

25º. Encontro Técnico AESABESP

REMOÇÃO BIOLÓGICA DE CORANTE, MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO COM INÓCULO DE *Aspergillus niger* AN400

CAROLINA DE OLIVEIRA MARINHO⁽¹⁾

Graduada em Tecnologia em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará. Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – PGTGA/IFCE.

ALYCE HÉLIDA BASTOS DE SOUSA

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará-Campus Maracanaú. Graduada em Tecnologia em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará. Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – PGTGA/IFCE.

LUANA DE PLÁCIDO RODRIGUES

Graduanda em Tecnologia em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará.

GLÓRIA MARIA MARINHO SILVA

Graduada em Farmácia pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Civil-Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental pela UFC. Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP. Professora doutora do Instituto Federal do Ceará - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – IFCE/PGTGA.

KELLY DE ARAÚJO RODRIGUES

Graduada em Engenharia Civil pela Universidade Estadual do Maranhão. Mestre em Saneamento Ambiental - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental pela UFC. Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP. Professora doutora do Instituto Federal do Ceará - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – IFCE/PGTGA.

E-mail⁽¹⁾: Av.Tabatinga, 2483 – Sapupara CEP: 61950-000 - Maranguape - CE Fone: (85) 3341.8129, e-mail: marinhocarolina@ymail.com

RESUMO:

O uso de reatores biológicos com fungos para a remoção de corantes têxteis de efluentes caracteriza-se uma tecnologia que vem em crescente expansão. Sendo assim, o presente trabalho estudou a remoção do corante Índigo carmim por *Aspergillus niger* AN400 utilizando reator contínuo e de fluxo ascendente. Foram monitoradas as variáveis: corante, matéria orgânica, em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) bruta e solúvel, nitrogênio e pH. O reator foi alimentado com água residuária sintética têxtil – simulando efluente oriundo de etapa de lavagem de tecidos no processamento têxtil – adicionada de glicose (1,0 g.L⁻¹), e sua operação ocorreu sob Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 12 horas. As maiores remoções de DQO bruta, solúvel e de corante foram de 99,8%, 99,7% e 99,9%, já os menores foram 34,5%, 51,7% e 85,8%, e as remoções médias foram de 68,6%, 86% e 96%, respectivamente. A amônia obteve a máxima remoção de 66,3%, mínima de 6% e média de 31%. O nitrato teve resultados inferiores ao de amônia com máxima remoção de 18,74%, mínima de 1,1% e média de 9%. O pH registrado nas coletas estiveram entre a faixa de 3,2 a 4,8, comprovando o metabolismo ideal para o fungo.

PALAVRAS-CHAVE: indústria têxtil, *Aspergillus niger* e escoamento contínuo.

INTRODUÇÃO:

O descarte inadequado de rejeitos sólidos, líquidos e gasosos provenientes de atividades industriais causa sérios danos ao meio ambiente, sendo assunto de importância relevante para a sociedade. O setor têxtil apresenta um especial destaque, particularmente, devido a sua grande geração de volumes de efluentes oriunda dos grandes parques instalados em todo o mundo (FREIRE *et al.*, 2000). De acordo com o SINDITÊXTIL-SP (2009), o consumo de água para se produzir uma tonelada do produto final pode chegar a 630 m³ de água. Segundo Immich (2006), cerca 12% evapora-se e o restante é descartado como efluente na natureza após tratamento.

A indústria têxtil detém grande destaque na economia dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, sendo que, no Brasil, este setor está entre os 24 ramos mais importantes. Porém os efluentes provenientes desta atividade, quando lançados sem tratamento em corpos aquáticos receptores, mesmo que em quantidades reduzidas, podem alterar a coloração natural dos rios, pois provocam efeitos estéticos facilmente perceptíveis. Além disso, reduzem a eficiência de alguns processos fotossintéticos e prejudicam o desempenho dos processos biológicos, apresentando em sua composição compostos recalcitrantes, como os corantes, que podem estar associados à toxicidade crônica e aguda (KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes podem ser comercializados na forma natural e sintética, prevalecendo atualmente à demanda pelos sintéticos. Essa preferência é o que vêm causando preocupação, pois essas substâncias sintéticas além de serem potencialmente tóxicas, também podem causar algumas doenças como alergias, rinites, dermatites e alterações carcinogênicas e mutagênicas (OBÓN *et al.*, 2005).

Os métodos utilizados para a classificação dos corantes têxteis podem ser pelo tipo de fibra (CATANHO *et al.*, 2006); pela forma de fixação à fibra e de acordo com sua estrutura química, como por exemplo, azo, antraquinona, indigóides e etc (HUNGER, 2003). Azo e antraquinona são dois dos grupos mais comuns de corantes usados no tingimento têxtil, devido à sua solidez superior ao tecido aplicado, alta estabilidade fotolítica, e a resistência à degradação microbiana (FORSS e WELANDER, 2011).

