões provenientes deste estudo, foi possível desenvolver novos procedimentos experimentais, evidenciando a potencialidade de microrganismos isolados do ambiente brasileiro.

A importância de estudos envolvendo microrganismos que desempenham um importante papel na natureza e sua eventual aplicação vem crescendo a cada ano, se tornando uma alternativa, ou muitas vezes uma solução, para problemas de poluição ambiental. Entende-se que pesquisas nesta área são justificadas por sua importância, não apenas tecnológica, mas também social, dado o forte impacto da poluição nas comunidades. A busca por iniciativas na resolução do problema da disposição de

efluentes coloridos é importante em escala global, uma vez que milhões de toneladas de rejeito são geradas anualmente pelas indústrias têxteis (DINIZ, 2015).

A condução do projeto foi dada por experimentos em laboratório para o estudo especificamente da degradação de corantes por fungos filamentosos. A primeira etapa visava a realização de um *screening* do potencial biotecnológico de degradação de efluentes têxteis em estado sólido por 95 fungos isolados do Parque Nacional de Itatiaia, buscando uma seleção qualitativa dos fungos com potencial de degradação dos corantes *Reactive Brilliant Blue R* (RBBR) e *Reactive Black 5* (RB5) na concentração de 200 ppm, em meio Agar Malte (pH 5.5) e a presença de zonas de degradação e adsorção foi observada ao fim de 7 e 14 dias a 28°C, comparando com o controle negativo (meio contendo corante e isento de microrganismo). As linhagens consideradas positivas foram niveladas visualmente em diferentes níveis de descoloração.

Em seguida, foi realizada a descoloração microbiana dos corantes por sistema submerso em duas concentrações diferentes, 50 e 100 ppm. As linhagens consideradas mais promissoras na primeira etapa foram avaliadas quanto à capacidade em degradar os corantes por sistema submerso, sendo realizadas então análises espectrofotométricas para a determinação do percentual de descoloração dos corantes. Buscou-se, portanto, dimensionar a descoloração induzida pelo fungo e inferir sobre o real papel da biodegradação neste processo.

Por fim, o teste de fitotoxicidade foi conduzido para avaliar um aspecto muito abordado por autores na bibliografia: a hipótese do produto da biodegradação ser mais tóxico que o corante em questão. Sendo assim há uma procura grande por agentes biológicos não só capazes de degradar efluentes de forma mais eficiente, mas também de diminuir sua toxicidade (BERGSTEN et al., 2005). Desta forma, buscou-se englobar, com o desenvolvimento do presente projeto, os aspectos mais gerais da biodegradação de corantes por fungos, selecionando qualitativamente, avaliando quantitativamente, e considerando aspectos toxicológicos.

## CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 Prospecção Tecnológica: Indústria Têxtil

#### II.1.2 Mercado Global

A indústria têxtil apresenta grande importância na economia da maioria dos países, sendo um dos segmentos industriais de maior tradição ao redor do mundo e responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e a principal atividade econômica de alguns países emergentes, exercendo um papel de destaque no crescimento dos mesmos, em termos econômico e social e contribuindo, em curto prazo, com o fornecimento de renda, empregos (principalmente às mulheres) e receitas em moedas estrangeiras; enquanto, em longo prazo, é responsável por promover aos países a oportunidade de uma economia sólida. Entretanto, o potencial da indústria têxtil na interferência positiva em longo prazo está diretamente relacionado ao interesse de seus investidores e à capacidade político-administrativa de seus governantes. (KEANE *et al*, 2008).

A rápida globalização ocorrida na década de 80/90 implicou na migração de uma grande parcela da produção de artigos têxteis e confeccionados dos Estados Unidos, Europa e Japão para países emergentes da Ásia, alterando o mapa da produção mundial, já que as indústrias se voltaram para os mercados com mão de obra mais barata e com facilidade de acesso a grandes mercados consumidores (BARBOSA, 2013).

A China é o maior *player* da indústria têxtil e de confecção, pois além de ser o maior produtor mundial, é também um dos maiores importadores da cadeia, já que a produção depende das fibras, que são importadas de outros países para cobrir a crescente produção chinesa. Ela se tornou a maior exportadora, pois como não existe um grande gap na tecnologia necessária para a produção da cadeia têxtil e confecções, os dois insumos mais importantes se tornam a mão de obra e a matéria-prima. A China e os países asiáticos possuem uma grande vantagem competitiva na mão de obra, já que esta é abundante e barata. Além disso, o país é um grande produtor das máquinas para fabricação de têxteis, assim ele tem as máquinas mais modernas para o processo de produção. Vendo as vantagens competitivas da China, algumas marcas de grande nome

nos países desenvolvidos começaram a instalar suas fábricas no país, para reduzir os custos de produção (RANGEL, 2008). Outro fator que contribui para que o setor têxtil chinês tenha vantagem competitiva é a prática de juros baixos que incentiva o investimento da indústria em bens duráveis e inovações tecnológicas (SIENA et al, 2009).

Segundo dados de 2012 do Instituto de Estudos de Marketing Industrial (IEMI), a Ásia é a região que detém o maior percentual da produção mundial de artigos têxteis, com 73% dos volumes totais. Deste valor, 50,2% do volume mundial são produzidos apenas na China. O único país da América do Sul com relevância é o Brasil, aparecendo na quinta posição do ranking mundial com 2,4% da produção, como apresentado na tabela 1.

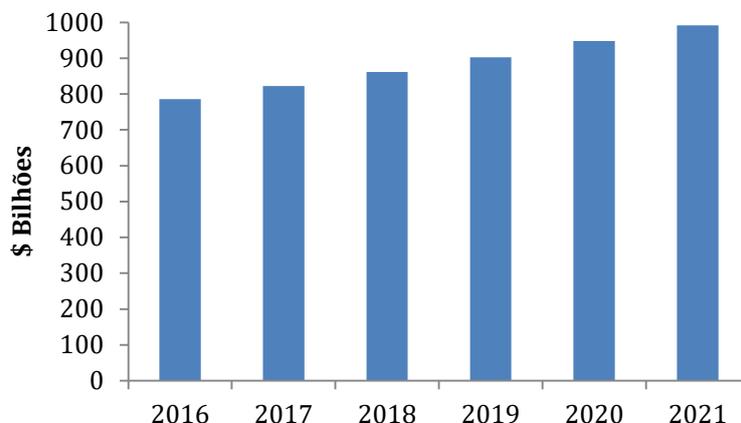
**Tabela 1** - Relação dos dez países com maior produção têxtil no mundo

<b>País</b>	<b>Produção Têxtil (%)</b>
China	50,20
Índia	6,90
Estados Unidos	5,30
Paquistão	3,60
Brasil	2,40
Indonésia	2,40
Taiwan	2,30
Turquia	1,90
Coréia do Sul	1,80
Tailândia	1,10

Fonte: Adaptado de GOTEX SHOW, 2017

O valor do mercado mundial de fibras têxteis (sintéticas/artificiais) vem crescendo ano após ano, e totalizou US \$ 748,1 bilhões em 2016, o que representa um aumento de 3,5% em relação ao ano de 2015. A taxa de crescimento anual composta do mercado foi de 2,7% entre 2012 e 2015. A Ásia foi responsável por 59,6% do valor de mercado global das fábricas têxteis em 2016, enquanto Europa e Estados Unidos corresponderam a 19,1% e 10,8% do mercado nesse mesmo ano, respectivamente. Estimativas apontam que o mercado global de fábricas têxteis deverá atingir US \$ 961,0 bilhões em valor em 2021, um aumento de 28,5% desde 2016, como indica a Figura 1 abaixo. A taxa de crescimento anual composta do mercado entre 2016 e 2021 está prevista em 5,1%.(MARKETLINE, 2018)

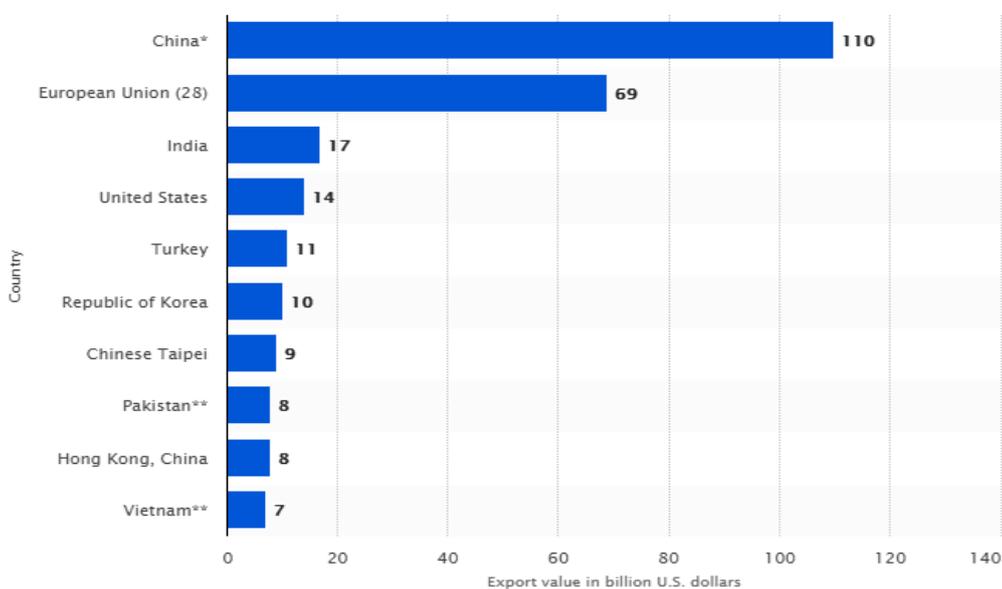
**Figura 1** – Previsão de valor para o mercado Global de fibras Têxteis em 2021 (US\$ bilhões).



Fonte: Adaptado de Marketline, 2018

As exportações têxteis mundiais totalizaram US\$ 296,3 bilhões em 2017 de acordo com o World Trade Statistical Review 2018, documento elaborado pela World Trade Organization (WTO). A China, é de longe o maior exportador mundial de produtos têxteis, incluindo fibras, suas exportações foram avaliadas em US\$ 110 bilhões, o que corresponde a 37,1% do total exportado mundialmente. A segunda posição é ocupada pela União Europeia com US\$ 69 bilhões, representando 23,4% do total das exportações têxteis mundiais, como é mostrado na Figura 2.

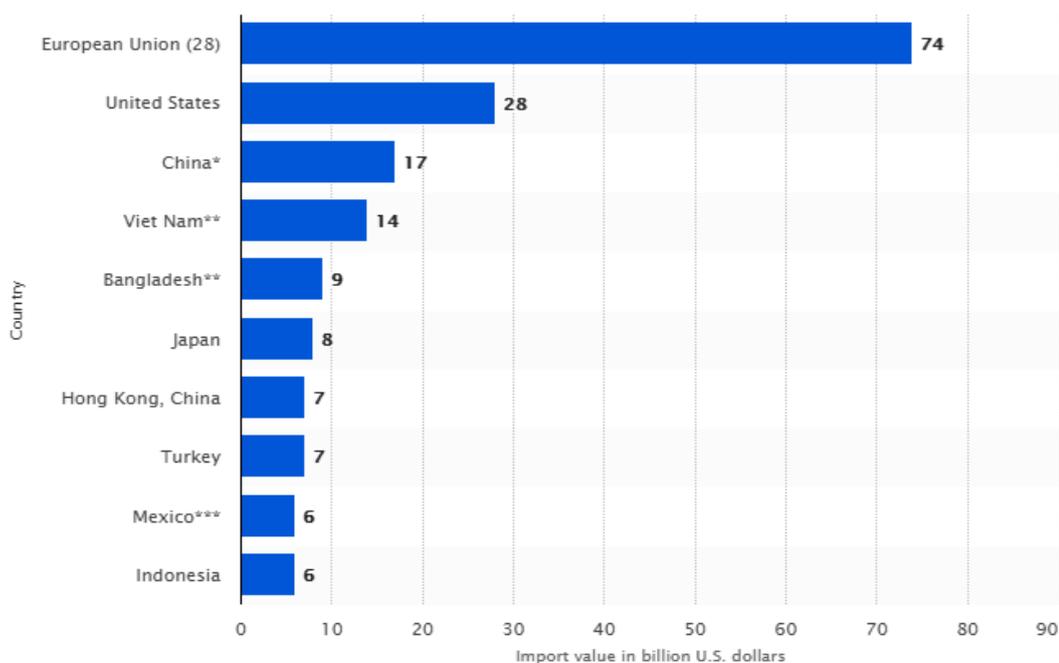
**Figura 2** - Principais países exportadores de produtos têxteis em 2017



Fonte : The Statistics Portal - Value of the leading 10 textile importers worldwide, 2018.

Em relação às importações mundiais da indústria têxtil, também de acordo com a WTO 2018, a União Europeia lidera as compras, importando aproximada US\$ 74 bilhões, o equivalente a 23,3% das importações mundiais. Já os Estados Unidos aparecem em segundo lugar com movimentação de US\$ 28 bilhões, representando 8,9% do total importado, seguido da China com US\$ 17 bilhões, 5,5% das importações totais, de acordo com a Figura 3. As importações mundiais têxteis em 2017 somaram um valor total de aproximadamente US\$ 316,6 bilhões.

**Figura 3** - Principais países importadores de produtos têxteis em 2017



Fonte : The Statistics Portal - Value of the leading 10 textile importers worldwide, 2018.

## II.1.2 Mercado Brasileiro

No Brasil, o setor caracteriza-se por ser bastante heterogêneo, com alguns segmentos bastante competitivos, formados por grandes empresas integradas e com alto índice de mecanização, convivendo com outras que apresentam significativas deficiências neste quesito (em especial o de confecções), seja pelas reduzidas escalas

produtiva e empresarial, seja pelo alto grau de informalidade ou, ainda, pelas carências tecnológicas (VERMULM; ERBER, 2002).

Há cerca de 5.000 indústrias têxteis distribuídas no país, sendo 11% de grande porte, 21% de pequeno e 68% de microempresas, fazendo com que o setor têxtil brasileiro ocupe o 5º lugar em empregos diretos e o 6º em faturamento (GODIM; BARBOSA; PAZ, 2007), representando um extraordinário valor econômico-social, absorvendo expressiva quantidade de mão de obra e gerando divisas. Seu maior pólo no país situa-se no Vale do Itajaí, localizado no município de Blumenau, Santa Catarina; seguido por São Paulo, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2013).

A indústria têxtil foi implantada no Brasil em caráter industrial após a independência do país, mais precisamente no período que vai de 1844 até o final da I guerra mundial. Entretanto, o processo de industrialização não se deu de imediato. Em 1864, o Brasil já tinha uma razoável cultura algodoeira, matéria-prima básica da indústria têxtil, mão de obra abundante e um mercado consumidor em crescimento (HASSEMER, 2006).

O Brasil, apesar de ser um dos grandes produtores/consumidores mundiais do setor, tem uma participação ainda pequena no comércio internacional, ocupando o 33º no ranking de exportação de produtos têxteis e de vestuário, característica de uma economia voltada ao mercado interno com baixo volume para exportação. (GOTEX SHOW, 2017).

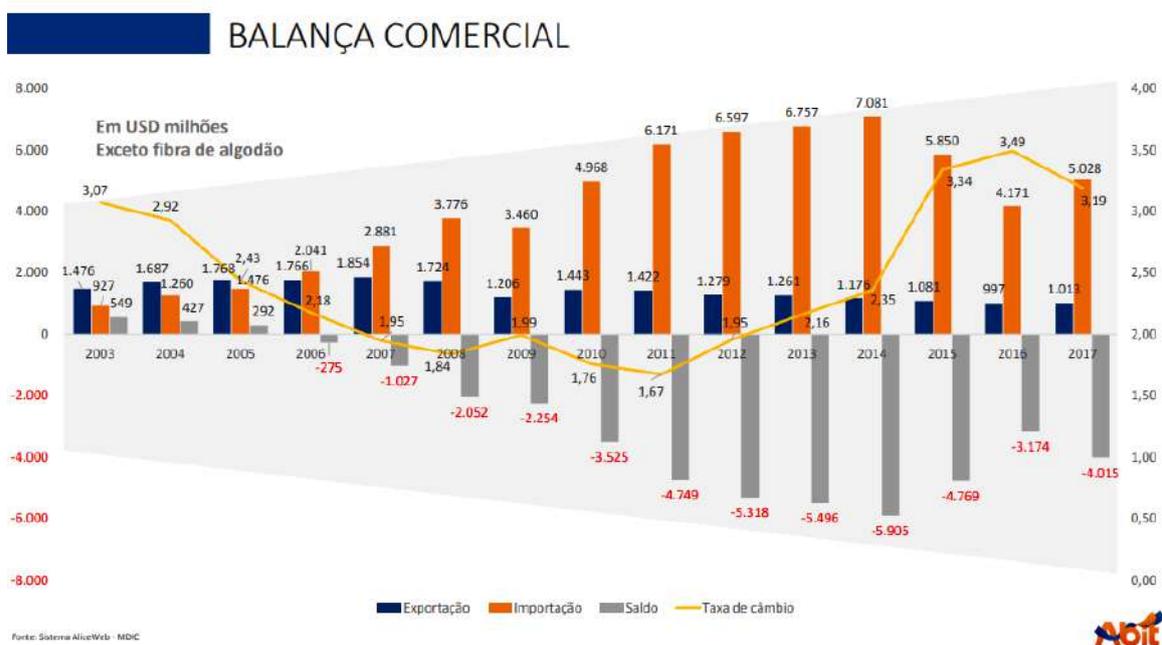
Nos últimos anos, o país vem se consolidando como um país importador de produtos têxteis e confeccionados. Como consequência, a balança comercial da cadeia têxtil veio, ano a ano, ampliando seu déficit, chegando ao valor máximo de US\$ 5,9 bilhões em 2014. Após alguns sinais de recuperação nos anos de 2015 e 2016, o déficit voltou a aumentar no ano de 2017, com perspectiva de mais aumento no final de 2018 (ABIT, 2018).

De acordo com dados da Abit, em dezembro de 2017, o setor têxtil e de confecção brasileiro fechou o ano de 2017 com faturamento de R\$ 144 bilhões, um crescimento de 5,6% em relação a 2016. Além disso, a produção de vestuário chegou a 5,9 bilhões de peças, incremento de 3,5%. Já a fabricação têxtil aumentou 4,2% com

1,77 milhão de toneladas produzidas. Segundo a Abit essa melhora do setor começou a se delinear no segundo semestre de 2016 devido a alguns fatores, como uma recuperação leve do consumo e uma forte substituição de importações derivada de um câmbio muito depreciado. Ainda segundo as informações divulgadas pela Abit, os investimentos do setor em 2017 chegaram a R\$ 1,9 milhão e foram gerados 3,5 mil postos de trabalho, totalizando 1,48 milhão de pessoas empregadas no setor.

Em relação à balança comercial, as exportações encerram o período de 2017 com 190 mil toneladas, uma queda de 5% no comparativo com ano anterior. Já as importações tiveram aumento tanto na quantidade (22%, com 1,34 mil toneladas) quanto nos valores (21%, com US\$ 5,1 bilhões). A importação de vestuário aumentou em 62%, com 920 milhões de peças o que gerou US\$ 1,72 bilhão (ABIT, 2018). Os dados comparativos da balança comercial do setor entre 2003 e 2017 são apresentados na Figura 4.

**Figura 4** - Balança comercial brasileira do setor têxtil e de confecção em US\$ milhões (2003-2017)– sem fibra de algodão.



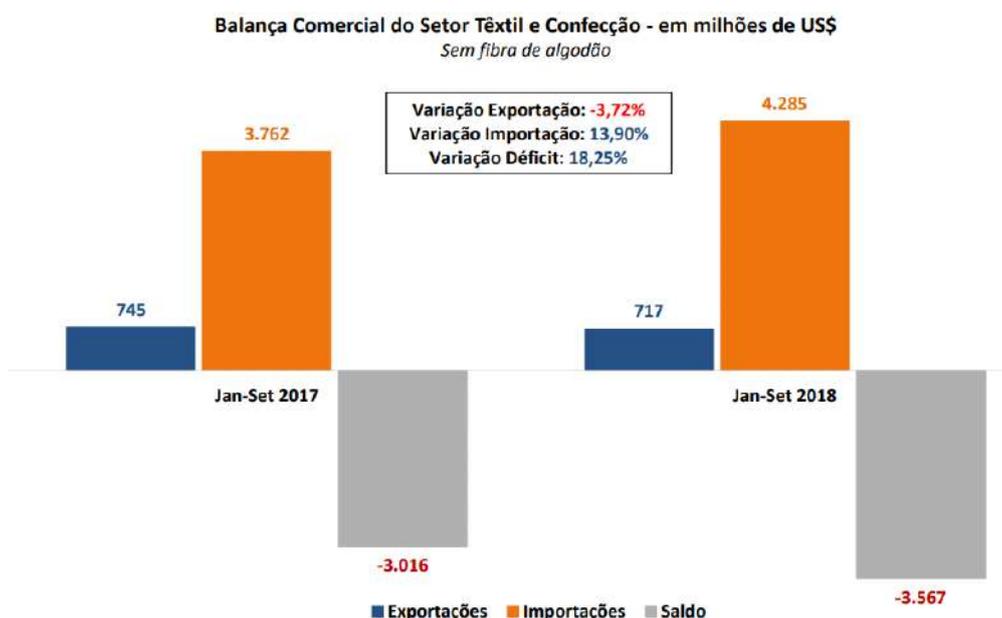
Fonte: Abit, 2018

A indústria têxtil e de confecção registrou queda de 3,8% na produção de vestuário entre janeiro e junho de 2018, na comparação com o mesmo período de 2017. O resultado também foi negativo para a produção têxtil, com recuo de 0,9%. (ABIT, 2018). A figura 5 mostra o aumento do déficit na balança comercial entre janeiro e

setembro de 2018, comparado ao mesmo período em 2017, esse fator pode ser explicado pela crise econômica e instabilidade política no país em 2018.

Atualmente no Brasil o segmento têxtil apresenta grande relevância econômica e um impacto social positivo. No início de 2018, as avaliações positivas no setor chegavam a 80%, embaladas por uma expectativa de crescimento mais acelerado do PIB no mesmo ano. A piora na confiança veio após a greve dos caminhoneiros em maio de 2018, que derrubou as respostas positivas para cerca de 20%. Porém o setor enxerga uma possibilidade de reaquecimento, embora ainda com cautela. Embora os números mais recentes indiquem um cenário com ainda muitas incertezas para os empresários têxteis, devido à persistência da crise econômica e política no país, a economia já mostra sinais de recuperação, o que deve voltar a aumentar os investimentos neste setor. Para o presidente da Abit, Fernando Pimentel, a substituição de importações tem elevado a produção de indústrias que atendem encomendas de última hora do varejo para o final do ano de 2018, isso pode ser um sinal de forte recuperação do setor para os próximos anos.

**Figura 5** - Balança comercial brasileira do setor têxtil e de confecção em US\$ milhões (2017-2018) – sem fibra de algodão



Fonte: Abit, 2018

Apesar da balança comercial desfavorável, o Brasil está entre os dez maiores produtores mundiais de fios/filamentos, tecidos e malhas, especialmente de algodão. Neste último segmento – malhas com predominância de algodão –é atualmente, o terceiro maior produtor mundial. Os tecidos confeccionados de algodão são os principais itens de exportação da indústria têxtil brasileira, especialmente o denim, para a confecção de jeans, e os artigos de cama, mesa e banho (GOMES et al., 2007).

O setor têxtil brasileiro conta com títulos importantes como o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo, quinto maior produtor têxtil do mundo, segundo maior produtor e terceiro maior consumidor de denim do mundo, quarto maior produtor de malhas do mundo, além de ser a única cadeia têxtil completa no Ocidente de acordo com a Abit (2016).

Também segundo dados da Abit, o setor têxtil é o gerador de 1,5 milhão de postos de emprego diretos, o equivalente a 16,7% do total de trabalhadores alocados na produção industrial em 2015, e mais 8 milhões de empregos indiretos, dos quais 75% são de mão de obra feminina. O setor têxtil brasileiro é o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para a indústria de alimentos e bebidas.

O Brasil é considerado um dos poucos países do mundo que reúne um conjunto de fatores capazes de, muito rapidamente, colocar a cadeia têxtil em outro patamar (BICALHO,2014). O valor bruto da produção, que inclui o consumo de bens e serviços intermediários, da indústria têxtil brasileira correspondeu a quase R\$ 40 bilhões em valores correntes de 2015, conforme informações publicadas pelo IBGE em 2017 . Isto equivale a 1,6% do Valor Bruto da Produção Industrial (VBPI) do Brasil. Dos R\$ 40 bilhões, Sudeste e Sul concentram, juntas, cerca de 80%, enquanto o Nordeste participa com 16,2%. Centro-Oeste (2,5%) e Norte (0,4%) são pouco representativos nessa atividade industrial. Dentre as unidades da federação, São Paulo (37,4%) e Santa Catarina (22,6%) são os principais produtores. No Nordeste, os estados mais representativos na indústria têxtil são: Ceará (4,0%), Bahia (3,6%), Paraíba (2,6%) e Rio Grande do Norte (2,1%). (IBGE, 2017)

## **II.2 Processo de Tingimento**

Os corantes têxteis são aplicados aos tecidos na etapa conhecida na indústria têxtil como tingimento, que é a aplicação de corantes a fim de modificar ou adicionar uma cor ao mesmo. Como envolve a utilização de uma grande variedade de corantes e auxiliares de tingimento, grande parte dos efluentes têxteis é gerada nessa etapa (BASTIAN & ROCCO, 2009).

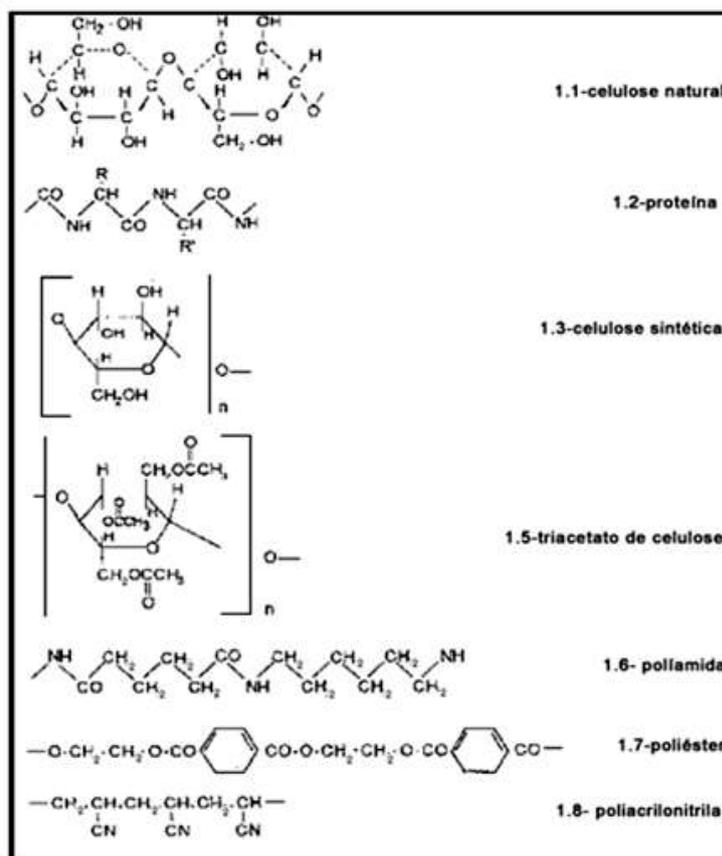
Em geral, o processo de tingimento compreende três fases: montagem, fixação e tratamento final. Na primeira, o corante é transferido da solução para a superfície da fibra, podendo ser feito por esgotamento – quando o tecido fica em contato com o banho de tingimento por um longo período de tempo – ou por impregnação – quando o corante é forçado a entrar em contato com a fibra através de uma força mecânica (BASTIAN & ROCCO, 2009).

