

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - UNIFAL

PAULA MARI SATO

**BIOSSORÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL POR BIOMASSA FÚNGICA IMOBILIZADA
DE *Aspergillus oryzae* E *Penicillium citrinum***

Poços de Caldas/MG
2019

PAULA MARI SATO

**BIOSSORÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL POR BIOMASSA FÚNGICA IMOBILIZADA
DE *Aspergillus oryzae* E *Penicillium citrinum***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Bioprocessos

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Grazielle Santos Silva Andrade.

Poços de Caldas/MG
2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

S253b Sato, Paula Mari.

Biossorção de efluente têxtil por biomassa fúngica imobilizada de *Aspergillus oryzae* e *Penicillium citrinum* / Paula Mari Sato. -- Poços de Caldas/MG, 2019.

79 f. –

Orientador(a): Grazielle Santos Silva Andrade.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.

Bibliografia.

1. Biossorção. 2. Biomassa inativa. 3. *Aspergillus oryzae*. 4. *Penicillium*. 5. Corantes. I. Andrade, Grazielle Santos Silva. II. Título.

CDD – 660.2

PAULA MARI SATO

**BIOSSORÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL POR BIOMASSA FÚNGICA
IMOBILIZADA DE *Aspergillus oryzae* E *Penicillium citrinum***

A Banca examinadora abaixo-assinada,
aprova a Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química pela
Universidade Federal de Alfnas, *campus*
Poços de Caldas.
Área de concentração: bioprocessos

Aprovada em: 14/08/19

Prof. *Gracielle Santos Silva Andrade*
Instituição: *Unifal*

Assinatura: *Gracielle S. S. Andrade*

Prof. *Melina Jarioli Lopes*
Instituição: *Unifal*

Assinatura: *Melina Jarioli Lopes*

Prof. *Álvaro de Baptista Neto*
Instituição: *Unesp*

Assinatura: *A. Baptista Neto*

A todos que participaram da concretização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

À banca examinadora pela consideração e pelas contribuições enriquecedoras.

À orientadora Grazielle Santos Silva Andrade pela confiança na realização deste projeto, desde sua alteração e, principalmente, pela compreensão diante dos muitos desafios enfrentados devido a minha saúde, adaptação de procedimentos para uso dos laboratórios e ao meu trabalho na CRCA.

À professora Ariela Veloso de Paula pelas contribuições e gentileza.

À professora Lorena Cristina Fehlberg pela disponibilidade no ensino de metodologias microbiológicas.

Ao professor Rafael de Brito Moura por ceder as bombas peristálticas utilizadas.

À micoteca UFPE pelos fungos deste estudo.

A todos os técnicos dos laboratórios da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas, pela assistência em testes e na manutenção de equipamentos, pela paciência e colaboração na minha readaptação ao ambiente de laboratório, e pela gentileza em muitos momentos difíceis.

À Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química pela oportunidade de estudo e continuidade de pesquisa na área. À CAPES, pois o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Aos fornecedores dos resíduos de tofu e de efluente têxtil utilizado neste, sendo seus nomes preservados a pedido.

Aos meus médicos, em especial Dr. José Gabriel, e à fisioterapeuta Leila Luz, presentes na minha longa recuperação e em todo o novo projeto.

Aos amigos pelos conselhos, brainstormings, companhia, auxílio para minha mão direita e olhos, e questionamentos produtivos sem hora.

À Jéssica, minha irmã, por todo apoio, generosidade, presença e pelos aprendizados.

Aos meus pais, pelo incansável apoio no meu tratamento, readaptação e nos meus estudos plurais.

Gosto de ser gente porque, mesmo sabendo que as condições materiais, econômicas, sociais e políticas, culturais e ideológicas em que nos achamos geram quase sempre barreiras de difícil superação para o cumprimento de nossa tarefa histórica de mudar o mundo, sei também que os obstáculos não se eternizam (...).

(FREIRE, 1996. p.54)

RESUMO

O presente estudo avaliou a potencialidade de utilização de biomassa de fungos filamentosos *Aspergillus oryzae* (AO) e *Penicillium citrinum* (PC) cultivados em meio de batata dextrose (BD) e okara-dextrose (OkD), imobilizados em esponja de poliuretano e inativados, para bio sorção de efluente têxtil real, em frascos agitados e coluna de leito fixo, em caráter exploratório. Os efluentes têxteis reais foram obtidos de fábrica de jeans local, tendo composição e concentração desconhecidas por motivo de segredo industrial. Em ensaios em frascos agitados (170 rpm, 25 °C) variaram-se concentração de efluente têxtil real, massa de biomassa e tempo de contato, obtendo-se descoloração de até 83,6 % com PC-OkD. Em coluna de leito fixo (3 cm diâmetro interno x 12,7 cm de altura, 96 mL de volume), tratou-se efluente têxtil alaranjado variando-se biomassa de recheio, concentração do efluente, vazão ascensional usando bomba peristáltica comercial, e tempo de contato, em configuração de reciclo total, obtendo-se descoloração de até 84,9 %. Foi feita dessorção usando NaOH 0,1M como eluente. Em coluna de leito fixo, realizando-se mais dois ciclos de bio sorção-dessorção com a mesma biomassa, verificou-se queda de descoloração de 84,6 % para 55,8 % e 32,9 %. Alíquotas retiradas na saída da coluna de leito fixo e dos erlenmeyers foram analisadas em varredura de espectrofotômetro UV-Vis, entre 350 e 750 nm, utilizando o parâmetro ambiental alemão DFZ e porcentagem de descoloração. Os bio sorventes foram caracterizados com MEV e FTIR, sendo possível verificar diferenças entre análises feitas antes e após o contato com efluente têxtil. Estudos semelhantes utilizando os mesmos fungos imobilizados e inativados da mesma forma não foram encontrados na literatura ainda. No entanto, os resultados de descoloração de até 84,9 % são comparáveis a valores encontrados para fungos filamentosos livres, vivos ou inativados, em tratamento de solução de corantes sintéticos, sendo necessários estudos mais aprofundados

Palavras-chave: Bio sorção. Biomassa inativa. *Aspergillus oryzae* - imobilizado. *Penicillium citrinum* - imobilizado. Corante. Resíduos industriais.

ABSTRACT

This study evaluated the potential use of inactive filamentous fungi *Aspergillus oryzae* (AO) and *Penicillium citrinum* (PC) grown in potato dextrose (BD) and okara-dextrose medium (OkD), immobilized on polyurethane sponge, for biosorption of real textile effluent using flasks and fixed bed column in an exploratory investigation. The real textile effluents were obtained from a local jeans factory and are of unknown composition and concentration due to a trade secret. In the shaking flask tests (170 rpm, 25 °C) different concentrations of textile effluents were treated with varying biomass mass and contact time, and it was observed 83.6 % discoloration for PC-OkD. In a fixed bed column (3 cm internal diameter x 12.7 cm high, 96 mL volume), textile effluent was treated by varying biomass, effluent concentration, ascending flow using commercial peristaltic pump, and time contact, using total recycle configuration, and it was verified 84.9 % discoloration. Desorption with 0.1M NaOH was made. In a fixed bed column, performing two more biosorption-desorption cycles with the same biomass, discoloration decreased from 84.6 % to 55.8 % and 32.9 %. Aliquots taken from the output of the fixed bed column and the conical flasks were analyzed by scanning from 359 nm to 750 nm on a UV-Vis spectrophotometer, using the German environmental parameter DFZ and percentage of discoloration. The biosorbents were characterized by SEM and FTIR, being possible to verify differences between analyzes made before and after contact with textile effluent. Similar studies using the same immobilized and inactivated fungi in the same way have not been found in the literature yet. However, discolouration results of up to 84.9 % are comparable to values found for free live or inactivated filamentous fungi under synthetic dye solution and further studies are required.

Keywords: Biosorption. Inactive biomass. *Aspergillus oryzae* - immobilized. *Penicillium citrinum* - immobilized. Dye. Industrial waste.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVOS.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	OS CORANTES NA INDÚSTRIATÊXTIL E A CADEIA PRODUTIVA	13
2.1.1	Tipos de corante ou colorante	14
2.1.2	Legislação ambiental	16
2.1.3	Tratamento de efluentes	20
2.2	ADSORÇÃO E BIOSSORÇÃO	22
2.2.1	Tipos de adsorventes e biossorventes	25
2.3	USO DE MICRORGANISMOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS...27	
2.3.1	Os fungos filamentosos no tratamento de efluentes têxteis	30
2.4	USO DE TANQUES E REATORES NA DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	34
3.1.1	Efluente têxtil real	34
3.1.2	Inóculo e meios de cultivo	34
3.1.3	Imobilização em suporte e técnica utilizada	36
3.1.4	Estudos de biossorção	36
3.1.5	Estudos de dessorção	38
3.1.6	Regeneração da biomassa em ciclos de adsorção-dessorção	39
3.1.7	Caracterização do biossorvente	39
3.2	MÉTODO DE ANÁLISE.....	39
3.2.1	Determinação da eficiência de remoção de cor do efluente têxtil	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	BIOMASSAS OBTIDAS	41
4.2	ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO.....	43
4.2.1	Ensaio de biossorção em tanque de mistura	43
4.2.2	Ensaio de biossorção em coluna de leito fixo	49
4.3	ENSAIOS DE DESSORÇÃO	60
4.3.1	Dessorção em tanque de mistura	60
4.3.2	Dessorção na coluna de leito fixo: ensaio de regeneração da biomassa	62

4.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE.....	65
5	CONCLUSÕES.....	70
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	72
	<u>REFERÊNCIAS</u>	73

1 INTRODUÇÃO

Corantes são amplamente utilizados em indústrias têxteis, de papel, tintas, solventes, borrachas, plásticos, cosméticos, fármacos e alimentos e os efluentes gerados nem sempre são tratados adequadamente, o tratamento é caro ou não é eficiente. Com isso, essas águas residuárias industriais podem ser liberadas no meio ambiente contendo quantidade significativa de corantes, metais pesados e outros coadjuvantes utilizados nos processos produtivos (DURRUTY et al., 2017; NOROOZI; SORIAL, 2013; PRZYSTAS et al., 2018; RAVAL et al., 2016).

O despejo desse tipo de efluente em rios receptores, ainda que contenha pequena quantidade de corante, é problemático por apresentar cor e elevado pH. Também é tóxico para ecossistemas aquáticos por implicar na redução da capacidade fotossintética dos microrganismos ali presentes pela alteração da turbidez natural e redução da disponibilidade de oxigênio. Além disso, pode conter compostos persistentes e bioacumulativos, com efeito tóxico ou produzirem subprodutos indesejáveis quando metabolizados por bactérias e fungos (BRILLAS e MARTINEZ-HUITLE, 2014; EL-BAGHOUTHI et al., 2007).

Em agravante, algumas substâncias presentes nos efluentes têxteis são carcinogênicas, reprotóxicas – capacidade de interferir no desenvolvimento de características sexuais – capazes de causar alteração no sistema imunológico, endócrino, nervoso e renal, em animais e no ser humano (PRZYSTAS et al., 2018; TAN et al., 2016). Por esses motivos, é preciso considerar tratamentos de efluentes têxteis mais eficazes.

Difundida em todo mundo, a indústria têxtil movimenta bilhões de dólares anualmente, apresentando-se ainda muito forte na China, Índia (HASSAN; CARR, 2018) e em expansão na África (YACOUT et al., 2016). Em panorama nacional, o Brasil encontrava-se como quinta maior indústria têxtil e de confecção no mundo (IBGE, 2011). Apesar de não ser a única consumidora de corantes, a indústria da moda ainda tem sido associada à fonte de maior poluição por corantes (TAN et al., 2016) por consumir 2/3 de toda sua produção (FARAH, 2007; YACOUT et al., 2016). Assim sendo, o desenvolvimento de tecnologia de remoção de corantes de efluentes não se trata de problema local ou restrito, pelo contrário, é um problema que atinge todo lugar onde houver necessidade de água.

Há na literatura tratamentos eficazes baseados em ozonização (GÄHR et al., 1994; SELCUK, 2005), fotodegradação, processos oxidativos avançados ou fotocatalise (SOTTORIVA, 2002), osmose reversa (YANG et al., 2015) e métodos eletroquímicos os quais

são eficientes, porém caros e/ou de alta demanda energética (BRILLAS e MARTINEZ-HUITLE, 2014). Mais amplamente instalado nas indústrias têxteis, conforme CETESB (2001), os métodos biológicos como o de lodos ativados não são completamente eficazes, geram grande quantidade de lodo contendo corantes que são transferidos para aterros ou incinerados, o que é oneroso.

Estudos que envolvem tratamento por biodegradação e adsorção tem sido apontados como os mais promissores (ESCUADERO et al., 2019; PEARCE et al., 2003; YACOUT et al., 2016) pela simplicidade operacional e custo (NOROOZI; SORIAL, 2013) e como formas sustentáveis de reduzir custos e consumo de água (FARAH et al., 2007; MENDES et al., 2015; SARATALLE et al., 2011; TAN et al., 2016).

Dentre as vantagens citam-se adsorventes de origem biológica, portanto, renováveis e a não geração de produtos secundários tóxicos, baseados no uso de resíduos agroindustriais e de biomassa de bactérias, algas e fungos pela disponibilidade e propriedades naturais de adsorção, além de potencialidade de recuperação das substâncias poluidoras e seu reuso (BOURAS et al., 2017; CHARUMATHI; DAS, 2012; HASSAN; CARR, 2018; MATHUR et al., 2018; SOLIS et al., 2012; WANG; HU, 2008).

No presente estudo, os biossorventes provêm de biomassa de fungos filamentosos *Penicillium citrinum* e *Aspergillus oryzae*, imobilizados em suporte de esponja de poliuretano, inativados, avaliados em tanque de mistura completa e coluna de leito fixo, em tratamento de efluente real. Corso e colaboradores (2012) avaliaram *Aspergillus oryzae* vivo e inativo, na forma livre, em reator de mistura completa para tratamento de um corante sintético isolado. YANG et al. (2011) verificaram biossorção de dois corantes com biomassa de *Aspergillus oryzae*. Não foram encontrados outros trabalhos de configuração mais semelhante.

No referencial teórico, apresenta-se panorama sobre corantes têxteis, tratamentos de efluentes têxteis, adsorção e biossorção, os fungos e outros microrganismos já utilizados em processos de descoloração de corantes isolados e em mistura simulando efluente real. Sobre isso, Sharma e colaboradores (2018) afirmam que ainda não há estudos detalhados sobre adsorção de mistura de corantes em sistema multicomponente como efluentes reais. Em seguida, descrevem-se os procedimentos experimentais realizados em batelada, em tanque de mistura e em coluna de leito fixo, bem como os resultados alcançados.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é produzir biossorventes de baixo custo a partir da biomassa fúngica inativa do fungo filamentoso *Aspergillus ozyae* e *Penicillium citrinum* para aplicação em processos de bio sorção de efluente têxtil real de composição desconhecida obtido de indústria local.

Os objetivos específicos são:

- a) Imobilizar biomassa fúngica em espumas de poliuretano;
- b) Avaliar ensaios de bio sorção com efluente têxtil real em reator de mistura completa;
- c) Avaliar ensaios de bio sorção com efluente têxtil real em reator de leito fixo;
- d) Realizar ensaios de dessorção;
- e) Caracterizar o biossorvente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 OS CORANTES NA INDÚSTRIATÊXTIL E A CADEIA PRODUTIVA

Os corantes são os principais insumos da indústria têxtil, no entanto, não são os únicos a participarem do processo que atribui cor aos tecidos e não estão presentes em todas etapas. A cadeia industrial têxtil contempla os seguintes processos, de forma sucinta: fiação, beneficiamento, tecelagem ou malharia, enobrecimento e confecção. As etapas de beneficiamento e enobrecimento são as consideradas críticas por envolver uso de corantes no processo (CETESB, 2009).

No beneficiamento, os fios obtidos na fiação podem passar por chamuscagem para eliminar fibras soltas por queima; limpeza para eliminar poeiras e óleos, bem como preparar a fibra para receber a cor; alvejamento; mercerização e caustificação com produto alcalino para melhorar propriedade físico-química da fibra em termos de brilho e afinidade ao corante; tingimento com banhos de corante, secagem a quente e compactação; engomagem, calandragem, retorção e outros tratamentos como felpagem, anti-chama e anti-microbiano. No enobrecimento, o tecido pode passar por novos tingimentos, estamparia que se trata de tingimento localizado, e acabamentos como tratamento para mudar textura do tecido e camada repelente a água (CETESB/ SINDITÊXTIL, 2009).

O tingimento nesses processos têxteis é especialmente poluidor pelo teor de metal, sais, surfactantes, sulfetos e demais coadjuvantes utilizados e que são removidos nos banhos correntes (SOTTORIVA, 2002). Essas etapas são as que mais consomem água, em volume aproximado de 50 a 100 L de efluente por quilograma de tecido produzido (ALMEIDA et al., 2016) ou ainda, conforme Greenpeace (2011) consomem até 200 toneladas de água por tonelada de produto têxtil. Nesse ínterim, Yang e colaboradores (2015) reforçam a necessidade de as indústrias remanejarem seus esforços em plantas de água de reuso.

Yacout e colaboradores (2016) estimam perda de 2 a 10% de todo corante usado no processo de tingimento para o efluente. Já Noroozi e Sorial (2013) apontam que de 8 a 20 % da poluição por corantes provém de incompleto esgotamento do corante ao longo do beneficiamento e que de 10 a 20% são perdidos nas lavagens.

A geração de resíduos mais ou menos poluentes depende do tipo de corante utilizado no processo de beneficiamento de fios e tecidos. A disposição desses resíduos precisa de atenção

pelo potencial ecotóxico nos rios, mar e terra, já que o corante pode conter em sua composição metais pesados e compostos fenólicos (GREENPEACE, 2011; YACOUT et al., 2016). Isso posto, é preciso abordar os tipos de corantes.

2.1.1 Tipos de corante ou colorante

Os corantes são, de modo geral, compostos orgânicos que quando aplicados a determinado material como as fibras têxteis, conferem-lhe cor (CRQ, 2011). De acordo com Saron e Felisberti (2006), colorantes são aditivos usados para atribuir cor e podem ser classificados como corantes e como pigmentos, muitas vezes são usados como sinônimos. A diferença entre os termos consiste na solubilidade – corantes são solúveis e pigmentos insolúveis –, no tamanho da partícula – sendo os pigmentos maiores – e na cobertura do material – pigmentos promovem opacidade e os corantes mantêm transparência –, sendo que dependendo da matriz, das condições e dos componentes da mistura com que se trabalha, modificações químicas são capazes de transformar corantes em pigmentos (CRQ, 2011; SARON; FELISBERTI, 2006).

Segundo estimativa de Agência Sueca de Produtos Químicos, há mais de dez mil substâncias utilizáveis em tingimento, sendo que em torno de três mil são comumente usadas (GREENPEACE, 2011). Contudo, de acordo com Bouras et al. (2017), 100 mil corantes são sintetizados em 700 mil toneladas anualmente usadas pela indústria têxtil (MALÇOK et al., 2017).

Dependendo da matéria a ser colorida, se a fibra é natural – baseada em celulose e proteína como lã, seda, algodão e linho, sintética – composta de xantato de celulose ou triacetato de celulose oriundos da madeira, ou artificial como a poliamida, poliéster e acrílico, o tipo do corante utilizado na cadeia têxtil é diferente e adequado conforme interações físicas e químicas e acabamento desejado (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os tipos de ligações que ocorrem entre corante e fibra determinam também a propriedade do tingimento cognominado de solidez. Isso se refere à resistência da coloração ao desgaste promovido por sucessivas lavagens, intemperismo do sol, suor e outras substâncias químicas. Malçok e colaboradores (2017) apontam que o corante mais amplamente utilizado é o do tipo azóico, que não é quebrado facilmente, sendo bastante sólido, e constitui cerca de 70% dos efluentes têxteis.