Dentro do grupo dos indigóides está o corante Índigo carmim que tem como principal aplicação industrial o tingimento de roupas (blue jeans) e outros produtos derivados do *denim*. Porém, testes de toxicidade revelaram que ele é carcinogênico e pode conduzir a toxicidades agudas que afetam o sistema reprodutivo, neurológico e no crescimento do indivíduo. Além disso, o corante conduz a formação de tumores no local em que foi aplicado e também pode causar irritação gastrointestinal com náusea, vômito e diarreia (BOLZON, 2007). É fundamentalmente insolúvel em água, porém durante o processo de tintura a solubilização desses corantes é corrigida por ação redutora com o hidrossulfito de sódio e o produto obtido recebe o nome de "leuco", forma reduzida solúvel em água (SONG *et al.*, 2010).

Diante do exposto, o uso de corantes sintéticos vem sendo restringido por meio de legislações mais rígidas para o controle em relação ao seu descarte e, dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes se faz necessário para o tratamento dos efluentes têxteis antes do despejo nos corpos d'água (PADMAVATHY *et al.*, 2003).

Os tratamentos biológicos têm sido empregados na eliminação de corantes do efluente têxtil, promovendo a redução presente da carga orgânica. As vantagens desse tipo de tratamento são: menor produção de lodo que os outros sistemas químicos e físicos, baixo custo de funcionamento e ser ecologicamente correto, proporcionando um importante destaque na descoloração de efluentes têxteis (VAN DER ZEE e CERVANTES, 2009).

O potencial dos fungos em remover corantes têxteis de efluentes em reatores biológicos, caracteriza-se uma tecnologia que vem em crescente expansão. Esse potencial pode ser explicado pelo fato dos micro-organismos conseguirem identificar os

corantes, consumindo-os como nutrientes, começando dessa forma, um processo de absorção, sendo feita a transformação do corante em compostos mais simples que serão captados através dos filamentos do fungo (HANSEN, 2009).

A produção de enzimas extracelulares não específicas e profundamente oxidantes caracteriza-se uma importante tática nutricional dos fungos, os quais são capazes de romper uma enorme variedade de ligações heterogêneas dos compostos considerados tóxicos. Mesmo sob condições limitantes, esses micro-organismos são capazes de sobreviver e crescer em ambiente com concentrações elevadas de compostos com persistência ao tratamento biológico nos quais a atuação principal é a bacteriana, além de suportarem altas quantidades de matéria orgânica presente e variações de umidade, oxigênio e potencial hidrogeniônico - pH (CHANDER e ARORA, 2007).

Assim, a proposta deste trabalho foi estudar o uso de fungos como inóculo de reator de escoamento contínuo, tendo em vista o tratamento de uma água residuária sintética simulando a água de lavagem oriunda do processo de tingimento de jeans de uma indústria têxtil, analisando a eficiência de remoção de corante, matéria orgânica bruta e solúvel e frações nitrogenadas como nitrato, nitrito e amônia pelo *Aspergillus niger* AN400 com a adição da glicose como co substrato.

MATERIAIS E MÉTODOS

CULTIVO, PRODUÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DA ESPÉCIE FÚNGICA EM MEIO SUPORTE.

O cultivo e produção da espécie fúngica foi realizado de acordo com os procedimentos descritos em Sampaio (2005). Cultivou-se o *Aspergillus niger* AN400 em placas de Petri com meio de cultura Agar Sabouraud Dextrose, acrescido de 1 mL da solução de Vishniac por litro de meio de cultura e 0,05 g.L⁻¹ de cloranfenicol, antibiótico para minimizar a proliferação das bactérias. As placas foram mantidas a temperatura de mais ou menos 28°C por 7 dias. Depois do período de incubação das placas, os esporos de *Aspergillus niger* AN400 foram removidos com 4 mL de solução de Tween 80 e transferidos para tubos de ensaio. Para contagem dos esporos preparou-se uma solução utilizando 50µL de suspensão, previamente agitada, acrescida de 950µL de Tween 80 que resultou em diluição de 1: 20. Em seguida foram transferidos, para uma câmara de Neubauer, 20µL da solução preparada, onde se procedeu a contagem dos esporos em microscópio óptico. Para o cálculo do número de esporos foi utilizada a Equação 1.

$$\text{Esporos. mL}^{-1} = \text{esporos contados} \times \text{diluição} \times 2,5 \times 10^5$$

A espécie *Aspergillus niger* AN400 foi imobilizada em espuma de poliuretano (60 g) cortada em cubos de 1 cm de aresta – previamente esterilizada por 20 min a 121°C –, com uso de frascos de 3 L, contendo 5 g.L⁻¹ de glicose e 4 L de meio de crescimento, constituído por (g.L⁻¹): Sulfato de amônio (0,5); Nitrato de sódio (0,25); Sulfato de magnésio (0,25); Fosfato de Potássio dibásico anidro (0,2); Cloreto de cálcio (0,01); Sulfato de cobre (0,08); Ácido molibídico (0,05); Sulfato de manganês (0,05); Sulfato férrico (0,05); Sulfato de zinco (0,04). Foi ainda adicionado ao meio solução de Vishniac (1 mL.L⁻¹) e 0,5 g.L⁻¹ de clorofenicol.