Já a fixação pode ocorrer pela reação entre o corante e o tecido, pela montagem do corante insolúvel na forma solubilizada ou por impedimento físico, quando a fibra é alterada de um estado dilatado para um mais fechado. É função de vários fatores como tempo, temperatura, pH e utilização de auxiliares químicos. Dentre esses, os tensoativos têm especial importância (BASTIAN & ROCCO, 2009).

A última etapa é o tratamento final que consiste numa lavagem à quente com detergentes para retirar o excesso de corantes, seguido pelo enxágue. Isto evita que o corante que não se fixou à fibra venha a se soltar no momento em que o tecido fique umedecido novamente, que pode ser pelo suor ou pela lavagem, manchando outras roupas no mesmo banho (BASTIAN & ROCCO, 2009).

As fibras naturais mais utilizadas são formadas por celulose e proteínas, já as sintéticas por acetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílico (GUARATINI & ZANONI., 2000). As estruturas químicas das principais fibras estão expostas na Figura 6.

**Figura 6** - Estrutura química dos principais grupos presentes em fibras têxteis



Fonte: GUARATINI et al.,2000

Quando não tratados adequadamente, e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes do processo de tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, além de interferirem na capacidade de reoxidação das águas, perturbando, assim, o processo de fotossíntese e o regime de solubilidade dos gases (WERKA, 2009).

### II.3 Corantes Têxteis

Os corantes têxteis representam uma categoria de compostos orgânicos que são, geralmente, considerados poluentes quando presentes em efluentes, principalmente, de processos de acabamento têxtil. Esse fato está associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, entre outros) que faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos,

com elevada carga orgânica e forte coloração (WERKA, 2009). Acredita-se que cerca de 1g/L de corantes esteja presente nos banhos de tingimento. Cerca de 40% do composto, devido sua solubilidade em água, não é fixado durante o processo de tingimento, sendo, então, liberado para o ambiente. A maioria desses compostos é altamente resistente ao ataque microbiano e, conseqüentemente, de difícil remoção nos efluentes quando tratados por processos biológicos convencionais, por exemplo, com lodo ativado (BARRETO, 2006).

Com o fim da Segunda Guerra Mundial a manufatura e comercialização dos corantes se tornou intensa e, atualmente o Colour Index, um catálogo usado para classificação internacional dos corantes, criado pela Sociedade de Corantes e Colorações, fundada em 1924, registra mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil (ZANONI & CARNEIRO, 2001). Os corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam ao substrato, como, por exemplo, tecido, papel, cabelo e couro. Idealmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem, além de apresentar fixação uniforme às fibras do substrato (ROBINSON et al., 2001). Estas características são consideradas essenciais e só foram obtidas com o desenvolvimento dos corantes sintéticos. Além disso os corantes sintéticos têm sido extensamente usados na indústria têxtil devido ao seu baixo custo de síntese, estabilidade e variedade de cores quando comparado aos corantes naturais (GONG et al., 2005).

Os corantes sintéticos são compostos aromáticos produzidos através da síntese química e se diferem pela presença de grupos funcionais. A sua cor deve-se à estrutura cromógena-cromófora (acceptor de elétrons) e a capacidade de tingimento é obtida pela presença de grupos auxocromos (doador de elétrons). O cromógeno é constituído a partir de uma estrutura aromática, normalmente baseada em anéis de benzeno, naftalina ou antraceno. Os grupos auxocromos são grupos ionizáveis que conferem aos corantes a capacidade de ligação sobre o material têxtil. Os grupos auxocromos usuais são:  $-NH_2$  (amina),  $-COOH$  (carboxila),  $-SO_3H$  (sulfato) e  $-OH$  (hidroxila) (ZAHARIA & SUTEU, 2012).

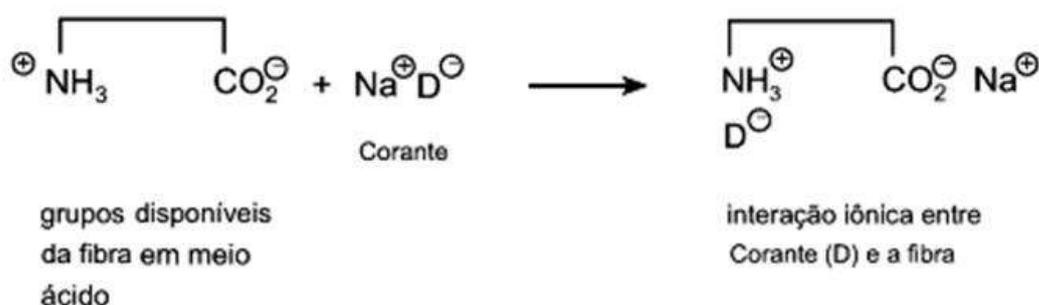
Desde a formação do corante até a sua deposição em um corpo hídrico, os contaminantes podem se associar a certas partículas, tornando-se biodisponíveis para o ecossistema; sofrer biotransformação, originando substâncias mais ou menos tóxicas ou

migrar do sedimento para outros compartimentos ambientais via cadeia trófica. Portanto, níveis elevados de contaminantes podem acarretar efeitos para a biota aquática, dependendo de uma série de fatores que alteram a sua biodisponibilidade e a sua toxicidade (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

### II.3.1 Fixação do Corante

A forma de fixação da molécula do corante à fibra têxtil geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: iônicas, ligação de hidrogênio, de forças de van der Waals e ligações covalentes (HAO et al., 2000). No caso das ligações iônicas, ocorrem interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e o centro negativo dos grupos carboxilatos presentes na fibra com a carga iônica da molécula do corante. Normalmente, o ácido acético é adicionado ao banho de tingimento para ajudar a fixação do corante sobre a fibra (GUARATINI & ZANONI, 2000). Esse tipo de interação ocorre tipicamente no caso de corantes ácidos e básicos. A principal diferença entre eles está no fato dos corantes básicos serem catiônicos e os corantes ácidos, aniônicos. (GUARATINI & ZANONI, 2000). A interação iônica é normalmente encontrado no tingimento da lã, seda e poliamida, um exemplo dessa interação pode ser visto na figura Figura 7 abaixo.

Figura 7 - Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã

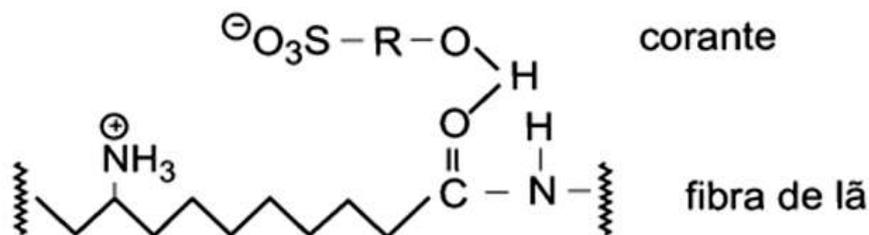


Fonte: GUARATINI et al., 2000.

As interações covalentes são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo um grupo reativo eletrofílico, normalmente clorotriazinila e sulfatoctilsulfonila, e resíduos nucleofílicos da fibra. Esse



**Figura 9** - Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã

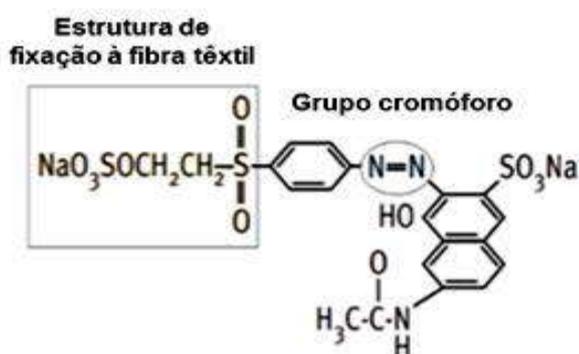


Fonte: GUARATINI et al.,2000.

### II.3.2 Estrutura e Classificação dos Corantes

As moléculas de corantes, estruturalmente, podem ser divididas em duas partes principais: o grupo cromóforo, responsável pela coloração devido à absorção seletiva de parte da energia radiante, e os grupos auxiliares, também chamados de auxocromos, importantes para a fixação do corante à fibra (KUNZ et al., 2002), como é ilustrado na Figura 10. Respectivamente, esses grupos são usados na classificação dos corantes quanto à sua estrutura química e ao método de aplicação e ligação com a fibra têxtil.

**Figura 10** - Estrutura molecular de um corante têxtil

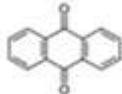
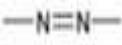
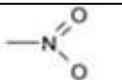
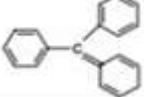
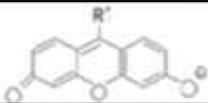


Fonte: ALMEIDA, 2017

Utilizando a estrutura química como critério de classificação, os corantes podem ser subdivididos em várias classes, destacam-se como as mais importantes: Azo, nitrofenol, nitrosfenol, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico,

pirimidina e triazina (DE SOUZA, 2006). Essa diferenciação está diretamente relacionada ao grupo cromóforo presente na molécula de corante, sendo os mais usuais - C=C-, -C=N-, -C=O-, -N=N- e -NO<sub>2</sub> ligados a anéis aromáticos (DOS SANTOS et al., 2007). A Tabela 2 apresenta as classes químicas de corantes mais utilizados pela indústria.

**Tabela 2** - Classificação dos principais corantes têxteis segundo suas classes químicas

Classe	Grupo Cromóforo	Classificação por Aplicação
Antraquinona		Ácidos, mordentes, á tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos
Azo		Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos
Nitro		Ácidos, dispersos, mordentes
Nitroso		Ácidos, dispersos, mordentes
Triarilmetano		Ácidos, dispersos, mordentes
Xanteno		Ácidos, básicos, mordentes, solventes

Fonte: Adaptado de ABIQUIM, 2011.

O grupo mais representativo e largamente empregado no tingimento de fibras têxteis pertence à família dos azocorantes, representando quase 70% do uso de corantes têxteis (CATANHO et al., 2006). Os corantes azóicos são compostos coloridos, insolúveis em água, sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento, o que permite um método de tingimento de fibras celulósicas com alta fixação e com resistência contra a luz e a umidade (GUARATINI & ZANONI, 2000). São extensamente usados na indústria de acabamento têxtil, constituindo aproximadamente 50% dos corantes produzidos e assim, tendo grande interesse no tratamento de efluentes aquáticos (MANU & CHAUDHARI, 2003). A elevada solubilidade destes compostos resulta em baixa fixação da cor durante o processo de tingimento, lançando alta descarga colorida diretamente no ambiente (PANSWAD & LUANGDILOK, 2000). O grande emprego dessa classe de corante pode ser explicado

pelo fato de serem facilmente sintetizados e possuírem baixo custo de produção e alta estabilidade. Entretanto eles são considerados os corantes mais perigosos, especialmente por sua alta estabilidade e por sua biotransformação gerar aminas, benzidinas e outros intermediários com potencial carcinogênico. Como consequência, existem muitas pesquisas conduzidas com foco nesta classe de corante objetivando a diminuição de seu impacto ambiental (GUARATANI & ZANONI, 2000). Neste trabalho um dos corantes empregados foi o *Reactive Black 5*, que é um exemplo da classe de corantes azo.

Os corantes com grupo cromóforo antraquinona possuem cores menos vivas que as cores obtidas pela utilização dos corantes azo, mas, em contrapartida, a resistência a luz e a agentes redutores e oxidantes é superior nesta categoria, devido à sua estrutura aromática (antraquinona) altamente estabilizada por ressonância (GOMES, 2000). O corante *Remazol Brilliant Blue Reactive* (RBBR), também usado nesse trabalho, é um exemplo da classe.

Os corantes classificados como xantenos tem baixa solubilidade em água e, para aumentá-la, as moléculas são modificadas por ligações de grupos sulfonados (MACEDO, 2012), esses corantes apresentam geralmente baixa toxicidade e são utilizados na área médica.

Habitualmente os corantes, são classificados segundo o tipo de interação com a fibra têxtil, sendo os principais grupos de corantes: cuba sulfurados, à tina, ácidos, ao enxofre, básicos, diretos, dispersos e reativos. A Tabela 3 relaciona essas diversas classes de corantes e o tipo de fibra aos quais se destinam. Esta classificação está associada, por sua vez, aos grupos auxiliares existentes na molécula. Os mesmos são constituídos por heteroátomos com ao menos um par de elétrons livres, o que possibilita a interação destes com as fibras têxteis (DOS SANTOS et al., 2007).

Os corantes ácidos são corantes aniônicos solúveis em água com diferentes grupos cromóforos e grupos funcionais como nitro-, carboxil- e ácido sulfanílico; quando adicionado um grupo sulfanílico, a molécula insolúvel em água se torna solúvel. Os corantes básicos são do tipo catiônico com o grupo cromóforo tipicamente apresentando grupos aminas. Os corantes diretos são sais altamente solúveis em água, e são capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações do tipo Van der Waals. A afinidade do corante pelo substrato pode ser aumentada utilizando um eletrólito, pela planaridade na configuração da molécula do corante, ou a

dupla-ligação conjugada, que favorece o aumento da adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe é constituída principalmente por corantes contendo um ou mais grupo azo (díazo, triazo e etc.). Os corantes de dispersão são moléculas não aniônicas, altamente insolúveis em água quando aplicadas às fibras hidrofóbicas (HAO et al., 2000). Os corantes utilizados nesse trabalho foram corantes reativos.

**Tabela 3** - Classificação dos corantes de acordo com o método de aplicação e o substrato.

<b>Classificação pelo método de Aplicação</b>	<b>Fibras</b>
Á Cuba Sulfurados	Fibras naturais e artificiais
Á Tina	Fibras naturais
Ácidos	Fibras naturais e sintéticas, lã
Ao Enxofre	Fibras naturais
Básicos	Couro, fibras sintéticas, lã
Diretos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais
Dispersos	Fibras artificiais e sintéticas
Reativos	Couro, fibras naturais e artificiais

Fonte: Adaptado da ABIQUIM, 2011

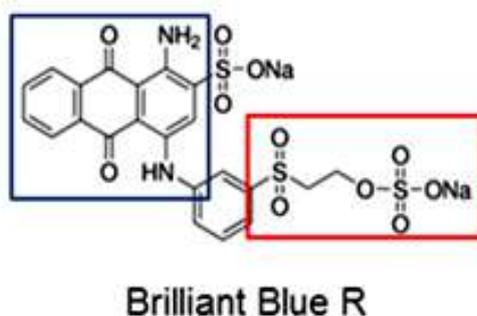
Os corantes reativos são utilizados principalmente em fibras celulósicas e diferem de todas as outras classes de corantes porque se ligam às fibras têxteis, como o algodão, por ligações covalentes, onde o grupo nucleofílico do corante é substituído pelo grupo hidroxila da celulose (AKSU & DONMEZ, 2003). Eles também formam ligações com grupos amino, hidróxila e tióis nas fibras protéicas e também com grupos amino dos poliamidas. Nos diferentes corantes reativos existentes, os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoctilsulfonila como grupos reativos (GUARATINI & ZANONI, 2000). Um exemplo é o tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja ligação do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona .

Semelhantes aos corantes diretos, os corantes reativos também são corantes aniônicos altamente solúveis em água (HAO et al., 2000), no entanto, apresentam características favoráveis como cor luminosa, fácil aplicação, com baixo custo e consumo de energia (AKSU & DONMEZ, 2003) e alta estabilidade quando molhados (PEARCE et al., 2003).

### II.3.2.1 Corantes Reativos: *Remazol Brilliant Blue Reactive* (RBBR) e *Reactive Black 5* (RB-5)

Dentre os corantes utilizados neste projeto, um deles foi o corante *Remazol Brilliant Blue Reactive* (RBBR), cujo grupo cromóforo é o antraquinona. Os corantes com grupo cromóforo antraquinona possuem cores menos vivas que as cores obtidas pela utilização dos corantes azo, mas, em contrapartida, a resistência a luz e a agentes redutores e oxidantes é superior nesta categoria devido à sua estrutura aromática (antraquinona), altamente estabilizada por ressonância (DAMAZIO & MAGDALENA, 2016). A estrutura Química desse corante foi apresentada na figura 11 abaixo.

**Figura 11** - Estrutura química do corante RBBR, indicando seus respectivos grupos cromóforos (Azul) e ligantes entre a fibra e o corante (Vermelho).



FONTE: Adaptado de Almeida, 2017

O corante RBBR é amplamente utilizado na indústria têxtil e tem pouca capacidade de fixação (75-80%) devido à posição entre a formação de vinilsulfona e as reações de hidrólise (MEMON, 2012). Esse corante tem sido amplamente utilizado como um modelo em estudos de degradação. É matéria prima para a produção de corantes poliméricos e, como um derivado do antraceno, é um representante importante de organopoluentes tóxicos e recalcitrantes (MACHADO & MATHEUS, 2006)

Tal como outros corantes reativos, que apresentam a função antraquinona, o RBBR caracteriza-se por ser altamente solúvel em água e dar estabilidade a cor dos tecidos, devido a formação de ligações covalentes entre o corante e a fibra (GUARATINI & ZANONI, 2000). Por ser antraquinônico pertence ao segundo grupo de corantes mais utilizados, principalmente para tingir algodão e couro, já que fornece cores brilhantes, resistentes a luz e seu cromógrafo é estável nos meios ácidos e básicos

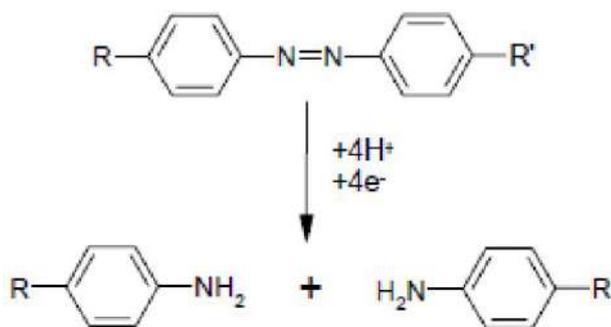
(HUNGER et al, 2007). O RBBR também é muito utilizado como material de partida para a síntese de corantes poliméricos utilizados no tingimento de couro, de fibras naturais e artificiais e de papel (FONTENOT et al, 2002)

O RBBR é um composto derivado do antraceno, considerado um contaminante recalcitrante que apresenta uma alta toxicidade devido a fato de apresenta um comportamento químico similar ao dos compostos que pertencem á família de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), os quais se caracterizam por ser compostos altamente lipossolúveis e muito difíceis de serem metabolizados. Além disso a maior parte da toxicidade destes compostos se deve principalmente á formação de espécies reativas de oxigênio a partir da biotransformação dos HPAs, que podem produzir danos em diversas biomoléculas, como proteínas e no próprio DNA (OSMA et al, 2010).

Desta maneira, devido a todas as características citadas acima a estratégia para eliminar a cor e reduzir o efeito desse corante sobre os corpos de água naturais é de significativa importância.

Outro corante da classe reativo utilizado neste trabalho foi o corante *Reactive Black 5* (RB-5) que pertence ao grupo dos corantes azóicos. É importante ressaltar que especialmente os corantes do tipo azóicos seguem um metabolismo voltado para a formação de amins aromáticas como principal produto da clivagem dessa ligação (CHAGAS & DURRANT, 2001), conforme esquematizado na Figura 12 abaixo.

**Figura 12** - Clivagem da ligação azo e geração de amins aromáticas

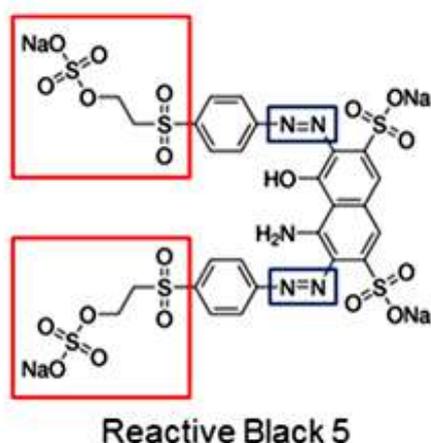


Fonte: RAMALHO, 2005

O corante RB-5 é um dos mais comuns do tipo reativo, sendo empregado com frequência na indústria de corantes já que este corante é altamente solúvel em água e tem grupos reativos que podem formar ligações covalentes entre o corante e a fibra. O corante RB-5 é o mais utilizado para tingir algodão e outras fibras celulósicas como lã e nylon.

Esse corante foi selecionado como um composto de estudo devido à sua incompleta reação de fixação com a celulose. A razão disso é a competição entre a reação de grupos reativos vinilsulfonas com a fibra, e a hidrólise de grupos vinilsulfonas carregando grupos (2-hidroxiethyl) sulfona. Os grupos (2-hidroxiethyl) sulfona não reagem com as fibras resultando em uma baixa eficiência do processo de tingimento (MOHAMED BOURAIE & WALAA DIN, 2016). A estrutura química do RB-5 pode ser vista na Figura 13 abaixo.

**Figura 13** - Estrutura química do corante RB-5, indicando seus respectivos grupos cromóforos (Azul) e ligantes entre a fibra e o corante (Vermelho).



Fonte: Adaptado de Almeida, 2017

## II.4 EFLUENTES TÊXTEIS

A indústria têxtil destaca-se pela grande quantidade de água consumida durante seu processo de produção, sendo 88% desse volume descartado na forma de efluente, o que a torna uma das maiores geradoras de rejeitos líquidos (LEÃO et al., 2002). Dados referentes ao consumo de água devido ao tingimento nas indústrias têxteis

estão apresentados na Tabela 4 abaixo, ressaltando a grande necessidade por esse insumo.

**Tabela 4** - Consumo de água devido ao tingimento na indústria têxtil.

<b>Tingimento de</b>	<b>Consumo de água (L/kg produzido)</b>	<b>Intervalo de variação (L/kg) produzido</b>
Fios acrílicos e nylon	130	80-170
Fios acrílicos, nylon e algodão	180	130-350
Malha de algodão	120	80-160
Malha de algodão e poliéster	110	90-170
Tecido plano	110	85-130
Tecido plano de seda e viscose	100	80-150

Fonte: Adaptado de HART, 1994

O fato de a indústria têxtil utilizar grandes quantidades de água associado ao baixo aproveitamento dos insumos faz com que esta seja responsável pela produção de significativos volumes de resíduos, com alta carga orgânica e forte coloração (Asghar et al., 2015). A descarga de efluentes contendo corantes para o meio ambiente é indesejável, não só por causa da sua cor, mas também porque muitos dos corantes liberados e seus produtos de degradação são tóxicos, carcinogênicos ou mutagênicos para diversas formas de vida. Uma quantidade entre 10-25% de corantes têxteis são perdidas durante o processo de tingimento e 2-20% são diretamente descartados como efluentes aquosos em diferentes componentes ambientais (ZAHARIA & SUTEU, 2012).

O grau de fixação dos corantes nos tecidos constitui um agravante, uma vez que, embora seus valores sejam flutuantes e dependentes de especificações técnicas locais, a fixação nunca é completa, resultando em altas cargas de corantes nas águas residuais. Van der Zeen (2002), estima que, em média, a fixação dos corantes corresponde a aproximadamente 50-80%; enquanto isso, dados do Guia Técnico Ambientais da Indústria Têxtil do Estado de São Paulo (2009), dispostos na Tabela 5, relaciona classes de corantes com sua respectiva percentagem de fixação típica.

**Tabela 5** - Relação de algumas Classes de Corantes utilizadas nas Operações de Tingimento e suas respectivas Taxas Típicas de Fixação

<b>Classe Corantes</b>	<b>Descrição</b>	<b>Tipos de Fibra</b>	<b>Fixação Típica (%)</b>	<b>Poluentes associados</b>
Ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água.	Lã e Poliamida.	80-93	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.
Básicos	Compostos catiônicos solúveis em água, e aplicáveis em banho fracamente ácido.	Acrílico e alguns tipos de poliéster.	97-98	Fixação quase total na fibra. Sal, ácidos orgânicos, dispersantes, etc.
Diretos	Solúveis em água e aniônicos. Aplicados diretamente na celulose	Algodão, Raion e demais fibras celulósicas.	70-95	Cor, sal, corante não fixado, fixadores, agentes catiônicos, antiespumante, agentes retardantes, etc.
Dispersos	Insolúveis em água. Compostos não iônicos.	Poliéster, acetato e outras fibras celulósicas.	80-90	Cor, ácidos orgânicos, agentes de igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes dispersantes, etc.
Reativos	Solúveis em água. Compostos aniônicos. Classe mais importante de corantes.	Algodão, lã e outras fibras celulósicas.	60-90	Cor, sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antiredutores orgânicos, antiespumantes, etc.
Sulforosos	Compostos Orgânicos contendo enxofre e polisulfetos em sua formação.	Algodão e outras fibras celulósicas.	60-70	Cor, sal, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores, corantes não fixados, etc.
Cuba ou Tina	Corantes tipo Redox. Insolúveis em água. Classe mais "nobre" de corantes.	Algodão e outras fibras celulósicas.	80-95	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores, etc

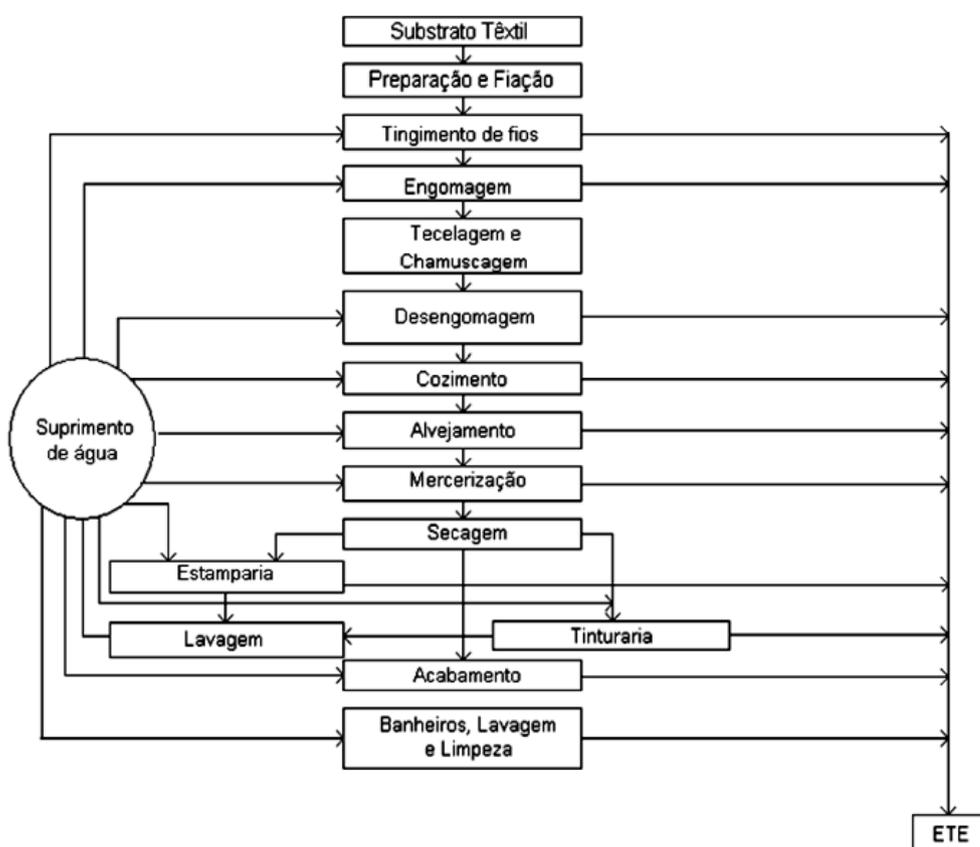
Fonte: Adaptado de Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil do Estado de São Paulo, 2009.