A molécula do corante é composta por uma parte insaturada – denominada cromóforo – a qual contém anéis aromáticos e confere a cor; e há outra, chamada auxocromo responsável pelas ligações com fibras dos tecidos por meio de grupos funcionais, propiciando a estabilidade à molécula do corante. É essa estabilidade permite que a luz refletida pelo tecido colorido ocorra na faixa visível do espectro de 400 a 700 nm (LUCIDO, 2010).

Tipificam-se ou classificam-se os corantes em função do critério de aplicação, utilização ou modo de fixação e estrutura química (SOTTORIVA, 2002). Por este último quesito, os corantes podem ser divididos em:

-Nitroso;	-Hidroxicetona;	-Metina;
-Nitro;	-Triarilmetano;	-Bases oxidantes Tiazol;
-Azo;	-Antraquinona;	-Azina;
-Azóico;	-Xanteno;	-Indamina;
-Estilbeno;	-Indigóides;	-Oxazina;
-Difenilmetano;	-Acridino;	-Indofeno e
-Enxofre;	-Ftalocianina;	-Tiazina.
-Lactona;	-Quinolina;	
-Aminocetona;	-Bases naturais;	

Em se tratando do modo de fixação, as classes existentes no Index de Cor (C.I) com relação ao estabelecido pela The Society of Dyers and Colourists (CETESB/ SINDITÊXTIL, 2009; GUARATINI; ZANONI, 2000; LUCIDO, 2010) contemplam:

1 - Corantes à tina ou à cuba: incluem os indigóides e antraquinônicos, apresentam como característica química um grupo cetônico, são insolúveis em água originalmente, mas em solução alcalina passam a ter afinidade com a fibra celulósica, sendo utilizados no algodão com excelente fixação;

2 - Corantes reativos: apresentam um grupo cromóforo azo (N=N) ou antraquinona e outro reativo ou eletrofílico chamados clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila, que propiciam a formação de ligação covalente a grupos hidrofílicos da celulose (amino, hidroxila, tióis), são solúveis em água, versáteis, com boa fixação e custo acessível;

3 – Corantes dispersos ou plastossolúveis: são insolúveis em água, não iônicos e que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, são utilizados para tingir fibras sintéticas como poliéster, nylon e fibras acrílicas;

4 – Corantes diretos: para atingir algodão, são aniônicos, com grande afinidade por celulose por interações de Van der Waals, em sua estrutura, esses corantes contêm mais de um grupo azo ou complexos metálicos e são utilizados em banho neutro ou alcalino, a quente próximo ou no ponto de ebulição;

5 – Corantes ácidos: são solúveis em água, aniônicos, apresentam de um a três grupos sulfônicos, para uso em fibras nitrogenadas (lã, seda, couro), fibras acrílicas modificadas e poliamida;

6 - Corantes catiônicos: solúveis em água, apresentam grupo amino e eram largamente utilizados para fibras acrílicas, por ter como matéria-prima substância carcinogênica benzidina, tem sido substituída;

7 – Corantes sulfurosos: insolúveis em água, caracterizam-se por compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas, devendo ser inicialmente reduzidos a forma solúvel para passar a ter afinidade com celulose e embora tenham boa fixação, geram resíduos tóxicos;

8 – Corantes pré-metalizados: usados para tingir fibras proteicas e poliamida, apresentam grupo hidroxila ou carboxila que permitem formação de complexos metálicos;

9 – Corantes azóicos: insolúveis em água, são sintetizados sobre a fibra no tingimento por meio de combinação de precursores, apresentando boa fixação e resistência a luz e umidade;

10 – Corantes branqueadores ópticos ou fluorescentes: apresentam grupos carboxílicos, azometinos ou etilênicos em sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos.

Todos esses tipos de corantes no processo de beneficiamento e enobrecimento geram grande volume de efluentes líquidos coloridos provenientes do banho residual e águas de lavagem de material têxtil e equipamentos (CETESB, 2001). No entanto, conforme asseveram Saratale et al. (2011), os corantes azóicos são os mais preocupantes por sua toxicidade e recalcitrância e, de modo agravante, representam a maioria de todos os corantes produzidos e amplamente utilizados. Por esse motivo também, é fundamental buscar tratamentos eficazes para efluentes têxteis.

2.1.2 Legislação ambiental

Maior pólo têxtil mundial desde 1995, a China vem apresentando mudanças na sua forma produtiva química e têxtil desde o relatório Dirty Laundry (GREENPEACE, 2011). Esse

documento revelou a presença de substâncias tóxicas prejudiciais à saúde em produtos das grandes marcas internacionais, as quais têm parte de sua produção na região chinesa avaliada. Por esse motivo, têm havido alterações de legislação por pressão local e internacional. Segundo Yang e colaboradores (2015), os limites de lançamentos de cor em efluentes tem se tornado mais rigorosos, haja vista o nível de coloração em razão de diluição reduzir de 70 para 50 no ano de 2015.

Historicamente, no Brasil, a indústria têxtil centrou-se na prevenção da poluição como reação à imposição de leis e resoluções relacionadas aos impactos de suas atividades e efluentes gerados (ROSSI et al., 2017). Os parâmetros mais usuais sobre efluentes industriais estão contemplados na Resolução CONAMA N.357, de 17/03/2005 complementada pela Resolução N.430 de 13/05/2011, sobre classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Nessas resoluções constam para corpos d'água de abastecimento (...) não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais (...) (MMA, 2005) com aferição de cor verdadeira em mg Pt/ L. E para o lançamento de efluentes consta necessidade de

(...) **não** verificação de efeito tóxico agudo a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido (MMA, 2011).

Quanto aos parâmetros para corpos receptores, esses estão descritos na Resolução CONAMA N.20, de 18/06/1986, que fixa um padrão de qualidade restrito às características físico-químicas, generalizando um padrão a ser aplicado em qualquer efluente lançado, como o de um proveniente de indústria têxtil ou química, conforme delimita

Art. 12 - Os padrões de qualidade das águas estabelecidos nesta Resolução constituem-se em limites individuais para cada substância. Considerando eventuais ações sinérgicas entre as mesmas, estas ou outras não especificadas, não poderão conferir às águas características capazes de causarem efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida.

§ 1º - As substâncias potencialmente prejudiciais a que se refere esta Resolução, deverão ser investigadas sempre que houver suspeita de sua presença,

§ 2º - Considerando as limitações de ordem técnica para a quantificação dos níveis dessas substâncias, os

laboratórios dos organismos competentes deverão estruturar-se para atenderem às condições propostas. Nos casos onde a metodologia analítica disponível for insuficiente para quantificar as concentrações dessas substâncias nas águas, os sedimentos e/ou biota aquática deverão ser investigados quanto a presença eventual dessas substâncias (MMA, 1986).

A Lei N. 9433, de 8/01/1997, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e estabelece a cobrança do uso da água segundo o princípio usuário-pagador. Para a viabilização disso, cria a Agência Nacional das Águas pela Lei N.9984, de 17/07/2000, que ainda não começou a cobrar pela água, mas pode entrar em vigência a qualquer momento. Sobre isso, Sottoriva (2002) alerta a urgência do setor têxtil em repensar a redução de consumo de água e os processos de tingimento, em que o elevado volume utilizado ainda carrega cerca de 90% dos produtos químicos.

Na lei N. 6983, de 31/08/1981, da Política Nacional do Meio Ambiente, há estabelecimento da cadeia têxtil e de confecção como atividade potencialmente poluidora em grau médio. Em concordância com isso, a Lei N. 10165, de 21/12/2000 complementa a anterior quanto a mecanismos de aplicação de Taxa de Controle e Fiscalização Ambiental – TCF.

Em se tratando de geração de efluentes líquidos, conclui-se que não há parâmetro claro de limite de emissão de cor por efluentes industriais nem obrigatoriedade de comprovação de não toxicidade. Assim, como as características dos efluentes industriais são bastante variáveis quanto a cores e concentrações, mais difícil pode ser quantificá-las em um efluente industrial (KAMMRADT, 2004; LUCIDO, 2010; SOTTORIVA, 2002) e estabelecer uma normativa genérica.

Quanto a geração de efluentes sólidos, há a Resolução CONAMA N.313, de 29/10/2002 que trata do inventário de resíduos sólidos industriais e a Lei N.12305, de 2/08/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Segundo a ABIT, a indústria têxtil adota controle absoluto sobre processos produtivos e destinação dos efluentes é parte em constante aprimoramento (CNI/ABIT, 2012) como forma de estratégia competitiva e adaptação a legislação vigente.

Em concordância com o que consta em legislação sobre tratamento convencional por coagulação, sedimentação e filtração para as águas, as indústrias têxteis adotaram, sobretudo, o modelo de lodos ativados, ao que atribuem importância ao processo de sua secagem por ter como destino os aterros (CETESB, 2009). Isso se deve ao fato de que a disposição final onera o tratamento com necessidade de espaço para secar o lodo e custeio para transporte adequado até aterro ou local de incineração.

Em contrapartida, na Europa, a Confederação Têxtil Europeia (EURATEX) sediada em Bruxelas, mobiliza estudos para fortalecer o setor e viabilizar produção dentro das normativas ambientais como Industrial Emissions Directive (IED) e Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical (REACH), que determina o registro de todas as substâncias químicas comercializadas no território da União Europeia desde 2006 (ABID, 2010).

Na Alemanha, a mudança na legislação ambiental para emissão de efluentes industriais coloridos provém dessa normatização européia. Foi motivada também pelo custo referente ao tratamento da água e à disposição final de lodos tóxicos que, pela falta de espaço, precisa ser incinerado (WHG, SD). Para uniformizar o controle ambiental de efluentes de fábricas diversas, estabeleceu-se o parâmetro *Durchsichtsfarbzahl* (DFZ) (GÄHR et al, 1994; KOS, 2016).

Esse índice é determinado a partir da avaliação de absorvância espectrofotométrica UV-Vis em três comprimentos de onda: 436, 525 e 620 nm (Tabela 1) e pode ser obtida por metodologia simples e barata. O procedimento que valida o índice DFZ consta na norma ISO 7887/ 2011 – Qualidade de água: Análise e determinação de cor e segue recomendação 2120 e 5540 do Standard Methods for the Examination of the Water e Wastewater, não sendo, pois, uma normatização arbitrária.

Tabela 1 – Limites do parâmetro ambiental alemão DFZ

Cor	Comprimento de onda (nm)	Limite (m ⁻¹)
Amarelo	436	7
Vermelho	525	4
Azul	620	3

Fonte: Adaptado de GÄHR et al. (1994).

Lucido (2010) reúne as principais metodologias encontradas para determinação de cor de efluentes industriais incluindo a da China, do Brasil e da Alemanha, conforme tabela 2. O autor também afirma que o DFZ tem sido usado em empresas no sul do Brasil como forma de monitorar seus efluentes. Durruty et al. (2017) também analisaram a falta de critérios para determinação de cor em legislação ambiental argentina, apontando que 32% dos efluentes lançados no Mar da Plata provém da indústria têxtil.

As metodologias que se baseiam no uso de espectro UV-Vis estão interessadas na eficiência de descoloração, como o presente estudo. Sobre isso, Skoog e West (1980) abordam sobre resultados de análises qualitativas originárias de espectrofotômetro. As curvas produzem pistas para deduzir o que ocorre, mas tais sinais não são definitivos ou fechados, já que o instrumento não é seletivo.

Tabela 2 – Metodologias analíticas para determinação de cor e seus limites por região/país

Região/ País	Método analítico	Limite
Itália	Taxa de diluição	20 diluições
China	Taxa de diluição	50 a 100 diluições
Alemanha	Índice DFZ	3, 5 e 7 m ⁻¹
Estados Unidos	ADMI	Regional
Reino Unido	Absorbância de 400 a 700 nm	Depende do corpo receptor
Brasil	Art. 28 CONAMA N.357/2005	75 mg Pt/ L

Fonte: Adaptado de LUCIDO (2010).

Autores como Sottoriva (2002), Kammdradt (2004) e Selcuk (2005) basearam-se no parâmetro alemão DFZ para calcular a eficiência do tratamento de descoloração. Neste estudo, para quantificar a descoloração do efluente real será adotada uma adaptação de Selcuk (2005) e de Tan et al. (2016), em recorte da varredura espectral também verificado em Almeida e Corso (2014), Esmaeli e Kalantari (2012), Kang et al. (2018), Ning et al. (2018), Sharma et al. (2018), e Yang et al. (2011).

2.1.3 Tratamento de efluentes

Os métodos tradicionais físico-químicos de decantação, sedimentação, centrifugação, flotação, filtração, ultrafiltração, eletrólise, coagulação, precipitação e oxidação-redução não são totalmente eficientes dependendo da concentração e do tipo de colorante (AKHTAR et al., 2004; CHEN et al., 2014; GUARATINI; ZANONI, 2000; KOS, 2016; YANG et al., 2015). De acordo com Noroozi e Sorial (2013), tais tratamentos são capazes de retirar metade dos corantes perdidos nas lavagens dos tingimentos, em média.

Os métodos biológicos tradicionais baseiam-se em oxidação aeróbia, como o de lodos ativados – comumente utilizado pelas companhias públicas de saneamento – filtros biológicos e lagoas, anaeróbia com reatores anaeróbios, e mista, com digestão de lodo (ANDREOLI, 2001; VON SPERLING, 1996; VON SPERLING, 1997). Apresentam como maior desvantagem a baixa eficiência na degradação de substâncias consideradas recalcitrantes, ou quando o tratamento é eficaz, há uso de maior quantidade de insumos e geração de problemático resíduo que precisa de disposição adequada (BRILLAS; MARTINEZ-HUITLE, 2014; CORSO et al., 2012; GUARATINI; ZANONI, 2000; SRIHARSHA et al., 2017).

O tratamento de efluentes por lodos ativados não é totalmente eficiente e adequado para águas residuárias têxteis. Isso porque muitos são os produtos químicos usados, inúmeros não são tóxicos, contudo, alguns são potencialmente poluidores (GREENPEACE, 2011; SOTTORIVA, 2002). É fato que os itens contidos nos parâmetros ambientais legais são removidos satisfatoriamente, o que não se pode afirmar sobre algumas substâncias que compõem corantes (SELCUK, 2005) e que não são obrigatoriamente analisados.

Assim, muitos efluentes têxteis com corantes de alta solidez, estabilidade e resistência a degradação são tão ou mais tóxicos após o tratamento pela geração de poluição secundária, devido a formação de outros compostos solúveis, recalcitrantes e bioacumulativos (SARATALE et al., 2011; SELCUK, 2005; TAN et al., 2016;). Isso se agrava ao se considerar que há descarte de efluentes têxteis não devidamente tratados e que a descarga permanente de grande volume implicará prejuízo aos corpos hídricos e à saúde humana. (FERNANDES, 2016).

Como a estrutura química de corantes pode conter anéis aromáticos, grupos amina, sulfônico e íons metálicos, tais compostos tendem a não ser degradados durante o tratamento convencional de efluentes, sendo somente adsorvidas pelos flocos do lodo (ALMEIDA et al., 2016), gerando resíduo com alta concentração de corantes (CETESB, 2001). De acordo com Brigden e colaboradores (2011), muitos desses compostos podem inclusive inibir os mecanismos biológicos do tratamento convencional.

Pela diversidade de compostos utilizados, não há um tratamento padrão consolidado e reconhecidamente eficiente para efluentes de alta coloração. Isso porque esses tratamentos não são capazes de garantir a degradação do corante, em meio a coadjuvantes de tingimento, e metabólitos (ALMEIDA et al., 2016; BRILLAS; MARTINEZ-HUITLE, 2014; SARATALE et al., 2011; SOLIS et al., 2012).

Na literatura, verificam-se técnicas relativamente eficazes para remoção de corante do meio aquoso como ozonização (GÄHR et al., 1994; SELCUK, 2005), fotodegradação, processos oxidativos avançados ou fotocatalise com sistema TiO_2/UV , UV/H_2O_2 , fenton e foto-fenton (SOTTORIVA, 2002) os quais convertem compostos recalcitrantes em gás carbônico e água. Existe ainda a osmose reversa (YANG et al., 2015) e métodos eletroquímicos (BRILLAS; MARTINEZ-HUITLE, 2014).

Os processos oxidativos e eletroquímicos avançados, embora apresentem como resultado a descoloração de corantes sintéticos com completa ou quase total mineralização sem gerar resíduos tóxicos, continuam caras, apresentam problemas operacionais (BRILLAS; MARTINEZ-HUITLE, 2014), são ineficazes para resíduos intensamente coloridos,

dependentes de alto fornecimento energético e quantidade considerável de agente oxidante como peróxido (KAMMRADT, 2004). Outras opções, ultrafiltração e osmose reversa, permitem tratamento de volumes consideráveis de efluentes, no entanto o custo de manutenção das membranas continua alto (SARATALLE et al., 2011).

Em se tratando de métodos biológicos, a biodegradação e a adsorção em diversos materiais adsorventes têm se mostrado formas sustentáveis de reduzir custos e consumo de água (ALMEIDA; CORSO, 2014; FARAH et al., 2007; MENDES et al., 2015; SARATALLE et al., 2011; SOLIS et al., 2012; TAN et al., 2016). De modo geral, pode-se concluir que o tratamento eficiente de efluente da indústria têxtil requer programas de investimento de longo prazo (GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.2 ADSORÇÃO E BIOSORÇÃO

Saratale e colaboradores (2011) avaliaram que tratamentos de efluentes baseados em adsorção com diversos adsorventes passaram a ser atraentes pela sua eficiência na remoção de vários tipos de corantes, quando comparado a outras técnicas físico-químicas e aos tratamentos convencionais (ROSSI et al., 2017). A biossorção também pode ser considerada uma das tecnologias mais populares e atraentes em termos de operação e custo (BOURAS et al., 2017), haja vista o aumento considerável em publicações sobre o assunto entre 2000 e 2016 (ESCUDERO et al., 2019).

A adsorção consiste em moléculas de interesse, o adsorbato, ligar-se física ou quimicamente ao material adsorvente, em meio líquido; baseia-se na passagem do efluente colorido em materiais porosos como carvão ativado, sílica gel, bauxita, derivados de celulose, argila sintética, etc., sendo método considerado lento, caro e efetivo para volumes em pequena escala (AL-DEGS et al., 2000; GUARATINI; ZANONI, 2000).

O carvão ativado continua sendo considerado o melhor adsorvente em termos de eficiência de remoção, tempo de contato e afinidade a compostos, pela complexidade e diversidade de sítios ativo em sua superfície. Entretanto, seu uso difundido é restrito devido a seu custo e algumas limitações. A capacidade de adsorção de carbono ativado, bem como de adsorventes em geral, depende de vários fatores, como área de superfície, distribuição de tamanho de poro e de grupos funcionais, polaridade, solubilidade, tamanho molecular do adsorbato, pH e presença de outros íons em solução. Os carvões ativados mais amplamente

utilizados são microporosos e possuem altas áreas de superfície e, como consequência, mostram alta eficiência para adsorção de compostos de baixo peso molecular e até para moléculas maiores (FARAH et al., 2007; SHARMA et al., 2011).

Al-Degs e colaboradores (2000) avaliaram a capacidade adsorptiva de carvão ativado utilizando corantes têxteis isolados e misturados. Em seus estudos, concluíram que há interferência negativa do aumento do tamanho da molécula do corante e redução da adsorção com interação de corantes, por competição entre moléculas diferentes pelos sítios ativos e ocorrência de mudança de carga superficial. Há ainda desvantagem com relação a difícil regeneração já que não estão estabelecidos mecanismos de dessorção efetivos, e a disposição final que, no momento, ainda consiste em aterros sanitários.

Isso posto, o uso de carvão ativado não é garantia de eficiência para todo e qualquer corante têxtil, havendo, por exemplo, maior adsorção de corante reativo por argila sintética ao invés do carvão ativado (AL-DEGS et al., 2000; SHARMA et al., 2011), contudo, para ambos os casos há dificuldades para promoção de dessorção e, conseqüentemente de regeneração. Considerando essas limitações, Escudero e colaboradores (2019) afirmam a necessidade de desenvolver adsoventes alternativos de baixo custo, mas com alta capacidade de adsorção-dessorção.