Em seguida, foi inoculado 2×10^6 esporos.mL⁻¹ da suspensão de esporos dentro do reator de escoamento contínuo que já continha as espumas de poliuretano (60 g) esterilizadas, e meio de crescimento, sendo o procedimento realizado próximo ao bico de Bunsen, para minimizar contaminação. Inicialmente, o reator permaneceu sob aeração durante 24 horas, sendo alimentado com o referido meio de crescimento, durante 10 dias, até a formação do biofilme na superfície do material suporte, em regime de batelada. Após esse período, o reator foi operado em regime de escoamento contínuo.

ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA

A água residuária sintética utilizada nesta pesquisa foi simulou efluente oriundo de etapa de lavagem de tecidos no processamento têxtil. Na caracterização deste efluente foi quantificado o valor médio de concentração de corante em torno de 100 mg. L⁻¹. A preparação do efluente sintético foi realizada com água de torneira adicionada de glicose (1 g.L⁻¹), solução Vishiniac (1mL.L⁻¹) e nutrientes nas concentrações apresentadas na Tabela 1. A composição do Vishiniac é mostrada na Tabela 2.

Tabela 1 - Macronutrientes adicionados para composição da água residuária.

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

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

Tabela 2 - Composição da solução de Vishiniac adicionada na água residuária.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO g.L ⁻¹
H ₃ BO ₃	0,05
FeCl ₂ . 4H ₂ O	2
ZnCl ₂	0,05
MnCl ₂ . 4H ₂ O	0,5
CuCl ₂ . 2H ₂ O	0,038
AlCl ₃ H ₂ O	0,09
CoCl ₂ 6H ₂ O	2

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

A água residual apresentou em sua composição o corante Índigo Carmim (Figura 1), sendo adicionada a mesma o Hidrossulfito de sódio na concentração de 0,02 g.L⁻¹.

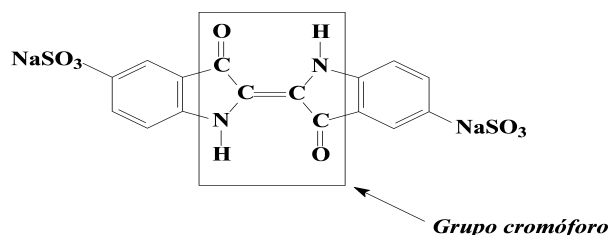


Figura 1: Estrutura molecular do corante têxtil Índigo Carmim.
Fonte: Quintero e Cardona (2009); Ammar *et al.*, (2006).

As leituras de absorvância foram realizadas no comprimento de onda de 675 nm, correspondente à máxima absorção da molécula corante, no cromóforo =C=C=. As medidas foram realizadas por espectroscopia de absorção molecular, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu 1601 PC.

OPERAÇÃO E MONITORAMENTO DO REATOR BIOLÓGICO COM FUNGOS

O reator aeróbio de leito fixo com fluxo ascendente (Figura 2) foi confeccionado em acrílico, com um volume útil de 4 L e diâmetro interno de 100 mm e 80 cm de altura. A unidade possui dispositivos de entrada e saída da água residuária que será tratada e ainda dois dispositivos para entrada de ar, um na parte inferior e outro na parte superior do reator cujo fornecimento será realizado por mini-compressor de ar, com potência de 220 KW e vazão de aproximadamente 4,1 L.min⁻¹. O reator foi operado durante 48 dias com TDH de 12 horas, onde eram realizadas coletas na entrada e saída do sistema.

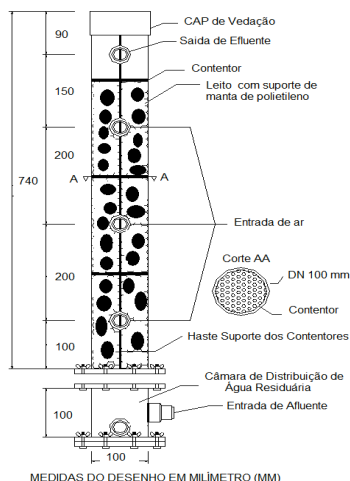


Figura 2: Reator aeróbio e de leito fixo e escoamento ascendente.
Fonte: Rodrigues (2006).

VARIÁVEIS ANALISADAS

No monitoramento do reator com fungos serão realizadas análises de: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DQO) bruta e solúvel, corante, compostos nitrogenados - amônia, nitrito e nitrato - e pH. Todas as análises serão executadas de acordo com os métodos descritos no APHA (2005).

MICROSCOPIA

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

O meio de Martin é composto de (g.L⁻¹): K₂HPO₄ (1); peptona (5); KH₂PO₄ (0,5); MgSO₄. 7H₂O (0,5); dextrose (10); extrato de levedura (0,5); rosa bengala (0,033); Agar (18). Além disso, foi adicionado 3μg mL⁻¹ de estreptomicina, antibiótico usado para evitar contaminação do meio por bactérias. O meio Nutriente – Agar possui (g.L⁻¹): bactoagar (15); extrato de carne (2); peptona (5); NaCl (8).

A amostra da água residuária (10 mL) foi misturada em 90 mL de solução salina (0,89%) em tubos que foram agitados em vórtex por 10 min para posterior retirada de alíquota de 1 mL, a qual foram transferidas para 9 mL de solução salina e, desta forma, o mesmo procedimento foi realizado sucessivamente até obter-se concentrações de 10⁻², 10⁻³ e 10⁻⁴. Em seguida, as diluições em série obtidas foram plaqueadas nos meios seletivos de Martin e Nutriente – Ágar, com ajuda de alça de *Drigalski*.