Até os dias de hoje, a maioria das fábricas diluem os seus efluentes várias vezes antes de sua eliminação. Além do grande desperdício de água para este feito, esses efluentes acabam sendo clandestinamente descartados sem um tratamento adequado (D'SOUZA et al., 2006).

A Figura 14 apresenta um fluxograma geral do processo produtivo têxtil que demonstra as etapas nas quais ocorre consumo de água, representado pelas linhas em

negrito, e a geração de efluentes aquosos, representada pelas linhas tracejadas. Dados de 2003 da UNESCO responsabilizam a indústria por aproximadamente 22% do uso total de água do mundo e, nos países em desenvolvimento, 70% dos efluentes industriais são despejados em corpos hídricos sem qualquer tratamento (SANTOS; 2015). O elevado consumo de água demandado por este setor industrial decorre, principalmente, das operações de beneficiamento e lavagem de fios e tecidos, além da higienização de plantas e equipamentos.

**Figura 14** - Mapa do uso de água em etapas características do Processamento de Tecidos



Fonte: BRAILE & CAVALCANTI, 1993

Os efluentes têxteis apresentam composição extremamente heterogênea e grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil. Apresentam também forte coloração, grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente flutuante, temperatura elevada, altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) e de elementos traços (Cr, Ni e/ou Cu), compostos orgânicos clorados e surfactantes (ARAUJO & YOKOYAMA, 2006).

Esses efluentes, caracterizam-se por serem altamente coloridos, pois apresenta corantes que não se fixam à fibra durante o processo de tingimento. A forte coloração dos efluentes têxteis é devida aos compostos orgânicos e inorgânicos que os constituem, os quais tornam o efluente resistente ao ataque microbiano e aos processos físico-químicos (IDRIS et al., 2007). Esta coloração deve ser removida antes da disposição final do efluente no corpo coletor. A presença de pequenas quantidades de corante (menos de 1 mg/L para alguns compostos), embora não contribua consideravelmente para o aumento da carga orgânica do efluente, pode alterar significativamente a cor, transparência e solubilidade dos gases na água residual (KARP et al. 2007). Além da elevada coloração, os efluentes têxteis também possuem alta carga orgânica, conferindo altos valores à Demanda Química de Oxigênio (DQO) aos corpos receptores (ROZZI et al., 1999), além disso também apresentam altas concentrações de compostos orgânicos, como amido, dextrinas, gomas, graxas, pectinas, álcoois, ácido acético, sabões e detergentes; compostos inorgânicos como, hidróxido de sódio, carbonato, sulfato e cloreto, além de corantes que contêm metais pesados (BALAN, 2005). Em grandes concentrações, os metais pesados apresentam ação tóxica sobre os microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica, reduzindo assim, a capacidade auto-depurativa dos corpos aquáticos (CID et al., 1995).

Considerando as características físico-químicas do efluente têxtil, destacam-se pH normalmente entre 8 e 11, sólidos totais entre 1.000 e 1.600 mgL<sup>-1</sup> e teor de sólidos em suspensão entre 30 a 50 mgL<sup>-1</sup>. Tais características estão sujeitas a variações, de acordo com o tipo e a etapa do processo em andamento, dentro de cada indústria (BALAN et al., 2008).

Alguns requisitos importantes a serem observados pela indústria na escolha do corante a ser utilizado diz respeito à estabilidade estrutural e a diversidade das cores (CORREIA et al., 1994). Todavia, a quantidade do corante perdido é dependente do tipo de corante, rota de aplicação e intensidade da tonalidade requerida (PEARCE et al., 2003). Tal necessidade gera produtos que são de difícil degradação biológica por causa da presença dos substituintes, como grupos halógenos, sulfo, azo ou nitro (PAGGA & BROWN, 1986). Segundo Kudlich et al. (1996) em algumas plantas convencionais de esgoto os compostos aromáticos que apresentam grupos SO<sub>3</sub>H como substituintes, frequentemente resistem à biodegradação ou são degradados somente parcialmente.

No Brasil, a classe de corantes reativos tem sido motivo de grande preocupação, devido sua intensa utilização na tinturaria do algodão, principalmente, porque os resíduos deste corante podem ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo. Estudos têm demonstrado que estes compostos na forma não hidrolisada apresentam alta estabilidade em meio neutro, permitindo um tempo de vida de até 50 anos em ambientes aquáticos (GUARATINI & ZANONI, 2000).

De modo geral, uma composição média dos efluentes têxteis, segundo alguns autores, pode ser vista na Tabela 6 abaixo, enquanto na tabela 7 são apresentados os tipos químicos e os processo que originam os principais poluentes encontrados nas águas residuais têxteis.

**Tabela 6** - Composição média do efluente têxtil encontrada por alguns autores

<b>Parâmetros</b>					<b>Referências</b>
<b>DBO (mg/L)</b>	<b>DQO (mg/L)</b>	<b>SST (mg/L)</b>	<b>SSV (mg/L)</b>	<b>pH</b>	
200	1000	200	15	7	<b>SOARES, 1998</b>
300	1000	1000	175	8,5	<b>STORTI, 2001</b>
600	950	2500	-	10	<b>FREITAS, 2002</b>
490	870	2450	290	7,9	<b>PAVLOSTATHES, 2004</b>
310	650	1850	330	-	<b>COGO, 2011</b>
280	710	2000	220	11	<b>SILVA, 2007</b>
430	1200	1350	380	9	<b>ALVIN et al.,2011</b>

Nota: DBO:Demanda Bioquímica de Oxigênio no quinto dia; DQO: Demanda Química de Oxigênio; SST: Sólidos Suspensos Totais; SSV: Sólidos Suspensos Voláteis

Fonte: Adaptado de Soler, 2013

**Tabela 7** - Principais poluentes encontrados nas águas residuais têxteis, os tipos químicos e os processos dos quais originam

<b>Poluentes</b>	<b>Principais Substâncias</b>	<b>Processo de origem</b>
Matéria Orgânica	Amidos, enzimas, gorduras, graxas, surfactantes e ácido acético	Limpeza, lavagem e tingimento
Cor	Corantes	Lavagem e tingimento
Nutrientes (N,P)	Sais de Amônia, uréia, tampões e surfactantes	Tingimento
pH e sais	Hidróxido de Sódio, ácidos minerais e orgânicos, cloreto de sódio, silicatos, sulfatos e carbonatos	Limpeza, alvejamento, tingimento e neutralização
Enxofre	Sulfatos, sulfitos, ácido sulfúrico	Tingimento
Compostos Tóxicos	Metais pesados, agentes oxidantes e redutores, biocidas e sais de amônio	Limpeza, alvejamento, tingimento e finalização
Outros Compostos Orgânicos	Surfactantes, corantes, resinas, organoclorados e solventes	Limpeza, lavagem, alvejamento, tingimento, neutralização e finalização

Fonte: Adaptado de MIQUELANTE, 2011.

Apesar da composição rica em rejeitos tóxicos, os corantes são o maior inconveniente presente nos efluentes têxteis, pois mesmo em concentrações muito baixas (1mg/L) são nitidamente visíveis e possuem meia-vida elevada. O grau de fixação dos corantes nos tecidos constitui um agravante, uma vez que, embora seus valores sejam flutuantes e dependentes de especificações técnicas locais, a fixação nunca é completa, resultando em altas cargas de corantes nas águas residuais (LIM et al., 2010).

Os corantes tem sido um dos maiores responsáveis pela poluição de corpos hídricos no mundo. A contaminação dos corpos de água e o conseqüente comprometimento destes têm levado à realização de estudos com o intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais (BARRETO et al., 2011). A recirculação destes efluentes e a recuperação dos produtos de interesse constituem um grande desafio para a indústria têxtil, pois dentre alguns benefícios, resultaria numa redução do consumo de água e da geração de efluentes (MACHADO, 2007).

## II.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

O desenvolvimento de tecnologia adequada para o tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos acompanhando o aumento da conscientização e rigidez das leis ambientais. As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem processos de precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica, adsorção e biodegradação (GAMBA, 2001).

Em geral, na indústria têxtil, os processos de tratamento estão fundamentados na utilização de sistemas físico-químicos como precipitação e coagulação, seguidas de tratamento biológico, utilizando sistemas de lodos ativados. Estes processos são caros e não podem ser utilizados de forma eficaz para tratar à vasta gama de corantes residuais. (LUCAS et al., 2007). Além disso, embora apresentem eficiência relativamente alta na remoção da cor (cerca de 80%), esses processos possuem como principal desvantagem a geração de lodo, considerado crítico do ponto de vista ambiental, visto o percentual de corantes adsorvidos (KUNZ et al., 2002; MAAS & CHAUDHARI, 2005), criando um problema de disposição (ROBINSON et al., 2001). De maneira geral, a sequência de processos de tratamento mais utilizada para os efluentes têxteis compreende os tratamentos primário, secundário e terciário. A Tabela 8 resume as opções existentes para cada tipo de tratamento.

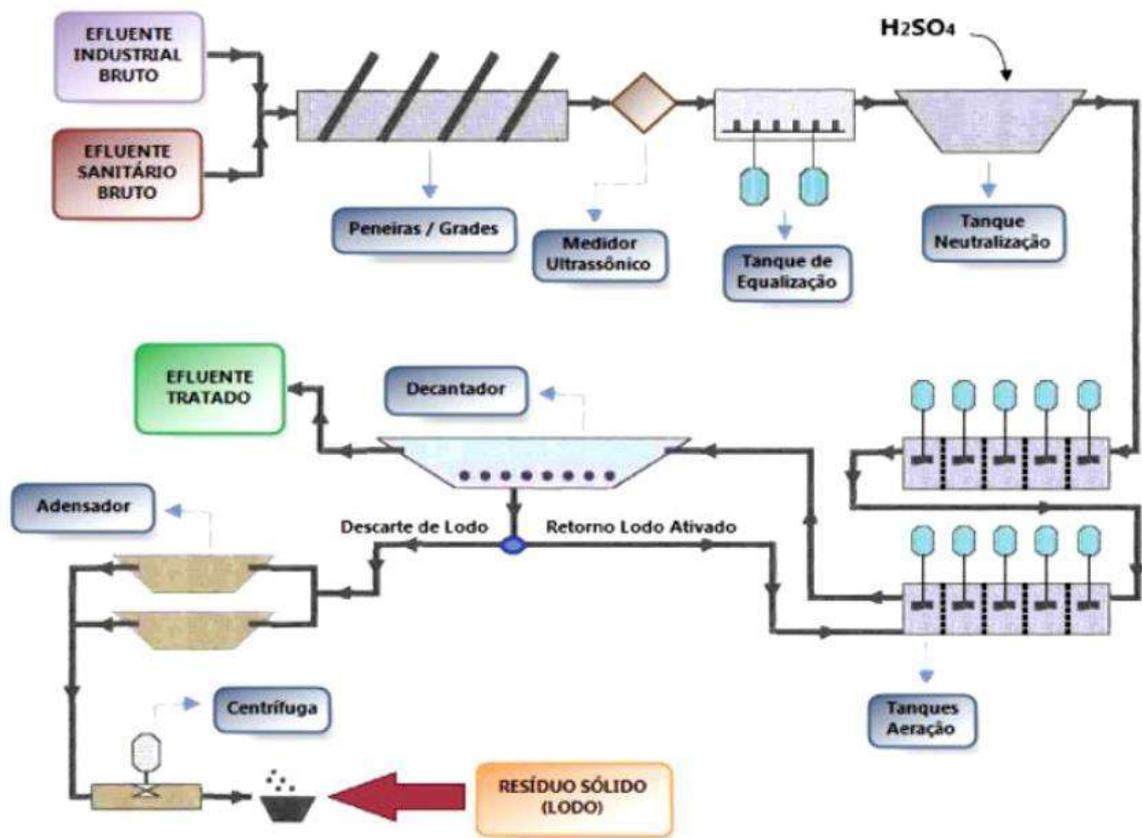
**Tabela 8 - Processos convencionais de tratamento de efluente**

<b>Tratamento</b>	<b>Tipo de Processo</b>	<b>Operação Unitária</b>
<b>Preliminar</b>	Físico	Gradeamento
		Equalização
	Químico	Neutralização
<b>Primário</b>	Físico	Clarificação
		Sedimentação
		Flotação
	Químico	Coagulação
		Precipitação
<b>Secundário</b>	Biológico	Lodos Ativados
		Lagoas de Aeração
		Filtros Biológicos
<b>Terciário</b>	Físico	Carvão Ativo
		Ultrafiltração
		Osiose reversa
	Químico	Oxidação Avançada

Fonte: Adaptado de PERES, 1998

Um exemplo de planta de uma ETE de uma indústria de beneficiamento está apresentado na Figura 15 a seguir.

Figura 15 - Fluxograma de uma ETE de uma indústria de beneficiamento têxtil.



Fonte: FIEMG, 2014

Como é possível perceber através do esquema acima, o efluente industrial bruto passa inicialmente por um sistema de gradeamento com o objetivo de efetuar a remoção de material sólido mais grosseiro como, por exemplo, fiapos e trapos que eventualmente podem se desprender dos tecidos e atrapalhar as etapas posteriores de tratamento, obstruindo tubulações e prejudicando o sistema de bombeamento (FIEMG, 2014).

Continuando o tratamento preliminar, o efluente segue para a equalização, onde as variações na vazão e concentração do efluente serão controladas. Essa etapa consiste em um tanque de grande dimensão provido de aeração e agitação para homogeneizar o efluente, evitando odores e deposição de sólidos (CAMMAROTA, 2011). A implantação de um tanque de equalização se justifica por diversas razões, como a minimização de problemas operacionais causados pela variação das

características do efluente e de choques causados por sobrecargas no sistema, diluição de substâncias inibidoras e estabilização de temperatura, melhorando a qualidade final do efluente tratado (CAMMAROTA, 2011).

Como, em geral, os efluentes têxteis apresentam uma elevada alcalinidade oriunda da grande quantidade de alcalinizantes utilizados para a fixação dos corantes, faz-se necessária a correção do pH com adição de ácido sulfúrico (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). Isso ocorre nos tanques de neutralização, onde também pode ser feita a adição de coagulantes químicos visando à remoção de sólidos suspensos sedimentáveis.

Métodos físico-químicos como precipitação química e coagulação-floculação são relativamente eficientes como um pré-tratamento. Esses métodos conseguem retirar parte dos corantes, através da utilização de alguns produtos químicos, como sulfato ferroso, calcário, cloreto de polialumínio e polímeros orgânicos catiônicos, que são adicionados para fazer com que os sólidos suspensos coagulem. Esses produtos químicos causam desestabilização das partículas em suspensão e partículas coloidais pequenas (por exemplo, corantes, argila, metais pesados e sólidos orgânicos) e formam partículas de flocos grandes o suficiente para remoção (ZAHARI & SUTEU, 2012).

Após o tratamento físico-químico o efluente é levado então para os tanques de aeração com o objetivo de remover a matéria orgânica biodegradável, tanto em suspensão quanto dissolvida. Normalmente, a carga orgânica de resíduos têxteis pode ser removida pelos sistemas biológicos convencionais de tratamento, tipicamente pelo sistema de lodos ativados. Nesse processo, massas ativas de microrganismos são colocadas em contato com o efluente em um tanque com suprimento de oxigênio fornecido através de aeração mecanizada ou ar difuso. Os microrganismos do lodo estabilizam aerobicamente a matéria orgânica e crescem, sendo posteriormente separados da fase líquida por decantação (CAMMAROTA, 2011). Entretanto, os corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis costumam ser resistentes ao tratamento biológico, o que, necessariamente, implica na liberação de resíduos líquidos fortemente coloridos (WERKA, 2009). Além disso, durante esse processo ocorre adsorção do corante aos microrganismos utilizados, o que torna esse processo menos vantajoso, já que corantes adsorvidos pela biomassa se mantêm intactos (BERGSTEN-TORRALBA, 2008). Outro problema relacionado à técnica é que muitos outros compostos, que não

são efetivamente degradados pelos microrganismos, principalmente organoclorados e nitroaromáticos, ficam adsorvidos nos flocos de lodo, gerando um novo problema na disposição final dessa biomassa contaminada que, normalmente, é reutilizada para adubo na agricultura. Além disso, alguns problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação também são bastantes críticos (LOPES, 2008).

Após essas etapas, o efluente têxtil se encontra tratado para fins de descarte no meio ambiente. Caso as indústrias desejem reutilizá-lo no seu processo produtivo, técnicas de tratamentos terciários ou avançados podem ser empregadas para fins de desinfecção, remoção de nutrientes e de compostos recalcitrantes e, principalmente, eliminação de cor (CAMMAROTA, 2011).

No que diz respeito à remoção da cor do efluente têxtil, destacam-se os processos de adsorção, oxidação avançada e separação por membrana, técnicas essas que têm mostrado elevada eficiência na descoloração (KUNZ et al., 2002). Entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para o adsorvente. Embora o volume de corantes do efluente seja significativamente reduzido, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução (WERKA, 2009). Por isto, a utilização de microrganismos que utilizam efluentes como fonte de nutrientes apresenta um grande potencial, uma vez que não há um custo elevado de operação (LIM et al., 2010) além de não gerarem resíduos sólidos poluentes ao final, se não promoverem a adsorção ou bioacumulação dos compostos em suas células.

### **II.5.1 Tratamentos Físico-químicos para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis**

Processos físico-químicos são amplamente utilizados para o tratamento de efluentes têxteis, no que dizem respeito à remoção da cor do efluente, pode-se destacar técnicas como adsorção, oxidação e separação por membrana.

Substâncias orgânicas, como os corantes, que não se degradam biologicamente, devem ser removidas por adsorção (KERMER E RICHTER, 1995). A adsorção encontra-se entre os processos físicos mais utilizados (HUANG & SHU, 1995;

OZDEMIR et al., 2004). Esta técnica se baseia na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de trocas-iônica, etc. (GUARATINI & ZANONI, 2000). No entanto, o custo com a recuperação destes adsorventes são caros; e por isso, muitos pesquisadores têm buscado a aplicação de materiais alternativos mais econômicos e eficientes. A adsorção não é uma técnica destrutiva, ou seja, o corante apenas é transferido da fase líquida (efluente) para a sólida (carvão), gerando um resíduo sólido altamente poluente que ainda necessita de tratamento (BAËTA, 2012). Outra desvantagem desse processo se deve ao fato de que, após a sua utilização, o carvão ativado se torna esgotado, não sendo capaz de adsorver mais corantes. Faz-se necessária uma etapa posterior de regeneração, o que é impraticável em larga escala devido ao grande volume de efluentes em questão, além de acarretar em aumento dos custos do processo e possível perda da capacidade de adsorção do carvão (DINIZ, 2015).

Processos de separação por membrana como ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração, ultrafiltração e osmose inversa têm se tornado muito atrativos devido ao fato de possibilitarem o reuso da água no processo industrial, minimizando o volume de efluente descarregado no meio ambiente (KUNZ et al., 2002; QUADROS, 2005). Porém, também não é um sistema destrutivo, sendo necessário pensar na disposição final do lodo. Além disso embora essa técnica permita o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório, há um elevado custo e a limpeza das membranas tem se mostrado como a principal desvantagem (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Os processos oxidativos avançados (POA), principalmente a ozonização, têm se mostrado muito eficientes na descoloração de efluentes têxteis, pois atacam as duplas ligações do grupo cromóforo que estão associadas à cor (HASSEMER & SENS, 2002). O ozônio é um agente oxidante poderoso, dosagens razoáveis permitem uma efetiva e consideravelmente rápida remoção da cor para corantes ácidos, catiônicos, diretos, reativos e de enxofre (HASSEMER & SENS, 2002). Contudo, é um método oneroso e produz reações e subprodutos indesejados (QUADROS, 2005). Além disso, esses subprodutos e intermediários podem ser mais tóxicos que a molécula original, o que torna necessário o acompanhamento do processo através de testes de toxicidade (KUNZ et al., 2002).

As combinações de processos de tratamento de efluentes também são de grande importância para maior eliminação possível das cargas poluentes. Já no caso da indústria têxtil, os corantes são persistentes no meio e de difícil degradação. Por esta razão a combinação de processos é extremamente pertinente. Nenhum processo físico-químico sozinho é capaz de tratar o efluente têxtil na sua totalidade, devido a sua alta complexidade, sendo muitos desses processos custosos e/ou acabam adicionando mais substâncias químicas ao efluente, não sendo, portanto, os mais apropriados para o tratamento de efluente têxtil.

### **II.5.2 Aplicação de Microrganismos na Remoção de Corantes**

Devido à necessidade de se adotar técnicas de tratamentos de efluentes mais eficientes, o emprego de microrganismos vêm sendo intensamente estudado, já que pesquisas apontam que o seu baixo custo associado à possibilidade de degradação de compostos recalcitrantes fazem dos fungos e bactérias opções viáveis para o beneficiamento de determinados efluentes líquidos e sólidos.

Os microrganismos são extremamente importantes na ciclagem de nutrientes. Fungos e bactérias participam efetivamente dos ciclos biogeoquímicos do carbono, oxigênio, nitrogênio, ferro e enxofre, disponibilizando esses nutrientes para outros organismos da teia trófica (BALDRIAN, 2009). O principal papel dos microrganismos na degradação de compostos orgânicos é sua transformação bioquímica em compostos menos complexos através da produção de enzimas extracelulares (POINTING et al., 1999). Deste modo é de fundamental importância a seleção de microrganismos capazes de degradar, ou auxiliar no processo de tratamento de efluentes, uma vez que a via biológica apresenta vantagens como a fácil operação e os custos relativamente mais baixos (GARCÍA-MONTAÑO et al., 2006).

Nesse contexto, os principais mecanismos envolvidos na remoção de corantes são: bioacumulação, biossorção e biodegradação (PEIXOTO, MARINHO & RODRIGUES, 2013). Desses, a biodegradação tem despertado grande interesse por ser um processo destrutivo, podendo levar à completa mineralização da substância poluente. A bioacumulação e a biossorção são processos que empregam a biomassa microbiana para a acumulação de substâncias orgânicas e inorgânicas (DINIZ, 2015).

Enquanto o primeiro consiste na absorção da molécula contaminante nas células microbianas com gasto energético, a biossorção pode ser definida como a ligação do poluente à biomassa através de um processo que não envolve consumo de energia (KAUSHIK & MALIK, 2009). Uma ampla variedade de micro-organismos, incluindo bactérias, fungos filamentosos e leveduras, é utilizada para a biossorção e bioacumulação de diferentes corantes sintéticos. O acúmulo de substâncias na superfície celular chama-se biossorção, no entanto, se tal acúmulo depender da atividade metabólica do micro-organismo, então o processo passa a se chamar bioacumulação (BLUMER, 2002). Todavia, esses mecanismos não são destrutivos, necessitando de um tratamento posterior para o lodo gerado.

O grande foco de pesquisa atualmente é a biodegradação e a busca de micro-organismos capazes de degradar de forma eficiente um grande número de poluentes (KUNZ *et al.*, 2012; RIBEIRO, 2013). Isso se deve ao fato de que na biodegradação ocorre quebra das ligações químicas da substância poluente em questão através de ação enzimática, convertendo uma molécula complexa em outras mais simples (ALMEIDA, 2013). Entretanto, é preciso se atentar à complexidade metabólica dos microrganismos, que muitas vezes necessitam de indutores para produção de determinada enzima, bem como o impacto desses ao meio ambiente e à saúde humana.

Alguns trabalhos já foram conduzidos na área de biodegradação de corantes, como pode ser visto na Tabela 9, que apresenta uma pequena relação de estudos sobre degradação de corantes e os micro-organismos utilizados. Os gêneros de fungos filamentosos mais citados na literatura por sua capacidade de degradação de xenobióticos multiaromáticos são os fungos dos gêneros *Penicillium* e *Aspergillus*.

Pesquisas para biodegradação de corantes por micro-organismos concentram-se em bactérias e fungos para a degradação de corantes têxteis da classe azo, por se tratar da classe de mais difícil remoção e com maior toxicidade; Fungos e bactérias podem possuir o maquinário enzimático com potencial para a redução de corantes azo, por sua vez, as formas reduzidas dessa classe de corantes são degradadas em compostos mais simples, as aminas aromática, que serão utilizados como fonte de energia para o microrganismo (STOLZ, 2001). Essa capacidade de quebra da ligação dupla entre os nitrogênios e consumo das aminas aromáticas resultantes, sem geração de compostos ainda mais tóxicos, é um importante fator para determinação da qualidade do

microrganismo como agente no tratamento por biorremediação de efluentes têxteis (DAMAZIO & MAGDALENA, 2016).

**Tabela 9** - Microrganismos usados na degradação de corantes, segundo diferentes pesquisadores

<b>Cepa</b>	<b>Micro-organismo</b>	<b>Corante</b>	<b>% de degradação</b>
Bactéria	<i>Enterococcus faecalis</i> YZ 66	Laranja Reativo 16	77%
	<i>Pseudomonas sp</i>	Vermelho Reativo BLI	99%
	<i>Bacillus subtilis</i>	Azul ácido 113	90%
	<i>Enterobacter sp.</i>	Vermelho Reativo 195	90%
	<i>Kocuria rósea</i>	Verde Malaquita	100%
	<i>Shewanella sp. NTOUI</i>	Violeta Cristal	100%
	<i>Bacillus Fusiformis</i> kmk 5	Laranja Ácido 10 e Azul Disperso 79	100%
Alga	<i>Spirogyra rhizopus</i>	Vermelho Ácido 247	99%
	<i>Cosmarium sp.</i>	Verde Malaquita	90%
Fungo Filamentoso	<i>Paecilomyces variotii</i>	Porcion Red M8B	82%
	<i>Paecilomyces sp.</i>	Índigo	99%
	<i>Phanaerochaete chrysosporium</i>	Laranja II	85%
Levedura	<i>Kluyveromyces marxianus</i> IMB3	Preto Reamazol B	98%
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> MTCC463	Verde Malaquita	95%
Actinomiceto	<i>Streptomyces ipomoea</i>	Laranja II	90%

Fonte: Adaptado de ALMEIDA, 2017

### II.5.2.1 Biodegradação de Corantes por Fungos Filamentosos

Os fungos filamentosos são conhecidos por apresentarem grande capacidade de decompor a matéria orgânica no solo. Muitos destes compostos orgânicos encontrados no solo são complexos e contêm anéis aromáticos que se assemelham a compostos xenobiontes. Devido a isso, inúmeros estudos com fungos e bactérias do

solo, mostram que estes micro-organismos possuem atividades de biodegradação de compostos recalcitrantes (ALI, AHMAD & HAQ, 2009; KALPANA et al., 2012). Nesse sentido, os fungos têm apresentado vantagens sobre os demais micro-organismos, pois são capazes de produzir um grande número de enzimas extracelulares, que possibilitam um maior contato físico e enzimático com o meio (MIQUELANTE, 2011). As enzimas extracelulares incluindo as celulases, hemicelulases, pectinases e ligninases permitem o estabelecimento e crescimento de fungos no meio ambiente. Essas enzimas fornecem aos fungos meios para obtenção de energia e nutrientes (ARO, PAKULA & PENTTILA, 2005), o que explica o grande potencial biotecnológico desses microrganismos. Além disso, eles são responsáveis pela maioria das transformações que caracterizam as ciclagens de matéria orgânica e são os principais organismos capazes de mineralizar lignina, biopolímero natural mais recalcitrante do mundo (BALDRIAN, 2006).