A biossorção é a capacidade da superfície de materiais de origem biológica – da membrana ou parede celular – interagir e ligar-se a substâncias como metais e compostos orgânicos, sendo um tipo de adsorção. Trata-se de um processo natural que pode ocorrer com matéria viva ou morta, de forma específica ou aleatória, sendo que se considera que toda biomassa possui propriedade de ligação (CHOJNACKA, 2008).

Escudero et al (2019) explica ainda que biossorção pode ser propriedade de certas biomoléculas não vivas de se ligarem a diversidade de íons e moléculas, sendo processo passivo dependente da afinidade entre biossorvente e adsorbato. Apresenta como vantagem a não produção de lodos químicos e biológicos, alta eficiência e possibilidade de reutilização de 2 a 10 ciclos, gerando, possivelmente menos resíduo que processos convencionais.

Os mecanismos de biossorção de variadas matrizes precisam ser mais investigados (CHOJNACKA, 2008). Escudero e colaboradores (2019) descrevem alguns mecanismos que biossorção pode envolver envolvendo metais e podem ser similares ao que ocorre com corantes.

a) Complexação superficial: forma-se composto complexo se houver interação do tipo eletrostática e/ou covalente entre íon metálico do corante ou partes da sua molécula com grupos da parede celular microbiana. O complexo formado pode apresentar carga neutra, positiva ou negativa;

- b) Quelação: grupos funcionais da parede ou membrana celular, tal como carboxila e hidroxila, podem se ligar a metais ou molécula do corante por dois ou mais átomos coordenados;
- c) Troca iônica: cátions da solução de corantes e grupos negativamente carregados da parede celular ou ânions da solução com grupos eletricamente positivos do biossorvente interagem eletrostaticamente em câmbio reversível;
- d) Fisissorção ou adsorção física: interações fracas são estabelecidas entre moléculas de corante e metais com parede celular, no entanto, podem vir a formar multicamadas capazes de realizar troca iônica;
- e) Microprecipitação: fenômeno que ocorre quando se atinge o limite de interação entre solutos e parede celular;
- f) Óxido-redução: havendo elementos doadores e outros receptores de elétrons, pode ocorrer juntamente com outros mecanismos.

O equilíbrio da biossorção pode ser descrito como da adsorção, com modelos de Langmuir, de Freundlich ou ainda outros, sendo necessário investigar a afinidade entre adsorvente e adsorbato, caracterizando-os. A cinética também pode seguir modelos de primeira e segunda ordem, entre outros consolidados.

Contudo, isso é indubitavelmente válido para sistemas em que se analisa um único componente. Em geral, segundo Chojnacka (2008) e El-Barghouthi et al. (2007) a abordagem na literatura é idealista por estudos restritos a um único corante sintético, asseverando que sistemas de efluentes reais são multicomponentes, com dificuldades experimentais para analisar o equilíbrio e que é preciso considerar a complexidade de ocorrência de fenômenos competitivos e multiplicidade de interações.

Yang et al. (2011), em ensaios comparativos com um e dois corantes, avaliaram que a adsorção do sistema binário não equivale à soma dos resultados obtidos isoladamente, explicando que deve ocorrer saturação dos sítios em interações competitivas. Huang et al. (2016) verificaram que a adição de componentes reduz a capacidade adsortiva. Em contrapartida, Wang e colaboradores (2012) constataram distorção ocorrida por interação sinérgica em sistema composto por dois corantes.

Os sistemas binários não tiveram cinética e equilíbrio descritos satisfatoriamente por modelos consolidados, sendo necessárias adaptações inserindo fatores de competição, de inibição ou de sinergia. Przystas et al. (2015) testaram mistura de corantes de classes diferentes

– azoico com trifenilmetano – concluindo que a mistura é mais difícil de tratar e que os modelos também deveriam demonstrar isso.

Por conseguinte, Noroozi e Sorial (2013) apontam a necessidade de análise e modelagem diferenciada para efluentes têxteis reais. Uma das alternativas propostas é assumir a mistura como solução ideal, em conformidade com modelo IAST – Ideal Adsorbed Solution Theory, proposto por Radke e Prausnitz, válido para quando houver apenas fisissorção. Para isso, é necessário realizar experimentos de adsorção e elaborar isotermas de equilíbrio de cada soluto, em baixas concentrações de modo a quase atingir idealidade e então desprezar possíveis interações. No caso de altas concentrações, como de efluentes têxteis reais, o conhecimento das interações entre todos componentes continua necessária para construir um modelo matemático adequado.

Sharma e colaboradores (2018) asseveram que até o momento não há estudos minuciosos sobre adsorção de mistura multicomponente de águas residuárias. Elucidam ainda a dificuldade de se analisar quantitativa e simultaneamente vários componentes em mistura, por meio de espectrofotômetro UV-Vis, por exemplo, em pressuposição de sobreposição de absorbâncias. Como esse instrumento não é seletivo, as possíveis interações entre os componentes e as distorções geradas não são facilmente observáveis ou não confiáveis.

Da mesma maneira, não há estudos detalhados sobre dessorção e regeneração de adsorvente usado em mistura multi-soluto. E como efluentes industriais têxteis consistem em mistura de corantes e coadjuvantes, requerem estudo de remoção simultânea (NOROOZI; SORIAL, 2013). Todavia, a adsorção é reversível teoricamente, ao que se infere que ligações de maior energia podem não ser revertidas após contato com uma solução dessorvente, resultando em dessorção parcial (EL-BARHOUDI et al., 2007).

2.2.1 Tipos de adsorventes e biossorventes

Adsorventes específicos com alta afinidade são caros (CHOJNACKA, 2008). Para reduzir custos, tem se investigado materiais alternativos ao carvão ativado (AL-DEGS et al., 2000; HAN et al., 2009; RAVAL et al., 2016; SARATALE et al., 2011; SEGIDHI et al., 2009;) como resíduos sem valor agregado. Nesse contexto, o aproveitamento de resíduos torna-se uma possível estratégia da indústria têxtil em se adaptar a um modo de produção sustentável (ROSSI et al., 2017).

Sharma e colaboradores (2011) estudaram e classificaram cinco categorias de adsorventes testados com corante sintético isolado, aplicando ou não pré-tratamentos tais como secagem, moagem, ajuste de pH, contato com solventes ou soluções diversas, autoclavagem, entre outros. Em concordância com isso, estudos como de Raval e colaboradores (2016) inventariaram adsorventes alternativos para tratamento de corante vermelho congo.

As classes investigadas por esses autores e que podem enquadrar diversos estudos analisados são:

1 – Resíduos de materiais da agricultura e da indústria: pupa do bicho-da-seda, flor de coqueiro, carvão lignito, carvão betuminoso, lama de esgoto, resíduos de polpa de carbono, cinzas volantes, palha de trigo, pedaços de milho, bolo de óleo de linhaça, hidróxido de Fe (III) / Cr (III), espiga de milho, casca de cevada, escória, carvão – de serragem de coco, de sabugo de milho, de medula de banana, de pó de bambu, de casca de coco, de casca de arroz, de amendoim –, bolo de óleo de girassol, resíduos de algodão, cabelo, carvão comercial, bagaço de cana-de-açúcar, carbonos ativados com mesoporos abundantes preparados de PET e resíduos de pneus;

2 – Resto de frutas: casca – maracujá, tangerina, laranja, banana, jaca, pinhão –, pele de alho, palha de cevada, bagaço de azeitona, bagaço de maçã, frutas de palma;

3 – Resíduos vegetais: serragem, folha em pó, folha de goiaba em pó, resíduos de chá, madeira de palma, sementes de manga e abacate, pó de juta, samambaia, casca de eucalipto, cascas de madeira, pó de juta;

4 – Materiais inorgânicos naturais: kissiris, argila, sepiolita, lama vermelha, argila ativada usada, zeólitas, perlita, pó de vidro, caulim – cru, puro, cru calcinado, puro calcinado –, alivite calcinada, dolomite, cinzas volantes, caolinite, gibbsite, sílica, areia, bentonita crua;

5 – Bioadsorventes: quitina e quitosana, fungos de podridão branca – *Bjerkandera* sp. BOS55, *Phanerochaete chrysosporium* e *Trametes versicolor* –, turfa.

Hassan e Carr (2018) definem biomassa como materiais poliméricos orgânicos renováveis como plantas, madeira, resíduo agroindustrial, material microbiano morto e material de origem animal. Dodson e colaboradores (2015) consideram bioadsorventes e biossorventes como materiais bioderivados e vivos, não vivos, imobilizados ou modificados, vantajosos por serem renováveis, abundantes, acessíveis ou de baixo custo, alta aderência, produz poucos resíduos e com potencial de regeneração e reuso.

Chojnacka (2008) analisa que subprodutos, resíduos, biomassa natural ou cultivada podem ter capacidade de sorção intermediária, contudo, como tais materiais são praticamente sem custo, podem ser utilizados a altas concentrações em processos biossorbitivos. Uma

vantagem a se ressaltar é que a bioissorção envolve um processo rápido de remoção de grandes quantidades de moléculas de corante que ainda estão intactas – não se degradaram em outras potencialmente mais poluidoras– o que facilita a remoção de possível fonte de toxicidade (CORSO et al., 2012).

2.3 USO DE MICRORGANISMOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A descoloração – termo bastante utilizado na literatura para tratamentos que visam reduzir a intensidade da cor dos efluentes têxteis – por microrganismos pode se dar por processos de bioissorção, degradação enzimática ou de junção dos dois fenômenos (SOLIS et al., 2012). Sua eficiência depende de variáveis, tais como tipo de corante, características físico-químicas finais do efluente – pH, temperatura, teor de sal, presença de metais e outros poluentes – e também biológicas, como resistência do microrganismo à toxicidade do corante em variadas concentrações e do efluente em si, mecanismos de crescimento e metabolismo, tempo de contato, entre outros.

Segundo Solis e colaboradores (2012), os microrganismos mais promissores para tratamento de águas residuárias altamente coloridas são os isolados dos locais contaminados com efluentes têxteis por já terem se adaptado às condições adversas e selecionados após influência da possível toxicidade. Consistem nas algas, fungos filamentosos, leveduras, bactérias, sistemas e consórcios microbianos para remover corantes e metais pesados (AKHTAR et al., 2004; ALMEIDA et al., 2016; MICHALAK et al., 2013; SHARMA et al., 2011; SOLIS et al., 2012). Em análises como essas, Tigini et al. (2018) detectaram na amostragem microbiana de lodo de estação de tratamento de efluentes fungos *Penicillium* sp e *Aspergillus* sp.

Há a opção de se trabalhar com microrganismos na forma livre polimórfica ou imobilizada (CORSO et al., 2012). Dentre as vantagens da imobilização para processos biosortivos elencam-se a melhoria da resistência mecânica, aumento da rigidez, ampliação da porosidade, facilidade de manipulação para separação de meio reacional, possibilitando reutilização em mais de um ciclo (ESCUADERO et al., 2019; SRIHARSHA et al., 2017). Como desvantagem, Chojnacka (2008) aponta a limitação a transferência de massa, a inclusão de custos adicionais com o material de suporte e o tempo adicional em cultivo para promover a

imobilização durante o crescimento microbiano, além de serem necessários estudos sobre possíveis interferências.

Em se tratando de uso de biomassa imobilizada em relação à livre em reatores, Dodson e colaboradores (2015) apontam que possibilita melhor empacotamento de leito, evitando-se formação de caminhos preferenciais, amplia superfície de contato no caso de leitos fluidizados e reatores de mistura, propiciando menor alteração reológica ao longo do tempo e, com isso, prolongar uso do reator sem paradas para manutenção por entupimento.

Os materiais mais usados como suporte de imobilização na bioadsorção são matrizes poliméricas como poliuretano, polissulfonato, poliacrilamida, polietilenoamina e alginatos (DODSON et al., 2015; ESCUDERO et al., 2019). Resíduos agroindustriais também podem ser utilizados e, a exemplificar, Charumathi e Das (2012) utilizaram o bagaço da cana, que demanda cuidados relativos a contaminação por outros microrganismos no processo de cultivo, bem como de armazenagem. Diferentemente, Karimi et al. (2006) e Sedighi et al. (2009) utilizaram o vidro kissiris, o qual possui porosidade heterogênea, permitindo crescimento microbiano, porém é rígido, quebrado em pedaços não uniformes e pode implicar na formação de caminhos preferenciais quando utilizado como recheio de coluna.

Estudos realizados por Akhar et al. (2004) investigaram a bioadsorção de níquel por biomassa de microalga *Chrorella sorokiniana* na forma livre e imobilizada em bucha vegetal, verificando resultados promissores. Isso porque a biomassa imobilizada caracterizou-se por boa estabilidade física e química durante ensaios consecutivos de bioadsorção e dessorção em testes em batelada e também em reator de leito fixo, o que pode significar sucesso no tratamento de efluentes reais contendo metais e corantes têxteis. De modo semelhante, Chen et al. (2014) verificou a bioadsorção de cádmio por biomassa de alga *Scenedesmus obliquus* também em bucha vegetal.

Além das algas, na literatura há evidências de que a biomassa fúngica apresenta excelente capacidade de bioadsorção. Sriharsha e colaboradores (2017) obtiveram adsorção de 56 a 63 % de chumbo com fungo *Aspergillus niger* e de 44 a 59 % com *Aspergillus terreus*, ambos imobilizados em bucha vegetal. Ademais, Majumdar et al. (2010) chegou a registrar 90 % de remoção de chumbo com biomassa livre de *Mucor rouxii*. Tan e colaboradores (2016) concluíram que cepas de *Penicillium*, *Trichoderma*, *Pichia*, *Candida* e *Magnusiomyces* demonstraram a capacidade de degradar ou mesmo mineralizar corantes e metais.

Neste estudo, escolheu-se esponja de poliuretano pela disponibilidade, custo, facilidade de manuseio e condições de estocagem, além de facilitar também o processo de empacotamento da coluna de leito fixo. Segundo Andrade (2012), a espuma de poliuretano é material inerte,

com alta resistência e elasticidade, baixo custo comercial, 97% de porosidade com tamanho médio de poro de 400 μm , densidade de 0,02 g/mL e ampla superfície de adsorção, que oferece suporte biológico e de oxigenação adequados para microrganismos aeróbios.

Há também a opção de se trabalhar com microrganismos vivos ou inativos. Solis e colaboradores (2012) avaliaram o efeito da inativação térmica sobre as propriedades adsorptivas de biomassa microbiana. Ressaltaram que o aumento de temperatura promovida em autoclave propicia a ruptura da parede celular e, por conseguinte, da célula, aumentando a porosidade (FU ;VIRARAGHAVAN, 2002), a superfície de contato com o material a ser adsorvido disponibilizando mais sítios de ligação (ARICA; BAYRAMOGLU, 2007). Przystas e colaboradores (2018) relatam que os resultados de descoloração obtidos com biomassa morta foram mais promissores do que a viva e elucidam que o tratamento térmico altera propriedades mudando a composição da parede celular e suas propriedades físicas, melhorando capacidade adsorptiva.

Além disso, segundo Solis e colaboradores (2012), muitos corantes do tipo azo possuem moléculas grandes e não passam pela parede celular de fungo. Neste caso, a descoloração de efluente teria de ser por processo de biodegradação com biomassa viva e contaria apenas com microrganismos capazes de excretar enzimas. Como o meio reacional de tratamento de corantes pode não prover condições para enzimas extracelulares serem ativas e como a presença de muitos compostos pode ser tóxica ao metabolismo, o uso de material microbiano vivo é limitado e cercado de condições (BOURAS et., 2017).

Segundo Chojnacka (2008), o uso de microrganismos vivos em reatores pode ser caro, porque além de o pesquisador ter de se importar com o fenômeno biossorbitivo em si, terá de despender reagente e tempo na manutenção de alimento e outras condições propícias. Almeida e Corso (2014) e Corso et al. (2012) que trabalharam com fungos *Aspergillus* sp asseveram que, embora seja ideal verificar uso de biomassa viva na biodegradação e comparar com biossorção da morta, há geração de toxicidade secundária pelos metabólitos resultantes da ação enzimática sobre o corante do efluente, podendo até ser mais poluente que o composto originário.

Puchana-Rosero e colaboradores (2017) trabalharam com biomassa de *Trametes* sp inativa, em tratamento de corante Azul Ácido 161 a concentrações de 600 a 1300 mg/ L e obtiveram a eficiência de 89,5 % em reator de mistura completa. Em concordância com isso, Mathur e colaboradores (2018) asseveram que a biossorção para tratamento de soluções a concentrações maiores apresentam melhor desempenho com biomassa inativa e imobilizada.

2.3.1 Os fungos filamentosos no tratamento de efluentes têxteis

Em tratamentos biológicos e em biorreatores, geralmente se utilizam bactérias e não se apontam fungos. No entanto, fungos apresentam vantagens pela sua abundância e disponibilidade no ambiente, possibilidade de produção de enzimas, suportar condições severas, resistência a alteração de cargas de poluentes e a baixo pH, além de tolerância a concentração baixa de nutrientes (ESPINOSA-ORTIZ et al., 2016; SOLIS et al., 2012).

Dentre as habilidades dos fungos, destacam-se a secreção de enzimas e seu uso extracelular, capacidade de serem induzidos a metabolizar especificamente substâncias de interesse comercial como ácido cítrico, caroteno, proteases e lacases. Além disso, fungos também apresentam habilidade de degradar ou mineralizar poluentes como corantes, fármacos, metais pesados e compostos orgânicos (ESPINOSA-ORTIZ et al., 2016).

Elenca-se que dentre os fungos mais utilizados em estudos de bioadsorção de corantes são aqueles de podridão branca como *Pharochaete chrysosporum* e ainda *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus terreus* e *Aspergillus niger* (ALMEIDA; CORSO, 2014), *Trametes* sp (ALMEIDA et al., 2016), *Aspergillus ochraceus*, *Pleutorus* sp, *Phlebia* sp (SARATALE et al., 2011), *Aspergillus parasiticus*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus fumigatus*, *Penicillium ochrochloron* e *Penicillium restrictum* (HASSAN; CARR, 2018), *Aspergillus flavus* e *Penicillium fellutinum* (BOURAS et al., 2017) e *Aspergillus ustus* e *Penicillium funiculosum* (ESCUADERO et al., 2019).

A parede celular de fungos é composta por estruturas macromoleculares complexas compostas majoritariamente por heteropolissacarídeos, proteínas e lipídeos, contendo grupos funcionais variáveis como amino, carboxila, hidroxila, fosfato, tiol entre outros capazes de estabelecer ligações com moléculas variadas, ou seja, apresenta baixa especificidade ao substrato (ALMEIDA et al., 2016; BOURAS et al., 2017; ESPINOSA-ORTIZ et al., 2016; NING et al., 2018).

Solis et al. (2012) apontam os fungos filamentosos como versáteis pela capacidade de adaptação nutricional em presença de diversas fontes de nitrogênio e carbono para manter seu metabolismo, podendo utilizar até resíduos (HUANG et al., 2016) como o okara (SATO et al., 2019) que é subproduto da produção de leite ou queijo de soja e que apresenta até 20 % de proteínas (BOWLES; DEMIATE, 2006).

Outro aspecto vantajoso sobre a nutrição, trata-se da variação de morfologia de crescimento de acordo com a composição do meio de cultivo, aeração e agitação. Os fungos

podem crescer autoimobilizados, formando esferas chamadas de pellets ou dispersos no meio. A exemplificar, *Aspergillus niger* pode crescer na forma de pellets se houver glicose ou surfactantes no meio de cultura; contudo, se houver lactose ou sais, pode crescer de modo disperso. A agitação e a disponibilização de mais ou menos aeração promovem tamanhos diferenciados de pellets (ESPINOSA-ORTIZ et al., 2016).