RESULTADOS

A água residuária sintética que alimentou o reator biológico com fungos (RBF) tinha as características apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Características da água residuária sintética que foi utilizada na alimentação do reator biológico com fungos

VARIÁVEL	CONCENTRAÇÃO MÉDIA [mg.L ⁻¹] / DESVIO PADRÃO
Corante	114 ± 5,57
DQO Total	842,37 ± 30,92
DQO Solúvel	724,26 ± 38,91
pH	4,71 ± 0,083
Amônia	117,13 ± 18,72
Nitrito	0,297 ± 0,14
Nitrato	30,47 ± 2,51

Em relação à eficiência do tratamento, os valores de remoção de corante e matéria orgânica, em termos de DQO bruta e solúvel alcançadas pelo RBF estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Remoção de corante e DQO bruta e centrifugada alcançada pelo RBF durante os experimentos

COLETAS	EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO		
	CORANTE	DQO BRUTA	DQO SOLÚVEL
1	95%	67,4%	79%
2	92%	34,5%	99,7%
3	85,8%	65%	99,6%
4	99,9%	35%	52%
5	95,2%	57,6%	70%
6	99,70%	89,4%	85,3%
7	99,93%	99,7%	99,63%
8	99,95%	99,9%	99,8%

Observando-se a Tabela 4 e a Figura 3, é perceptível o decréscimo da concentração de corante ao final do processo biológico, sendo a remoção média de corante de 96% e as máximas foram obtidas na 4^a, 6^a, 7^a e 8^a coleta, quando foram registrados percentuais de quase 100% de remoção do corante, o que resultou em efluente com uma concentração de corante em torno de 0,1 mg/L.

O percentual mínimo de remoção foi obtido na 3^a coleta (85,8%), sendo a concentração de corante no efluente final de 20 mg.L⁻¹. O processo de desorção do corante pode ter contribuído para a menor remoção registrada na 3^a coleta (85,82%), já que durante esse processo ocorre a liberação do corante, que estava retido nas paredes das células fúngicas, o qual acontece com intensidade em células mortas, quando não há o processo de assimilação do corante (WANG e HU, 2008).

No tocante a remoção de matéria orgânica total apresentada na Figura 4 e Tabela 4, a remoção média foi de 70,5%, os percentuais máximos obtidos foram na 7^a e 8^a coletas com remoções de 99,7% e 99,9%, respectivamente, e os percentuais mínimos foram registrados na 2^a e 4^a coleta com 34,5% e 35%, respectivamente.

No geral, os percentuais obtidos de remoção de DQO bruta foram inferiores aos registrados para a remoção de corante, fato este atribuído à provável formação de subprodutos que não foram assimilados pelos fungos após a ruptura do grupo cromóforo do corante (CASAS *et al.*, 2009). É importante salientar também que como se tratam de dados de matéria orgânica bruta, a provável morte ou cisalhamento da biomassa, causada pelo fluxo do efluente no reator, pode ter contribuído para essas menores eficiências.

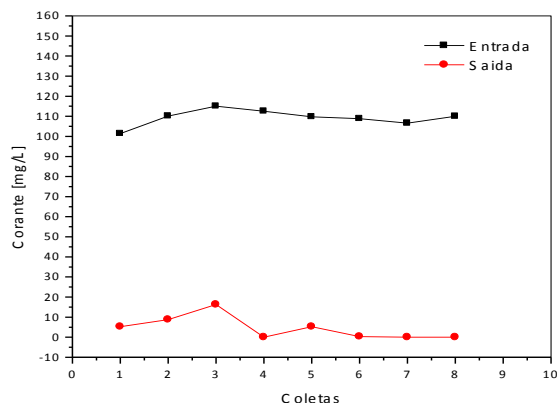
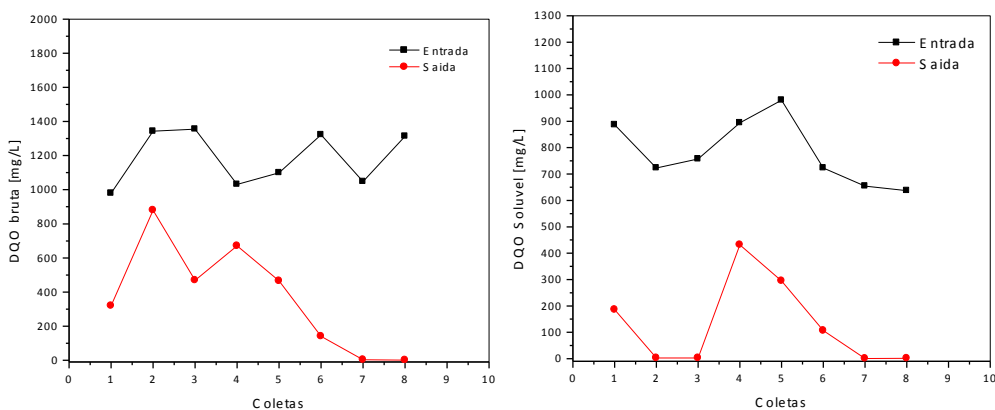


Figura 3: Variação da remoção de corante no RBF

Conforme Kato *et al.*, (1997), a determinação de matéria orgânica solúvel é importante quando se deseja saber se compostos orgânicos dissolvidos estão sendo removidos pelo sistema de tratamento. Em relação à mesma (Figura 4), os melhores percentuais de remoção conseguidas nessa pesquisa foram nas coletas 2, 3, 7 e 8, todas com remoções acima de 99,5%. As remoções mínimas foram observadas na 4ª e 5ª coleta com porcentagens de 52% e 70%, respectivamente.