Os fungos filamentosos são organismos eucarióticos, quimioheterotróficos e aeróbios estritos, que apresentam crescimento apical e estruturas reprodutivas diferenciadas das vegetativas e quitina como componente da parede celular. A reprodução dos fungos se dá por meio de esporos (com algumas exceções) que são dispersos majoritariamente pelo vento e, por isso, esses microrganismos podem ser encontrados em diversos habitats como solos, águas e até em outros animais e vegetais, atuando como patógenos e em relações de simbiose (SILVA & COELHO, 2006). No entanto, preferem evitar ambientes com muito açúcar onde, reina outro tipo de fungo: as leveduras. Essa diversidade de ambientes e adaptações é claramente um alerta da grande capacidade metabólica que estes micro-organismos apresentam.

Visualmente suas colônias são coloridas e predominantemente aveludadas, cuja estrutura filamentosa é resultado do entrelaçamento de hifas (elementos multicelulares em forma de tubo) segmentadas ou não. As características macroscópicas da colônia somada à análise dos micélios (conjunto de hifas), das estruturas reprodutoras e dos esporos são fatores usados na identificação e classificação dos fungos filamentosos. Como muitos compostos orgânicos complexos (contendo anéis aromáticos e se assemelhando a compostos xenobiontes) são degradados por fungos filamentosos, os mesmos tem sido fonte de inúmeras pesquisas visando a biodegradação de compostos recalcitrantes (KALPANA et al., 2012).

A remoção de cor por fungos filamentosos pode acontecer de duas maneiras: por biosorção, um fenômeno passivo de sequestro e separação do poluente da fase aquosa para uma fase sólida (MIQUELANTE, 2011); e por biodegradação enzimática, que consiste na modificação estrutural do poluente via processo enzimático (KALPANA et al., 2012). No entanto, um ou os dois mecanismos podem participar da descoloração, dependendo do fungo utilizado, como demonstrado por Bergstein-Torralba (2008).

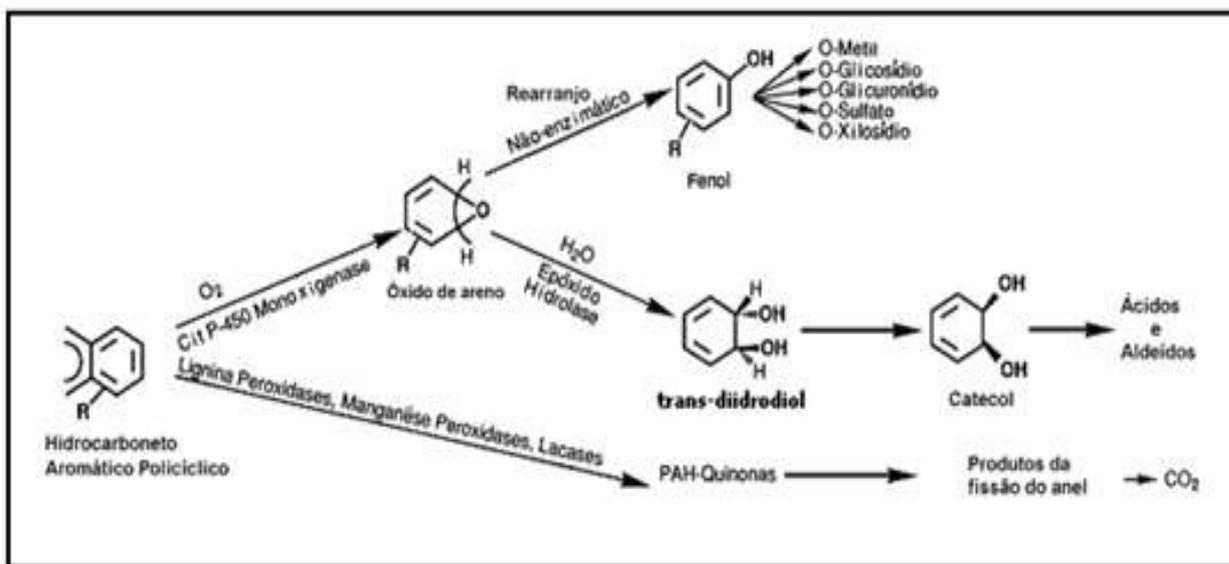
### **II.5.2.2 Enzimas Envolvidas no Processo de Biodegradação**

Fungos filamentosos são frequentemente descritos como produtores de enzimas com atividade degradadora de polímeros complexos e estas atividades possuem aplicações industriais e ambientais (BALDRIAN, 2009). Entre as enzimas extracelulares produzidas por fungos, as ligninolíticas são de grande importância na degradação de resíduos vegetais. Estas enzimas são capazes de degradar a lignina presente em plantas vasculares (MAYER & STAPLES, 2002). Os fungos envolvidos na degradação da lignina secretam diferentes enzimas extracelulares, chamadas de ligninolíticas, que catalisam reações que levam à degradação do polímero. Levando-se em consideração a complexidade da molécula da lignina, as enzimas capazes de degradar esse polímero são amplamente estudadas na degradação de diversos compostos formados por estruturas complexas, como por exemplo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), os clorofenóis e os bifenilos policlorados (URAIRUJ et al., 2003).

Os fungos filamentosos são os principais microrganismos produtores de enzimas lignolíticas. Eles apresentam um sistema lignolítico oxidativo e extracelular que degrada lignina e abre anéis fenólicos. As principais enzimas responsáveis pela degradação da lignina são a lignina peroxidase (LiP), Manganês Peroxidase (MnP) e a Lacase (SÁNCHEZ, 2009). Entre um grande número de microrganismos não-patogênicos capazes de produzir enzimas úteis, os fungos filamentosos são particularmente interessantes devido à sua elevada produção de enzimas extracelulares de grande potencial industrial e seu fácil cultivo em condições de laboratório (BHAGOBATY & JOSHI, 2012).

A degradação de moléculas complexas por fungos filamentosos se dá através de dois sistemas enzimáticos. Um sistema extracelular e outro sistema intracelular, mais especificamente o sistema enzimático citocromo P-450 monoxigenase e epóxido hidrolase, responsáveis por reações de detoxificação de compostos que atingem o interior da célula e defende o organismo do estresse toxicológico (EERD et al., 2003). Esses dois sistemas podem ser visualizados na Figura 16 que também representa um modelo geral de degradação de compostos aromáticos.

**Figura 16** - Caminhos metabólicos utilizados por fungos na degradação de compostos aromáticos.



Fonte: ATLAS & CERNIGLIA, 1995

A primeira rota se dá por meio de uma reação de hidroxilação, que é realizada pelo sistema intracelular, citocromo P-450 monoxigenase. Pertencentes a uma superfamília de heme proteínas, estão localizadas no retículo endoplasmático e atuam na detoxificação de compostos xenobióticos que atingem o interior da célula, defendendo o organismo contra o estresse toxicológico (EERD et al., 2003), formando óxidos. Esses óxidos podem sofrer isomerização, que originará fenóis, ou a desidratação enzimática, gerando trans-diidrodiol, e posteriormente catecol.

Primeiramente, ocorre uma reação de monooxigenação pela incorporação de um átomo de oxigênio ao substrato aromático, formando-se um óxido de areno. Esse pode sofrer isomerização, que originará uma molécula de fenol, ou então ser hidroxilado por meio da enzima epóxido hidrolase, gerando trans-diidrodiol como intermediário, que posteriormente será convertido em catecol. O fungo *P.*

*chryso sporium*, por exemplo, promove reações de hidroxilação no composto tolueno mediadas pelo citocromo P-450 (TERAMOTO et al., 2004).

A segunda rota se dá pela ação da lignina peroxidases ionizando o composto a radicais arila, oxidando posteriormente para formar quinonas e subseqüente quebra e formação de dióxido de carbono. As principais enzimas extracelulares envolvidas nesse processo são: lignina peroxidase (LiP), manganês peroxidase (MnP) e lacase (Lac) (ESPÓSITO & AZEVEDO, 2010). A Tabela 10 relaciona as principais reações catalisadas por cada enzima. Alguns fungos são capazes de produzir as três enzimas, enquanto outros manifestam apenas uma ou duas delas. Esse grupo de enzimas compreende duas peroxidases (LiP e MnP) e uma fenol-oxidase (Lac). Apesar da grande variedade metabólica entre as espécies de fungos e as condições experimentais abordadas, algumas considerações gerais podem ser estabelecidas, tais como: a produção de enzimas lignolíticas é dada durante o metabolismo secundário, a síntese e secreção dessas enzimas é usualmente induzida por condições nutricionais limitadas (principalmente C ou N) e a produção de Lac é frequentemente estimulada por agitação (WESENBERG et al., 2003).

**Tabela 10** - Reações catalisadas pelas enzimas extracelulares envolvidas no processo de degradação de corantes.

<b>Enzima</b>	<b>Reação Catalisada</b>
<b>Lignina Peroxidase (LiP)</b>	Oxidação de álcoois benzílicos Abertura de Anéis Aromáticos Clivagem de Ligações C-C Clivagem de Ligações C-O Polimerização de fenóis
<b>Manganês Peroxidase (MnP)</b>	Clivagem de Ligações C-C Clivagem de Ligações C-O Oxidação de Fenóis
<b>Lacase (Lac)</b>	Clivagem de Ligações C-C Clivagem de Ligações C-O Oxidação de Fenóis

Fonte: Adaptado de SOARES, 1998

A enzima lignina peroxidase é uma glicoproteína hémica contendo ferro como seu grupo prostético, que catalisa uma variedade de compostos fenólicos, não fenólicos, hidratos de carbono aromáticos e outros compostos que são resistentes ao ataque microbiano. Esse grupo de enzimas é dependente de peróxido de hidrogênio

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para sua atividade (REYS, 2003; ESPÓSITO & AZEVEDO, 2010). Durante o ciclo catalítico o ferro contido no grupo heme da LiP passa por diferentes estados de oxirredução, sendo essencial para sua atividade. Essa enzima, depois de oxidada pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, é capaz de oxidar estruturas não fenólicas, metoxiladas, que enzimas como lacase e manganês peroxidase não são capazes de oxidar (SOARES, 1998), essa enzima requer peróxido de hidrogênio como cofator pelo fato dessa substância funcionar como acceptor final de elétrons (ESPÓSITO & AZEVEDO, 2010).

A enzima Manganês Peroxidase (MnP), por sua vez, possui um ciclo catalítico semelhante ao da LiP, pelo fato de também ser uma glicoproteína hémica e de depender de peróxido de hidrogênio para sua atividade no entanto, é o Mn<sup>+2</sup> que atua como doador de elétrons, sendo fundamentais para sua atividade catalítica (ESPÓSITO & AZEVEDO, 2010). Além da função de despolimerizar a lignina natural e sintética, a MnP é uma enzima ligninolítica com grande potencial para aplicações de remediação de resíduos industriais, como a degradação de poluentes industriais refratários. A MnP pode ser valiosa para a descoloração de corantes sintéticos e esta potencial aplicação tem atraído atenção significativa (HAO et al., 2016), como mostra o estudo de Champagne (2005), o qual concentrou-se principalmente na descoloração de corantes por MnP purificado ou lacase individualmente. Além da descoloração de corante, a MnP de fungo de podridão branca também tem sido usada para degradar poluentes orgânicos persistentes, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), o poluente nitroaromático 2,4,6-trinitrotolueno e o pentaclorofenol (HAO et al., 2016).

A Lacase, por sua vez, é uma fenol-oxidase pertencente à superfamília das multicobre oxidases, sendo, portanto, uma metaloproteína. Esta enzima tem a capacidade de catalisar reações de desmetilação, com subsequente decomposição de macromoléculas de lignina pelo rompimento de anéis aromáticos em estruturas fenólicas (ESPÓSITO & AZEVEDO, 2010), não dependendo nem de manganês nem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As lacases fúngicas estão recebendo grande atenção em várias aplicações industriais devido a sua capacidade de catalisar oxidação de fenóis e outros compostos aromáticos, como a deslignificação, clareamento de corantes e remediação de solos e águas contaminados (MOREIRA NETO, 2006). Pesquisas intensas foram realizadas em laccases nos últimos anos para explorar fontes de lacases com fácil disponibilidade, alta eficiência catalítica, ampla especificidade de substrato, tolerância a vários parâmetros de atividade, dependendo de sua utilidade mais ampla. Fungos de podridão branca,

como *Pleurotus ostreatus* e *Trametes versicolor*, estão sendo usados como organismos modelo para a atividade da lacase. As lacases também foram relatadas em outros fungos, como *Phanerochaete chrysosporium*, *Ganoderma lucidum*, *Coriolus versicolor* (MANAVALAN et al., 2015) e *Polyporus brumalis* (KIM et al., 2012).

Fungos da podridão branca, em sua maioria pertencentes ao Filo Basidiomycota, são os mais extensivamente estudados quanto à produção de enzimas lignolíticas e, portanto, degradação de corantes têxteis (POINTING et al., 1999; WESENBERG et al., 2003). Um exemplo destes fungos é o *Phanerochaete chrysosporium*, o qual tem a capacidade de descolorir efluentes têxteis artificiais em até 99% em 7 dias de tratamento (ROBSON et al., 2001). Adosinda et al. (2001), também mencionou a remoção de alguns azocorantes utilizando *Phanerochaete chrysosporium*. Apesar disso, diversos registros demonstram a produção de enzimas lignolíticas e descoloração de corantes têxteis por fungos pertencentes ao Filo Ascomycota, como *Cladosporium cladosporioides* e *Cladosporium sphaerospermum*.

A Tabela 11 apresenta um resumo comparativo das principais características dessas enzimas. Conduzido por ação enzimática, o processo de biodegradação de corantes por fungos filamentosos pode vir a mineralizar a molécula de corante, mas, por outro lado, a hipótese de geração de metabólitos intermediários ainda mais tóxicos que a molécula original não deve ser descartada. Por essa razão, havendo ou não remoção da cor do efluente, testes de toxicidade antes e depois do tratamento são imprescindíveis.

**Tabela 11** - Comparação das propriedades entre as enzimas manganês peroxidase, lignina peroxidase e lacase.

<b>Enzima</b>	<b>Manganês Peroxidase</b>	<b>Lignina Peroxidase</b>	<b>Lacase</b>
<b>Classificação</b>	1.11.1.13	1.11.1.14	1.10.3.2
<b>Grupo Prostético</b>	Heme	Heme	1 tipo 1-Cu, 1 tipo 2-Cu, 2 pares tipo 3-Cu
<b>Massa Molar (kDa)</b>	32-62.5	38-47	59-110 (tetrâmeros)
<b>Isoformas</b>	Monômeros	Monômeros	Mono-, di-, tetrâmeros
<b>Ponto Isoelétrico</b>	2,8-7,2	3,2-4,7	2,6-4,5
<b>Faixa Ótima de pH</b>	2,6-4,5	2,0-5,0	2,0-8,5
<b>Quebra de Ligações C-C</b>	Sim	Sim	-
<b>Estabilidade</b>	+++	+	+++
<b>Mediadores Nativos</b>	Mn <sup>+2</sup> e Mn <sup>+3</sup>	Álcool veratril, 2Cl- 1,4 DMB	3-HAA
<b>Especificidade</b>	Mn <sup>+2</sup>	Anéis aromáticos incluindo não fenólicos	Anéis aromáticos fenólicos
<b>Mediadores Secundários e sintéticos</b>	Tióis e ácidos graxos insaturados	-	ABTS, HBT

Nota: 2Cl-1.4 DMB: 2-Cloro-1.4-Dimetoxibenzeno; 3-HAA: ácido 3 – hidroxiantranílico; ABTS: 2.2-Azinobis(3- etilbezotiazolina-6-sulfonato); HBT: 1-hidrozinbenzotriazol

Fonte: Adaptado de WESENBERG et al., 2003

## II.6 Efeito Fitotóxico

Muitas vezes, as técnicas tradicionais empregadas para o tratamento de efluentes industriais não levam à total eliminação dos compostos tóxicos presentes em suas águas ou, até mesmo, geram intermediários mais tóxicos do que os componentes inicialmente existentes (CHIRON *et al.*, 2000). Assim testes toxicológicos nos efluentes tratados devem ser realizados. Esses testes, por sua vez, devem ser rápidos, de baixo custo e de fácil execução.

Para que uma técnica de tratamento de efluentes seja viável é crucial avaliar a toxicidade do efluente tratado. Essa toxicidade depende da concentração e das propriedades da substância química a qual o organismo é exposto (PUERARI, 2014), assim como do período de exposição. Os testes de toxicidade constituem-se basicamente na exposição de organismos-testes a diferentes condições de toxicidade, as quais tentam simular o ambiente natural, visando à detecção de seus efeitos letais e/ou sub-letais, ou

seja, as respostas destes organismos são utilizadas para avaliar os efeitos adversos ou não de uma ou mais substâncias químicas sobre os sistemas biológicos (LAITANO & MATIAS., 2006), logo esses testes qualificam os efeitos causados pelas diferentes substâncias presentes no sistema em estudo sobre os seres vivos (KNIE & LOPES, 2004).

O uso de vegetais como organismo-teste tem sido indicado e validado por diversas agências ambientais, como o programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP), a Organização Mundial da Saúde (WHO) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (ALMEIDA, 2013). As sementes são excelentes organismos para bioensaios, pois, ao serem reidratadas, entram em processo de germinação, onde sofrem rápidas mudanças fisiológicas e tornam-se altamente sensíveis ao estresse ambiental (SOUZA et al., 2005). As vantagens dos biotestes com plantas residem na grande variedade de parâmetros possíveis de serem analisados, como a germinação de sementes, o ganho de biomassa, o alongamento de raízes e o crescimento vegetal (raízes + hipocótilo) (RIBEIRO, 2013). Além disso, desde que sejam mantidas em ambientes secos, elas permanecem dormentes e podem ser estocadas por longos períodos sem perder a viabilidade. Quando hidratadas, entram em processo de germinação, onde sofrem rápidas mudanças fisiológicas e tornam-se altamente sensíveis ao estresse ambiental (SOUZA et al., 2005).

A semente de *Lactuca sativa*, popularmente conhecida como alface, tem sido muito aplicada em testes de fitotoxicidade, como mostrada na tabela 12, por ser uma semente fácil de ser encontrada e com rápido crescimento. Além disso, a alface é uma hortaliça altamente comercializada no Brasil, fazendo com que os resultados obtidos nos testes sejam representativos e de importância para a sociedade (PUERARI, 2014).

**Tabela 12** - Aplicações das sementes de *Lactuca sativa* em testes de fitotoxicidade

<b>Aplicação com <i>Lactuca Sativa</i></b>	<b>Referências</b>
Análise da toxicidade de solo com metais	MONTEIRO <i>et al.</i> , 2009; MARTÍ <i>et al.</i> , 2007; INABA e TAKENAKA, 2004; CHANG <i>et al.</i> , 1997
Análise da toxicidade de cianotoxinas com surfactantes	WANG <i>et al.</i> , 2011
Análise da toxicidade e atividade de extratos naturais	CHAPLA e CAMPOS, 2010
Análise da toxicidade de resíduos da indústria de corantes	PALÁCIO <i>et al.</i> , 2009
Análise da toxicidade e estabilidade de resíduos sólidos	KOMILIS e TZIOUVARAS, 2009
Análise da toxicidade de nanopartículas de metal	SHAH e BELEZEROVA, 2008
Análise da toxicidade de solo contaminado com petróleo	BANKS e SCHULTZ, 2005
Análise da toxicidade de solo contaminado com formicida	TIEPO <i>et al.</i> , 2006
Análise da toxicidade de Processo Oxidativo Avançado de águas contaminadas por toxinas	FREITAS, 2008
Análise da toxicidade de resíduos de efluentes industriais	GINOS <i>et al.</i> , 2006

Fonte: Adaptado de CUNHA, 2011.

### **CAPÍTULO III: JUSTIFICATIVA**

Diversos estudos reportam o problema causado por corantes têxteis encontrados nos efluentes dessas indústrias. Esses corantes não são eliminados de maneira eficiente dos efluentes pelos tratamentos convencionais e, portanto, são lançados no ambiente. Para que as consequências geradas pela presença desses corantes em efluentes tratados sejam minimizadas ou até mesmo eliminadas, a busca por microrganismos com capacidade de degradação desses compostos é de extrema importância. Portanto, o uso de fungos filamentosos representa um grande potencial biotecnológico para tal função.

O tratamento de efluentes atualmente é efetuado através de sistemas de coagulação-precipitação, seguido por tratamento com lodos ativados, contudo esses processos têm desvantagens financeiras e de metodologia, além de serem pouco efetivos e consumirem muito tempo (SARAYU & SANDHYA, 2012). Os tratamentos terciários que são realizados após o tratamento com lodos ativados visam principalmente remover os corantes ainda presentes neste efluente e também adequar os rejeitos de acordo com a legislação ambiental vigente. Contudo, todos os processos terciários utilizados atualmente possuem defeitos, como a geração de compostos sólidos tóxicos que tem que ser dispostos ou elevados custos (ALMEIDA, 2017).

Assim, o presente trabalho visa promover a bioprospecção de linhagens fúngicas promissoras para o tratamento de efluentes, que foram selecionadas anteriormente, avaliando o processo de descoloração desses fungos em sistema submerso em dois corantes largamente utilizados na indústria têxtil, bem como fazer testes de fitotoxicidade no efluente tratado. Além disso, será proposta uma utilização industrial dessas linhagens fúngicas, de modo que possa ser elaborado um processo terciário de remoção de compostos recalcitrantes utilizando estes fungos.

## CAPÍTULO IV: OBJETIVOS

### IV.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi analisar a capacidade de degradação de dois diferentes corantes têxteis, *Reactive Black 5* (RB-5) e *Remazol Brilliant Blue R* (RBBR), pela ação dos fungos *Aspergillus* sp. I5-06 e *Penicillium* sp. I5-01, isolados do Parque Nacional de Itatiaia (parte baixa – 800 a 1.600 m), por fermentação submersa, avaliando seu potencial biotecnológico quanto à possibilidade de tratamento de efluentes têxteis.

### IV.2 Objetivos Específicos

Foram estabelecidos como objetivos específicos:

- Avaliar comparativamente a biodegradação de diferentes corantes têxteis pelos fungos *Aspergillus* sp. I5-06 e *Penicillium* sp. I5-01 utilizando como base o percentual de descoloração obtido via espectrofotometria;
- Verificar a influência do aumento da concentração do corante na biodegradação pelos fungos *Aspergillus* sp. I5-06 e *Penicillium* sp. I5-01;
- Avaliar a toxicidade dos extratos fermentados em semente de *Lactuca sativa*.

## CAPÍTULO V: MATERIAIS E MÉTODOS

### V.1. Laboratórios

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Ecologia e Processos Microbianos (LEPM) coordenado pelo Prof. Rodrigo Pires do Nascimento e no Laboratório de Engenharia de Sistemas Biológicos (BIOSE), coordenado pelos Professores Maria Alice Zarur Coelho e Bernardo Dias Ribeiro, ambos localizados na Escola de Química, no Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

### V.2. Os Microrganismos

As linhagens de fungos filamentosos utilizados no presente trabalho se encontravam conservados na Coleção de Culturas do LEPM pela técnica da água estéril ou Método de Castellani. Essas linhagens foram isoladas em estudos anteriores de amostras ambientais de solo e serrapilheira de dentro do Parque Nacional de Itatiaia, na parte baixa (800 a 1.200m altitude).

As linhagens de fungos preservadas pelo Método de Castellani foram ativadas em meio Ágar Extrato de Malte (MEA g/L: 18,0 ágar; 5,0 glicose; 20,0 extrato de malte; pH 5,5) a 28°C por 10 dias. Para as linhagens que não obtiveram um crescimento visível e abundante no meio Ágar Extrato de Malte até 15 dias, foi utilizado um segundo meio de cultivo, meio Ágar Dextrose-Batata (PDA g/L: 200,0 batata picada; 5,0 glicose; 2,0 extrato de levedura; 18,0 ágar)

### V.3. Processo Fermentativo Submerso

A partir dos resultados obtidos no *screening*, as linhagens *Aspergillus* sp. I5-06 e *Penicillium* sp. I5-01 foram selecionadas como promissoras para testes em meio líquido com os corantes RBBR e RB-5. A fim de verificar a influência do aumento da concentração dos corantes no processo de descoloração pelos fungos, foram realizadas fermentações submersas com duas concentrações de corantes diferentes, 50ppm e 100ppm.

Neste estudo, os fungos selecionados foram crescidos em meio Ágar Malte (pH 5,5) a 28°C por 10 dias e então 2 slots da borda da colônia do fungo ( $\cong 5 \text{ mm}^2$ ) foram inoculados em erlenmeyers de 1,0L contendo 100mL de meio de Extrato de Malte Modificado (g/L: 20,0 extrato de malte; 5,0 glicose; corante têxtil em diferentes concentrações: 50 e 100 ppm). Após o inóculo, os frascos de Erlenmeyers foram incubados ao abrigo de luz em um agitador orbital (shaker) a 28°C com velocidade de agitação de 180rpm / 10 dias. Os ensaios foram conduzidos em triplicata e como controle negativo foi utilizado um frasco de Erlenmeyer de 500mL contendo 100mL de meio de cultura sem inóculo (razão líquido ar 1:5).

Alíquotas de 3,0mL foram retiradas em intervalos de tempo específicos (3, 7 e 10 dias) e centrifugadas a 8.000 rpm / 10 minutos, e os sobrenadantes obtidos, congelados para análises posteriores.

#### **V.4. Determinação da Descoloração do Corante**

A percentagem de descoloração foi determinada através da diminuição do pico de absorbância no comprimento de onda máximo para cada corante (OLIVEIRA et al., 2010). As análises foram feitas em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, sendo as absorbâncias obtidas por varredura nos comprimentos de onda entre 200 a 700nm através do programa UV Probe. A descoloração foi calculada conforme equação abaixo:

$$\% \text{ descoloração} = 1 - \left( \frac{\text{valor de absorbância da amostra}}{\text{valor de absorbância do controle}} \right) \times 100$$

A descoloração foi considerada alta para valores superiores a 80%, média para valores entre 50% e 80%, e baixa quando inferior a 50%. Um esquema do experimento é mostrado na Figura 17 abaixo.

**Figura 17** - Esquema do processo de determinação da descoloração dos corantes.



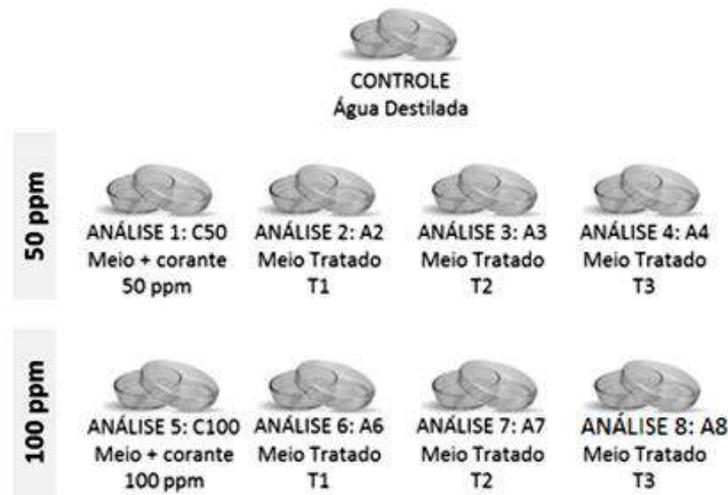
Fonte: Elaboração Própria

## V.5. Teste de Toxicidade em sementes de Alface (*Lactuca sativa*)

Para a realização do teste de toxicidade, sachês de sementes de Alface (*Lactuca sativa*) da marca FELTRIN® com 100% de pureza e validade até Janeiro de 2020 foram adquiridos em mercado comum. Os ensaios foram realizados conforme metodologia descrita por Sobrero & Ronco (2004), com algumas modificações.