Como os fungos podem ser utilizados na forma morta ou inativa, autores como Chojnacka (2008), Vijayaraghavan e Yun (2008), Almeida et al. (2016) e Ning et al. (2018) consideram biossorção a melhor escolha para tratamento de efluentes contendo corantes e metais, por não ter demanda nutricional ao longo dos ensaios e também não ter de avaliar especificamente toxicidade do corante e dos metabólitos produzidos, como ocorre quando se prioriza a biodegradação. Przystas e colaboradores (2018) analisaram que a descoloração de efluentes têxteis baseiam-se no uso de fungos lignolíticos para degradar compostos aromáticos, porém outros, como *Aspergillus niger*, em condições de aeração e agitação, também apresentam resultados promissores.

Quanto a utilização de fungos na forma livre ou imobilizada, Durruty e colaboradores (2017) enfatizam que como apresentam tendência natural em aderir superfícies, não há dificuldade em se promover sua imobilização em suportes porosos, como esponja de poliuretano e, até mesmo, a bucha vegetal. Przystas e colaboradores (2018) ressaltam a promoção de crescimento de biomassa em menor densidade de fibras compactadas, aumentando a superfície de contato e, além disso, reduzem problemas relacionados à viscosidade, mantêm estabilidade operacional por maior resiliência a perturbações de ambiente relativas a pH (DURRUTY et al., 2017).

Curso e colaboradores (2012) avaliaram a utilização de *Aspergillus oryzae* livre ou paramórfico, vivo e inativo, a diferentes pH, na biossorção de corantes azoicos em duas concentrações (400 e 900 µg/ L), como também a redução de toxicidade. Em seus estudos, concluíram que a forma inativa ou autoclavada apresentou maior capacidade adsortiva. Propõem a investigação da forma ativa pela ação de enzimas hidrolíticas celulase, xilanase, azorreductase, pectinase, sendo que *Trichoderma* spp. e *Aspergillus* spp. têm sido amplamente utilizados para a produção destas enzimas.

Contudo, esses autores asseveram que moléculas geradas durante a biodegradação de corantes denominados metabólitos – são normalmente mais tóxicos e carcinogênicos do que as moléculas do corante intacto original. Ademais, as moléculas de corante podem ser identificadas pelas células vivas como estranhas, ativando mecanismos de proteção e reduzindo

os sítios ativos. Assim sendo, quando as células autoclavadas são usadas, ocorre apenas mecanismos de adsorção, o que pode diferenciar os fenômenos de estudo (CORSO et al., 2012).

Saratale e colaboradores (2011) bem como outros autores elucidam a necessidade de estudos mais detalhados sobre a potencialidade de utilização de biomassa fúngica livre e também imobilizada para tratamento de efluentes têxteis já que os mecanismos e condições de adsorção-dessorção não estão plenamente caracterizados. Além disso, é preciso também estudar mais profundamente sobre uso dessa biomassa inativada e elucidar sobre propostas de reutilização dos solutos retirados dos efluentes.

2.4 USO DE TANQUES E REATORES NA DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS

De acordo Chojnacka (2008), para vislumbrar tratamento de efluentes reais, a biossorção pode ser realizada em um reator de tanque agitado contínuo com tempo de permanência curto, como também em troca iônica típica em colunas. Nessa configuração, o biossorvente pode recheiar diretamente ou ser imobilizado em uma matriz. Na literatura, contudo, não há variedade de estudos utilizando biomassa fúngica inativa e imobilizada recheando coluna para tratamento de efluente têxtil real.

Karimi e colaboradores (2006) utilizaram fungo *Phanerochaete* imobilizado em kissiris – espuma de vidro mineral de origem vulcânica – e também na forma livre para descolorir corante sintético em batelada. Constatam que, ao longo de 11 dias, o fungo imobilizado foi mais eficiente na remoção de cor.

Sedighi e colaboradores (2009) verificaram a descoloração de efluente têxtil contendo corante azo em reator de coluna recheada com fungo de podridão branca *Phanerochaete chrysosporium* imobilizado em kissiris. Foi possível realizar o ciclo cinco vezes consecutivas, quando a biomassa ficou saturada e o reator foi descontinuado. O desempenho da biomassa viva imobilizada foi bastante promissor já que descoloriu o efluente têxtil e reduziu demanda química de oxigênio nas primeiras 12h de funcionamento, evidenciando a potencialidade do tratamento promovido.

Vijayaraghavan e Yun (2008) estudaram biossorção de corante sintético em algas protonadas em batelada e em reator de coluna. Neste estudo, houve variação da concentração de corante em 73 h de análise de descoloração, a qual foi analisada segundo três modelos de

isotermas. Mesmo mencionando a eluição de solução de NaOH para recuperação do recheio, não foram mencionados ciclos.

Han et al. (2009) avaliaram a capacidade adsortiva de folhas em pó de fênix – árvore comum na China, plantada em vias públicas – para corante sintético em reator de leito fixo também. Os parâmetros que variaram no estudo foram massa de biomassa, profundidade de leito e vazão de efluente bombeado. Analisaram como promissora a biossorção segundo quatro modelos cinéticos.

De fato, retomando observações de Saratale et al. (2011) e Chojnacka (2008) ainda há carência de estudos sobre o desempenho de biossorção para tratamento de efluentes reais em reatores que simulam condições próximas do que seriam implementadas, ou seja, considerando inúmeras variáveis e a ocorrência de fenômenos simultâneos. Durruty et al. (2017) e Raval et al. (2016) alegam que a maioria dos estudos é feita em erlenmeyers sendo necessário reproduzir condições industriais em tanques com fungos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

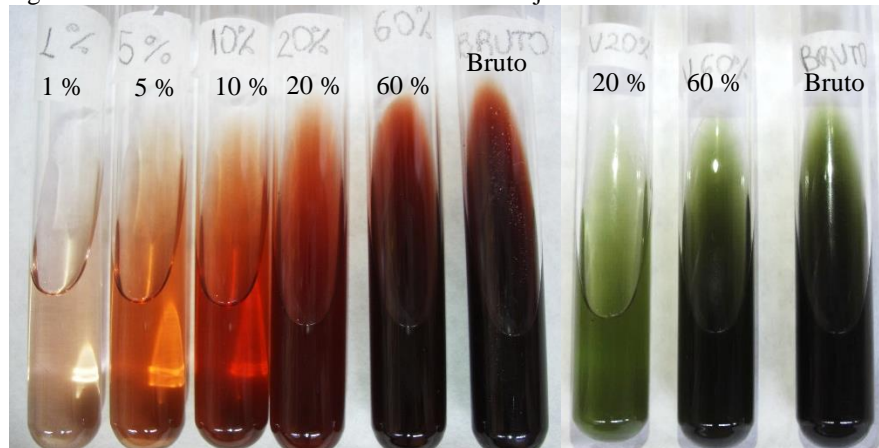
3.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1.1 Efluente têxtil real

Os efluentes têxteis de composição desconhecida (por segredo industrial) foram disponibilizados por fábrica local de jeans – cujo nome mantém-se em sigilo a pedido – foram coletados a quente, em galão plástico ambientado, previamente lavado e seco, após encerramento da primeira lavagem de tingimento de peças 100 % algodão na cor grafite e vinho.

Após esfriar a cerca de 50 °C, o pH foi aferido (Medidor de pH mPA 210 – MS Tecnopon Instrumentação). Como os efluentes apresentaram-se bastante concentrados, figura 1, foram diluídos a 1 %, 5 %, 10 %, 20 % e 60 % (V/V) com água destiladas para os ensaios de biossorção.

Figura 1 – Efluentes têxteis obtidos de fábrica de jeans local brutos e diluídos



Fonte: Da autora (2019).

3.1.2 Inóculo e meios de cultivo

Foram utilizados os fungos filamentosos *Aspergillus oryzae* URM 5638 e *Penicillium citrinum* URM 4216, ambos obtidos da micoteca da Universidade Federal de Pernambuco

(UFPE). O inóculo foi preparado pela liberação de esporos por raspagem e suspensão em água estéril, havendo a transferência de volume contendo 1×10^6 esporos a 100 mL de meio de cultivo, assepticamente em bancada de fluxo laminar vertical.

As composições dos dois meios de cultura utilizados seguem a notação (fonte de N - fonte de C) e configuram-se como BD (batata-dextrose) e OkD (okara-dextrose), conforme tabela 3 a seguir.

Tabela 3- Composição dos meios de cultivo BD e OkD

Meios de cultivo	
Batata-Dextrose (BD)	Batata 200 g/L
	Dextrose 20 g/L
Okara-Dextrose (OkD)	Okara 20 g/L
	Dextrose 20 g/L

Fonte: Da autora (2019).

- Preparo do meio BD

A massa de 200 g de batata comum, descascada, lavada e cortada em cubos (2 x 2 x 2 cm aproximadamente) foi levada a aquecimento em volume de 1 L de água destilada até o cozimento completo, sendo o caldo separado e posto a esfriar a cerca de 70 °C, quando se adiciona a massa de dextrose. O caldo foi novamente aquecido até completa dissolução do açúcar, sendo posteriormente submetido a resfriamento a cerca de 40 °C e distribuído em volumes de 100 mL em erlenmeyers de 250 mL.

- Preparo do meio OkD

O resíduo agroindustrial fresco de produção de queijo de soja precisa ser processado rapidamente para não ser degradado ou deve ser armazenado sob refrigeração a temperatura igual ou inferior a 4 °C (JABS, 2013). Por esse motivo, assim que obtido de pequena indústria local de produção de tofu caseiro, o resíduo foi transportado em banho de gelo, seco em estufa a 60 °C por 24 h, macerado em almofariz esterilizado a granulometria $\leq 300 \mu\text{m}$ e armazenado em temperatura ambiente.

A massa aferida 20 g da farinha de okara foi misturada ao volume de 1 L de água destilada, aquecida sob agitação até a fervura por 3 minutos, resfriada a 70 °C e acrescida da

massa de dextrose. O caldo foi novamente submetido a aquecimento a 100 °C por 3 minutos para completa dissolução do açúcar, resfriado a 40 °C e distribuído em volumes de 100 mL em erlenmeyers de 250 mL. Ensaios preliminares foram realizados variando-se a concentração de okara de 4 g/L a 70 g/L, a fim de se verificar qual dessas proporciona maior obtenção de biomassa.

3.1.3 Imobilização em suporte e técnica utilizada

A biomassa foi imobilizada em esponja de poliuretano (PU) em cubos (4 x 4 x 4 mm – Esfrobom BETTANIN) tratados com HNO₃ (Dinâmica) a 3% (V/V) para neutralizar o efeito antimicrobiano da fabricação, lavados com água destilada, secos em estufa a 60 °C por até 24 h, mantidos a temperatura ambiente em dessecador e armazenados a temperatura ambiente. A imobilização do fungo deu-se pelo acréscimo de 0,5 g de PU a cada frasco erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de caldo de cultivo.

O crescimento dos fungos nesse suporte de imobilização utilizou da técnica de fermentação submersa em frascos agitados, em incubadora Tecnal TE-424 sob agitação orbital a 170 rpm, a temperatura de 30 °C, por 96 h, seguida de procedimento de esterilização a 120 °C por 20 minutos, em autoclave vertical Prismatec CS. A biomassa imobilizada e inativada termicamente foi lavada com água destilada, filtrada a vácuo e seca em estufa Solab SI 102/221 a 60°C, por 24h.

3.1.4 Estudos de bioadsorção

Os estudos de bioadsorção foram feitos em caráter exploratório, em batelada, em tanque de mistura e coluna de leito fixo, em temperatura ambiente, conforme segue.

- Ensaios em batelada em tanque de mistura completa

Alíquotas de 50 mL dos efluentes diluídos foram transferidas a frascos erlenmeyers de 250 mL, acrescidos de massas de biomassa inativada de ambos os fungos cultivados nos dois

meios de cultura, variando-se em 0,125 g, 1 g e 2 g. O mesmo foi feito com massa de PU tratada sem biomassa para o experimento controle. Os frascos foram incubados a 170 rpm, 25 °C, variando o tempo de contato em 20 h e 40 h.

A biomassa foi separada do meio líquido por filtração seguida de centrifugação a 3000 rpm por 5 minutos em centrífuga Solab Científica SL-700. A eficiência de descoloração do efluente têxtil foi obtida em espectrofotômetro UV-Vis Astral Científica Edutec em varredura de 350 a 750 nm em cubeta de quartzo com 10 mm de caminho óptico.

- Ensaio em batelada em coluna de leito fixo

Dois colunas de vidro encamisadas cujas dimensões são 3 cm de diâmetro interno, 12,7 cm de altura, 96 ml de volume na parte encamisada e 166 mL quando conectadas a mangueiras foram utilizadas, figura 2. Realizaram-se testes para determinação da massa necessária de biomassa para recheir a coluna de vidro a várias alturas de leito, conforme Chen et al. (2011), Vimala et al. (2011) e Han et al. (2009) avaliaram.

Figura 2 – Esquema experimental utilizado, coluna de vidro e bomba peristáltica Kamoer – modelo 12V



Fonte: Da autora (2019).

Para proporcionar diferentes vazões de alimentação em fluxo ascensional na coluna de leito fixo, foram utilizadas duas bombas peristálticas da marca Kamoer -12V conectadas a fontes. Assim, de acordo com a voltagem ajustada na fonte, foram testadas as vazões constantes na tabela 4.

Partindo de volume de 0,5 L de efluente a 10 %, 5 % e 1 % (V/V) de concentração, variaram-se a vazão em alimentação ascensional, o tipo de biomassa e o tempo de contato em 0, 1, 3, 6, 9, 12, 24, 48, 72 e 96 h (PRZYSTAS et al., 2018), em configuração de circulação

total do efluente têxtil diluído, em temperatura 23 ± 2 °C. Alíquotas de 5 mL foram coletadas ao longo dos intervalos de tempo citados, seguidas de centrifugação a 3000 rpm por 5 minutos em centrífuga Solab Científica SL-700.

Tabela 4 - Valores de vazões obtidas com a variação de voltagem

Voltagem (V)	Vazão (mL/min)
12	90
9	60
6	35

Fonte: Da autora (2019).

A eficiência de descoloração do efluente têxtil foi obtida por meio de espectrofotômetro UV-Vis Astral Científica Edutec em varredura de 350 a 750 nm em cubeta de quartzo com 10 mm de caminho óptico, conforme método de análise a ser descrita a partir do item 3.2.

3.1.5 Estudos de dessorção

Analogamente aos procedimentos realizados para estudar a bioissorção, avaliou-se a dessorção em batelada em tanque de mistura e em coluna de leito fixo.

- Ensaio em batelada em tanque de mistura

Após a realização dos ensaios de bioissorção, massa de 2 g das diferentes biomassas utilizadas e coloridas foram eluídas com soluções estoque de HNO₃ (Dinâmica), HCl (Alphatec), Ácido acético glacial (Nuclear), EDTA (Vetec) e NaOH (Dinâmica) a 0,1 M (NASKAR;MAJUNDER, 2017), em volume de 50 mL em erlenmeyers de 250 mL, submetidos a agitação de 170 rpm, a 25 °C por intervalo de tempo de 20 minutos a 20 h. Os mesmos procedimentos para verificação de eficiência para bioissorção foram realizados para a dessorção.

- Ensaios em batelada em reator de leito fixo

A biomassa com melhor desempenho em termos de descoloração do efluente têxtil foi selecionada para recheiar a coluna de leito fixo, utilizando-se volume de 0,5 L da solução eluente de maior dessorção selecionada no ensaio em frascos agitados, sem reciclo.

3.1.6 Regeneração da biomassa em ciclos de adsorção-dessorção

Entre ciclo de dessorção e nova adsorção, mantendo-se a mesma biomassa de recheio, volume de 5 L de água deionizada foi inserido sob a menor vazão ascensional, sem reciclo de líquido. A lavagem é paralisada após o líquido efluente apresentar pH estabilizado em torno de 7,0.

O controle foi feito recheando-se a coluna de vidro com a mesma massa de PU tratada e sem biomassa. Após atingir o tempo limite de 72 h, repetiu-se o procedimento de dessorção e limpeza da biomassa de recheio. Os mesmos procedimentos para verificação de eficiência foram realizados.

3.1.7 Caracterização do biossorvente

A biomassa imobilizada e inativada foi seca e avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em XL30 TMP para verificação da morfologia no suporte de imobilização, bem como possíveis efeitos provenientes de meios de cultivo diferentes. Os grupos funcionais envolvidos no processo de adsorção foram verificados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), usando espectrofotômetro Bruker Vertex 70 sendo os espectros foram obtidos com 32 varreduras de resolução 4 cm^{-1} de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

3.2 MÉTODO DE ANÁLISE

3.2.1 Determinação da eficiência de remoção de cor do efluente têxtil

A determinação da eficiência de remoção de cor ou descoloração pela biomassa fúngica imobilizada foi quantificada e avaliada pelo método DFZ, em que se calcula o coeficiente de absorção espectral para os comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm, utilizando a equação 1 (GÄHR et al., 1994), em alíquotas coletadas do tanque de mistura e da saída da coluna de leito fixo, ao longo do tempo de contato:

$$DFZ(\lambda) = \frac{Abs(\lambda)}{b} \text{ [m}^{-1}\text{]} \quad (1)$$

em que

$Abs(\lambda)$: valor da absorvância no comprimento de onda considerado do DFZ;

b : comprimento do caminho óptico da cubeta.

Para que o registro obtido em espectrofotômetro se mantivesse de acordo com a Lei de Beer (SKOOG; WEST, 1980), as alíquotas retiradas foram diluídas adequadamente.

A porcentagem de descoloração naqueles comprimentos de onda do DFZ, conforme adaptação de Selcuk (2005), foi calculada pela equação 2 (SHARMA et al., 2018):

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

em que:

A_0 : Absorvância inicial no comprimento de onda considerado;

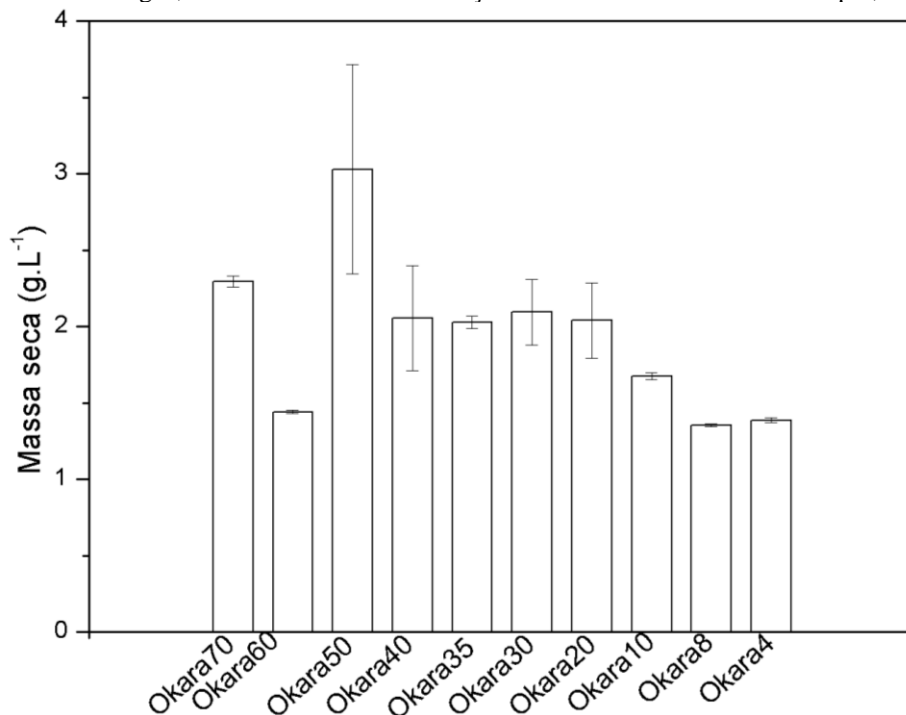
A_t : Absorvância no tempo t , no comprimento de onda considerado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 BIOMASSAS OBTIDAS

A variação de massa de okara em cultivo de *Aspergillus oryzae* em incubação a 170 rpm, 30 °C, por 96 h resultou na obtenção de maior biomassa usando a concentração de 50 g/L, figura 3, ensaios feitos em triplicata. Observou-se que os grânulos não solúveis do okara podem servir de suporte de imobilização preferencial dos fungos em relação à esponja de PU, sendo evidentes nos pellets formados nas concentrações de 30 a 70 g/L, e que foram retidos em papel filtro após procedimento de separação e lavagem.