(a)

(b)

Figura 4: Variação da remoção de (a) DQO bruta e (b) DQO solúvel no RBF
 O dado de saída da DQO solúvel da 8ª coleta ($1,45 \text{ mg.L}^{-1}$) foi muito semelhante ao dado de saída da DQO bruta ($1,52 \text{ mg.L}^{-1}$) na respectiva coleta. Estes valores, supostamente, estão relacionados aos subprodutos decorrentes da quebra das ligações químicas do corante (ALI *et al.*, 2008) e/ou dos metabólitos oriundos da degradação da glicose pelo fungo (ZNAD, MARKOS e BALES, 2004). Além disso, os valores elevados de DQO solúvel podem ter relação com as substâncias excretadas pelos fungos oriundas do seu metabolismo, logo que, segundo Ikeda, Park e Okuda (2006), a fonte de carbono, ao ser utilizado pelos fungos na síntese de biomassa, produz energia e metabólitos que podem ser acumulados no interior da célula ou excretados.

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

A variação da concentração de amônia, nitrito e nitrato ao longo das coletas realizadas no reator de escoamento contínuo é apresentada na Tabela 5 e Figura 4.

Tabela 5: Remoção de corante e amônia, nitrito e nitrato alcançadas pelo RBF durante os experimentos

COLETAS	EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO		
	AMÔNIA	NITRITO	NITRATO
1	5,9%	77%	5%
2	33,17%	85,30%	7,6%
3	52,6%	99,99%	7,5%
4	14,7%	99,99%	7,4%
5	66%	99,99%	13,6%
6	35,7%	98,5%	18,7%
7	13%	94,30%	1%
8	26%	99,99%	11%

Em relação as frações nitrogenadas, a remoção de amônia apresentou oscilações, observando-se uma remoção média de 31%, remoção máxima de 66% (5ª coleta), e a mínima foi de 5,9% (1ª coleta). Griffin (1994) e Espósito e Azevedo (2004) afirmaram, que os fungos, apesar de serem capazes de assimilar nitrogênio, tanto na forma de amônia quanto de nitrato, têm preferência pela amônia por não requerer reações de oxi-redução, pois seu átomo central está no mesmo grau de oxidação (-3) que as demais moléculas biológicas (aminoácidos, purinas e pirimidinas).

Segundo Amin, Joshi e Deshpande (2004) o amônio é o ponto de partida para o metabolismo anabólico do nitrogênio nos fungos e sua incorporação a moléculas orgânicas, como o glutamato, glutamina, sendo este processo mediado pelas enzimas *glumate desidrogenases*, *glutamina sintetase* e *glutamate sintetase*.

Ocorreu oscilação no consumo de amônia, de modo que, em alguns momentos, o consumo de amônia foi mais acentuado. Porém, houve diminuição significativa desse consumo nas coletas 4, 6 e 7, em relação às coletas anteriores, como mostrado na Figura 4. Conforme Li e Kane (2008), existe liberação de compostos nitrogenados armazenados no interior dos fungos na forma de aminoácidos para o meio sendo estes transformados diretamente a NH_4^+ , o que pode explicar as reduções na remoção de amônia. Sá (1997) afirmou que as oscilações dos valores de amônia também podem ter sido geradas por mudanças fisiológicas dos fungos ou ainda pelo estabelecimento de novas populações microbianas.

As maiores remoção de nitrato, como apresentado na Tabela 5, foram 18,7%, 13,6% e 11% registradas na 5ª, 6ª e 8ª, respectivamente, com uma remoção média de 9%. A remoção mínima foi obtida na 1ª coleta (5%).

Embora as eficiências de remoção de nitrato não tenham sido tão boas quanto á eficiência das remoções de amônia e nitrito, em todas as coletas analisadas, os valores de nitrato na saída do reator foram sempre inferiores aos valores de entrada. No caso de espécies como *Aspergillus niger*, a assimilação de amônia e nitrato pelo fungo, ocorre em velocidades distintas (SANGTIEAN e SCHMIDT, 2002). Conforme Ainsworth e Sussman (1996), a espécie em questão é capaz de assimilar nitrato e amônia simultaneamente, o que aconteceu nesta pesquisa em quase todas as coletas, porém, a velocidade de consumo de nitrogênio amoniacal é superior a de nitrato.