Dez sementes de *Lactuca sativa* foram dispostas igualmente espaçadas em placas de Petri de 9,0cm de diâmetro contendo papel filtro qualitativo embebido em 4,0mL de cada amostra líquida a ser analisada. Os testes foram realizados em duplicata e placas contendo água destilada foram consideradas como controle negativo. Um esquema do teste de toxicidade pode ser visto na Figura 18.

**Figura 18** - Esquema do teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*.

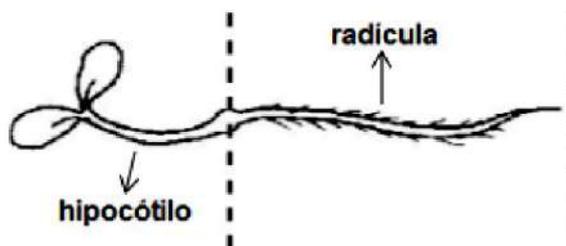


Nota: Leia-se por “Meio Tratado” as amostras que passaram pelo tratamento com fungo na etapa de biodegradação em meio líquido

Fonte: Almeida, 2017

Após a montagem das placas, essas foram fechadas, cobertas com filme plástico para manter a umidade e incubadas no escuro a 28°C por 10 dias. Ao final do tempo de incubação, foram analisados os seguintes parâmetros: (i) taxa de germinação (TG), que representa a porcentagem de sementes germinadas em relação ao número total de sementes, e (ii) crescimento vegetal (CV), que corresponde ao comprimento da radícula + hipocótilo, como demonstrado na Figura 19.

**Figura 19** - Demonstração da medição radícula + hipocótilo



Fonte: Almeida, 2017

Os efeitos sobre a germinação podem ser considerados sempre como efeitos letais, enquanto que os efeitos sobre o crescimento vegetal como efeitos sub-letais. Sendo assim, a análise desses parâmetros fornece uma boa estimativa quanto à toxicidade dos corantes têxteis e os subprodutos gerados após a fermentação submersa (SOBRERO & RONCO; 2004).

# CAPÍTULO VI: RESULTADOS E DISCUSSÃO

## VI.1 Seleção dos Isolados Degradadores de Corantes

A primeira etapa do projeto, realizada no laboratório por outros pesquisadores (DAMAZIO & MAGDALENA, 2016), foi a triagem dos fungos filamentosos, em meio sólido, com potencial de descoloração de corantes (concentração de 200 ppm) e posterior análise qualitativa dos resultados. 95 linhagens de fungos foram testadas quanto à sua habilidade em descolorir os corantes: RBBR (reativo com grupo cromóforo antraquinona) e RB-5 (reativo com grupo cromóforo azo), na concentração de 200ppm. Após incubação a 28°C por 14 dias, Damazio & Magdalena (2016) detectaram 12 linhagens de fungos filamentosos promissores quanto à descoloração dos corantes têxteis, como descrito na Tabela 13. Duas linhagens de fungos foram consideradas mais promissoras, sendo uma capaz de adsorver os corantes em sua biomassa (*Aspergillus* sp. I5-06) e a outra capaz de descolorir os corantes sem adsorver (*Penicillium* sp. I5-01), sendo então selecionadas para estudo no presente trabalho.

**Tabela 13** - Resultado do *Screening* para potencial de degradação de corantes dos fungos filamentosos coletados na Parte Baixa do Parque Nacional de Itatiaia

AMOSTRAS	Adsorveu?	Rosa Bengala		<i>Remazol Brilliant Blue R</i>		<i>Reactive Black 5</i>	
		7 dias	14 dias	7 dias	14 dias	7 dias	14 dias
IS1-01	SIM	++	+++	+	+	+	++
IS1-06	SIM	+	+	++	++	+	++
IS2-15	NÃO	+	+	+	+	+	+
I3-01	SIM	0	0	++	++	++	+++
I3-13	SIM	0	+	+	+	0	+
IS4-08	NÃO	0	++	0	+	0	+
<b>I5-01</b>	<b>NÃO</b>	<b>++</b>	<b>+++</b>	<b>0</b>	<b>+</b>	<b>++</b>	<b>++</b>
<b>I5-06</b>	<b>SIM</b>	<b>+</b>	<b>+++</b>	<b>0</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+++</b>
I14-04	SIM	++	++	0	+	+	++
I14-06	SIM	+	+++	+	+	+	+
I16-06	SIM	+	+	+	+	+	+
I17-05	SIM	0	+	++	+++	+	++

Fonte: Magdalena & Damazio, 2016

A identificação das linhagens dos fungos foi realizada pelo método clássico de microcultivo, sendo as linhagens I5-01 e I5-06 identificadas como pertencentes aos gêneros *Penicillium* e *Aspergillus*, respectivamente. Nas Figuras 20 e 21 podemos observar o aspecto de crescimento das linhagens *Penicillium* sp. I5-01 e *Aspergillus* sp. I5-06 ao fim de 10 dias de crescimento em meio malte sólido.

**Figura 20-** Fungo *Penicillium* sp. I5-01 com 10 dias de crescimento em meio malte sólido.



Fonte: autoria própria

**Figura 21 -** Fungo *Aspergillus* sp. I5-06 com 10 dias de crescimento em meio malte sólido.



Fonte: autoria própria

## **VI.2 Processo Fermentativo Submerso**

Objetivando a avaliação do processo de descoloração do meio líquido por espectrofotometria foi utilizado o comprimento de onda de maior absorbância para cada corante (OLIVEIRA et al., 2010). A partir disso foram realizadas as análises percentuais de descoloração.

## **VI.2.1 Avaliação da Descoloração dos Corantes**

A descoloração dos corantes foi avaliada tanto qualitativa, através da observação visual do desaparecimento da coloração ao longo dos dias de fermentação, como quantitativamente, através do percentual de descoloração do meio líquido. Para isso, os Erlenmeyers utilizados como controle serviram de referência para as respectivas análises. Os resultados dos testes de descoloração em sistema submerso serão apresentados individualmente para cada corante, conforme subitens a seguir.

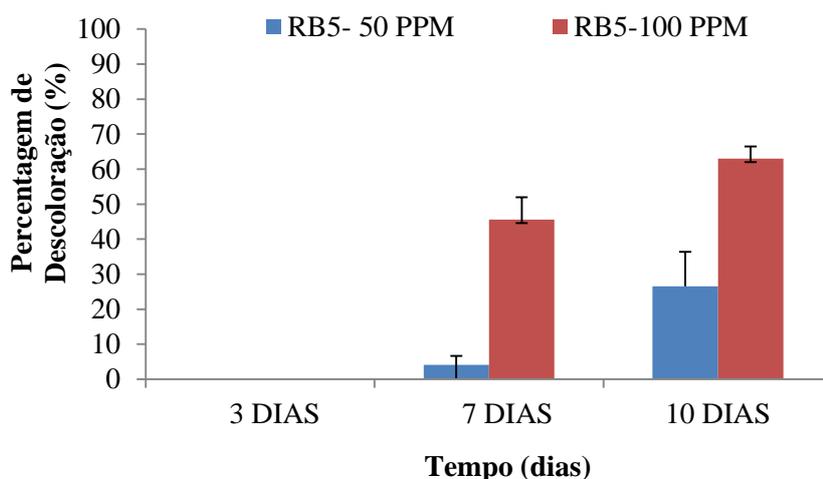
### **VI.2.1.1 Corante RB-5**

No ensaio utilizando o corante *Reactive Black 5* na concentração de 50ppm para linhagem *Aspergillus* sp. I5-06, foi observado que não houve descoloração do meio de cultura nos 3 primeiros dias de fermentação, havendo um sutil aumento de absorbância no comprimento de onda de maior absorbância. Entratanto após 7 dias de fermentação o meio de cultura começou a descolir, apresentando uma descoloração pouco expressiva do meio líquido quando comparado com o controle, sendo essa descoloração intensificada após 10 dias de fermentação. Também foi observado uma adsorção do corante pela biomassa fúngica nos Erlenmeyers, o que é compatível com o teste feito em placa de Petri na primeira etapa do projeto e também está de acordo com os estudos de Dietrich et al. (1995) que indicam que a biodegradação somente ocorre quando substrato e sítios reativos entram em contato, sendo o corante primeiramente adsorvido às hifas. A máxima descoloração alcançada foi de 26,54% em 10 dias de fermentação (Figura 22). Esses valores para descoloração podem ser considerados baixos.

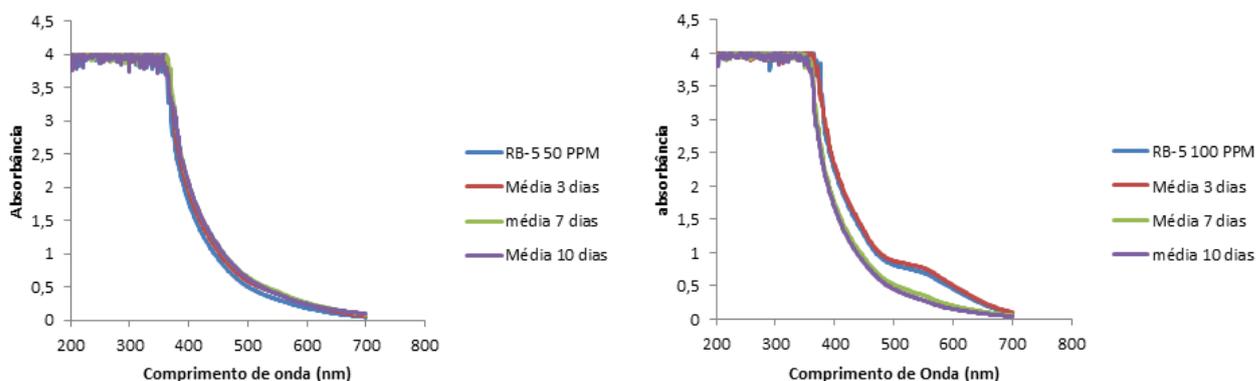
Já para a concentração de 100 ppm também foi verificado um perfil crescente de descoloração após 7 dias de fermentação. A percentagem de descoloração em meio líquido atingiu valores próximos de 62,8% ao final de dez dias de tratamento, bem superior a descoloração na concentração de 50 ppm, sendo classificada como uma descoloração do tipo média (Figura 22). Outro ponto importante é que esses Erlenmeyers apresentaram crescimento fúngico na forma de pequenas esferas superiores em tamanho e número aos Erlenmeyers de 50 ppm, o que proporcionou uma maior

superfície de contato entre as hifas e o corante, podendo ser considerada uma das hipóteses para justificar a observação de maiores descolorações, ou seja, a morfologia do crescimento fúngico pode ter desempenhado um papel fundamental no processo de descoloração. Em relação a concentração de biomassa, ocorreu um elevado crescimento fúngico, que ficou mais intenso a partir de 7 dias em ambos os casos, indicando que o efeito tóxico do referido corante sobre a linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 foi baixo. A quantidade de biomassa observada nos Erlenmeyers contendo a concentração de 100 ppm foram superiores aos frascos contendo 50 ppm desse corante. Em relação ao fenômeno de adsorção do corante pela biomassa fúngica, foi possível observar adsorção na concentração de 100 ppm, o que sugere um possível mecanismo do fungo para degradar essa molécula, o corante RB-5. O mesmo fenômeno foi observado na concentração de 50 ppm.

**Figura 22** - Percentagens de descoloração do corante RB5 em 50 e 100 ppm pelo Fungo *Aspergillus* sp.I5-06

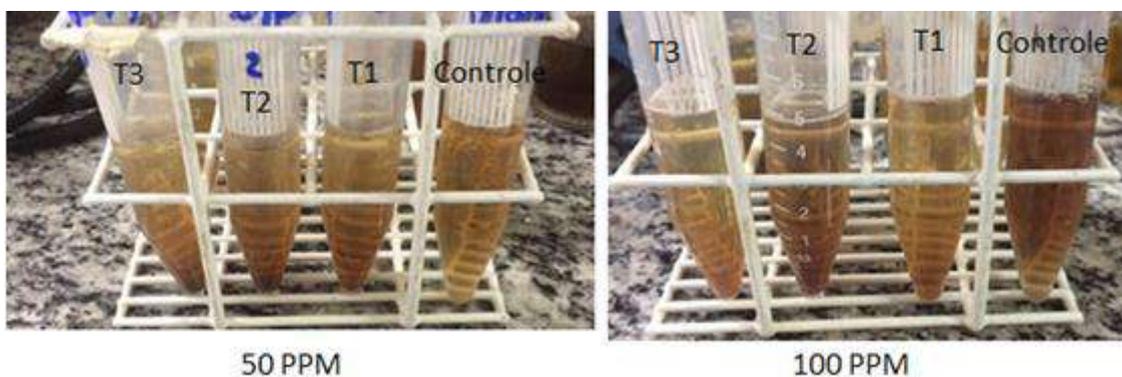


**Figura 23** - Comparação dos espectros da linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 para o corante RB5 em 50 e 100ppm



Analisando a Figura 23 acima, foi possível notar que ocorreu uma queda de absorvância maior para a concentração de 100ppm em relação ao espectro do corante sem a linhagem fúngica (controle). A capacidade de descolorir corantes é diretamente influenciada ao tamanho das partículas biosorventes, como indica os trabalhos de Chu & Chen (2002), Gong et al. (2005), Santhi & Manonmani (2009) e Miquelante (2011) mostrando uma tendência similar de resultados em que o aumento da capacidade de biosorção mostrou ser dependente da área de superfície externa do biosorvente, sugerindo uma relação linear entre a eficiência de remoção dos corantes e o diâmetro da partícula (ALMEIDA, 2017). Como houve maior crescimento fúngico nos Erlenmeyers com concentração de 100 ppm, isso pode justificar suas maiores porcentagens de descoloração em 7 e 10 dias, quando comparados aos de 50 ppm. A Figura 24 apresenta a comparação qualitativa das descolorações do corante RB-5 em 50 e 100 ppm pela linhagem *Aspergillus sp.* I5-06 após o período de 10 dias de fermentação.

**Figura 24** - Descolorações do corante RB5 em 50 e 100 ppm pela linhagem *Aspergillus sp.* I506 após o período de 10 dias de fermentação



Nota: Controle: Amostra sem tratamento com fungo; T1: triplicata1; T2: Triplicata 2; T3: triplicata 3.

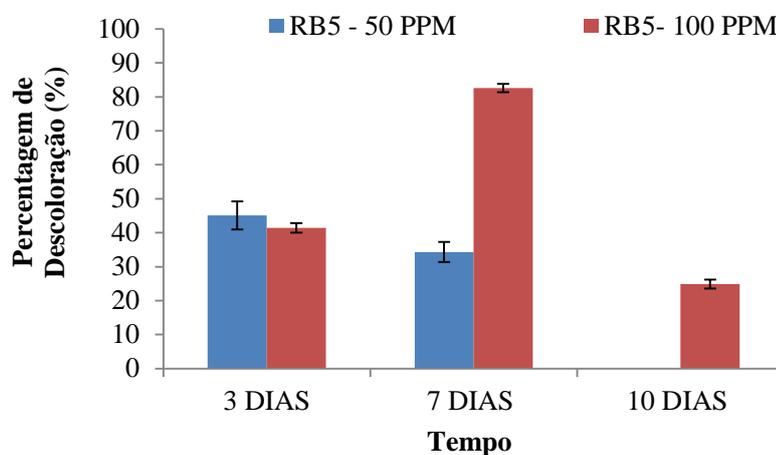
Com relação a linhagem *Penicillium sp.* I5-01, na concentração de 50 ppm, diferentemente do caso anterior, após 3 dias de fermentação ocorreu a descoloração do meio em comparação com o controle, apresentando uma sutil queda ao fim de 7 dias. Após 10 dias de fermentação foi observado um escurecimento do meio, não ocorrendo redução da absorvância no comprimento de onda de máxima absorvância. Isto pode ser devido a uma transformação do corante RB-5 em um intermediário com maior

absorbância nas faixas de absorbância em questão (WANG *et al.*, 2003), que seria possivelmente mais tóxico que o próprio RB-5, já que o fungo não é produtor de pigmentos (EISENMAN & CASADEVALL, 2012). Em relação a biomassa fúngica houve crescimento considerável, e pouca adsorção do corante, sendo mais evidenciada na linhagem *Aspergillus* sp. I5-06. A percentagem máxima de descoloração obtida foi de 45,08%, sendo também considerada mediana.

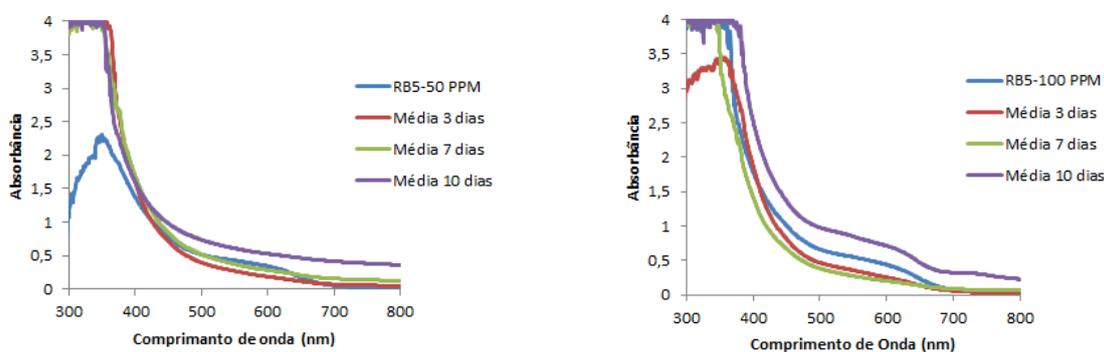
Na concentração de 100 ppm, a linhagem *Penicillium* sp. I5-01 apresentou descoloração considerável em 3 dias, tendo um valor bem acentuado após 7 dias de fermentação. Embora a percentagem de descoloração diminua em 10 dias, não há escurecimento do meio, como no caso dos Erlenmeyers de 50 ppm, isso indica que a toxicidade pode ter sido menor nos Erlenmeyers com maior concentração do corante. Além disso, foi observado um maior crescimento fúngico nos Erlenmeyers contendo 100 ppm do corante, o que conseqüentemente aumenta a percentagem de descoloração. A máxima percentagem de descoloração observada foi de 82,62% ao fim de 7 dias de fermentação. Essa descoloração pode ser considerada alta. Em relação a adsorção pela biomassa, sendo observado uma quase total ausência no presente caso, indicando que os mecanismos enzimáticos envolvidos no processo de descoloração dos corantes para essa linhagem são mecanismos extracelulares e diferentes da linhagem *Aspergillus* sp. I5-06.

A percentagem de descoloração do corante RBBR nas diferentes concentrações e a comparação dos espectros para a linhagem *Penicillium* sp. I5-01 estão apresentadas nas Figuras 25 e 26 respectivamente.

**Figura 25** - Percentagem de descoloração da linhagem *Penicillium*. I501 para o corante RB-5 em 50 e 100 ppm.



**Figura 26** - Comparação dos espectros da linhagem *Penicillium* sp. I5-01 para o corante RB-5 em 50 e 100 ppm



Analisando a Figura acima foi observado um aumento da absorbância após 10 dias de fermentação para ambas as concentrações a partir de um determinado ponto o que pode ser explicado pela degradação incompleta do corante testado, o que geraria intermediários com alta absorbância nos intervalos de interesse (EISENMAN & CASADEVALL, 2012). Entretanto no comprimento de onda máximo do corante para a concentração de 100 ppm, houve descoloração em 10 dias de fermentação.

A Figura 27 apresenta a comparação qualitativa das descolorações do corante RB-5 em 50 e 100 ppm pela linhagem *Penicillium* sp. I5-01 após o período de 10 dias de fermentação.

**Figura 27** - descolorações do corante RB5 em 50 e 100 ppm pela linhagem *Paecilomyces* sp. I5-01 após o período de 10 dias de fermentação.



Nota: Controle: Amostra sem tratamento com fungo; T1: triplicata 1; T2: Triplicata 2; T3: triplicata 3.

Comparando as descoloração das duas linhagens fúngicas, percebe-se que a linhagem *Penicillium* sp. I5-01 apresentou uma descoloração bem mais significativa do que a linhagem *Aspergillus* sp. I5-06, podendo ser observada já em 3 dias de fermentação e atingindo um ápice após 7 dias de fermentação, sendo considerada uma descoloração alta, enquanto que a linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 apresentou uma descoloração média após 10 dias, na concentração de 100ppm.

Com relação a concentração do corante *Reactive Black 5*, para ambos os casos, os Erlenmeyers com 100ppm apresentaram maior percentagem de descoloração e maior crescimento de biomassa, quando comparados aos de 50ppm. Esse fato também foi observado no trabalho de Almeida (2017), no qual a porcentagem de descoloração do *Reactive Black 5* por um linhagem fúngica foi maior para a concentração de 100ppm, do que para 50ppm.

Foram encontrados diversos trabalhos na literatura que tratam da biodegradação do corante *Reactive Black 5*, como por exemplo os trabalhos de Enayatizmir *et al.* (2011), Permpornsakul *et al* (2016), Khan & Malik (2016), El Bouraie & El Din (2016). Todos esses trabalhos tratavam a biodegradação do corante

RB-5 por linhagens fúngicas em condições otimizadas e em todos a eficiência da descoloração foi alta.

Comparando os valores da literatura com os obtidos nos experimentos, foi possível observar que estes não estão muito distantes no caso da linhagem *Paecilomyces*. I501, ainda mais se considerarmos que as condições utilizadas não foram otimizadas. Desta forma, é possível afirmar a habilidade da linhagem *Penicillium* sp. I5-01 em degradar tal corante e seu potencial de aplicação em efluentes industriais. A linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 embora também tenha descolorido o corante, não apresentou uma eficiência muito elevada. As diferenças entre os fungos na capacidade de descoloração de corantes têm sido demonstradas por meio das variações entre suas enzimas inter ou intraespecíficas (NOVOTNY et al., 2001), sendo assim as linhagens estudadas apresentam mecanismos enzimáticos distintos.

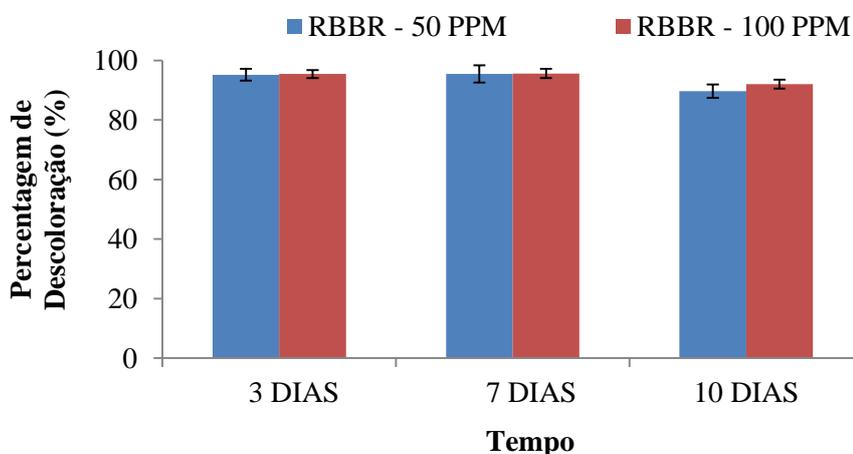
O pH das amostras estudadas também foram medidos após os tempos de fermentação, estando todos na faixa entre 6-7, não havendo variação significativa entre as linhagens e concentrações. Segundo os estudos de Swamy e Ramsay (1999) e Pereira et al. (2011), a ação das enzimas lignolíticas produzidas pelos fungos é favorecida em pH próximo a 5,0. Logo para os resultados de descoloração serem otimizados, o pH deveria estar um pouco menor do que os valores encontrados após os tempos de fermentação, o que pode ter contribuído para uma diminuição da percentagem de descoloração. O estudo de Vaithanomsat et al. (2010) utilizaram a estirpe *Dratronia* sp. KAPI0039 para um estudo do efeito do pH na descoloração RB-5, obtendo também melhores resultados de descoloração em condições ácidas. Entretanto vale ressaltar que valores distintos podem ser detectados para um pH ótimo de crescimento e produção de enzima, assim como para a ação de enzimas isoladas e degradação de corantes. Deste modo, o pH ótimo dependerá do meio de cultura, do fungo e do sistema enzimático (PAVKO, 2011), sendo necessário então maiores estudos de pH ótimo para as linhagens em questão.

### **VI.2.2.2 Corante RBBR**

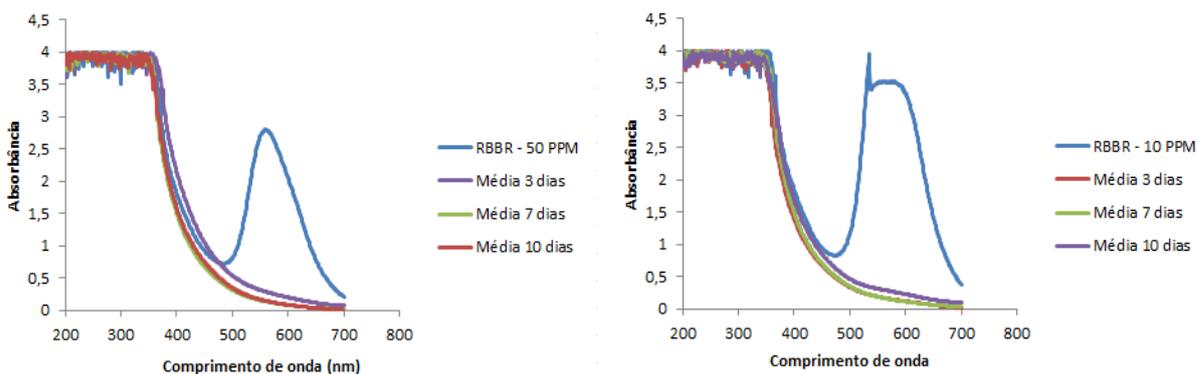
Em relação o corante *Remazol Brilliant Blue Reactive* (RBBR), a linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 apresentou uma descoloração de 95,19% após 3 dias de

fermentação em 50 ppm, o que pode ser considerada uma descolração muito alta, ainda mais levando-se em conta que para o corante RB-5, em 3 dias de fermentação não houve descolração. Após 7 dias de fermentação, a percentagem de descolração permaneceu praticamente constante atingindo 95,44% e após 10 dias apresentou decréscimo atingindo um valor de 89,68%, o que ainda é um valor muito alto. O espectro comparativo e a percentagem de descolração dessa linhagem no corante RBBR, estão apresentados nas Figuras 28 e 39 abaixo.

**Figura 28** - Percentagem de descolração da linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 para o corante RBBR em 50 e 100 ppm.