Figura 3 – Crescimento da biomassa de AO-OkD variando a concentração de okara de 4 g/L a 70 g/L, mantendo fixa a concentração de dextrose em cultivo a 170 rpm, 30 °C, 96

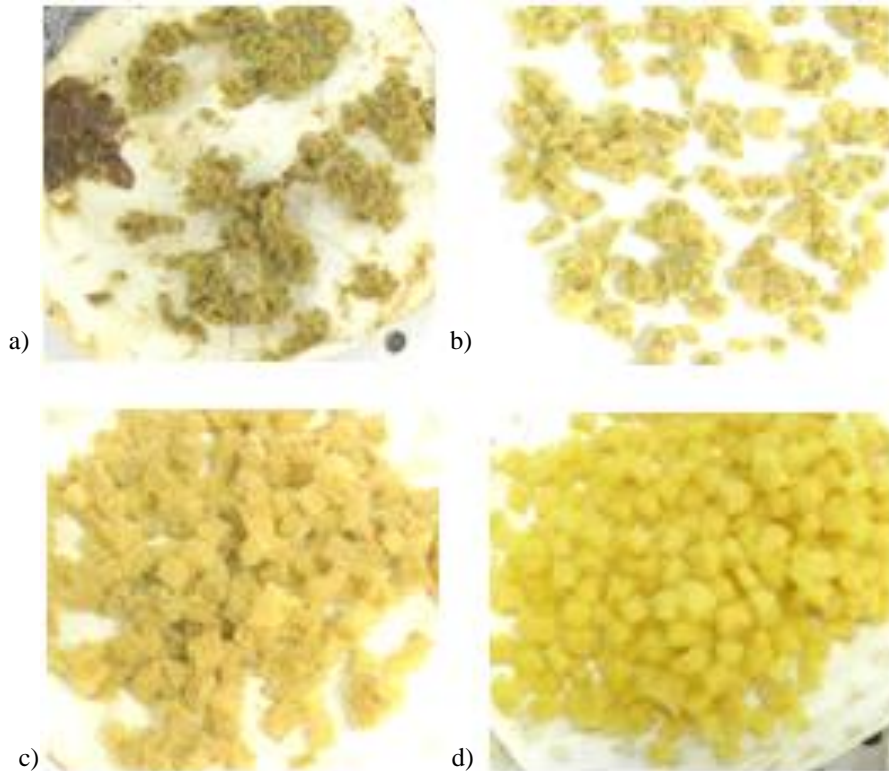


Fonte: Da autora (2019).

Como o crescimento dos fungos na forma de pellets, ou seja, na forma livre, ocorreu concomitante ao crescimento imobilizado no PU, há perda daquela massa. Por esse motivo, nos experimentos posteriores, utilizou-se o okara macerado mais fina e homogeneamente – de granulometria $\leq 500 \mu\text{m}$ a $\leq 300 \mu\text{m}$ – e transferiu-se somente o sobrenadante como meio de cultivo.

Essa granulometria mais fina, de fato, mostrou-se mais adequada por ser compatível com a característica do material de suporte de imobilização, PU, o qual apresenta poros de dimensão aproximada de 400 μm (ANDRADE, 2012), permitindo acesso do fungo ao alimento mesmo no interior do suporte de imobilização.

Figura 4 – Biomassa seca obtida após variação de concentração de okara no meio de cultivo de *Aspergillus oryzae*, mantendo concentração de dextrose fixa a 20 g/L



Fonte: Da autora (2019).

Legenda: a) Okara a 70 g/L.
 b) Okara a 50 g/L.
 c) Okara a 20 g/L.
 d) Okara a 4 g/L.

Observou-se que a biomassa seca obtida de meios de cultivo com concentrações de okara superiores a 20 g/L apresentou deformações de até 50 % de redução de aresta (Figura 4), em que cubos iniciais de 0,4 cm passaram a apresentar dimensão de até 0,2 cm após o término do crescimento microbiano. Nesses casos, o procedimento de lavagem da biomassa se tornou mais difícil visto que, quanto maior a massa de okara utilizado para o meio de cultura, mais viscoso e denso apresentou-se após o fim das 96 h de crescimento dos fungos. Os ensaios foram feitos em triplicata.

Assim, o valor de 20 g/L de okara foi estabelecido como de concentração ótima para prosseguir os estudos. Além de os cubos de PU individualmente mostraram-se bastante intumescidos pelo crescimento microbiano em seu interior e superfície, após processo de

secagem e armazenamento não foi verificada deformação das suas dimensões. A observação entre um cultivo e outro permite afirmar a manutenção das dimensões dos cubos, embora a massa obtida tenha variado (Tabela 5).

A fim de mensurar a quantidade de okara que efetivamente foi utilizada em cultivo, a fração excedente do caldo contendo a farinha insolúvel foi seca em estufa a 60 °C por 336 h, até estabilização, sendo macerada em almofariz a cada 24 h para garantir secagem homogênea. Verificou-se que $64,90 \pm 4,36$ % de okara utilizada no preparo dos meios de cultivo é insolúvel. Assim, concluiu-se que de 20 g/L de okara inicial usado no meio, cerca de 7 g/L efetivamente é biodisponível aos fungos em meio reacional. As medidas foram feitas em triplicata.

Tabela 5 – Biomassa fúngica imobilizada obtida em cultivo a 170 rpm, 30 °C, 96 h

Microrganismo – meio de cultivo	Média da massa seca (g/L)
AO - BD	$16,82 \pm 0,88$
AO - OkD	$20,33 \pm 3,99$
PC - BD	$19,25 \pm 1,08$
PC - OkD	$25,74 \pm 3,61$

Fonte: Da autora (2019).

Após a realização de vinte cultivos, com os dois fungos filamentosos nos dois meios de cultivo diferentes, a maior massa de biomassa imobilizada e inativada termicamente obtida foi com *Penicillium citrinum* no meio okara-dextrose (PC-OkD), conforme tabela 5.

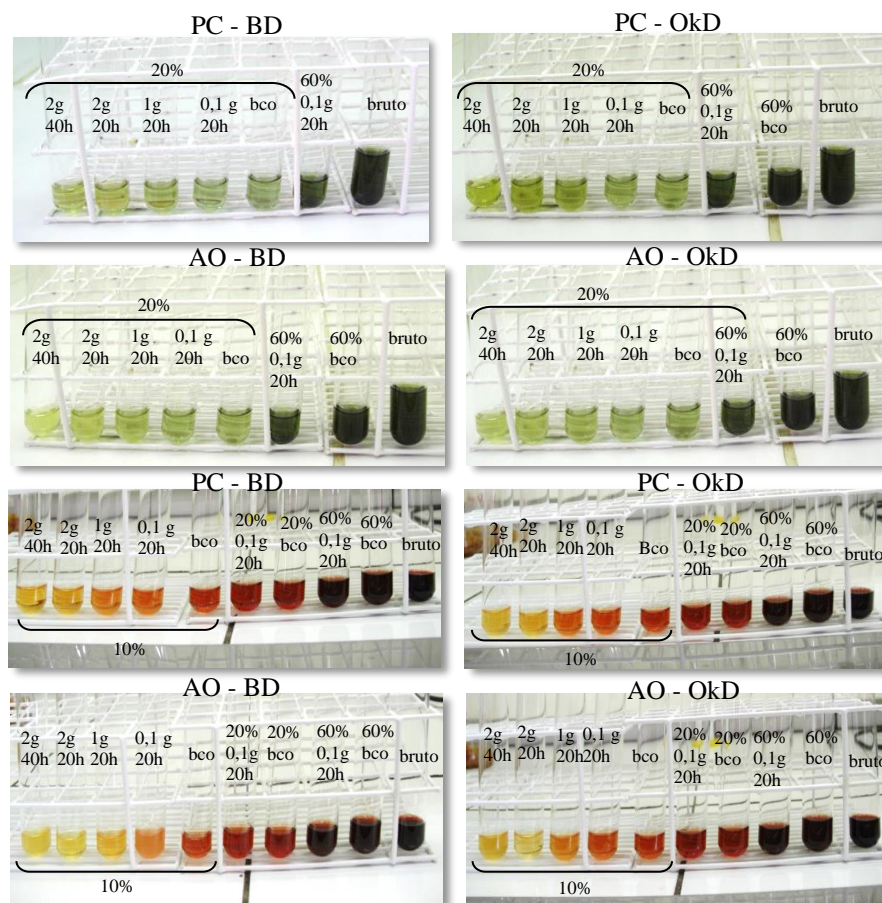
4.2 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO

4.2.1 Ensaios de biossorção em tanque de mistura

Ao fim de 20 h e 40 h, as biomassas postas em contato com efluentes a 60 % (V/V) apresentaram-se coloridas intensamente, contudo pelo fato de a solução continuar muito concentrada, não foi possível perceber redução de sua cor com relação ao controle. As biomassas que entraram em contato com efluentes a 20 % (V/V) também se mostraram coloridas e a solução apresentou redução de cor em relação ao controle feito com o efluente verde.

Os índices DFZ calculados por comprimento de onda, biomassa, tempo de contato e efluente são apresentados na tabela 6. Segundo os valores obtidos, apenas 2 g de PC-OkD, após 40 h de tratamento do efluente alaranjado alcançou o valor abaixo do limite 3 m^{-1} para o comprimento de onda 620 nm. Além disso, 1 g de AO-OkD, após 20 h de contato com efluente verde ultrapassou um pouco o mesmo limite de 3 m^{-1} para o mesmo comprimento de onda avaliado.

Figura 5 - Alíquotas de efluente verde e alaranjado brutos (100 %) a concentrações de 60 %, 20 % e 10 % (V/V), descoloridas com massas (0,1 g, 1 g e 2 g) de PC-BD e PC-OkD, e AO-BD e AO-OkD



Fonte: Da autora (2019).

A descoloração mais evidente pode ser vista ao usar a maior massa (2g) de AO-BD e AO-OkD em ambos efluentes, figura 5. Ensaios complementares com efluente alaranjado a 10 % (V/V) mostraram que após 40 h houve descoloração significativa, sendo mais visível a ocorrida com massa de 2 g de AO-BD.

Verificou-se que o PU do experimento controle não apresentou modificação, ou seja, os cubos de esponja sem biomassa não adsorveram corante do efluente alaranjado diluído de forma visível. Da mesma forma, as soluções nas diversas concentrações não apresentaram

descoloração em relação ao branco, possivelmente demonstrando a propriedade solidez do corante têxtil alaranjado. Para o efluente verde, contudo, foi detectada diferença na coloração da solução a 20 % (V/V).

As curvas obtidas de espectro UV-Vis, Figura 6, de análises de alíquotas de efluente bruto, do controle e das soluções após tratamento com 1 g e 2 g permitiram calcular o índice DFZ, usando a equação 1, e também a porcentagem de descoloração dos efluentes, pela equação 2, conforme segue (Tabela 6).

Tabela 6 – Índice DFZ calculado por comprimento de onda, biomassa, tempo de contato e efluente

Comp. de onda (nm)	Limite DFZ (m ⁻¹)	Biomassa/Massa e tempo	DFZ (m ⁻¹)							
			Efluente alaranjado 10% (V/V)				Efluente verde 20% (V/V)			
			1 g 20 h	2 g 20 h	2 g 40 h	Controle*	1 g 20 h	2 g 20 h	2 g 40 h	Controle*
436	7	PC-BD	38,75	34,37	31,88	164,00	30,00	30,62	31,25	76,87
		PC-OkD	25,63	43,12	38,75		37,50	35,00	30,63	
		AO-BD	26,25	36,87	33,13		27,50	23,75	23,75	
		AO-OkD	38,75	24,37	18,13		21,25	25,00	21,88	
525	5	PC-BD	28,13	26,87	19,38	97,25	14,38	15,00	14,38	15,62
		PC-OkD	16,25	26,25	14,38		16,25	14,37	15,63	
		AO-BD	19,38	21,87	16,88		13,75	11,87	15,63	
		AO-OkD	31,88	17,50	14,38		13,13	13,12	12,50	
620	3	PC-BD	7,50	6,25	5,62	17,50	8,75	5,62	4,37	11,25
		PC-OkD	4,37	3,75	1,87		10,00	4,37	5,00	
		AO-BD	5,00	4,37	5,00		8,12	5,62	6,87	
		AO-OkD	8,12	6,87	4,40		3,12	5,00	5,00	

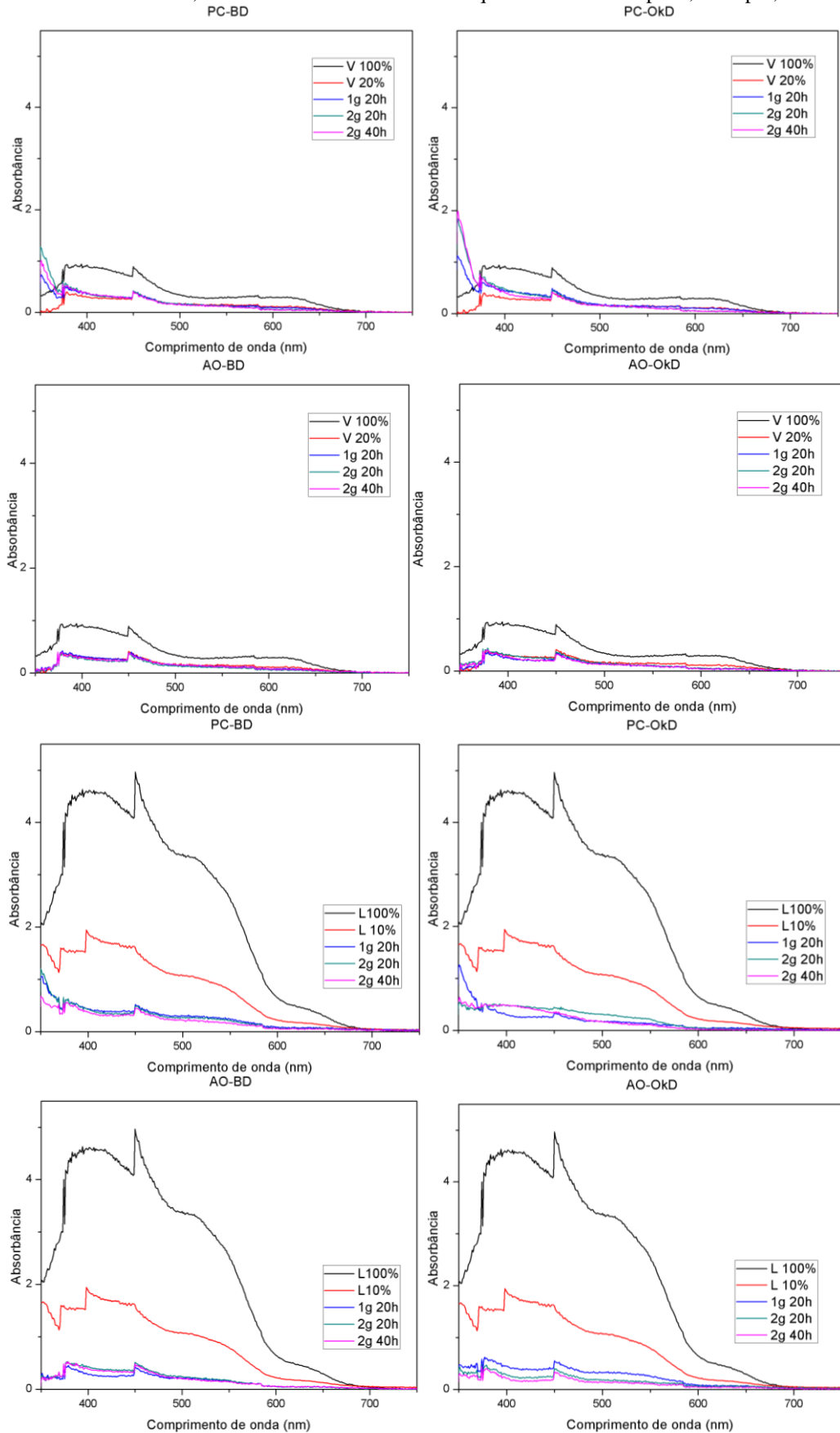
* Valor inicial.

Fonte: Da autora (2019).

Foi possível constatar que os valores calculados são maiores para o menor comprimento de onda, não havendo relação diretamente proporcional entre aumento de biomassa e aumento de tempo de contato na redução do índice para todos os casos.

No tratamento do efluente verde, ao contrário do que se esperava, para o comprimento de onda 525 nm, há valores acima do calculado para o controle, ou seja, após o contato da biomassa com o efluente, houve aumento do índice para 1 g de PC-OkD após 20 h de contato. Pode se tratar de erro instrumental devido a fatores como oscilações elétricas da instalação do laboratório ou pode significar que o efluente verde não tenha solidez - a solução controle pode ter degradado pela exposição à luz do laboratório e pela agitação da incubadora.

Figura 6 – Curvas UV-Vis dos efluentes alaranjado (L) e Verde (V) tratados com 1 g e 2 g de biomassas, a 20 h e 40 h de contato em tanque de mistura completa, 170 rpm, 25 °C



Fonte: Da autora (2019).

Ainda considerando 525 nm, o tratamento do efluente alaranjado apresentou redução de DFZ de 97,25 m⁻¹ para 14,38 m⁻¹ referente ao uso de 2 g de AO-OkD por 40 h. Ao avaliar os valores a 436 nm, mais uma vez, AO-OkD manifestou melhor redução do índice: de 164 m⁻¹ para 18,13 m⁻¹. Embora não tenha atingido os limites DFZ da legislação ambiental alemã, as biomassas foram capazes de reduzir os valores calculados para o efluente laranja.

Utilizando a equação 2, calcularam-se as porcentagens de descoloração dos efluentes alaranjado e verde, também considerando as mesmas variações anteriores, conforme tabela 7.

Tabela 7 – Porcentagem de descoloração dos efluentes tratados por tipo de biomassa

Massa (g)	Descoloração (%)									
	1			2			2			
Tempo de contato (h)	20			20			40			
Comp. onda (nm)	436	525	620	436	525	620	436	525	620	
Efluente alaranjado a 10 % (V/V)										
PC-BD	76,37	71,08	57,14	79,04	72,36	64,28	80,56	80,07	67,8	
PC-OkD	84,37	83,29	75,00	73,70	73,01	78,57	76,37	85,22	89,28	
AO-BD	83,99	80,07	71,43	77,51	77,51	75,00	79,80	82,65	71,43	
AO-OkD	76,37	67,22	53,57	85,13	82,00	60,71	88,95	85,22	75,00	
Efluente verde a 20 % (V/V)										
PC-BD	-14,28	8,00	22,23	-16,67	4,00	50,00	-19,05	8,00	61,12	
PC-OkD	-42,85	-4,00	11,12	-33,34	8,00	61,12	-16,67	0,00	55,56	
AO-BD	-4,76	12,00	27,78	9,52	24,00	50,00	9,52	0,00	38,89	
AO-OkD	19,04	16,00	72,23	4,76	16,00	55,55	16,67	20,00	55,56	

Fonte: Da autora (2019).

O maior valor de descoloração foi apresentado por tratamento realizado com 2 g de PC-OkD após 40 h de contato com efluente alaranjado, considerando-se comprimentos de onda 525 nm e 620 nm. Constatou-se que embora a porcentagem de descoloração promovida por essa biomassa tenha aumentado com utilização de maior massa e maior tempo de contato, para esses comprimentos de onda os resultados não são discrepantes em relação aos obtidos com 1 g e 20 h.

O aumento de massa e de tempo de contato só aumentou a porcentagem de remoção de cor nos três comprimentos de onda utilizando AO-OkD e para o efluente laranja. Em média, a descoloração promovida por PC-OkD foi mais expressiva, 80 %, seguida de AO-BD a 78 %, AO-OkD a 75 % e, por fim, PC-BD a 72 %, sendo resultados todos próximos.