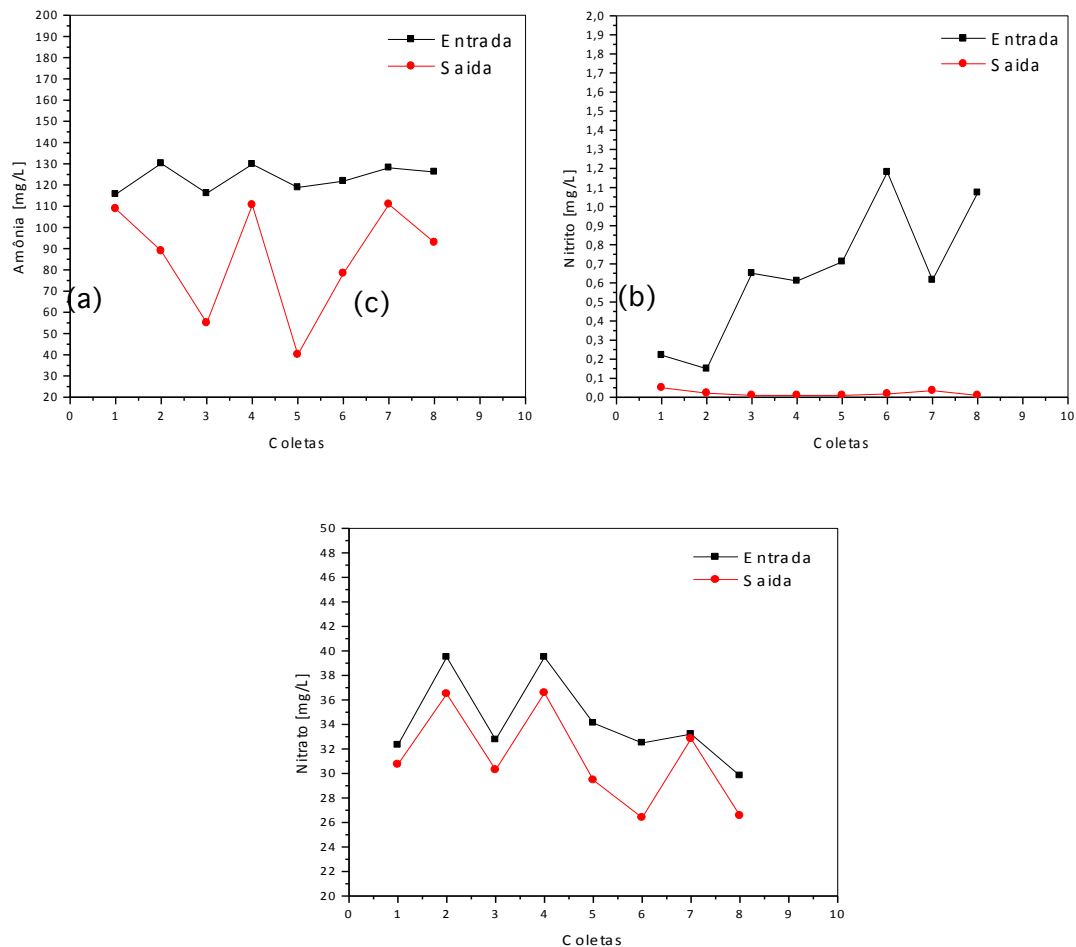


Figura 4: Variação da remoção de (a) Amônia, (b) Nitrito e (c) Nitrato no RBF

É possível também que os índices de remoção de nitrato não tenham sido tão bons quanto às demais frações nitrogenadas estudadas, devido à farta disponibilidade de amônia na água residuária sintética ($123,49 \pm 5,7 \text{ mg.L}^{-1}$). Assim, a concentração de amônia deve ter sido suficientes para as necessidades metabólicas dos micro-organismos causando, provavelmente, uma inibição na ação das enzimas nitrato reductases e nitrito reductases, responsáveis pela a conversão do nitrato a nitrito e deste à amônia, respectivamente.

No que se refere ao nitrito, a remoção média foi de 95%, com remoção máxima de 99,99%, alcançada nas coletas 3, 4, 5 e 8. As concentrações máximas no meio, tanto no afluente quanto no efluente, foi de 1 mg.L^{-1} e $0,035 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Na 7ª coleta, os percentuais de remoção de amônia e nitrato – 13% e 1%, respectivamente – diminuíram em relação à coleta anterior. Segundo Haq *et al.*, (2005), pode ocorrer inibição dessas duas variáveis se o nitrito intracelular for convertido à nitrato, o que pode ter ocorrido em alguns momentos do estudo, principalmente na 7ª coleta.

A variação de pH é analisada para observar a atividade metabólica do fungo. O pH de uma cultura pode variar em razão do micro-organismo e de seu comportamento metabólico, assim como também a natureza do substrato influencia bastante na sua variação (RODRIGUES, 2012).

Os fungos toleram ampla faixa de pH (2 a 9), contudo para a maioria das espécies, o pH ótimo situa-se em torno de 5 e 6 (TRABULSI e ALTERTHUM, 2004).