**Figura 29** - Comparação dos espectros da linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 para o corante RBBR em 50 e 100ppm



Com relação a concentração de biomassa nos Erlenmeyers foi observado um perfil crescente ao longo dos dias de fermentação, bem como uma alta adsorção de corante pela biomassa fungica. A Figura 30 abaixo ilustra a adsorção do corante pela biomassa após 10 dias de fermentação.

**Figura 30-** Adsorção do corante RBBR em 100 ppm pela biomassa da linhagem *Aspergillus* sp. I5-06

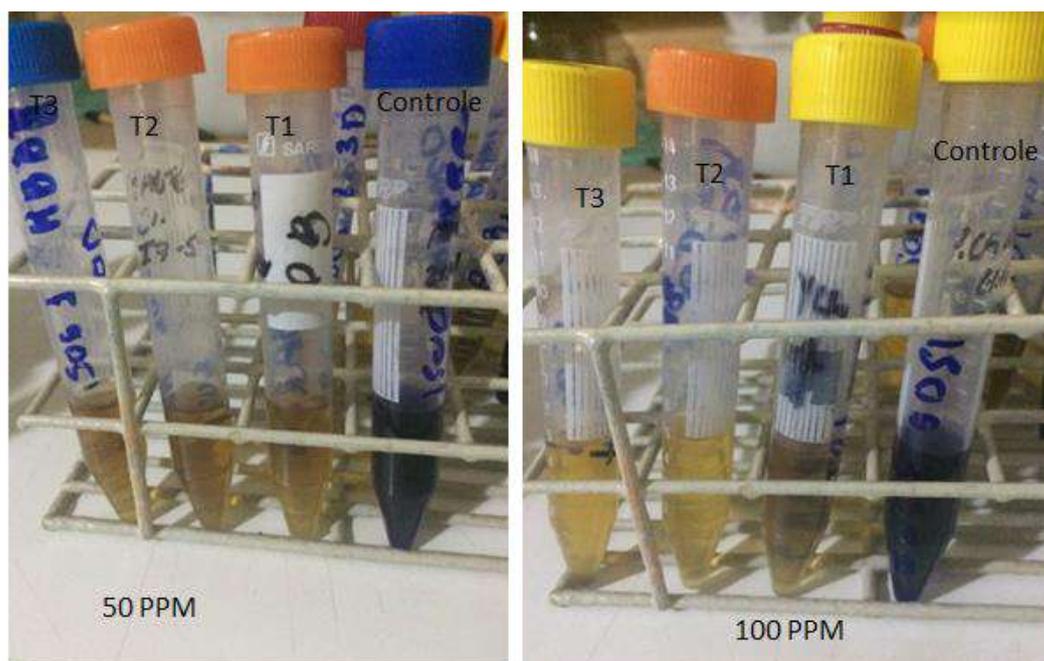


Comparando esses resultados com os resultados observados para descolração do corante RB-5, nota-se que a linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 tem um potencial muito maior em degradar o corante RBBR, apresentando uma descoloração bastante superior para esse corante. Essa diferença de eficiência na descoloração pode ser explicada pelo fato de que o corante RB5 pertence ao grupo dos corantes azóicos e por isso seguem um metabolismo voltado para a formação de aminas aromáticas como principal produto da clivagem dessa ligação (CHAGAS & DURRANT, 2001). Conseqüentemente o RB-5 tende a ser mais tóxico que o RBBR, que por sua vez possui grupo cromóforo antraquinona, possuindo maior resistência a luz e a agentes redutores e oxidantes devido à sua estrutura aromática (antraquinona) ser altamente estabilizada por ressonância, porém sem a formação de aminas aromáticas, o que o torna menos tóxico e pode explicar a diferença observada na descoloração. Com relação a concentração de 100 ppm, observou-se um perfil de descoloração bem similar a de 50 ppm, apresentando 95,42% e 95,61% de descoloração em 3 e 7 dias de fermentação respectivamente. Porém após 10 dias, o valor obtido foi de 92%, valor ligeiramente maior do que em 50 ppm.

Em relação a biomassa, em termos qualitativos, não foi percebida uma diferença muito significativa em sua quantidade, quando comparados os Erlenmeyers de 50 e 100 ppm, assim o aumento da concentração de corante não prejudicou o

crescimento do fungo em questão. Em relação a adsorção de corante pela biomassa fúngica, ela foi muito intensa e similar para os dois casos. A Figura 31 demonstra a comparação qualitativa das descolorações do corante RBBR em 50 e 100 ppm pela linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 ao fim de 10 dias de fermentação.

**Figura 31** - Descolorações do corante RBBR em 50 e 100ppm pela linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 após o período de 10 dias de fermentação.



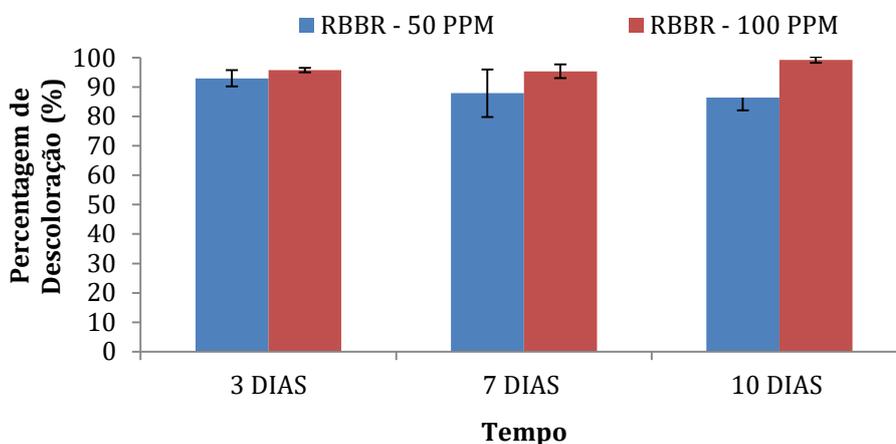
Nota: Controle: Amostra sem tratamento com fungo; T1: triplicata1; T2: Triplicata 2; T3: triplicata 3.

Para a linhagem *Penicillium* sp. I5-01 em 50ppm de concentração, ambas as percentagens de descoloração foram superiores a 80%, sendo a máxima obtida após 3 dias de fermentação, no valor de 92,97%. Foi observado uma quantidade de biomassa fúngica maior do que a biomassa contida nos frascos de Erlenmeyers contendo 50ppm da linhagem *Aspergillus* sp. I5-06. A adsorção de corante pela biomassa também foi perceptível, porém foi visivelmente um pouco menor do que para linhagem *Aspergillus* sp. I5-06.

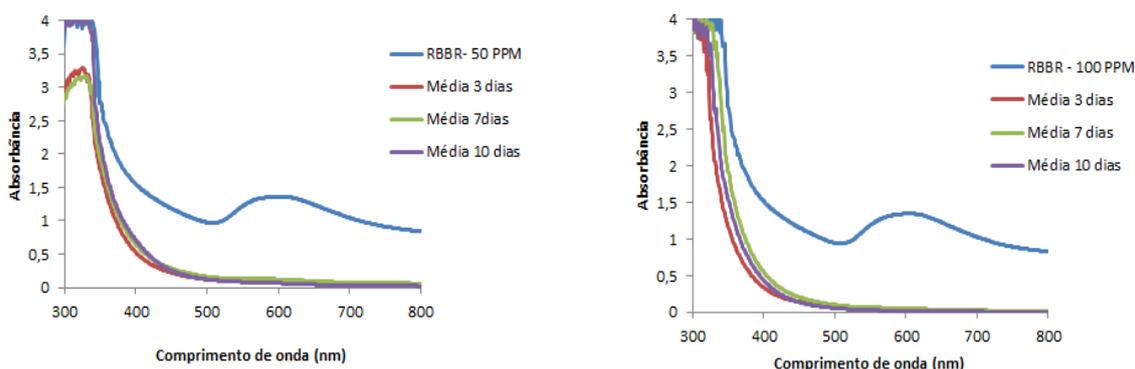
Para o caso de 100ppm, observou-se perfil crescente de descoloração, e que assim como na concentração de 50ppm, atingiram valores maiores que 80%, sendo consideradas altas. Entretanto diferentemente do caso anterior de 50 ppm, após 10 dias de fermentação, ocorreu aumento da percentagem de descoloração, chegando ao valor

de 99,40%. As Figuras 32 e 33 apresentam o espectro comparativo e as porcentagens de descoloração do corante RBBR para a linhagem *Penicillium* sp. I5-01.

**Figura 32** - Percentagem de descoloração da linhagem *Penicillium* I501 para o corante RBBR em 50 e 100 ppm;



**Figura 33** - Comparação dos espectros da linhagem *Penicillium* sp. I5-01 para o corante RBBR em 50 e 100 ppm.



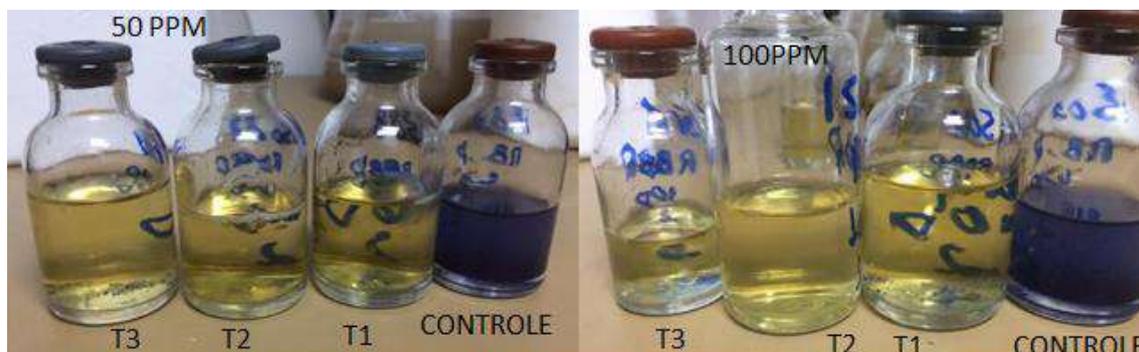
Foram encontrados diversos estudos na literatura que estudaram a degradação do corante RBBR por linhagens fúngicas, como por exemplo o estudo de Eggen (1999) e Lau, Tsang e Chiu (2003) que apresentaram bons resultados na biorremediação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, como o corante RBBR pelo fungo *Pleurotus pulmonarius*. O trabalho de Teixeira, Pereira e Ferreira-Leitão (2010) estudou diferentes concentrações de corante em testes de remoção da cor, utilizando enzimas ligninolíticas e também encontraram resultado eficaz na descoloração em uma ampla faixa de concentração.

O estudo de Ribeiro (2013), testou a descoloração do RBBR por duas linhagens fúngicas diferentes em 2 concentrações diferentes (0,1 e 0,5 g.L<sup>-1</sup>) e dois valores diferentes de pH (5,0 e 9,0) e ambos os fungos foram capazes de descolorir os

corantes em ambas as concentrações, sendo os melhores resultados em pH 5,0 e para a maior concentração. Machado e Matheus (2006) também realizaram experimentos de descoloração do corante RBBR com o objetivo de avaliar o pH mais adequado. Eles utilizaram uma variação de pH entre 3,0 e 7,0, tendo os melhores resultados de descoloração sido aqueles em pH na faixa de 4,0 e 5,0, resultados esses que são semelhantes aos estudos de Swamy e Ramsay (1999) e Pereira et al. (2011) em descoloração de corante e efluente têxtil por fungos, que concluem que a ação das enzimas lignolíticas produzidas pelos fungos é mais favorecida em pH 5,0, como já foi citado anteriormente no presente trabalho. Outro estudo que pode ser citado é o de Vaithanomsat et al. (2010), que utilizaram a estirpe *Dratronia sp.* KAPI0039 para estudar o efeito do pH na descoloração de RBBR, sendo a maior taxa de descoloração obtida com o corante em valores de pH próximos a neutralidade.

A Figura 34 apresenta a comparação qualitativa das descolorações do corante RBBR em 50 e 100 ppm pela linhagem *Penicillium sp.* I5-01 após o período de 10 dias de fermentação.

**Figura 34** - Descolorações do corante RBBR em 50 e 100 ppm pela linhagem *Penicillium sp.* I5-01 após o período de 10 dias de fermentação



Nota: Controle: Amostra sem tratamento com fungo; T1: triplicata 1; T2: Triplicata 2; T3: triplicata 3.

Comparando os resultados da literatura com os obtidos nos experimentos, foi possível observar que estes estão muito próximos tanto para a linhagem *Aspergillus sp.* I5-06, tanto para a linhagem *Penicillium sp.* I5-01 ainda mais se considerarmos que as condições utilizadas não foram otimizadas. Desta forma, é possível afirmar a

habilidade muito alta das duas linhagens estudadas em degradar tal corante, em ambas as concentrações estudadas e seu potencial de aplicação em efluentes industriais.

Com relação ao pH, foram medidos após o final de cada tempo de fermentação (3,7 e 10 dias), e ambos estavam na faixa de 5,0 – 6,0, o que de acordo como os dados da literatura seria o valor ideal para produção de enzimas lignolíticas. Esse fato também pode ter contribuído para os valores bastante elevados de descoloração pelos dois fungos.

A atividade de descoloração do corante RBBR é um método indicativo de um sistema multienzimático e pode se tornar uma ferramenta útil, quando utilizado em estudos de biodegradação de xenobióticos, assim como indicar as condições fisiológicas do fungo basidiomiceto, durante o processo de biorremediação (MACHADO; MATHEUS; BONONI, 2005).

A correlação positiva entre enzimas ligninolíticas e descoloração mostra que estas enzimas desempenham um papel fundamental na biodegradação de corantes sintéticos e efluentes têxteis (WESENBERG; KYRIAKIDES; AGATHOS, 2003). Desta forma as diferenças entre os fungos na capacidade de descoloração de corantes têm sido demonstradas por meio das variações entre suas enzimas inter ou intraespecíficas, na complexidade da molécula do corante e nas condições de cultivo (HEINFLING; BERGBAUER; SZEWZYK, 1997). Assim, cada fungo testado respondeu de uma maneira frente aos diferentes tratamentos.

## **VI.2 Teste de Fitotoxicidade**

Considerando-se que a descoloração não é sempre uma indicação de desintoxicação bem sucedida, testes de toxicidade com o corante e com o efluente têxtil, antes e depois da sua descoloração foram realizados objetivando avaliar o efeito tóxico dos corantes em dois níveis: letal e não letal. Para isso, o percentual de germinação das sementes de alface foi analisado, bem como se mediu o comprimento referente ao crescimento do vegetal.

Os resultados desses testes serão apresentados individualmente para cada corante. A leitura dos gráficos seguiu uma lógica simples: quanto menor fosse a taxa de

germinação ou o crescimento vegetal, maior era a toxicidade da amostra testada. (ALMEIDA A.P, 2017)

### **VI.2.1 *Reactive Black 5***

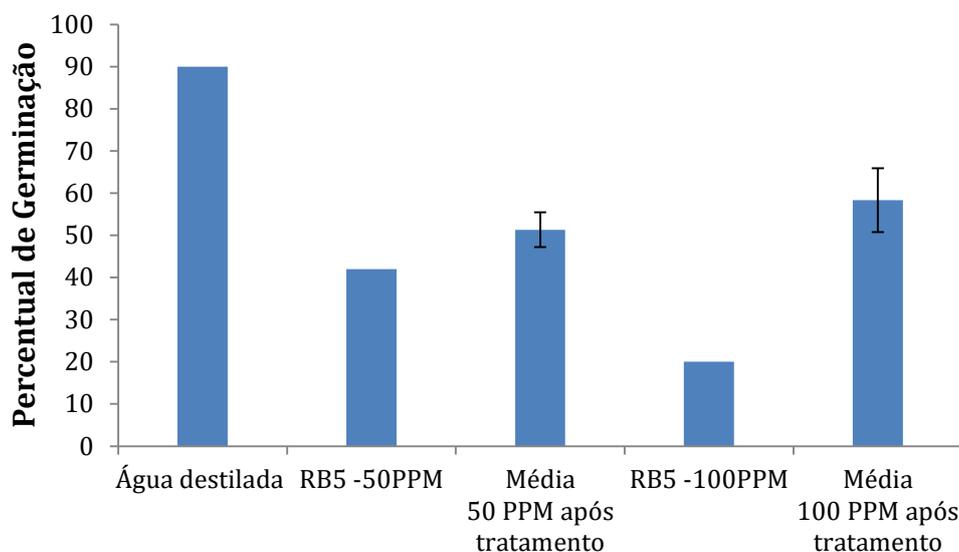
Para a linhagem *Aspergillus* sp. I5-06, os resultados do teste de fitotoxicidade indicam que o aumento da concentração de corante aumenta também a letalidade para as sementes de alface, pois o resultado encontrado de percentagem de germinação foi menor para a concentração de 100ppm sem tratamento pela linhagem fúngica e todas as amostras apresentaram taxa de germinação menor que o controle com água.

Após o tratamento, foram obtidas menores taxas de germinação para as amostras de 50ppm. Esse resultado é coerente com o que foi discutido na segunda parte do experimento, na qual os Erlenmeyers de 100 ppm apresentaram qualitativamente maior quantidade de biomassa quando comparados ao de 50 ppm e maiores percentagens de descoloração do corante.

Todas as amostras tratadas, embora apresentem percentual de germinação inferior ao controle com água destilada, apresentaram um aumento de germinação quando comparadas com as amostras de corante sem tratamento, demonstrando que a descoloração do meio líquido gerou produtos menos tóxicos que a molécula original do corante. Logo o tratamento com a linhagem fúngica diminuiu a toxicidade do meio.

A Figura 35 apresenta os resultados de percentual de germinação das amostras sem tratamento e com tratamento para ambas as concentrações estudadas, bem como a comparação das mesmas com o controle com água destilada.

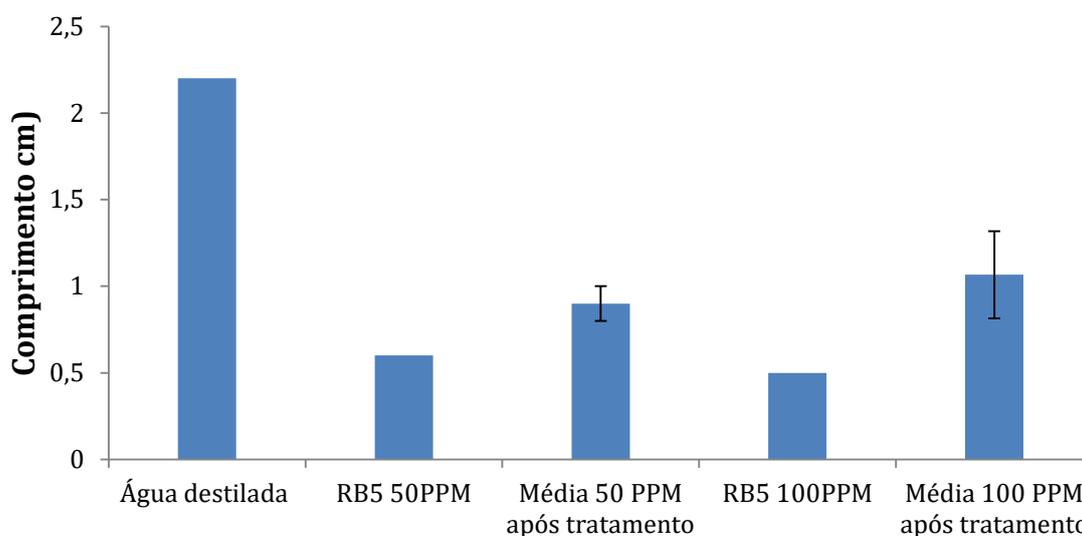
**Figura 35** - Percentual de germinação das amostras de 50 e 100ppm de corante RB5 sem tratamento e com tratamento pela linhagem *Aspergillus* sp. I5-06



Os resultados obtidos no percentual de germinação são muito semelhantes ao encontrado na literatura. Em seus estudos, Almeida (2017) também encontrou um aumento da germinação das sementes de alface nas amostras de corante RB-5 tratadas pelo fungo *Phanerochaete chrysosporium*, também tendo encontrado uma germinação menor em todos os casos quando comparadas ao controle com água.

Com relação ao crescimento vegetal médio, é possível observar que na presença do corante sem tratamento foi observada uma diminuição do crescimento da raiz, quando comparado com o controle para ambas as concentrações, tendo maior efeito nas amostras de 100 ppm. Entretanto, nas amostras tratadas os valores de comprimento vegetal obtidos foram superiores aos das amostras sem tratamento, o que demonstra que o tratamento diminui a toxicidade para esse parâmetro, não havendo, portanto, efeitos sub-letais. A Figura 36 apresenta os resultados obtidos.

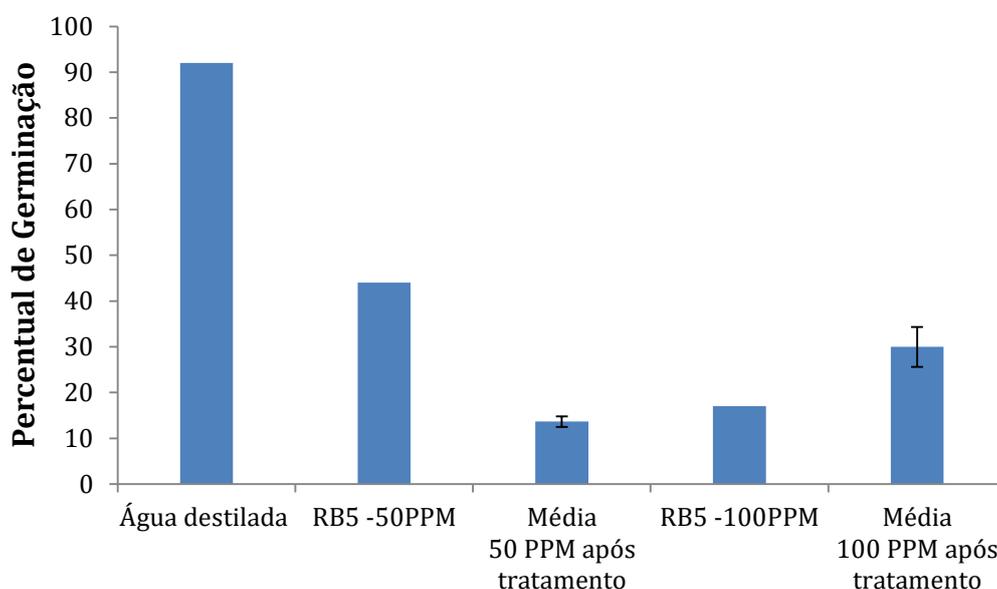
**Figura 36** - Crescimento vegetal médio das amostras de 50 e 100 ppm de corante RB5 sem tratamento e com tratamento pela linhagem *Aspergillus sp.*I506



Sendo assim, esses resultados indicam que o tratamento microbiológico com a linhagem *Aspergillus sp.* I5-06 para o corante *Reactive Black 5* pode ser uma técnica promissora, e que embora a descoloração não tenha sido tão elevada, os testes toxicológicos indicam uma redução da toxicidade das amostras em relação as amostras de corante sem tratamento

Para a linhagem *Penicillium sp.* I5-01 foi observado que para a concentração de 50 ppm, as amostras tratadas apresentaram percentual de germinação inferior aos da amostra sem tratamento, isso pode indicar que para essa concentração após o tratamento, o corante pode ter produzido intermediários metabólicos mais tóxicos que o original, o que torna necessária a realização de mais estudos (BILA et al., 2005). Já para a concentração de 100 ppm foi observado um aumento no percentual de germinação, indicando que para essa concentração houve diminuição da toxicidade após o tratamento com a linhagem fúngica, como mostrado na Figura 37. Assim há uma diminuição na toxicidade nas amostras de 100ppm após o tratamento, o que indica que o tratamento microbiológico com a linhagem *Penicillium sp.* I5-01 para o corante *Reactive Black 5* pode ser uma técnica promissora.

**Figura 37** - Percentual de germinação das amostras de 50 e 100 ppm de corante RB-5 sem tratamento e com tratamento pela linhagem *Penicillium* sp. I5-01



A partir dos resultados obtidos, percebe-se que o RB-5 é menos tóxico após tratamento quando tratado com a linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 em comparação com a linhagem *Penicillium* sp. I5-01, embora a última linhagem tenha apresentado maiores porcentagens de descoloração na etapa anterior do projeto. A linhagem *Penicillium* sp. I5-01 apresentou resultados de toxicidade positivos para a concentração de 100 ppm, sendo as amostras tratadas menos tóxicas do que as amostras com corante sem tratamento, entretanto para a concentração de 50 ppm as amostras tratadas foram mais tóxicas do que as sem tratamento, esse resultado para 50 ppm já era esperado, pois no teste em sistema submerso, após 10 dias de fermentação em 50 ppm de corante, ocorreu escurecimento do meio, o que não ocorreu para concentração de 100 ppm.

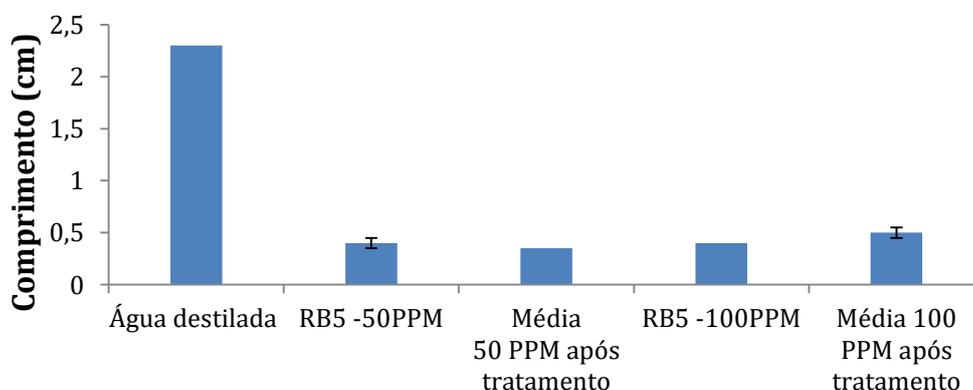
Esse resultado para 50ppm podem ser explicados pelo fato do corante RB-5 ser um corante azóico, sendo assim muito deste aumento de toxicidade pode estar associado à quebra do grupo azo e consequente produção de aminas aromáticas. Essa hipótese pode ser comprovada por Santos e Corso (2014) cuja pesquisa confirmou que a degradação do corante Direct Blue 71 - que possui três ligações azo - pelo fungo *P. chrysosporium* gerou como metabólitos aminas primárias tóxicas ao ambiente a partir de análises no Infravermelho com Transformada de Fourier. Em seu estudo, Gomes e Ribeiro (2016) avaliaram a toxicidade na biodegradação do corante RR-120 pela linhagem *Penicillium* sp. I5-01, sendo esse corante pertencente ao grupo di-azo e também produzindo aminas aromáticas. Como resultado foi encontrado que a biodegradação do

corante RR-120 pelo fungo *Penicillium* sp. I5-01 gera produtos mais tóxicos que o próprio corante, de maneira análoga aos resultados encontrados nesse trabalho para o corante RB-5 em 50ppm. Esses resultados podem indicar que características metabólicas e enzimáticas da linhagem em questão aumentam a toxicidade na biodegradação de corantes com grupamento azóico.

Em relação a toxicidade na degradação de corantes azóicos, o trabalho de Varshney *et al.* (2013) constatou que o uso de radiação  $^{60}\text{Co}$  gama seguido do tratamento com *Pseudomonas* sp. se mostrou não só mais eficiente para degradação do corante RR120 como também na redução da toxicidade, quando comparado ao uso da radiação pura. Assim, concluí-se que a combinação de técnicas pode ser uma alternativa viável não apenas para impulsionar a descoloração, mas também para reduzir o efeito tóxico.