Em relação ao efluente verde, só foi possível avaliar o desempenho da biomassa AO-OkD com máxima redução de 72 % para 620 nm utilizando 1 g de massa e 20 h de tempo de

contato. Para o caso do efluente verde, contudo, é preciso considerar que nenhum bioissorvente utilizado pode ter apresentado afinidade adequada a ponto de promover redução dos valores ou que as biomassas utilizadas são ineficientes nas condições testadas.

Tabela 8 – Alguns estudos correlatos a este trabalho com fungos filamentosos livres em reator de mistura.

Referência	Fungo / biomassa	Corante Comp. de onda Concentração inicial Massa biomassa	Tempo	Descoloração (por tipo de biomassa)
CORSO et al., 2012	<i>Aspergillus oryzae</i> 5321 livre, vivo (biorremediação) e inativado(bioissorção)	Isolado Azo Vermelho Direto 23 $\lambda=505$ nm 900 $\mu\text{g/mL}$ 15 mg/mL	120 min	Viva: 89% Inativa: 98%
		Violeta Direto 51 $\lambda=550$ nm 400 $\mu\text{g/mL}$ 6 mg/mL		Viva: 84% Inativa: 94%
YANG et al., 2011	<i>Aspergillus oryzae</i> modificado	Isolado e binário a) Azul ácido 25 $\lambda=605$ nm b) Vermelho ácido 337 $\lambda=492$ nm 200 mg/L 0,1 g / 100 mL	360 min	Isolado a) 95,48% b) 97,24% Misturado 53,73% - 95,48%
ALMEIDA e CORSO, 2014	<i>Aspergillus niger</i> 1435 (bioissorção)	Isolado Azo Vermelho Procion MX-5B	3h	Inativa: 30%
	<i>Aspergillus terreus</i> 2679 (biodegradação)	$\lambda=537$ nm 200 $\mu\text{g/mL}$ 3 mg/ mL	Até 336h	Viva: 100%
BOURAS et al., 2017	<i>Aspergillus carbonarius</i> M333 inativa	Isolado aniônico Vermelho Congo $\lambda=500$ nm 50 mg/mL 10 mg/ 30mL	180 min	30,2 mg/g
	<i>Penicillium glabrum</i> Pg1 inativa			44,6 mg/g
KANG et al., 2018	<i>Aspergillus</i> sp. TSA CGMCC 12964	Isolado azo Amarelo mordente 1 $\lambda=345$ nm 50 mg/L 4g/L	120h	Viva/biodegr.: 98,6% Enzima extracel.: 70% Micélio vivo: 18,8% Morta em pó: 44,2 % Inativa: 30,6%
FU e VIRARAGHAVAN, 2002	<i>Aspergillus niger</i>	Isolado diazo aniônico Vermelho congo $\lambda=500$ nm 50 mg/mL 0,2 g/ 75mL	30h	Viva: 12,10 mg/g Inativa: 14,72 mg/g
NING et al., 2018	<i>Aspergillus flavus</i> <i>A5p1</i> Inativa e tratamento ácido	Mistura de a) Azo Azul direto 71 b) Ftalociano Azul direto 86 c) Antraquinona Azul reativo 19 -	7d	0,1 g/L de a, b e c: 98,8%
		0,3 g / 60mL		0,2 g/L de a e b, e 0,1g/L de c: 90,5% 0,2 g/L de a, 0,3 g/L de b e 0,1 g/L de c: 78,5%

Fonte: Da autora (2019).

Ortiz-Monsalve e colaboradores (2019) trataram efluente real por biodegradação contendo corante Vermelho Ácido 357 e Laranja Ácido 142 a concentração maior que 500 mg/L, com biomassa viva e livre de *Trametes villosa* SCS10, obtendo eficiência de descoloração de 85 a 95 % em 264 h. He e colaboradores (2018) também realizaram descoloração de efluente têxtil real diluído 10 vezes e três corantes sintéticos (Vermelho ácido 3R, Escarlate Direto 4BS e Azul Turquesa Direto 5B) isolados a 100 g/L, com biomassa viva e livre de *Trichoderma tomentosum*, por 72 h, obtendo como eficiência de biodegradação de 94 % para o efluente real e até 99,2 % para os corantes isolados.

Na tabela 8 é possível inferir que os resultados obtidos neste estudo de 72 a 80 % de descoloração são inferiores quando comparado aos que utilizaram biomassa inativa e corante sintético único como 94 - 98 % de Corso et al. (2012), são comparáveis com a terceira mistura de Ning et al. (2018), de 78 %, mas inferiores às outras duas, e superiores aos valores de 30 % de Almeida e Corso (2014) e de 30,6 % de Kang et al. (2018).

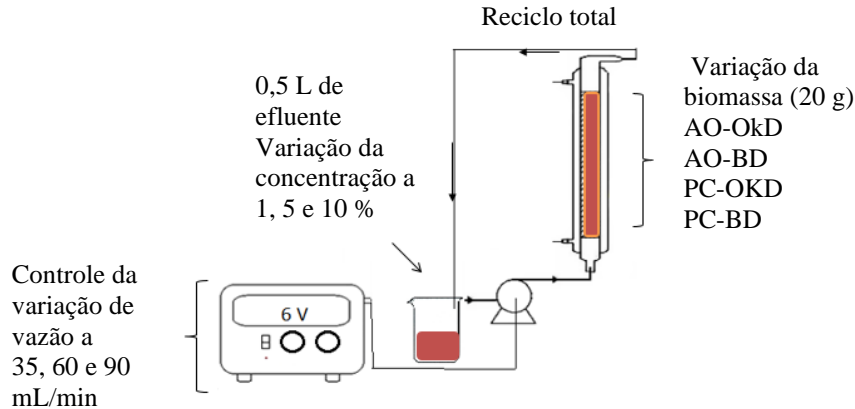
Assim sendo, considerando os aspectos analisados na figura 6 e tabelas 6 e 7, o efluente verde embora não precise de grandes diluições para varredura em espectro UV-Vis (lei de Beer), e por isso pareça mais simples de trabalhar, pode ter como desvantagem a menor solidez de sua cor, com possível maior degradabilidade sob exposição à luz, como também menor afinidade aos biossorbentes produzidos. Por esses motivos, optou-se por continuar os estudos somente com o efluente laranja, cujos resultados permitiram comparação deste com outros trabalhos encontrados na literatura.

4.2.2 Ensaio de biossorção em coluna de leito fixo

A massa necessária de biomassa para recheiar uma das colunas de vidro é de cerca de 5g, sendo suficiente para preencher até a linha de encamisamento sem pressionar e sem deformar os cubos de PU. Contudo, acionando-se a bomba com a menor vazão ascensional disponível, o recheio foi carregado para a parte superior da coluna, com toda a biomassa pressionada contra a peneira de contenção, ficando porção inferior da coluna somente com líquido em movimento. Como não se conseguiu fixar a contenção física em vários pontos da coluna de vidro para trabalhar variação de altura de leito, conforme Chen et al. (2011), Vimala et al. (2011) e Han et al. (2009) avaliaram, estabeleceu-se, após testes, a massa fixa de biomassa de recheio em 20g, quantidade que não apresentou movimentação dentro da coluna.

Foram feitos ensaios partindo de 0,5 L de efluente alaranjado a concentração de 10 % (V/V) com cada tipo de biomassa como recheio, em vazão de alimentação ascensional de 35 mL/min em configuração de recirculação total do efluente (Figura 7).

Figura 7 – Esquema experimental realizado com coluna de leito fixo



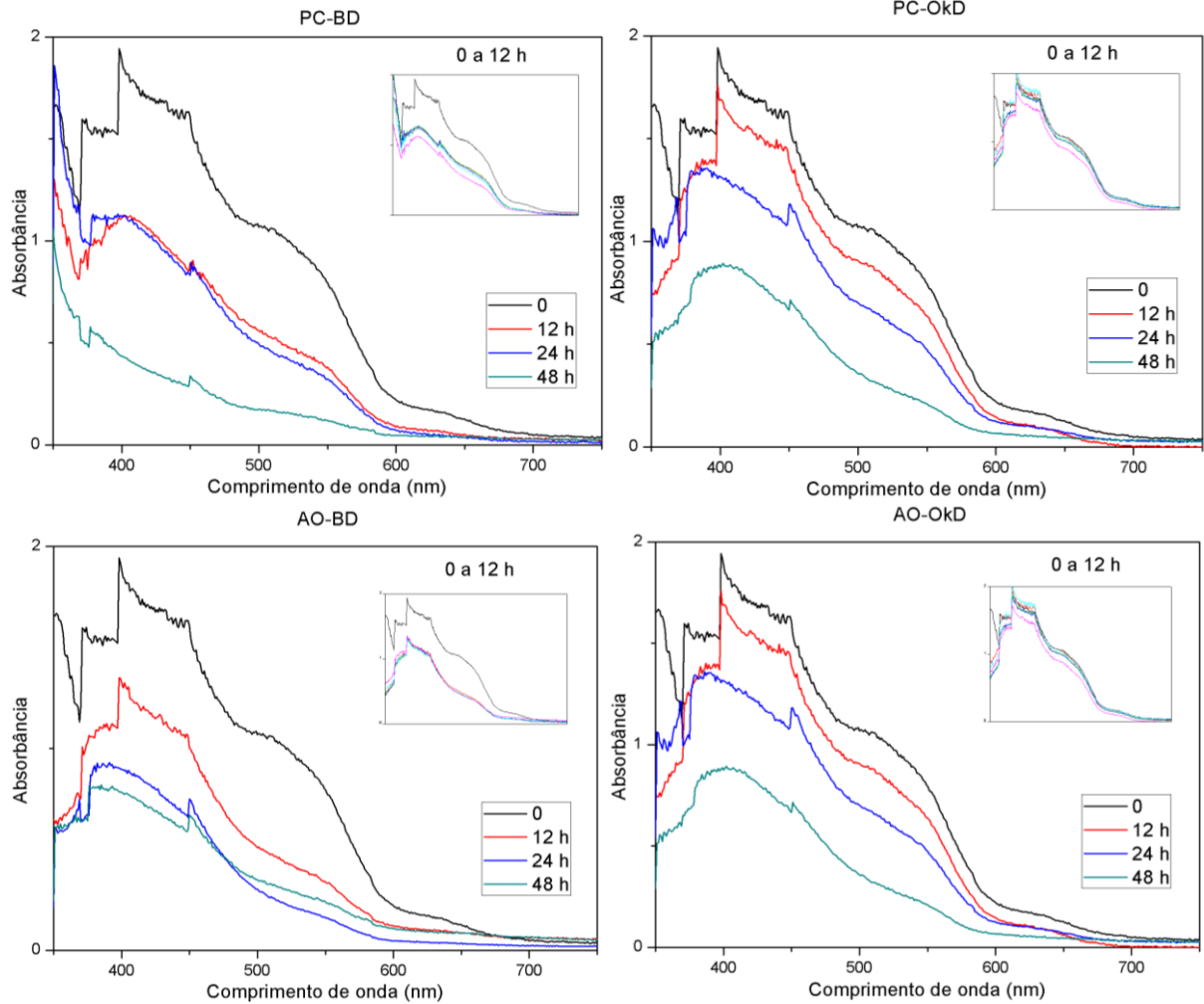
Fonte: Adaptado de Andrade (2012).

Alíquotas de 5 mL foram retiradas da saída da coluna de leito fixo para análise em espectro UV-Vis nos tempos 0, 1, 3, 6, 9, 12 h e depois de 24 em 24 h até 96 h, sob observação de até 264 h. Chen et al. (2011) realizou mais de 100 h de ensaio para uma amostra de adsorção de fluor em leito fixo recheado de lama; Sedighi et al. (2009) descoloriu efluente têxtil real contendo corante azoico Astrazon Red FBL com biomassa de *Phanerochaete chrysosporium* imobilizado em kissiris recheando reator de leito fixo, por 100 h.

Na figura 8 apresentam-se as curvas espectrais obtidas para cada biomassa de 0 a 48 h, sendo que no detalhe superior direito consta as primeiras 12 h de tratamento. É possível verificar que as biomassas cultivadas no meio BD apresentaram maior redução de absorvâncias na primeira hora de tratamento e as cultivadas em OkD apresentaram sobreposição. Também por observar curvas sobrepostas a partir de 48 h, as posteriores até 264 h foram omitidas para permitir visualização do fenômeno até instante em que há alterações significativas. As soluções, ao longo do tempo, foram ficando mais claras e com turbidez, no entanto, em termos de absorvância, não foram verificados valores menores.

Verifica-se que a maior redução de pico ocorreu com a biomassa PC-BD. Ortiz-Monsalve et al. (2019) abordam a diferença de análise de espectro UV-Vis para tratamento por biodegradação e biossorção, explicando que é comum o desaparecimento dos picos de maior expressão, para o primeiro caso; e redução gradual a taxas similares, para o segundo.

Figura 8 – Espectro UV-Vis do efluente alaranjado a 10 % (V/V), de 0 a 48 h, tratados com biomassas AO-OkD, AO-BD, PC-OkD e PC-BD recheando coluna de leito fixo, a 35 mL/min e a temperatura ambiente



Fonte: Da autora (2019).

Em todos os casos, houve descoloração do efluente de cor alaranjado escuro para alaranjado-amarelado, característico, talvez, do pico residual que permanece de 449 a 452 nm.

Pela equação 1, calculou-se o parâmetro DFZ e os valores são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 – Índice DFZ para tratamento do efluente alaranjado a 10 % (V/V) por biomassa em coluna de leito fixo, a 35 mL/min e a temperatura ambiente

Comprimentos de onda (nm)	DFZ (m ⁻¹)					Limite DFZ
	AO-BD	AO-OkD	PC-BD	PC-OkD	Controle	
436	61,6	74,4	27,2	87,8	164	7
620	19,6	5,4	4,2	8,4	17,5	3
525	32,4	27,6	11,2	42,0	97,2	5

Fonte: Da autora (2019).

Constata-se que há redução dos valores em relação ao controle, embora nenhuma biomassa tenha se reduzido ao limite da legislação alemã. A maior redução pode ser verificada

com a biomassa de PC-BD, tabela 9. Em termos de porcentagem, pela equação 2, tem-se que essa biomassa PC-BD atingiu até 88,4 % de descoloração para o comprimento de onda 525 nm (Tabela 10).

Tabela 10 - Descoloração do efluente alaranjado a 10 % (V/V) em coluna de leito fixo variando biomassa, a 35 mL/min e a temperatura ambiente

Biomassa/Comprimentos de onda (nm)	Descoloração (%)		
	436	525	620
PC - OkD	47,2	55,2	54,3
PC - BD	83,4	88,4	75,7
AO - OkD	54,6	71,6	69,1
AO - BD	63,6	77,6	76,6

Fonte: Da autora (2019).

Em média, a maior descoloração foi promovida pela biomassa PC-BD com 82,5 %, seguida de AO-BD com 72,6 %, AO-OkD com 65,20 % e, por fim, PC-OkD com 52,23 %.

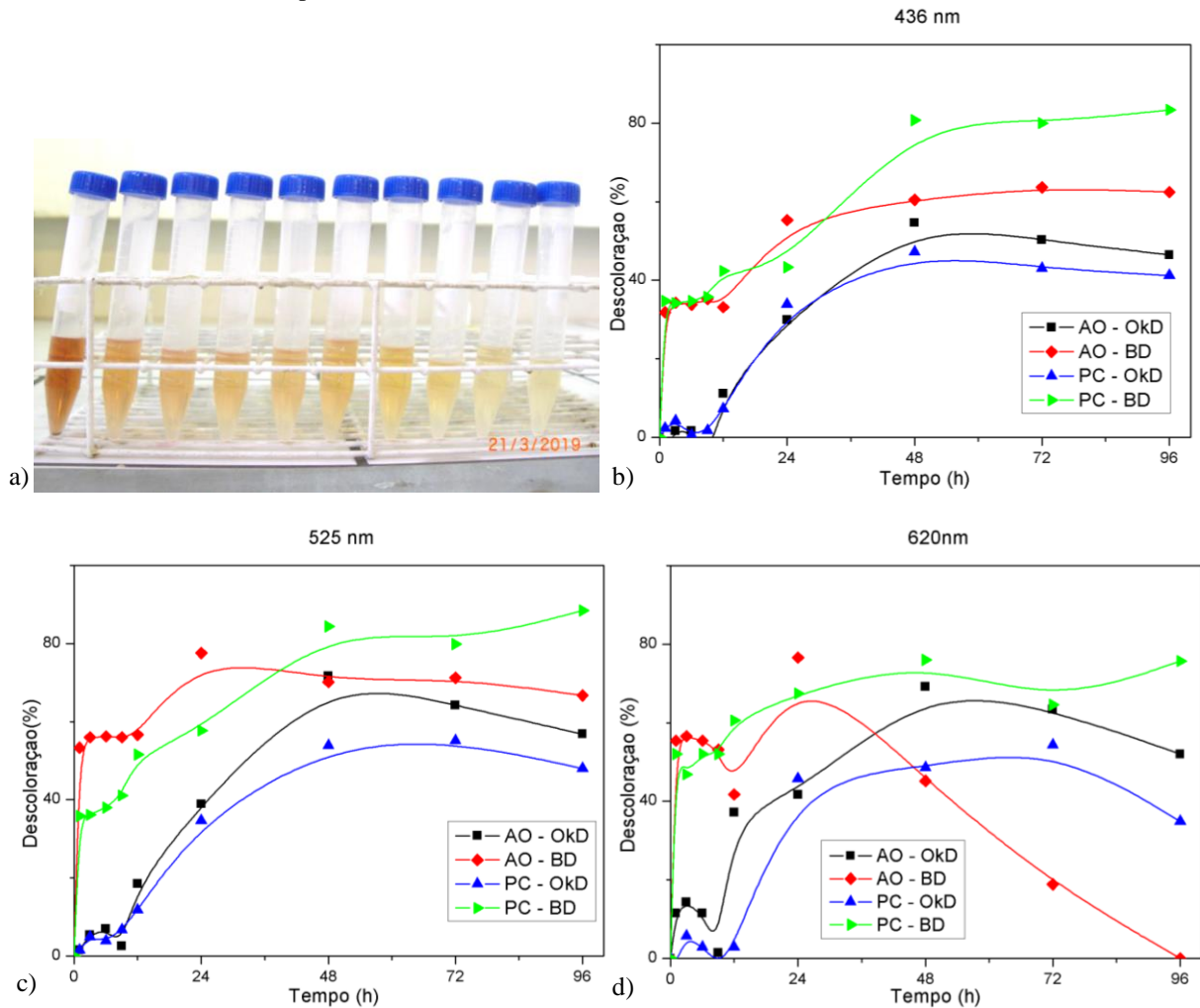
Na figura 9 que apresenta a tendência da descoloração ao longo das 96 h de tratamento do efluente têxtil alaranjado, é possível visualizar a remoção da cor nas alíquotas retiradas para análise até quase sua extinção, em que a coloração passa para alaranjado-amarelado bem claro e pálido. No intervalo compreendido entre 28 e 35 horas ocorre momento de maior descoloração visual acompanhada de queda de pH do efluente, seguidas de formação de turbidez e de emulsão no líquido que sai do reator quando recheado por AO-BD e PC-BD. Deduz-se que, como há geração de turbidez, observada ao fundo das alíquotas centrifugadas em 48 h, a vazão estaria promovendo arraste da biomassa fúngica para fora das esponjas de poliuretano.

Das curvas de descoloração, pode-se atribuir uma mesma tendência para cada biomassa, de acordo com o meio de cultivo. Percebe-se que nos três comprimentos de onda, as biomassas cultivadas em BD apresentam maior crescimento inicial, seguidos de tendência de estabilização até 12 h, havendo um crescimento lento e gradual de 24 a 72 h, quando há nova tendência de equilíbrio que se mantém de 48 a 96 h. Há exceção com AO-BD a 620 nm, que apresenta descréscimo a partir de 24 h, revelando que o biossorvente pode ter sido danificado. Analogamente, as biomassas cultivadas em OkD apresentam menor descoloração de início seguidas de gradual e crescente de 12 a 48 h, mantendo-se valores estáveis de 48 a 96 h. Novamente, somente a 620 nm ocorre tendência de queda.