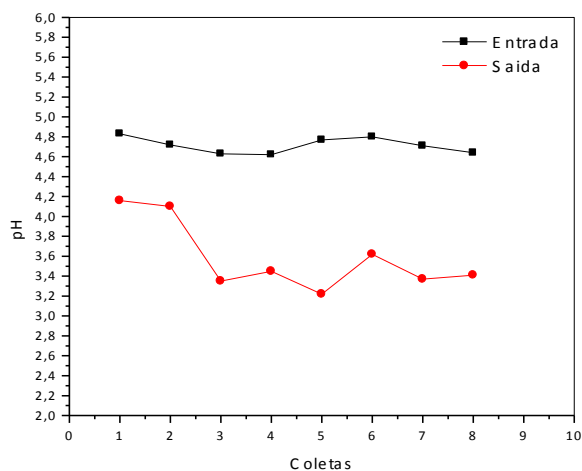


Figura 6: Variação do pH no RBF

No reator em estudo o pH da água residuária sintética que alimentava o reator variou entre 4,61 a 4,83. No efluente verificou-se uma diminuição nos valores de pH variando entre 4,1 e 3,22, como é apresentado na figura 6, continuando em uma ótima faixa de crescimento.

Os valores mais baixos de pH registrados na presente pesquisa, provavelmente, conforme Kim *et al.*, (2006), é devido à conversão da glicose, que foi adicionada como cossubstrato, à ácidos orgânicos para facilitar a rápida biossorção do corante à biomassa fúngica.

A microscopia revelou a presença de esporos dispersos no meio. Os esporos são estruturas de disseminação e preservação dos fungos e estariam em estado de latência até que pudessem dispor de condições favoráveis ao seu desenvolvimento (CARLILE e WATKINSON, 1996). Foram encontrados ainda bactérias, porém aparentemente, em menor proporção em relação aos fungos, indicando sua participação efetiva na remoção do corante Índigo carmim do meio sintético utilizado nesta pesquisa.

CONCLUSÃO

Observando-se os resultados percebemos que o tratamento biológico empregando o *Aspergillus niger* como inoculo, apontou-se eficiente na eliminação do corante Índigo carmim da água sintética simulando a água de lavagem oriunda do processo de tingimento de jeans, sendo atingida remoções de 99,9%.

Os valores de pH obtidos nas análises estavam na faixa de tolerância dos fungos.

As remoções de matéria orgânica ficaram quase todas acima de 57,6%, com exceção da 2ª e 4ª coleta, ratificando a capacidade do fungo em utilizar o corante índigo como fonte de carbono.

As remoções dos nutrientes nitrogenados também foram eficazes, ocorreu consumo de amônia em todas as coletas analisadas com máxima de 66% e o consumo de nitrato acima de 7,4 % em quase todas as coletas. Apesar das oscilações observadas ao longo das coletas, em todo o período experimental os valores das formas nitrogenadas na saída do reator foram sempre inferiores aos valores da entrada.

De acordo com os exames de microscopia realizados o *Aspergillus niger* foi, aparentemente, o micro-organismo dominante no processo.

Em virtude dos bons percentuais de remoções apresentados neste estudo, o reator pode ser considerado bastante viável para tratamento de efluentes têxteis, uma vez que conseguiu diminuir consideravelmente a concentração de corante e matéria orgânica bruta e solúvel no meio. Em relação às frações nitrogenadas, a amônia foi à forma nitrogenada mais consumida pelo fungo, pois obteve os maiores percentuais de remoção em detrimento ao nitrato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AINSWORTH, G. C.; SUSSMAN, A. S. The fungi: an advanced treatise. London: Academic Press. V.1, 426p., 1996.
2. ALI, N.; IKRAMULLAH; LUTFULLAH, G.; HAMED, S. Descolorization of Acid Red 151 by *Aspergillus niger* SA1 under different physicochemical conditions. World Journal of Microbiology and Biotechnology, v. 24, n. 7, 1099-1105, 2008.
3. AMIN, A.; JOSHI, M.; DESHPANDE, M. V. Morfology- associated expression of NADP-dependent glutamate dehydrogenases during yeast-mycelium transition of a dimorphic fungus *Benjaminiella poitrasii*. Antonie van Leeuwenhoek, v. 85, n. 4, 2004.
4. AMMAR, S.; BDELHEDI, R.; FLOX, C.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. Pubget, v. 4, n. 4, p. 229-233, 2006.
5. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21.ed..Washington: American Public Health Association, 2005.
6. BOLZON, L. B. $N_2b_2O_5$ como fotocatalizador para a degradação de índigo carmina. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 72p, 2007.
7. CARLILE, M. J.; WATKINSON, S. C. The fungi. São Diego: Academic Press – Harcourt Brace & Company, 1996.
8. CASAS, N.; PARELLA, T.; VICENT, T.; CAMINAL, G.;SARRA, M. Metabolites from the biodegradation of triphenylmethane dyes by *Trametes versicolor* or laccase. Chemosphere, v. 75, n. 10, p. 1344-1349, 2009.
9. CATANHO, M., MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J. Avaliação dos Tratamentos Eletroquímico e Fotoeletroquímico na Degradação de Corantes Têxteis. Química Nova, 29, p. 983-989, 2006.
10. CHANDER, M.; ARORA, D. S. Evaluation of some white-rot fungi for their potential to decolourise industrial dyes. Dyes and Pigments. v. 72, p. 192-198, 2007.
11. COLE, L.; ORLOVICH, D. A.; ASHFORD, A. E. Structure, function and motility of vacuoles in filamentous fungi. Fungal Genetics and Biology, v. 24, p. 84 – 100, 1998.
12. ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia. EDUCS, 2004.
13. FORSS, J.; WELANDER, U. Biodegradation of azo and anthraquinone dyes in continuous systems. International Biodeterioration and Biodegradation, v. 65, p. 227 – 237, 2011.
14. FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Química Nova, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.
15. GRIFFIN, D. H. Fungal physiology. Wiley-Liss, New York, 1994.
16. HANSEN, L.; LOPES, W.; RUSCHEL, C. K. Biorremediação - utilização do fungo *Aspergillus niger* no tratamento de efluentes. 24ª Mostra Internacional de Ciência e Tecnologia. 2009.
17. HAQ, I. U.; ALI, S.; QADEER, M. A.; IQBAL, J. Optimization of nitrogen for enhanced citric acid productivity by a 2-deoxy D-glucose resistant culture of *Aspergillus Níger* NGd-280. Bioresource Technology, v. 96, n. 5, p. 645-648, 2005.