Com relação ao crescimento vegetal médio na biodegradação do corante RB-5 pela linhagem *Penicillium* sp. I5-01, é possível observar que na presença do corante sem tratamento foi observada uma diminuição do crescimento da raiz, quando comparado com o controle para ambas as concentrações, tendo efeito muito semelhantes para ambas as concentrações. Nas amostras tratadas os valores de comprimento vegetal obtidos não variaram muito dos valores das amostras sem tratamento para nenhuma concentração, havendo apenas um aumento pouco considerável para concentração de 100 ppm, o que demonstra que o tratamento praticamente não interferiu nesse parâmetro, não havendo, portanto, efeitos sub-letais significativos. A Figura 38 apresenta os resultados obtidos.

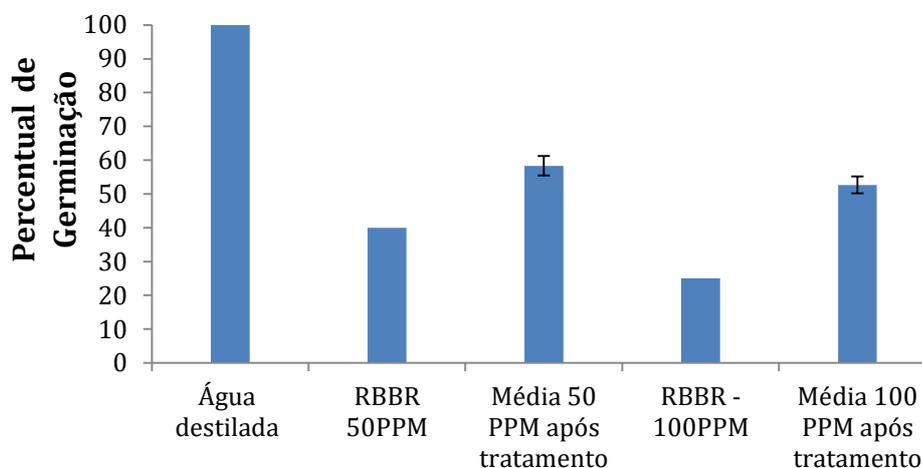
**Figura 38** - Crescimento vegetal médio das amostras de 50 e 100ppm de corante RB5 sem tratamento e com tratamento pela linhagem *Penicillium* sp. I5-01.



## VI.2.2 Remazol Brilliant Blue Reactive

Para Linhagem *Aspergillus* sp. I5-06, obteve-se resultados positivos para a toxicidade após o tratamento do corante. Sendo todas as amostras tratadas menos tóxicas do que as amostras não tratadas com o fungo, uma vez que o percentual de germinação para as amostras tratadas se apresentou maior em ambas as concentrações quando comparadas com o corante sem tratamento. Também pode ser observado o efeito da concentração do corante na toxicidade do meio, uma vez que as amostras de 100 ppm sem tratamento apresentaram maior toxicidade do que as amostras de 50 ppm sem tratamento quando comparadas com o controle com água destilada. Os resultados do experimento podem ser visualizadas na Figura 39.

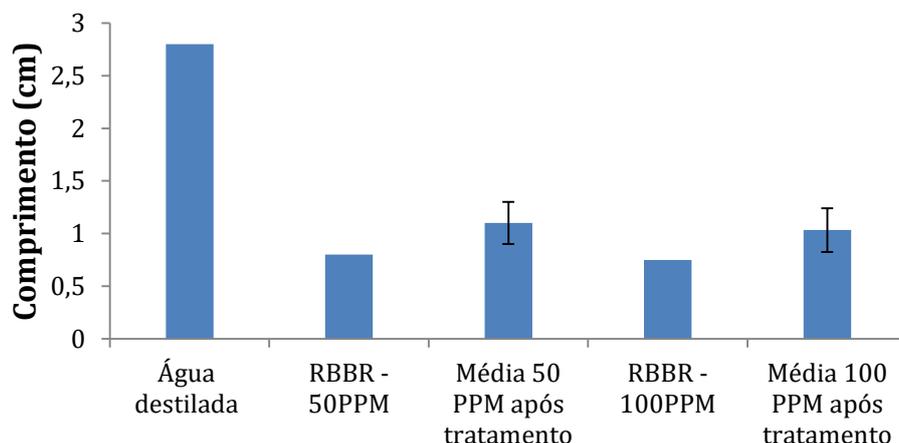
**Figura 39** - Percentual de germinação das amostras de 50 e 100 ppm de corante RBBR sem tratamento e com tratamento pela linhagem *Aspergillus* sp.I506.



Os valores para o crescimento vegetal médio também indicam uma diminuição da toxicidade após o tratamento do corante pelo fungo, o que demonstra que também não houve efeitos sub-letais após o tratamento, pois o crescimento médio se mostrou maior para as amostras tratadas em ambas as concentrações. Quando comparadas com o controle com água destilada, as amostras sem tratamento apresentaram aumento da toxicidade, o que já era esperado, entretanto para esse parâmetro não houve uma diferença significativa entre as concentrações, o que demonstra

que houve pouco interferência da concentração nos efeitos sub-letais para esse caso, como ilustra a Figura 40.

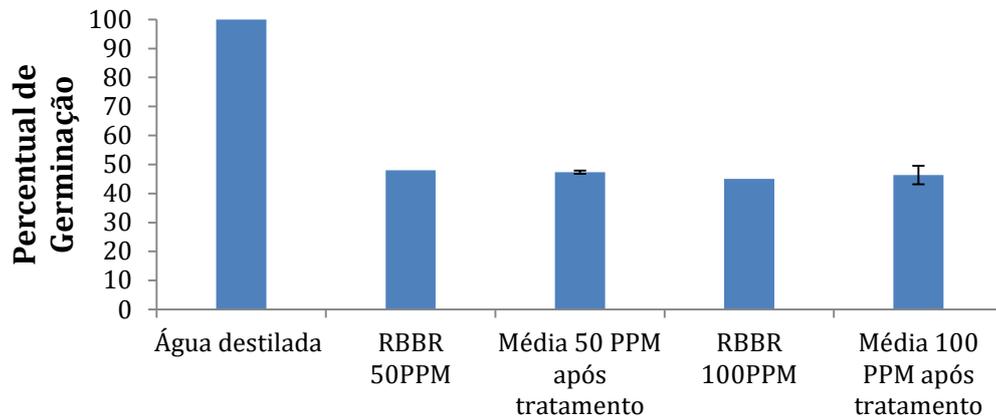
**Figura 40** - Crescimento vegetal médio das amostras de 50 e 100 ppm de corante RBBR sem tratamento e com tratamento pela linhagem *Aspergillus sp.*I506.



Analisando os resultados de toxicidade da linhagem *Aspergillus sp.* I5-06 nos dois corantes estudados, percebe-se que para os dois casos houve diminuição de toxicidade para ambas as concentrações após o tratamento com o fungo. Os resultados são ainda melhores para o corante RBBR, pois esse corante além de apresentar toxicidade menor após tratado, ainda apresentou uma alta percentagem de descoloração na etapa de fermentação submersa.

Para a linhagem *Penicillium sp.* I5-01 os resultados foram um pouco diferentes. Para a taxa de germinação percebe-se que, assim como nos outros casos, as amostras sem tratamento apresentaram diminuição da germinação em relação ao controle, tendo uma menor germinação para a concentração de 100 ppm. Após o tratamento as amostras tratadas não obtiveram resultados muito diferentes das amostras não tratadas em relação a taxa de germinação, o que indica que para esse parâmetro embora o tratamento não tenha reduzido significativamente a toxicidade, também não fez com que ela aumentasse. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 41.

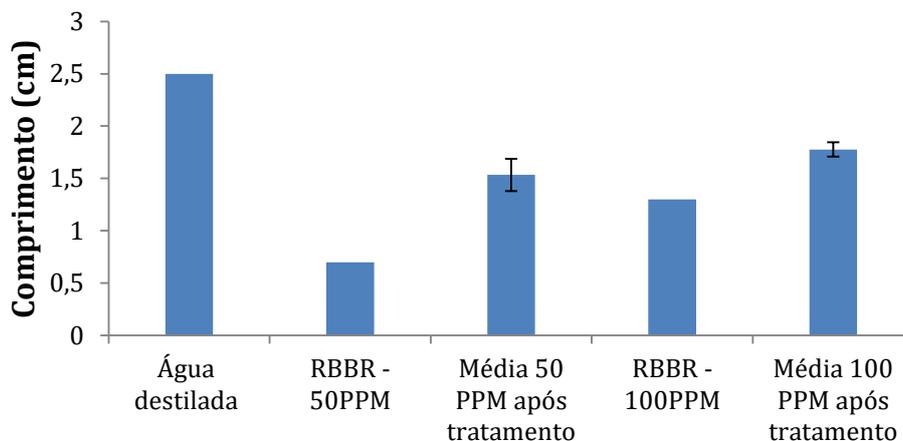
**Figura 41** - Percentual de germinação das amostras de 50 e 100ppm de corante RBBR sem tratamento e com tratamento pela linhagem *Penicillium* sp. I5-01.



Comparando os resultados de percentual de germinação nos dois corantes pela linhagem *Penicillium* sp. I5-01 foi possível notar que os melhores resultados foram para o corante RBBR, pois para o corante RB5, na concentração de 50 ppm, houve diminuição na taxa de germinação após o tratamento, o que não ocorreu para o corante RBBR, que não apresentou redução de germinação, bem como apresentou taxas de descoloração muito elevadas na etapa de fermentação submersa.

Os resultados obtidos nesse caso para o crescimento vegetal foram muito bons, pois todas as amostras tratadas obtiveram maiores crescimento do que as amostras sem tratamento, indicando diminuição da sub-letalidade e toxicidade após o tratamento, como indica a Figura 42. Isso também foi verificado no trabalho de Ribeiro (2013), onde todos os tratamentos do corante RBBR pelo fungo *Pleurotus pulmonarius* apresentaram aumento no crescimento da raiz, quando comparado com o corante RBBR sem tratamento, o que demonstrando uma diminuição da toxicidade para esse parâmetro após o tratamento.

**Figura 42** - Crescimento vegetal médio das amostras de 50 e 100ppm de corante RBBR sem tratamento e com tratamento pela linhagem *Penicillium* sp. I5-01



Embora o parâmetro percentual de germinação não tenha apresentado aumento significativo em relação ao corante sem tratamento, o parâmetro comprimento vegetal apresentou valores bem maiores para as amostras tratadas em comparação as amostras sem tratamento.

Assim para linhagem *Penicillium* sp. I5-01, ocorreu menor toxicidade após o tratamento para ambos os corantes, além de apresentar alta descoloração na etapa de fermentação submersa principalmente para o corante RBBR, tendo assim um enorme potencial para ser usada no tratamento de efluentes de efluentes têxteis

Vale ressaltar que ainda são poucos os estudos ecotoxicológicos utilizando corantes e efluentes industriais, antes e após o seu tratamento com isolados fúngicos, por isso a necessidade de trabalhos complementares para melhor entendimento desse processo (MALACHOVÁ et al., 2006).

## CAPÍTULO VII – UTILIZAÇÃO INDUSTRIAL

### VII.1 Legislação Ambiental

Os rejeitos das indústrias têxteis, apresentam altas concentrações de álcalis, carboidratos, proteínas, além de corantes e, eventualmente, metais pesados. Em grandes concentrações, possuem ação tóxica sobre os microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica, reduzindo a capacidade autodepurativa dos corpos aquáticos (ANDRADE, 1998).

As consequências toxicológicas causadas por esses lançamentos são, geralmente, de difícil análise. Não se trata apenas de uma ação direta das substâncias sobre os organismos aquáticos que habitam a água, mas também de uma ação indireta que afeta a ação de outros fatores ecologicamente importantes ao se modificarem as condições químicas do corpo receptor (IBAMA, 2008).

O conhecimento da natureza de um efluente é essencial para o desenvolvimento do projeto e da operação de uma planta de tratamento. Além disso, deve estar de acordo com os limites permitidos pela legislação ambiental vigente. As leis ambientais são estabelecidas em primeira instância pela União e, na sequência, pelos estados e municípios, que buscam o aperfeiçoamento dessas de acordo com as características e necessidades de cada região.

No Brasil, a legislação federal vigente é a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Já no Estado do Rio de Janeiro tem-se a Norma Técnica NT-202.R-10 do Instituto Estadual do Ambiente (INEA) que estabelece os critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos (ALMEIDA, 2017)

A Tabela 14 abaixo expõe uma comparação entre as normas vigentes para o estado do Rio de Janeiro. Note-se que a resolução mais restritiva deve ser a adotada para cada parâmetro, de modo que a legislação ambiental seja plenamente cumprida. (LASCASAS, 2018)

Tabela 13 - Comparativo entre os padrões de lançamento de efluentes

Parâmetros	Unidade	Resolução CONAMA	
		nº 430/11	INEA NT-202.R-10
pH	-	Entre 5,0 e 9,0	Entre 5,0 e 9,0
Temperatura	°C	Inferior a 40	Inferior a 40
Materiais Sedimentáveis	ml/l	1,0	1,0
Óleos Minerais	mg/l	Até 20,0	Até 20,0
Óleos Vegetais e Gorduras Animais	mg/l	Até 50,0	Até 30,0
Materiais Flutuantes	-	Ausência	Ausência
Alumínio Total	mg/l	-	3,0
Arsênio Total	mg/l	0,5	0,1
Bário Total	mg/l	5,0	5,0
Boro Total	mg/l	5,0	5,0
Cádmio Total	mg/l	0,2	0,1
Chumbo Total	mg/l	0,5	0,5
Cianeto Total	mg/l	1,0	-
Cianeto Livre	mg/l	0,2	0,2
Cobalto Total	mg/l	-	1,0
Cobre Dissolvido	mg/l	1,0	0,5
Cromo Hexavalente	mg/l	0,1	-
Cromo Trivalente	mg/l	1,0	-
Cromo Total	mg/l	-	0,5
Estanho Total	mg/l	4,0	4,0
Ferro Dissolvido	mg/l	15,0	15,0
Fluoreto Total	mg/l	10,0	10,0
Manganês Dissolvido	mg/l	1,0	1,0
Mercúrio Total	mg/l	0,01	0,01
Níquel Total	mg/l	2,0	1,0
Nitrogênio Amoniacal Total	mg/l	20,0	-
Prata Total	mg/l	0,1	0,1
Selênio Total	mg/l	0,3	0,05
Sulfeto	mg/l	1,0	1,0
Sulfito	mg/l	-	1,0

Vanádio Total	mg/l	-	4,0
Zinco Total	mg/l	5,0	1,0
Benzeno	mg/l	1,2	-
Cloro Ativo	mg/l	-	5,0
Clorofórmio	mg/l	1,0	-
Dicloroetano	mg/l	1,0	-
Estireno	mg/l	0,07	-
Etilbenzeno	mg/l	0,84	-
Fenóis Totais	1,0	-	0,2
Tetracloroeto de Carbono	1,2	-	-
Tricloroetano	1,6	-	-
Tolueno	mg/l	-	-
Xileno	mg/l	-	-

Fonte: Almeida, 2017

É importante ressaltar que, além de obedecerem aos padrões gerais, os efluentes não deverão conferir ao corpo receptor características em desacordo com os critérios e padrões de qualidade de água adequados aos diversos usos benéficos previstos para o corpo d'água. Isso inclui uma restrição de cor para os lançamentos dos efluentes, nos quais os corantes provenientes de fonte antrópica devem estar virtualmente ausentes, isto é, imperceptíveis por visão (CONAMA, 2011).

Não podendo causar efeitos tóxicos, a adequação dos efluentes têxteis às normas vigentes de legislação ambiental é um desafio às empresas, já que o tratamento terciário é normalmente oneroso ou produz rejeitos sólidos tóxicos.

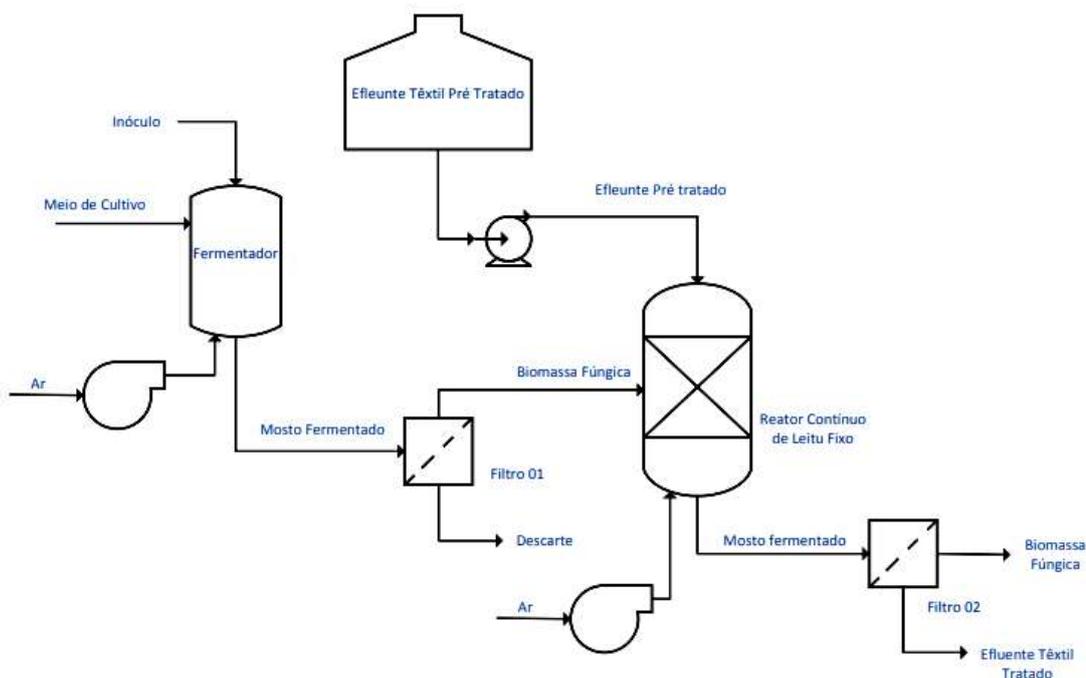
## VII.2 Tratamento Terciário (proposta de planta)

Neste trabalho foram estudadas a degradação de dois corantes distintos por duas linhagens diferentes de fungos filamentosos isolados da floresta de Itatiaia, *Aspergillus* sp. I5-06 e *Penicillium* sp. I5-01 sendo então realizada a fermentação submersa. As duas linhagens apresentaram potencial de degradação, principalmente no corante RBBR, apresentando descoloração quase completa do meio após 10 dias de

fermentação. A utilização dessas linhagens no tratamento de efluentes industriais poderia ser realizada de diversas formas. Neste trabalho será abordada brevemente uma utilização industrial, supondo a utilização de um reator contínuo de leito fixo (OTTONI, 2012).

Em seu trabalho, Ottoni (2012) utilizou um reator contínuo de leito fixo de bancada para descolir um corante RB5, utilizando células livres e imobilizadas de fungos da podridão branca da madeira (Fpb). Para a imobilização das células foram usados cubos de suportes de EN (Esponja de “nylon”) e EPO (Espuma de poliuretano) de 1 cm<sup>3</sup> de volume, Após o término do período de carga, iniciou-se a introdução da solução do corante a um caudal fixo. O arejamento do reator foi estabelecido pelo grau de agitação do meio evitando a formação excessiva de espuma. Para os ensaios com células livres, a biomassa foi mantida dentro do reator, tendo sido feita purga quando necessário. Baseado nesse trabalho propõe-se na Figura 44 abaixo um fluxograma de tratamento terciário de efluentes.

**Figura 43** - Fluxograma de Tratamento Terciário de efluentes têxteis utilizando fermentação submersa com fungos filamentosos para descoloração de corantes. Elaboração própria.



O fluxograma acima é dividido em duas etapas de processos. A primeira etapa seria composta de um reator para crescimento de biomassa fúngica, após esse crescimento o mosto fermentado com a biomassa passaria por um sistema de filtração para a separação das células do meio líquido. Essas células poderiam ser imobilizada em suportes de EN ou EPO ou simplesmente partirem em forma livre para o segundo reator que é destinado á degradação dos corantes têxteis, aproveitando-se assim o potencial biotecnológico dos microorganismos utilizados. Vale ressaltar que a seleção de reatores apropriados é essencial para a obtenção de uma maior eficiência e redução de custos no processo. Um reator em condições ideais de operação deve assegurar grande produção enzimática por longos períodos e proporcionar o crescimento controlado do microrganismo. Enayatizmir et al (2011) também utilizou um reator de leito fixo na descoloração do corante RB-5 por *Phanerochaete chrysosporium*, utilizando células imobilizadas em EN, e obteve bons resultados de descoloração.

A imobilização de células pode ser realizada em espuma de poliuretano (EPO) e esponja de “nylon” (EN), O pré-tratamento da EPO e da EN podem ocorrer conforme os métodos de Gupta e Kar (2008) e Rodríguez Couto et al. (2004) respectivamente. Entretanto detalhes desse processo não pertencem ao escopo desse trabalho.

No primeiro reator ocorre a inserção do meio de cultivo, do microorganismo e dos suportes de imobilização das células, tendo como principal finalidade o crescimento da biomassa fúngica e sua imobilização. Destacam-se como principais fatores do crescimento: as fontes de carbono, nitrogênio, nutrientes essenciais, pH, temperatura, tempo de incubação e quantidade de oxigênio disponível (ESPÓSITO & AZEVEDO, 2010). Para que possam se desenvolver, os fungos necessitam preferencialmente de carboidratos simples como a glicose, que será oxidada no processo de respiração para obtenção de energia para a célula. Contudo, sacarose, maltose e fontes mais complexas como amido e celulose também podem ser utilizadas como fonte de carbono (TRABULSI & ALTERTHUM, 2004). Ottoni (2012) utilizou fontes de sacarose e glicerol para o crescimento de biomassa, e reator de crescimento celular com rotação de 150 rpm e temperatura de 30°C.

De modo geral, o crescimento ótimo dos fungos ocorre em meio ácido. Segundo o estudo de Griffin (1994), o ideal é que o pH fique entre 4,0 e 6,0, sendo

que, dependendo da espécie em questão, a faixa ótima de pH pode assumir valores mais específicos devido à retirada diferenciada de cátions e ânions durante o transporte de substrato. Sendo assim as condições ideais para o crescimento fúngico, variam de acordo com o fungo que será utilizado no tratamento e conseqüentemente os parâmetros para o crescimento otimizado devem ser estudados com maiores detalhes para o fungo em questão.

Após o período necessário para crescimento da biomassa fúngica os suportes de EN ou de EPO devem ser transferidos para um sistema de filtração estéril e lavados cuidadosamente com água destilada esterilizada para a remoção da biomassa não aderida aos suportes, antes de seguirem para o segundo reator, onde irá ocorrer a degradação do corante do efluente têxtil pré-tratado. Vale ressaltar que o tratamento com fungo, é uma etapa posterior ao pré-tratamento do efluente têxtil, sendo assim ele se dá após o efluente ter passado pelas etapas de pré-tratamento que já são amplamente empregadas em uma planta convencional de tratamento de efluente têxtil e são necessárias para redução inicial de sua carga poluidora, como por exemplo gradeamento e passagens por tanques de equalização, coagulação e neutralização, além de tratamento com lodo ativado. Essas etapas tem como funções a homogeneização do efluente para que se atinjam as condições ótimas para os processos de tratamento subseqüentes, bem como minimização de problemas operacionais causados pela variação das características do efluente e de choques causados por sobrecargas no sistema, diluição de substâncias inibidoras estabilização de temperatura e pH e à remoção de material coloidal e partículas muito finas, melhorando assim a qualidade final do efluente tratado (CAMMAROTA, 2011),

O tratamento com lodo ativado deverá ser realizado para se remover a matéria orgânica presente no efluente, além de diminuir consideravelmente a presença de substâncias tóxicas complexas no meio, que serão tratadas e imobilizadas no lodo sólido, finalmente após esses processos padrões de tratamento, os efluentes têxteis podem ser bombeados para o reator, onde serão tratados com o fungo.

No segundo reator, ocorre o tratamento terciário do efluente têxtil pelo fungo. É importante que se criem condições necessárias para a produção das enzimas ligninolíticas responsáveis pelo processo de degradação do corante. De acordo com Tavares (2006), diversos fatores podem afetar a produção destas enzimas: espécie do

microrganismo, concentração de inóculo, composição do meio de cultura, concentração e proporções relativas de carbono e nitrogênio, pH, temperatura, agitação e transferência de oxigênio, estratégia de produção, tipo de biorreator, presença de indutores e ausência de inibidores.

Em seu trabalho de Otonni (2012), foi utilizado Solução de corante RB5 em meio de cultura sólido, tendo como fonte de carbono solução de sacarose e glicerol, sendo que pulsos de sacarose e glicerol foram efetuados com o intuito de manter as funções metabólicas fúngicas por um período mais extenso, ocorrendo sempre que a taxa de descoloração foi igual ou inferior a 85%. É importante destacar que o excesso de glicose e nitrogênio reduz a produção de enzimas envolvidas na degradação de corantes ao reprimirem a iniciação do sistema ligninolítico. Como a produção de tais enzimas ocorre durante o metabolismo secundário, a síntese e a secreção destas são, muitas vezes, induzidas por níveis limitados de nutrientes, principalmente carbono e nitrogênio (WESENBERG, 2003).

Indutores também podem ser adicionados no meio para aumentar a quantidade de enzima produzida. Por exemplo, compostos fenólicos e aromáticos com estrutura similar à lignina, como 2,5-xilidina, álcool veratrílico, álcool ferúlico e guaiacol costumam ser adicionados aos meios de cultivo com o objetivo de aumentar a produção de lacases (TAVARES, 2006). Além desses, a influência dos metais na produção de lacases é conhecida para uma ampla variedade de fungos, sendo o cobre um dos principais indutores. As pesquisas de Giardina et al (1999) e Baldrian et al (2006), demonstram que a adição de sulfato de cobre no cultivo de *Pleurotus ostreatus* promoveu o aumento da atividade desta enzima (ALMEIDA, 2016)

Em relação à temperatura, a faixa ótima de produção de enzimas lignolíticas é entre 25°C e 30°C (THURSTON, 1994). Segundo Baldrian (2006) a estabilidade destas enzimas com a temperatura pode variar muito, sendo o valor ótimo de atividade entre 50 e 70°C. Para manter essa temperatura sugere-se um reator encamisado, ou a utilização de um trocador de calor com um fluido refrigerante.

O pH do meio também pode interferir na atividade e estabilidades das enzimas lignolíticas. De acordo com os estudos de Swamy e Ramsay (1999), a ação dessas enzimas produzidas pelos fungos é favorecida em pH 5,0. Os estudos de Soares (2000) e Pereira et al (2012) demonstram que a maioria das lacases isoladas atuam em

zonas de pH ácido e conseqüentemente as descolorações de corantes pelas mesmas são favorecidas nessas zonas de pH, assim é adequado que o pH do reator seja mantido entre 4,0 e 6,0, visando uma maior produção de enzimas pelos fungos e conseqüentemente maior descoloração de corante.

Outro fator importante no reator é a presença de agitação, com a finalidade de promover uma boa homogeneização do meio evitando limitações de transferência de massa e calor, além de garantir uma considerável transferência de oxigênio. Entretanto deve-se agitar de maneira controlada, de forma a não danificar o micélio fúngico, o que conseqüentemente prejudicaria a produção das enzimas (GRIFFIN, 1994).