Solis et al. (2012) em seus estudos sobre aplicação de microrganismos na degradação de corantes azo, menciona a biodegradação de alguns corantes têxteis em ensaios em que microrganismo recebia amido e corante como fontes de carbono. Entretanto, tal menção

relaciona-se ao uso de biomassa viva. Assim sendo, é preciso apurar as análises e realizar modificações experimentais para entender o mecanismo que torna a biomassa PC-BD melhor bioissorvente que as demais nessas condições.

Figura 9 – Descoloração de 0 a 96 h para tratamento do efluente alaranjado a 10% (V) coluna de leito fixo, a 35 mL/min e a temperatura ambiente



Fonte: Da autora (2019).

Legenda: a) Alíquotas de PC-BD descoloridas ao longo do tempo.

b) Descoloração (%) observada no comprimento de onda 436 nm.

c) Descoloração (%) observada no comprimento de onda 535 nm.

d) Descoloração (%) observada no comprimento de onda 620 nm.

Conforme Chojnacka (2008), trabalhar com efluentes reais significa tratar de sistema multicomponente em que as tendências das curvas não são previstas como ocorreria com sistema de corante único. É preciso considerar também a descrição do fenômeno da adsorção competitiva de Zang et al. (2012).

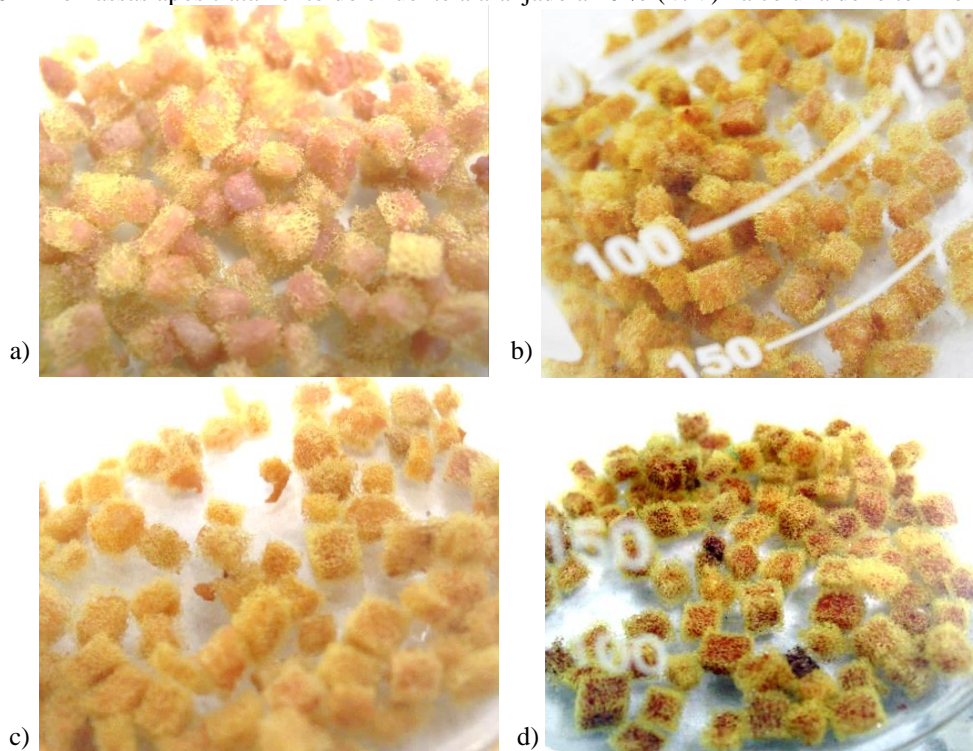
Nesse sentido, possivelmente, os sítios ativos das biomassas teriam maior afinidade com outros componentes – colorantes ou compostos coadjuvantes do tingimento – na região a 452 nm, por isso o pico residual no espectro. Associando-se a questão da formação de emulsão com

o pico residual a 450 nm pode-se inferir, conforme Chojnacka (2008), que pode estar ocorrendo outro fenômeno além da fisissorção de moléculas de corante à biomassa. Um deles seria a quimiossorção por deslocamento de ligantes entre grupos funcionais e a consequente liberação de outro composto na solução.

Uma possibilidade a abarcar seria inferir que o pico se refere a expressão de absorbâncias de muitos compostos como o corante têxtil azo Acid Orange 52, cujo comprimento de onda é 452 nm. Como existe cerca de dez mil corantes e destes, em torno de três mil são têxteis, é preciso estudar com detalhamento. Ademais, a técnica de espectrofotometria não é seletiva e a grande região de absorção pode contemplar três ou mais outros colorantes.

A figura 10 apresenta as biomassas ao final do tratamento na coluna de leito fixo. Além das diferenças nas curvas de descoloração por meio de cultivo, a coloração é distinta para cada biomassa, sendo mais intensa para as provenientes de OkD e mais pálidas para as de BD. Tendo em vista os melhores resultados alcançados na descoloração promovida pela biomassa PC-BD, nos ensaios seguintes a mesma foi mantida, variando-se a vazão ascensional do efluente de acordo com valores da tabela 4, quais sejam: 35, 60 e 90 mL/min. Foram mantidos o tempo de 0 a 96 h, a temperatura ambiente e a concentração do efluente têxtil a 10 (V/V).

Figura 10 – Biomassas após tratamento do efluente alaranjado a 10 % (V/V) na coluna de leito fixo



Fonte: Da autora (2019).

Legenda: a) PC-BD.

b) PC-OkD.

c) AO-OkD.

d) AO-BD.

É possível, pois, afirmar que a coloração final dos bio sorventes não tem relação direta com a capacidade de adsorção apresentada diante do efluente tratado.

Charumathi e Das (2012) trabalharam com *Candida tropicalis* inativo e imobilizado em alginato para recheio de reator de coluna em tratamento de efluente real preto, usando vazão ascensional de 0,5 a 1 mL/min. Han et al. (2009) recheou coluna de vidro com folha de fênix em pó em tratamento de azul de metileno a 5, 8 e 12 mL/min. Nesses dois estudos, bem como nos demais consultados que não apresentam bio sorventes similares, a vazão utilizada para o tratamento em coluna de leito fixo é baixa, de 0,5 a 12 mL/min.

Ainda assim, neste trabalho pretendeu-se aplicar vazões mais altas (35 a 90 mL/min) de modo a tentar reproduzir ou se aproximar das vazões utilizadas industrialmente. Cabe considerar também que, pela configuração experimental, há compensação do contato do soluto do efluente têxtil real com o bio sorvente promovida pelo reciclo total.

No detalhe superior direito da figura 11, que apresenta as 12 primeiras horas de funcionamento da coluna de leito fixo, sendo as reduções muito similares. Verifica-se que a variação de vazões promove maior redução dos picos entre 12 e 24 h, sendo os mais baixos atingidos de 72 a 96 h. No entanto, pelas imagens da figura 11 observa-se que os líquidos finais diferem de coloração. Qualitativamente, a maior vazão de 90 mL/min descoloriu mais o efluente têxtil provavelmente pelo soluto entrar em contato com bio sorvente em um número maior de ciclos.

Aplicando a equação 1, calcularam-se os valores do parâmetro DFZ por vazão aplicada tratando efluente alaranjado a 10 % (V/V), ao longo do tempo, tabela 11.

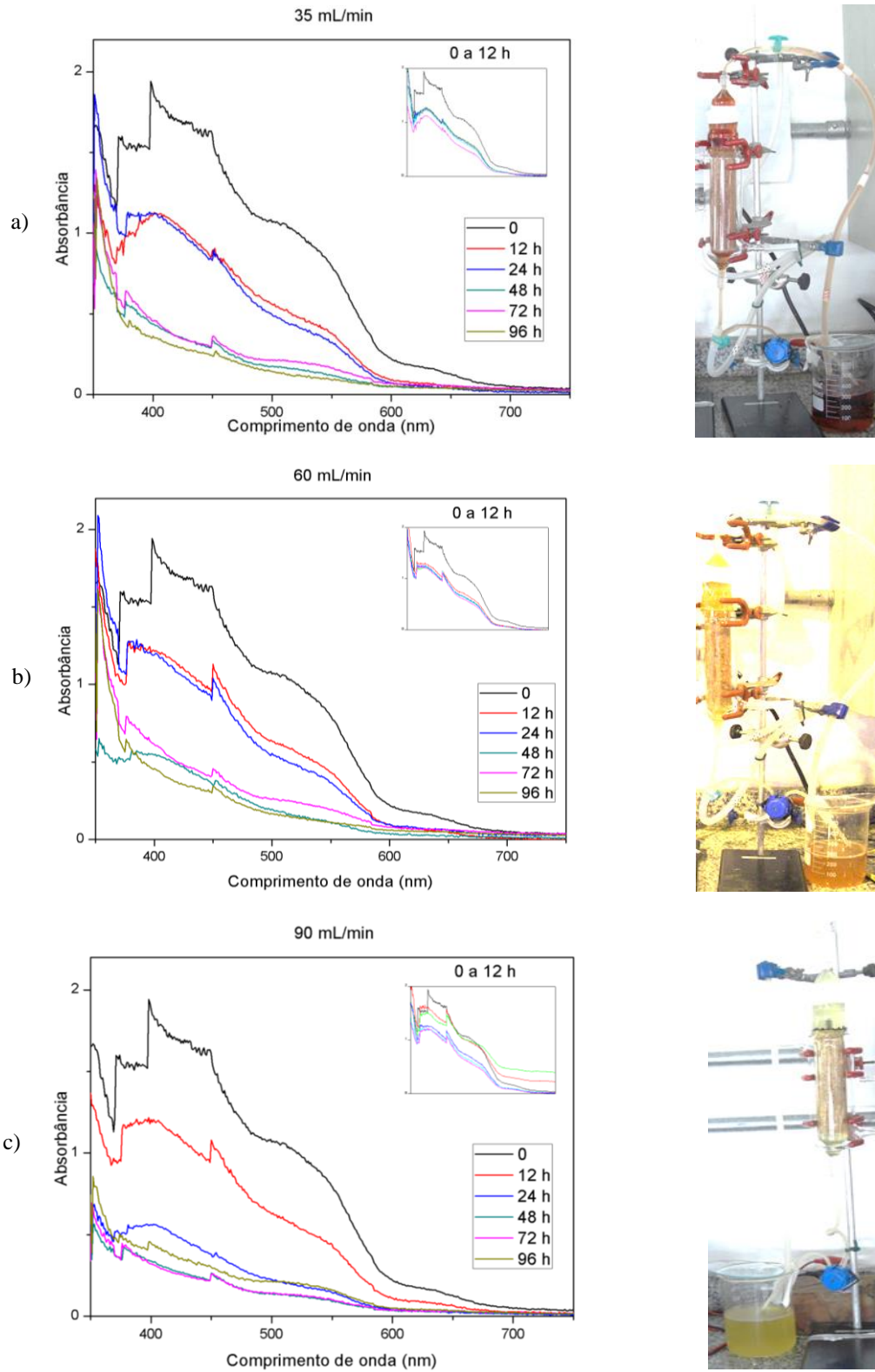
Tabela 11 – DFZ variando a vazão do efluente alaranjado, em coluna de leito fixo, tratado com PC-BD, em 96 h

Comprimentos de onda (nm) / vazões (mL/min)	DFZ (m ⁻¹)				
	35	60	90	Controle	Limite DFZ
436	27,2	32,8	23,4	164,0	7
525	11,2	13,6	12,2	97,2	5
620	4,2	2,7	3,2	17,5	3

Fonte: Da autora (2019).

Segundo os parâmetros DFZ obtidos, apenas a vazão intermediária atingiu a meta da norma alemã em 620 nm. A maior redução foi verificada com a maior vazão em 436 nm. Ainda assim, a redução promovida pelo tratamento com as três vazões foi similar.

Figura 11 – Espectro UV-Vis de 350 a 750 nm, para tratamento de efluente têxtil alaranjado em coluna de leito fixo a concentração de 10 %, em temperatura ambiente



Fonte: Da autora (2019).

Legenda: a) Vazão a 35 mL/min.

b) Vazão a 60 mL/min.

c) Vazão a 90 mL/min.

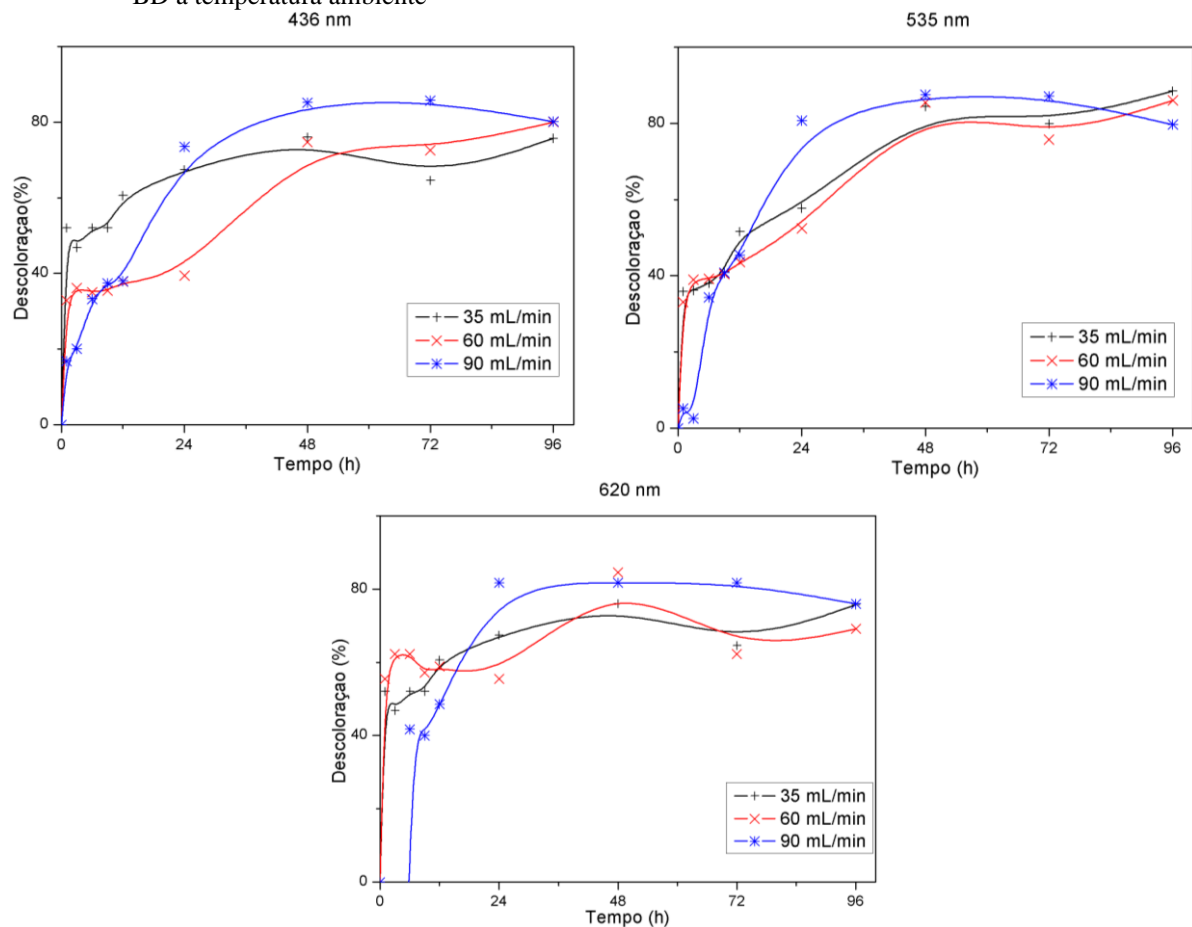
Aplicando a equação 2, tem-se os valores de porcentagem de descoloração por comprimento de onda do DFZ, tabela 12, figura 12.

Tabela 12 - Descoloração de efluente de acordo com vazão e comprimento de onda, em coluna de leito fixo

Comprimento de onda (nm)	Vazão (mL/min)	Descoloração (%)	Tempo (h)
436	35	83,4	96
	60	80,0	96
	90	85,7	72
525	35	88,4	96
	60	86,0	96
	90	87,5	48
620	35	75,7	96
	60	84,6	48
	90	81,7	24

Fonte: Da autora (2019).

Figura 12 – Descoloração do efluente alaranjado a 10 % (V/V) de concentração, de acordo com comprimento de onda do DFZ, variando-se a vazão a 35, 60 e 90 mL/min em coluna de leito fixo recheado com PC-BD a temperatura ambiente



Fonte: Da autora (2019).

Em média, a maior descoloração foi obtida com a vazão de 90 mL/min, com 84,96 % de remoção, seguida da de 60 mL/min com 83,53 % e 30 mL/min com 82,5 %. Pelos gráficos da figura 12, é possível acompanhar, ao longo do tempo, que a maior vazão atinge maiores valores de remoção mais rápido. Os valores de descoloração final são similares, todavia, o aumento de vazão reduziu o tempo de tratamento de 96 h para 24 h se considerar 620 nm, tende ao equilíbrio e reduziu a cor aparente do efluente têxtil, conforme se observou na figura 11.

O próximo ensaio baseou-se na manutenção dessa maior vazão de 90 mL/min e na variação da concentração do efluente em 1, 5 e 10 %. Charumathi e Das (2012) também investigaram a descoloração de efluente têxtil real com *C.tropicalis* em reator de leito fixo, diluindo-o a 25 %, 50 % e 75 %.

Verifica-se o efeito da concentração inicial do efluente na biossorção ao final do tratamento. Quanto maior a concentração do efluente utilizado, maior a redução nos valores obtidos para parâmetro DFZ e porcentagem de descoloração, conforme tabela 13 a seguir.