18. HUNGER, K. Industrial Dyes. Chemistry, Properties, Applications. Weinheim: Wiley - VCH, 2003.
19. IKEDA, Y.; PARK, E. Y.; OKUDA, N. Bioconversion of waste office to gluconic acid in a turbine blade reactor by the filamentous fungus *Aspergillus niger*. Bioresource Technology, v. 97, n. 8, p. 1030 - 1035, 2006.
20. IMMICH, A.P.S. Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
21. LI, S. C.; KANE, P. M. The yeast lysosome-like vacuole: Endpoint and crossroads. Biochemica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research, v. 1793, p. 650-663, 2008.
22. KATO, M.T.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. The anaerobic treatment of low strength wastewater in UASB and EGSB reactors. Water Science and Technology, v. 36, n. 6-7, p. 375-382, 1997.
23. KIM, J. M.; BARRINGTON, S.; SHEPPARD, J.; LEE, B. Nutrient optimization for the production of citric acid by *Aspergillus niger* NRRL 567 grown on peat moss enriched with glucose. Process Biochemistry, v. 41, n. 6, p. 1253-1260, 2006.
24. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova, v. 25, p. 78-82, 2002.
25. OBÓN, J. M.; CASTELLAR, M. R.; CASCALES, J. A.; FERNANDES-LOPEZ, J. A. Assessment of the TEAC method for determining the antioxidant capacity of synthetic red food colorants. Food Research International, v. 38, p. 843-845, 2005.
26. PADMAVATHY, S.; SADHYA, S.; SWAMINATHAN, K.; SUBRAHMANYAM, Y.V.; CHAKRABARTI, T.; KAUL, S. N. Aerobic Decolorization of Reactive Azo Dyes in Presence of Various Cosubstrates, Chem. Biochem. Eng. Q., v. 17, n. 2, p.147-151, 2003.
27. PEREIRA, F. J.; LIMA, J. O.; ROCHA, R. B.; MEDINA, P.; DE ARAÚJO, E. F.; DE QUEIROZ, M. V. Nitrato Redutase em Fungos Filamentosos. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, n.31, 2003.
28. QUINTERO, L.; CARDONA, S. Tecnologías para la decoloración de tintes índigo e índigo carmín, Dyna, n. 162, p. 371 - 386, 2009.
29. RODRIGUES, K.A.; MARINHO, G.M. Fungos e águas residuárias industriais: nova tecnologia. Coordenação Laboratório de Tecnologia Ambiental do IFCE - Recife: Imprima, 2012.
30. RODRIGUES, K. A. Uso de reatores biológicos com fungos para remoção de fenol de água residuária sintética. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, área de concentração em hidráulica e Saneamento) - Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.
31. SÁ, I. M. B. Biotratamento de efluente de uma indústria de laticínios por ação de fungos decompositores. 1997. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1997.
32. SAMPAIO, G. M. M. S. Remoção de metil parathion e atrazina com reatores com fungos. 2005. 115f. Tese (Doutorado em Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade da universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
33. SANGTIEAN, T.; SCHMDIT, S. Growth of subtropical EMC fungi with different nitrogen sources using a new flotation culture techniqui. Mycol Research, v. 106, n.1, p. 75-85, 2002.
34. SINDITÊXTIL SP - SINDICATO DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. 2009. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/guia_textil.pdf, acesso em março de 2014.
35. SONG, Y.; LI, J. Degradation of C.I. Direct Black 168 from aqueous solution by fly ash/H₂O₂ combining ultrasound. Ultrasonics Sonochemistry, v.16, p. 440-444, 2010.
36. TRABULSI, L. R.; ALTERTHUM, F. Microbiologia. 4 ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 2004.

37. VAN DER ZEE, F.P.; CERVANTES, F. J. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio) transformation of contaminants: a review. *Biotechnol Adv.* v. 27, p. 256-77, 2009.
38. WANG, B. E.; HU, Y. Y. Bioaccumulation versus adsorption of reactive dyes by immobilized growing *Aspergillus fumigates* beads. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, n. 1, p. 1-7, 2008.
39. ZNAD, H.; MARKOS, J.; BALES, V. Production of gluconic acid from glucose by *Aspergillus niger*: growth and non- growth conditions. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 11, p. 1341-1345, 2004.