Após a passagem pelo reator, a mistura reacional é encaminhada para filtração, onde finalmente é obtido o efluente tratado. Apesar de este processo ser capaz de transformar a molécula de corante em um componente menos complexo, a hipótese de geração de metabólitos intermediários ainda mais tóxicos que a molécula original não deve ser descartada, sendo necessários estudos de toxicidade posteriores ao tratamento no reator (KUNZ et al., 2002).

Também se deve analisar o efluente tratado de acordo com os parâmetros impostos pela legislação ambiental, bem como realizar uma caracterização detalhada dos intermediários metabólitos produzidos durante a biodegradação.

Cabe ressaltar que essa análise de utilização industrial é absolutamente qualitativa, sendo a parte quantitativa (dimensionamento de equipamentos, quantificação da quantidade de meio e de biomassa fúngica a ser produzida, por exemplo) enfoque de trabalhos futuros.

## CAPÍTULO VIII – CONCLUSÕES

- A linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 apresentou uma descoloração de eficiência baixa para o corante RB-5 após 10 dias de fermentação na concentração de 50ppm, porém apresentou uma alta eficiência em 100ppm de concentração após 10 dias para o mesmo corante, o que demonstra que a variação da concentração do RB-5, tem diferença significativa na descoloração para essa linhagem fúngica.
- Já para o corante RBBR linhagem *Aspergillus* sp. I5-06 apresentou alta descoloração em ambos os casos, sem diferença significativa entre as duas concentrações, logo conclui-se a maior habilidade dessa linhagem em degradar o corante RBBR quando comparada ao corante RB-5.
- A linhagem *Penicillium* sp. I5-01 apresentou uma alta percentagem de descoloração em 7 dias de fermentação com o corante RB5 em 100ppm de concentração, porém apresentou valores bem inferiores de descoloração para concentração de 50ppm, com aumento da absorbância após 10 dias de fermentação. Assim, a linhagem apresentou melhores resultados de descoloração para a concentração de 100ppm.
- Comparando as duas linhagens fúngicas estudadas observou-se que a linhagem *Penicillium* sp. I5-01 tem maior capacidade de descoloração do corante RB-5 do que a linhagem *Aspergillus* sp. I5-06, sendo a descoloração mais intensa na maior concentração estudada.
- Para o corante RBBR, a linhagem *Penicillium* sp. I5-01 apresentou uma descoloração muito significativa em ambas as concentrações, porém com valores um pouco maiores para a concentração de 100ppm, assim como a linhagem *Aspergillus* sp. I5-06. Foi possível concluir que ambas foram muito eficientes em degradar o corante em ambas as concentrações estudadas, o que evidencia o potencial de aplicação de ambas em tratamento de efluentes industriais.

- Com relação a toxicidade, a biodegradação do corante RB-5 pela linhagem *Aspergillus* sp. I5-06, apresentou resultados positivos para ambas as concentrações, sendo todas as amostras tratadas menos tóxicas do que as amostras com os corantes sem tratamento. Já para a linhagem *Penicillium* sp. I5-01 os resultados só foram positivos para a concentração de 100ppm.
- Para o corante RBBR, os testes de toxicidade também apresentaram bons resultados para ambas as concentrações estudadas quando tratados com a linhagem *Aspergillus* sp. I5-06, além disso esse corante apresentou uma alta percentagem de descoloração na etapa de fermentação submersa o que demonstra o grande potencial de biodegradação dessa linhagem, sem gerar efeitos tóxicos. As amostras de RBBR tratadas pela linhagem *Penicillium* sp. I5-01 também apresentaram menor toxicidade após o tratamento para ambas as concentrações, embora o parâmetro percentual de germinação não tenha apresentado aumento significativo em relação ao corante sem tratamento, o parâmetro comprimento vegetal apresentou valores bem maiores para as amostras tratadas em comparação às sem tratamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abit. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Disponível em: . Acesso em: 19 out 2018.

AKSU, Z.; DONMEZ, G. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, Oxford, v.50, n.8, p.1075-1083, mar. 2003.

ALMEIDA, A. P., Descoloração de corantes têxteis por *Phanerochaete chrysosporium* por sistema submerso. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil, 2018.

ALMEIDA, E. J. R. *Estudo da Biorremediação dos Azo Corantes Têxteis Acid Blue 161 e ProcionRed MX-5B por Fungos Filamentosos em Solução Simples e Solução Ninária associado a Testes de Toxicidade com Lactuca sativa e Artemia salina*. Tese apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista. 2013.

ANDRADE, R. C. B.; SOUZA, M. F. L.; COUTO, E. C. G. Influência de efluentes têxteis e alimentícios sobre o metabolismo e propriedades físicas e químicas do rio Piauitinga (Sergipe). *Química Nova*, v. 21, p. 424-427. 1998.

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.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Corantes e pigmentos. São Paulo, 2011.

ATLAS, R.M.; CERNIGLIA, C.E. *Bioremediation of petroleum pollutants. Diversity and environmental aspects of hydrocarbon biodegradation*. *BioScience*.v. 45, p.332-338,1995.

ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 11-14, jan./fev. 2006.

ARO, N.; PAKULA, T. & PENTTILA, M. Transcriptional regulation of plant cell wall degradation by filamentous fungi. *FEMS Microbiology Reviews*, V.29, P.719–739, 2005.

BAÊTA, B. E. L. *Tratamento de Efluentes de Indústria Têxtil Utilizando Reatores Anaeróbios de Membrana Submersa (SAMBR) Com e Sem Carvão Ativado em Pó (CAP)*. Tese apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2012

BAFANA, A.; KRISHNAMURTHI, K.; DEVI, S. S.; CHAKRABARTI, T. Biological decolourization of C.I. Direct Black 38 by *E. gallinarum*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 187-193, 2008.

BANAT, I. M. NIGAM, P. SINGH, D. MARCHANT, R. *Microbial Decolorization of Textile-dye-containing Effluents: A Review*. *Bioresour Technol*. 58, p. 217-227. 1996.

BARBOSA, L. A indústria têxtil e de confecções no Brasil e no mundo. Brasil Têxtil 2012, Projotex - Projetos e Assessorias Têxteis LTDA. Recife. 2013

BARRETO, W. J.; BERNARDINO, D.N.; AFONSO, R.; DOI, S.M.O. Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma* sp: um estudo cinético. *Química Nova*, V.34, n.4, P.568-572, 2011.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil - Série P + L. São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL. 2009.

BEYDILLI, M.I.; PAVLOSTATHIS, S.G. Decolorization kinetics of the azo dye Reactive Red 2 under methanogenic conditions: effect of long-term culture acclimation. *Biodegradation*, New York, v.16, n.2, p.135-146, mar. 2005.

BERGSTEN-TORRALBA, L.R. Estudo de fungos da Coleção de Micro-organismos de Referência do INCQS e de fungos isolados de sedimentos de igarapés em Manaus (AM) com capacidade de descolorir e detoxificar corantes têxteis. Dissertação (Mestrado em Controle de Qualidade em Saúde) - Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2008.

BERGSTEN-TORRALBA, L. R.; NISHIKAWA, M. M.; BAPTISTA, D. F.; MAGALHÃES, D. P.; SILVA, M. Decolorization of different textile dyes by

Penicilliumsimplicissimum and toxicity evaluation after fungal treatment. BrazilianJournalofMicrobiology, São Paulo, v. 40, n. 4, 2009.

BICALHO, J. A. .A Tragédia da Indústria Têxtil. Out 2014 Disponível em <hojeemdia.com.br/opinião/colunas/josébantôniobbicalhob1.334759/abtragédiabdabind ústriabtêxtilb1.334515. Acessoem: 20/10/2018.

BLACKSMITH INSTITUTE. The World's Worst Pollution Problems: Assessing Health Risks at Hazardous Waste Sites. 2012.

BLUMER, S. A. G. *Enriquecimento com Ferro em Levedura Saccharomycescerevisiae*. Tese apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências, Universidade de São Paulo. 2002.

BONUGLI-SANTOS, C. R. Fungos Isolados de macro-organismos marinhos brasileiros: Diversidade genética e potencial biotecnológico. 2010. Tese de doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

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

BROWN, M. A.; DEVITO, S. C. Predicting azo dyetoxicity. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 23, p. 249-324. 1993.

CAMMAROTA, M. C. EQB-485 Engenharia do Meio Ambiente. Notas de aula – Tratamento de efluentes líquidos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011.

CASTELLANI, A. Viability of some pathogenic fungi in distilled water. Journal of Tropical Medicine and Hygiene, V.42, P.225-226, 1939.

CATHRINE, S.J. & RAGHUKUMAR, C. Anaerobic denitrification in fungi from the coastal marine sediments off Goa, India. Mycol Res., V.113, P.100-109, 2008.

CHAGAS, E. P.; DURRANT, L. R. Decolorization of azo dyes by Phanerochaetechryso sporium and Pleurotussajorcaju. Enzyme and Microbial Technology, v. 29, n. 8-9, p. 473-477. 2001.

CHIRON, S; ALBA, A. F.; RODRIGUEZ, A.; CALVO, E. G. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. *WaterResearch*, v. 34, p. 366-377. 2000.

CORREIA, V.M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. Characterization of textile wastewaters - a review. *Environ. Technol.*, London, v.15, n.10, p.917-929, oct. 1994.

CUNHA, B. M. *Avaliação Ecotoxicológica de Distintos Tipos de Efluentes Mediante Ensaio de Toxicidade Aguda Utilizando Artemia salina e Lactuca sativa*. Tese apresentada para obtenção do título de Bacharel em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011.

DAMAZIO, M.N.R.; MAGDALENA, C.G. Degradação de corantes por Fungos Filamentosos isolados do Parque Nacional de Itatiaia. Monografia apresentada para obtenção do título de Engenheiro de Bioprocessos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

DINIZ, G. F. D. Emprego de Fungos na Descoloração e Redução da Toxicidade de Corantes Têxteis. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para obtenção do grau de Engenharia Agrônoma. SeteLagoas. 2015.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F.J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewater: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2369-2385. 2007.

DUENSER, H. Textile wastewater treatment. *Indian Textile Journal*, v.102, p. 80-96. 1992.

EERD, L.L.V., HOAGLAND, R.E., ZABLOTOWICZ, R.M., HALL, J.C. *Pesticide metabolism in plants and microorganism*. *Weed Sciences*, v.51, p. 472-495, 2003.

EL BOURAIE, M.; EL DIN, W. S. Biodegradation of reactive black 5 by *Aeromonashydrophila* strain isolated from dye-contaminated textile wastewater. *Sustainable Environment Research*, v. 26, p. 209-216. 201

ESPÓSITO, E.; AZEVEDO, J.L. *Fungos: Uma introdução a Biologia, Bioquímica e Biotecnologia*. 2 ed, Caxias do Sul: EDUCS. 2010.

FIEMG. Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais e Fundação Estadual do Meio Ambiente. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil. 2014. Disponível em: <<http://www.feam.br>. Acesso em: 20 nov 2018.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO<sub>2</sub>: kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*, Oxford, v.45, n.6-7, p.997-1005, nov. 2001.

GAMBA, A. Estudos de adsorção para remoção de metais e corantes de efluentes. Dissertação de mestrado - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis., 2001

GARCÍA-MONTAÑO, J.; DOMÈNECH, X.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F.; PERAL, J.; J. Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma sp*: um estudo cinético. *Química Nova*, V.154, P.484, 2008.

GOMES, J. I. N. R. *Química da Cor e dos Corantes*. Braga, 2000.

GONDIM, A. L. N. BARBOSA, A. P. A.; PAZ, M. C. F. Remoção Biológica de Corantes Têxteis através do consórcio bacteriano entre *Pseudomonasaeruginosa* e *Geobacillusstearothermophilus* UCP98. CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 2, 2007, João Pessoa. João Pessoa: UFPB, 2007

GOTEX SHOW. Panorama do setor têxtil e de confecção. 2017. Disponível em: <<http://gotexshow.com.br/mercado/>>. Acessado em: 18 out 2018.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, São Paulo, V. 23, n. 1, P. 71-78, 2000.

HAO, J.O., KIM, H., CHIANG, P.-C., 2000. Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 2000.

HAO, Z., SHU, Z., HEA, F., QINA, X., ZHANGA, X., YANGA, Y., Characterization of a manganese peroxidase from white-rot fungus *Trametes* sp.48424 with strong ability

of degrading different types of dyes and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, 2016

HASSEMER, M. E. N. SENS, M. L. *Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/ Floculação*. Engenharia Sanitária e Ambiental, Brasil, v. 7. 2002.

HASSEMER, M. E. N. Oxidação fotoquímica – UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment. *Waste Management*, 31, p. 361-37, 1993.

HUNGER, K. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Weinheim: WileyVCH, 2007

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa Industrial Anual (PIA): Valor bruto da produção industrial (mil reais), Fabricação de produtos têxteis, 2017c. Disponível em: .Acesso em: 31 out. 2018.

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

JÚNIOR, M.O.B. Setor Têxtil .Caderno Setorial ETENE. Fortaleza: BNB; Etene, 2017.

KALPANA, D.; NATARANJAN, V.; SHIM, J.H.; OH, B.T.; SENTHIL, K. & LEE, Y.S. Biodecolorization and biodegradation of reactive Levafix Blue E-RA granulate dye by the white rot fungus *Irpex lacteus*. *J Environ Manage*. V.111, P.142-149, 2012.

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

KEANE, Jodie. TE VELDE, Dirk Willem. The role of textile and clothing industries in growth and development strategies. Overseas Development Institute, 2008.

KERMER, W. D. RICHTER, I. S. Decolorization of dyehouse waste water by ion-pair extraction. *Melliand Textilberichte*. Frankfurt: Druckerei Schwenk & Co. Gmb, 76(6), E116-E120, 1995.

KHAN, S.; MALIK, A. Degradation of reactive black 5 dye by a newly isolated bacterium *Pseudomonas entomophila* BS1. *Canadian Journal of Microbiology*, v. 62, p. 220-232. 2016.

KNIE, J. L. W.; LOPES, B. W. E. Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações. Florianópolis: FATMA/GTZ. 2004.

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

LAFIS. Têxtil e Confecções Julho/2017: Relatório Setorial. São Paulo, 2017.

LAITANO, K. S.; MATIAS, W. G. Testes de toxicidade com *Daphnia magna*: uma ferramenta para a avaliação de um reator experimental UASB. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 1, p. 43-47. 2006.

LEÃO, M.M.D. *et al.* *Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas*. 1ª ed. Projeto Minas Ambiente, Belo Horizonte, 356 p, 2002.

LEITE, A. S. Indústria têxtil: mapeamento dos grupos estratégicos para uma análise estrutural. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2015.

LOPES, P. R. Estudo de processos alternativos para a degradação de compostos de relevância ambiental com monitoramento dos produtos formados por Espectrometria de Massas com Fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS). Dissertação de Mestrado - Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MAAS, R.; CHAUDHARI, S. Adsorption and biological decolorization of azo dye Reactive Red 2 in semicontinuous anaerobic reactors. *Process Biochem.*, London, v.40, n.2, p.699-705, feb. 2005,

MACEDO, E. R. Fotofísica Das Rodaminas B E 6g: Processos Fotocalíticos e de Engrandecimento da Fluorescência. Tese apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Vale do São Francisco. Bahia, Brasil. 2012.

MACHADO, K. M. G.; MATHEUS, D. R. Biodegradation of Remazol Brilliant Blue R by ligninolytic enzymatic complex produced by *Pleurotus ostreatus*. *Brazilian Journal of Microbiology*, São Paulo, v. 37, n. 4, p. 468-473, July/Aug. 2006.

MACHADO, L. L. Utilização de compósito carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.

MANU, B.; CHAUDHARI, S. Decolorization of indigo and azo dyes in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time. *Process Biochem.*, London, v.38, n.8, p.1213-1221, mar. 2003.

MAYER, M. A. & STAPLES, C. R. Laccase: new functions for an old enzyme. *Phytochemistry* V.60, P.551–565, 2002

MELO, A. R. Uso integrado e eficiente da água nas indústrias têxteis catarinenses. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2008.

MINAS GERAIS. Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais e Fundação Estadual do Meio Ambiente. *Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil*. 2014.

MIQUELANTE, F. A. Prospecção de fungos filamentosos halotolerantes para uso na descoloração de corantes têxteis. Dissertação (Mestrado em Ciências – Bioquímica) - Pós-Graduação em Ciências – Bioquímica, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2011.

MOREIRA NETO, S. L. *Enzimas Lignofílicas produzidas por *Psilocybecastanella* CCB444 em solo contaminado com hexaclorobenzeno*. 2006, 110f. Tese apresentada

para obtenção do título de Mestre em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente. Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 2006.

NETO, J. M. C.; SANTOS, A. Z.; TAVARES, C. R. G.; COSTA, S. M. G. Descoloração de corantes e efluentes têxteis utilizando fungos. ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO, 11, 2002, Maringá. Anais. Universidade Estadual de Maringá/ Pró-Reitoria de pesquisa e Pós- Graduação; 2002.

NOVOTNÝ, Č. et al. Capacity of *Irpexlacteus* and *Pleurotusostreatus* for decolorization of chemically different dyes. *Journal of Biotechnology*, Amsterdam, v. 89, n. 2, p. 113-122, 2001.

OLIVEIRA, L. H. S.; BARRETO, M. B.; VITALLI, V. M. V.; MACHADO, K. M. G.; MATHEUS, D. R. Descoloração de corantes sintéticos por basidiomicetos tropicais brasileiros. *Naturalia*, Rio Claro, v.33, p. 85-99. 2010.

OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Análise da confiabilidade de estações de tratamento de esgotos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 4, p. 389-388, out./dez. 2007.

OZDEMIR, O., et al. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes Pigm.*, London, v.62, n.1, p.49-60, jul. 2004

PAGGA, U.; BROWN, D. The degradation of dye stuffs. Part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, Oxford, v.15, n.4, p.479- 491, jan. 1986.

PEARCE, C.I.; LLOYD, J.R.; GUTHRIE, J.T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigm.*, London, v.58, n.3, p.179-196, sep. 2003.

PEIXOTO, F.; MARINHO G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: Uma Revisão. *HOLOS*, v. 5, n. 29, p. 98-106. 2013.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. *Química Têxtil*, V. 21, P. 73-80, 1998.

PERMPORNSAKUL, P.; PRASONGSUK, S.; LOTRAKUL, P.; EVELEIGH, D. E.; KOBAYASHI, D. Y.; IMAI, T.; PUNNAPAYAK, H. Biological treatment of reactive black 5 by resupinate white rot fungus *Phanerochaete sordida* PBU 0057. Polish Journal of Environmental Studies, v. 25, n. 3, p. 1167-1176. 2016.

PIZATO, Everton. *Avaliação da Capacidade de Remoção de Corante Têxtil pelo Fungo Lasiodiplodiatheobromae em efluente sintético e industrial*. Tese apresentada para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

POINTING, S.B.; BUSWELL, J.A.; GARETH JONES, E.B. & VRIJMOED, L. L. P. Extracellular cellulolytic enzyme profiles of five lignicolous mangrove fungi. Mycol. Res., V.103, P.696-700. 1999.

PUERARI, R. C. *Avaliação Toxicológica de Nanopartículas de Óxido de Cromo (III) em micrústáceo *Daphnia magna*, bactéria *Aliivibriofischeri* e semente de *Lactuca sativa**. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para obtenção do grau de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. 2014.

QUADROS, S. S. *Tratamento e Reutilização de Efluentes Têxteis Gerados no Tingimento de Tecidos de Algodão*. Tese apresentada para obtenção do título de Mestre em Química, Universidade Regional de Blumenau, 2005.

RAMALHO, P. A. C. F. *Degradation of Dyes with Microorganisms Studies with Ascomycete yeasts*. Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências, Universidade do Minho. 2005.

Relatório de atividades 2017. ABIT – Associação Brasileira de Indústria Têxtil, Rio de Janeiro, 20 nov. 2013. Disponível em < <http://www.abit.org.br/> >. Acesso em: 20 nov. 2018.

REYS, L. F. *Estudo da degradação de Polietileno Tereftalato (PET) por Fungos Basidiomicetes Lignofílicos*. Tese apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimento. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

RIBEIRO, A. P. A. *Efeitos de Fungos Basidiomicetos na Descoloração e Fitotoxicidade de Corante Sintético e Efluente Têxtil*. Tese apresentada para obtenção do título de Mestre em Microbiologia Agrícola, Universidade Federal de Lavras. 2013.

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. *ElSevier, Coloraine*, v. 77. 2001.

ROSA, R.; MESSIAS, R. & AMBROZINI, B.; Importância da compreensão dos ciclos biogeoquímicos para o desenvolvimento sustentável. São Carlos. 2003.

ROZZI, A., ANTONELLI, M., ARCARI, M. Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse. *Water Science Technologi*, 40(4-5), p. 409-416, 1999.

SALLES, P. T. F.; PELEGRINI, N. N. B.; PELEGRINI, R. T. Tratamento eletroquímico de efluente industrial contendo corantes reativos. *EngenhariaAmbiental, Espírito Santo do Pinhal*, v. 3, n. 2, p. 25-40, 2006.

SANIN, L. B. B. A indústria têxtil e o meio ambiente. *QuímicaTêxtil*, p. 13-34, mar. 1997.

SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances* V.27, Issue 2, P.185-194. 2009.

SANTOS, G. C. *Biossorção e Biodegradação de Azo Corante – Desenvolvimento de Processos Utilizando Resíduos Como Fonte de Micro-organismos*. Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências Biológicas. Rio Claro. 2015.

Santos, G. C., Corso, C. R. , 2014. Comparative Analysis of Azo Dye Biodegradation by *Aspergillusoryzae* and *Phanerochaetechrysosporium*. *Water Air Soil Pollut*, 225, 2026. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-014-2026-6>

SARAYU, K. & SANDHYA, S. Current Technologies for Biological Treatment of Textile wastewater – a review. *Applied Biochemistry Biotechnology*, V.167, Issue3, P.645-661,2012

SIENA, A.P.P.K; NOGUEIRA,R.F.K; MORAES M.S.K; NETO O.F.M. Panorama do Mercado Têxtil Brasileiro Frente á Concorrência Chinesa – Caso Coteminas, 2009.

SILVA, R. R.; COELHO, G. D. Fungos: principais grupos e aplicações biotecnológicas. São Paulo: Instituto de Botânica. 2006.

SILVEIRA, S. S. B.; SANTANA, F. S. P. Poluição Hídrica. In: MARGULIS, S. (ed.) Meio Ambiente: Aspectos Técnicos e econômicos. Rio de Janeiro: IPEA/PNUD. 1990.

SOARES, C. H. L. *Estudos Mecanísticos de degradação de efluentes de indústria de papel e celulose por fungos basidiomicetes degradadores de madeira*. Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Química Orgânica. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de Toxicidad aguda com semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). In: CASTILLO, G. (ed.) Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluacion de Calidad de Águas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. Canadá: IDRC/IMTA, v. 4, p. 71-79. 2004.

SOLER, C. R. Tratamento de efluente de indústria têxtil por reator biológico com leite móvel. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná. 2013.

SOUZA, C. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 226-228, mar./abr. 2005.

SOUZA, S. A. M., STEIN, V. C., CATTELAN, L. V., BOBROWSKI, V. L., ROCHA, B. H. G. Utilização de sementes de alface e de rúcula como ensaios biológicos para avaliação do efeito citotóxico e alelopático de extratos aquosos de plantas medicinais. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, v. 5, n. 1. 2005.

SPONZA, D.T.; ISIK, M. Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge. *Enzyme Microb. Technol.*, New York, v.34, n.2, p.147-158, feb. 2004

STOLZ, A. *Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56:pp.69-80. 2001.

SUDHA, M. SARANYA, A. SELVAKUMAR, G. SIVAKUMAR, N. *Microbial Degradation of Azo Dyes: a Review*. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, v.3, 2014.

SWAMY, J.; RAMSAY, J. A. The evaluation of White rot fungi in the decoloration of textile dyes. *Enzyme and Microbial Technology*, London, v. 24, n. 3, p. 130-137, 1999.

TEIXEIRA, R. S. S.; PEREIRA, P. M.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. Extraction and application of laccases from shimeji mushrooms (*Pleurotus ostreatus*) residues in decolourisation of reactive dyes and a comparative study using commercial laccase from *Aspergillus oryzae*. *Enzyme Research*, Cairo, v. 10, n. 1, p. 1-8, 2010.

TERAMOTO, H.; TANAKA, H.; WARIISHI, H. Fungal cytochrome P450s catalyzing hydroxylation substituted toluenes to form their hydroxymethyl derivatives. *Microbiology Letters*, v. 23, p. 255-260. 2004.

TOLEDO, R. A. S. *Tecnologia da Reciclagem. Química Têxtil*, p. 8-14, mar. 2004.

TORRES, J.M.O.; CARDENOS, C. V.; MORON, L.S.; GUZMAN, A.P.A. & DELA CRUZ, T. E. E. Dye Decolorization Activities of Marine-Derived Fungi Isolated from Manila Bay and Calatagan Bay, Philippines. *Philipp. J. Sci.*, V.140, P.133-143, 2011.

URAIRUIJ, C.; KHANONGNUCH, C. & LUMYONG, S. Ligninolytic enzymes from tropical endophytic Xylariaceae. *Fungal Diversity*, V.13, P.209-219. 2003.

VAN DER ZEE, F. P., BISSCHOPS, I. E. 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 Research*, 37, 3098–3109, 2003.

VERMULM, R.; ERBER, F. *Estudo da competitividade de cadeias integradas no Brasil: impactos das zonas de livre comércio: cadeia: bens de capital*. Campinas: UNICAMP, 2002. 80 p.

VIEIRA, M. F. L. *Aplicação de Fenton Seguida de Biodegradação no Tratamento de Efluente Contendo Corante Têxtil*. Dissertação em mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2008.

VIJAYKUMAR, M.H.; VEERANAGOUDA, Y.; NEELAKANTESHWAR, K. & KAREGOUDAR, T.B. Decolorization of 1:2 metal complex dye Acid blue 193 by a

newly isolated fungus, *Cladosporium cladosporioides*. *World J Microb Biot.* V.22,P.157–162, 2006.

WEBB, S. J.; NIXON, M.; EASTWOOD, M. I.; GREENHALGH, M.; ROBSON, D. G. & HANDLEY, P. Fungal Colonization and Biodeterioration of Plasticized Polyvinyl Chloride. *Appl Environ Microbiol.* 66, 3194–3200, 2000.

WESENBERG, Dirk. KYRIAKIDES, Irene. AGATHOS, Spiros N. *White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents.* *Biotechnology Advances* v.22, p. 161-187. Bélgica, 2003

WERKA, H. Estudo da Adsorção dos Cortantes Azul Ácidos 80 e Azul Brillhante G Sobre Crisotila Ativada. Dissertação de pós-graduação. Centro de Ciências Exatas e Naturais. Universidade Regional de Blumenau. 2009.

WTO. *World Trade Statistical Review* 2017. 2018. Disponível em: <<https://www.wto.org>>. Acesso em: 18 out 2018.

YESILADA, O.; ASMA, D.; CING, S. Descolorisation of the textile dye by fungal pellets. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 933-938. 2003.

ZAHARIA, C. & SUTEU, D. Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. In: *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, 55-86, Edited by PUZIYN, T., Rijeka, InTech, Croatia, 2012.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *CiênciaHoje*, v. 29, n. 174, p. 62-63. 2001.