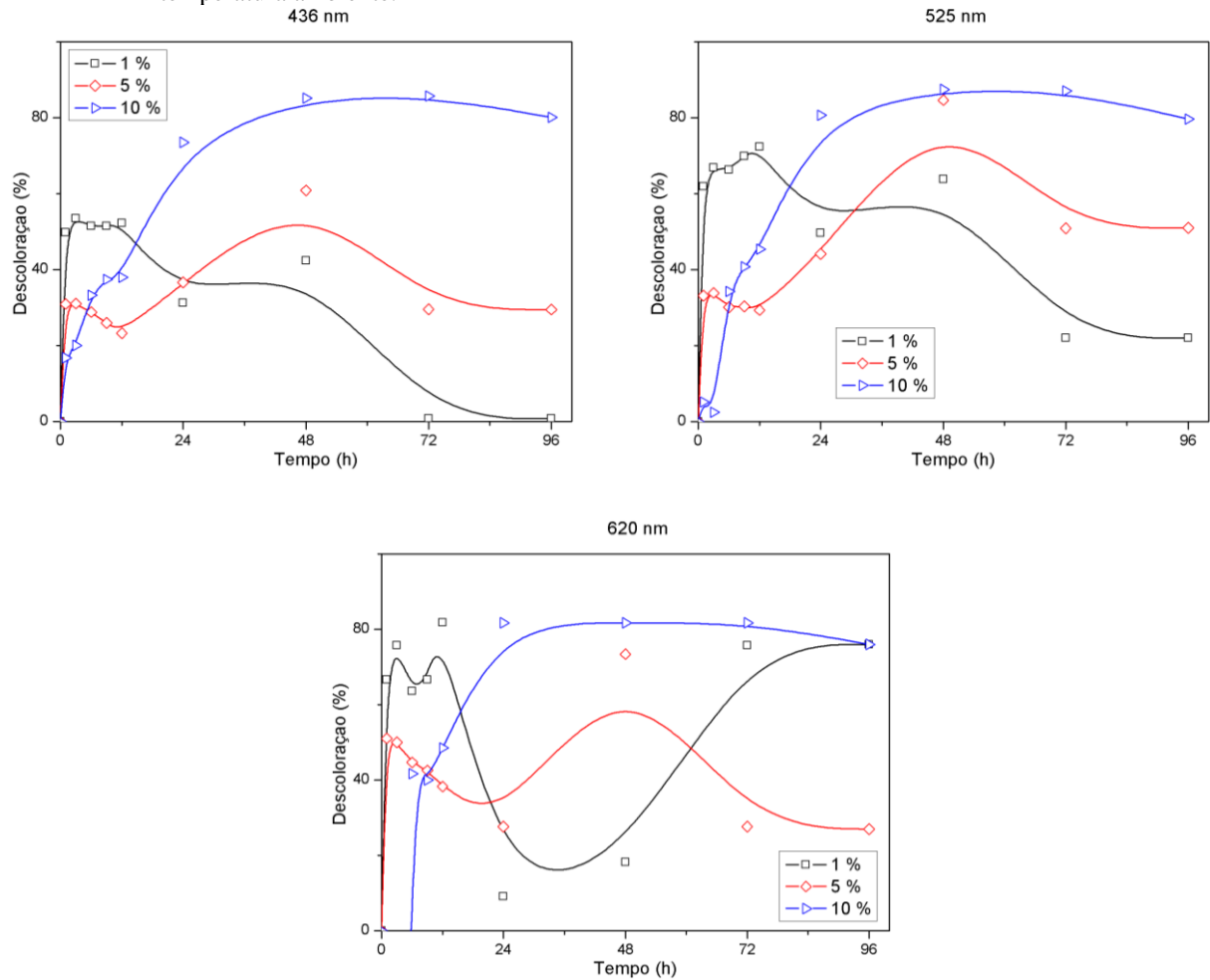
Tabela 13 – ÍndiceDFZ variando a concentração do efluente alaranjado em coluna de leito fixo recheado com PC-BD, a 90 mL/min e a temperatura ambiente

Comprimentos de onda (nm) / Concentração % (V/V)		DFZ (m ⁻¹)			
		1	5	10	Limite DFZ
436	Início	2	84,6	164	7
	Fim	1,8	59,4	23,4	
525	Início	10,8	53,4	97,2	5
	Fim	10,7	26,2	12,2	
620	Início	16,3	9,4	17,5	3
	Fim	15,2	6,8	3,2	

Fonte: Da autora (2019).

Assim sendo, na figura 13, é possível constatar que, para a concentração de 10 % de efluente alaranjado tratado, há aumento gradual da descoloração até 24 h, atingindo máximo de 87,5 % entre 24 e 48 h, seguido de tendência de estabilização até o final do tratamento a 96 h. Em média, a descoloração foi de 84,7 %, em 48h de tratamento para concentração de efluente alaranjado a 10 % (V/V). Para a concentração de 5 %, ocorre rápida descoloração na primeira hora, com queda até 12 h para 436 e 525 nm, e até 24 h para 620 nm; seguida de aumento até 48 h, quando atinge descoloração máxima de 86,6 %, para então tender à queda até o final do tratamento. Em média, a descoloração foi de 72,9 % em 48 h de tratamento, para 5 % (V/V).

Figura 13 – Descoloração variando a concentração de efluente alaranjado a 1, 5 e 10 %, de acordo com comprimento de onda do DFZ, em coluna de leito fixo recheado com PC-BD, vazão a 90 mL/min, temperatura ambiente.



Fonte: Da autora (2019).

Para a concentração de 1 % (V/V) do efluente alaranjado, pode-se inferir maior taxa de descoloração, com 50 % já na primeira hora, seguida de estabilização até 12 h, quando se verifica tendência de queda até o final do tratamento, com exceção para 620 nm, que volta a aumentar a descoloração entre 36 e 96 h. Em média, para 1% (V/V) de concentração, a descoloração foi de 68,8% para as primeiras 12 h e de 41,4 % para 48 h de tratamento de efluente.

De fato, conforme asseveram El-Barghouti e colaboradores (2007) e Noroozi e Sorial (2013), existe dificuldade para atingir equilíbrio quando se trata de efluentes reais. Pode ter ocorrido deslocamentos entre os ligantes por competição e inibição dos sítios, bem como alteração de cargas elétricas em torno da biomassa, perfazendo as alterações de descoloração ao longo do tempo. São necessários estudos mais aprofundados para poder se afirmar se ocorreu competição pelos sítios da biomassa, se se trata de efeitos apenas de dessorção ou

desprendimento de biomassa colorida, se algum componente do multi-soluto promove esse tipo de alteração cíclica, entre outras ocorrências possíveis.

Sobre o efeito da concentração, estudos como o de Arica e Bayaramoglu (2007) também verificaram maior capacidade adsortiva quanto maior a concentração de corante utilizada. Em concordância, Mathur e colaboradores (2018) analisou criticamente o uso de concentrações baixas em estudos com corantes sintéticos isolados, de 25 µg/L a 200 mg/L nos ensaios de descoloração e categoriza que tais estudos não produzem resultados confiáveis para aplicações industriais reais já que a demanda é de concentrações elevadas e de sistemas multi-soluto. Sobre isso, ressalta a necessidade deste tipo de estudos.

4.3 ENSAIOS DE DESSORÇÃO

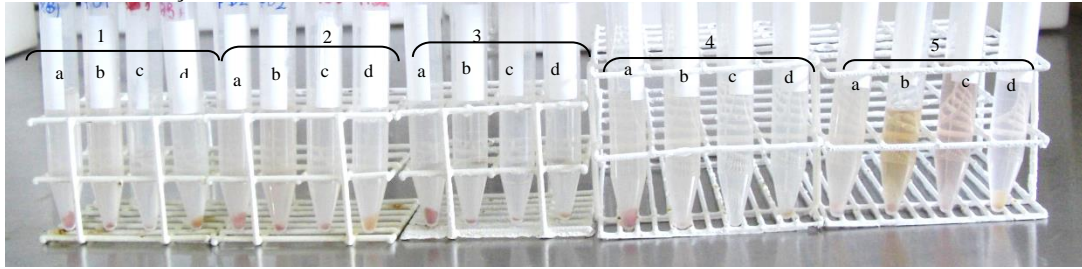
4.3.1 Dessorção em tanque de mistura

Após contato de 2 g dos bioissorventes utilizados na seção 4.2.1 com as soluções eluentes, as alíquotas (Figura 14) de cada erlenmeyer apresentaram-se pouco coloridas, no entanto, com precipitado alaranjado-avermelhado ao fundo dos tubos falcon. Como se pode observar macroscopicamente, a solução eluente mais colorida após contato com biomassas provenientes da bioissorção anterior com efluente alaranjado, a concentração de 10 %, foi o hidróxido de sódio. Os ensaios foram feitos em triplicata.

A maior quantidade visualizada de precipitado foi com PC-BD e possivelmente se trata de biomassa arrastada do suporte de imobilização de poliuretano. Pode-se concordar com o que Andrade (2012) constatou sobre a menor aderência de PC imobilizado em PU quando comparado a outros fungos filamentosos. Era esperado que as biomassas cultivadas com okara apresentassem maior precipitado, tendo em vista a questão dos grânulos insolúveis abordada na seção 4.1.

A partir da análise realizada de varredura do espectro UV-Vis, por comprimento de onda do parâmetro DFZ, constatou-se que não há uma única solução eluente eleita como melhor para todas as biomassas utilizadas, figura 15.

Figura 14 - Alíquotas após eluição das biomassas em tanque de mistura 170 rpm, 25 °C, 20 min com soluções a 0,1 M



Fonte: Da autora (2019).

Legenda: a) PC-BD.

b) PC-OkD.

c) AO-OkD.

d) AO-BD.

1) Ácido nítrico.

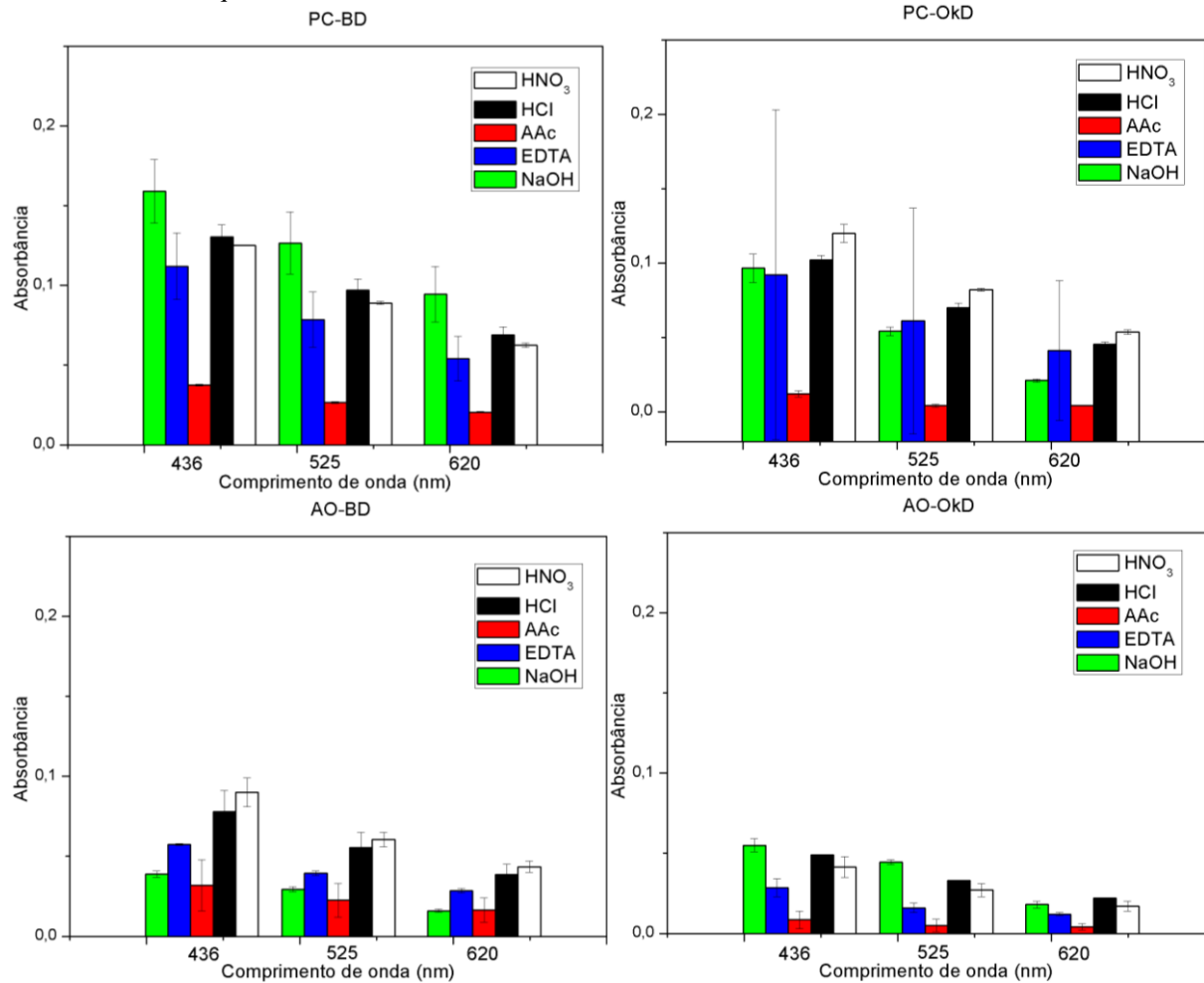
2) Ácido clorídrico.

3) Ácido acético.

4) EDTA.

5) Hidróxido de sódio.

Figura 15 – Espectro UV-Vis obtida da dessorção de biomassas com soluções eluentes a 0,1 M, a 25 °C, 170 rpm em tanque de mistura



Fonte: Da autora (2019).

Para a biomassa PC-BD e AO-OkD, a melhor solução eluente foi o hidróxido de sódio, seguida de soluções ácidas; para PC-OkD e AO-BD, a de ácido nítrico. Em contraposição ao esperado, não houve uma gradação entre tipos de eluente para cada biomassa. A exemplificar, como PC-BD apresentou maior dessorção com solução básica forte, esperava-se que seu comportamento com soluções ácidas fosse antagônico, sendo mínima a dessorção. No caso, a menor dessorção ocorreu com ácido acético, que também é ácido. Além disso, era esperado que os mesmos fungos apresentassem o mesmo melhor eluente ou, ainda, que o meio de cultivo promovesse o mesmo efeito diante de eluentes.

Não foram encontrados na literatura casos semelhantes para comparação, sendo necessários estudos mais detalhados, inclusive com potencial zeta para se inferir possíveis mecanismos de competição na adsorção e dessorção, bem como interferências relativas a repulsão entre moléculas da solução e entre a biomassa e os solutos ao longo do tempo.

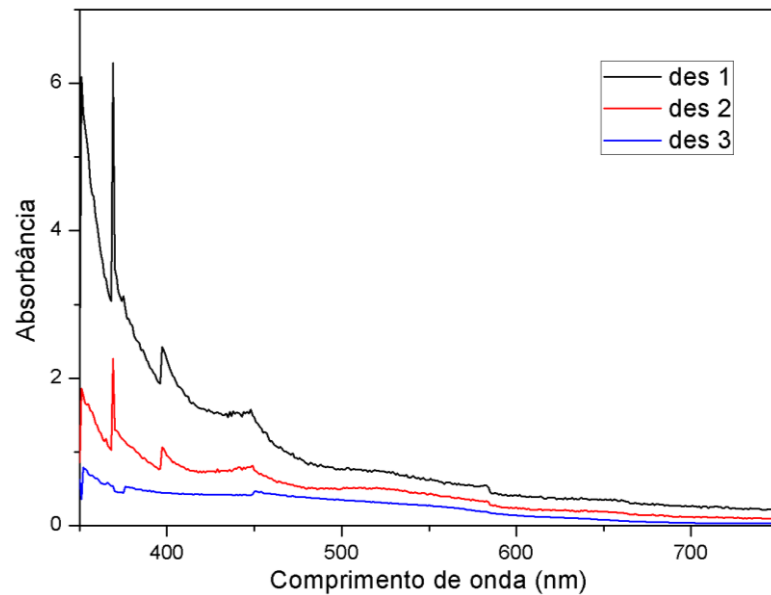
4.3.2 Dessorção na coluna de leito fixo: ensaio de regeneração da biomassa

Como em leito fixo foi utilizado recheio de biomassa PC-BD, o eluente utilizado foi o NaOH a 0,1 M, a melhor solução para essa biomassa no tanque de mistura. Devido a chegada do inverno e conseqüente queda de temperatura ambiente do laboratório para 13 ± 2 °C, foi necessário utilizar banho ultratermoestabilizado (Marconi MA 184) para manter o sistema a 23 ± 2 °C.

Após a eluição, nova solução de efluente alaranjado a 10 % (V/V) foi submetida a tratamento mantendo-se a mesma biomassa PC-BD como recheio da coluna de leito fixo, em vazão de 90 mL/min. Em varredura espectral UV-Vis, figura 16, verifica-se queda de absorvância após 2 eluições.

Segundo Fu e Viraraghavan (2002), a superfície de *Aspergillus niger* inativado é eletricamente negativa e o tratamento com solução como a de NaOH pode fazer a adsorção ser reduzida. Arica e Bayramoglu (2007) analisaram que essa redução se deve à hidrólise da porção fosfolipídica da membrana. Então, ao longo do uso de base forte para promover a dessorção, ocorre também inativação de sítios, reduzindo conseqüentemente a capacidade biossorbitiva de ensaios posteriores.

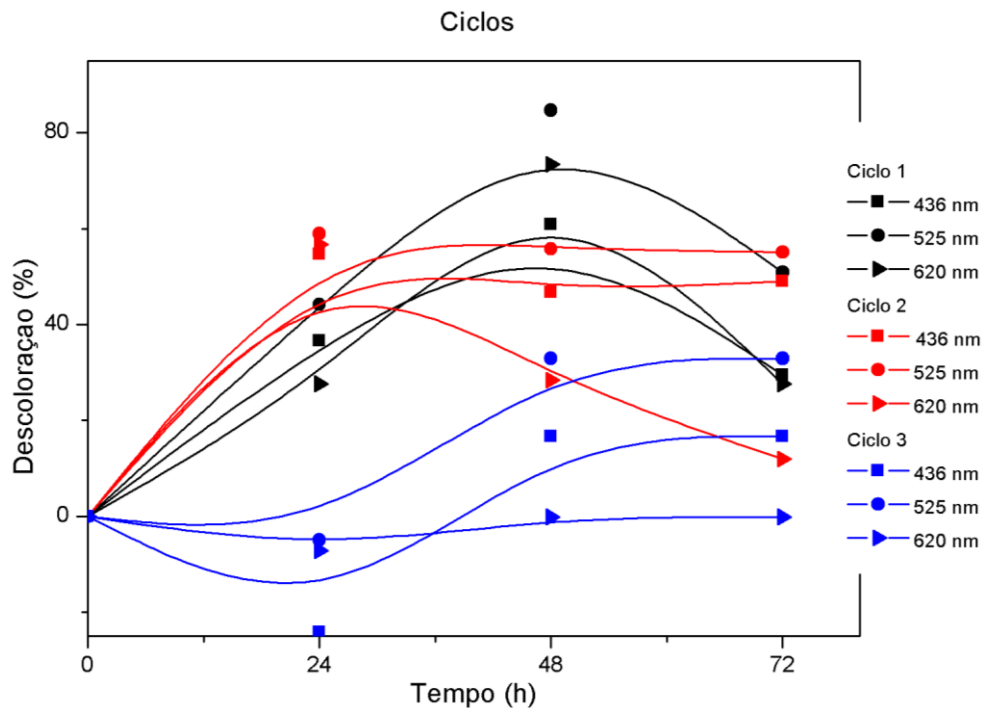
Figura 16 – Dessorções consecutivas de PC-BD com eluente NaOH a 0,1 M, em coluna de leito fixo, 25 °C, vazão 90 mL/min.



Fonte: Da autora (2019).

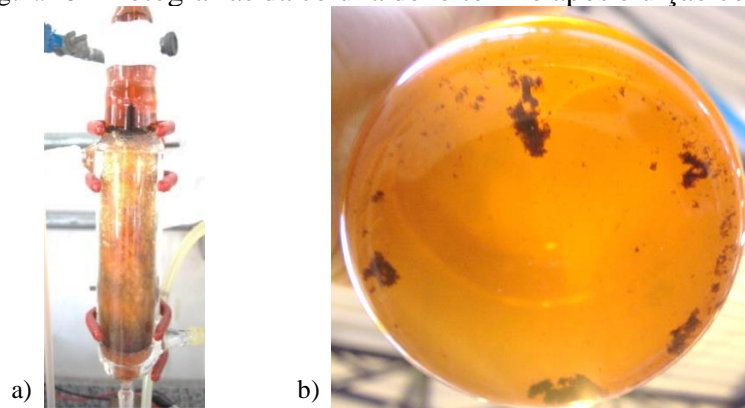
Isso foi constatado ao se reutilizar a mesma biomassa em outros dois ciclos biossorbitivos com efluente alaranjado a 10 % (V/V), submetido a vazão de 90 mL/min ao longo de 72 h, figuras 17 e 18.

Figura 17 – Biossorções consecutivas de efluente alaranjado a 10% (V/V) com a mesma biomassa PC-BD, em coluna de leito fixo, 25 °C, 90 mL/min, 72 h de processo



Fonte: Da autora (2019).

Figura 18 – Fotografias da coluna de leito fixo após eluição com solução de NaOH



Fonte: Da autora (2019).

Legenda: a) Biomassa de PC-BD aparentemente saturada ao fim do 3º ciclo de biossorção, 72 h.
b) Precipitado observado após fim da 2ª dessorção, 72 h.

Na figura 17 é possível visualizar a tendência de redução da capacidade biossortiva de PC-BD após eluição com NaOH e nova passagem de solução a 10 % (V/V) do efluente alaranjado. No 2º ciclo, o valor máximo de descoloração atingido foi de 58,9 % em 24 h e no 3º ciclo 32,9 % em 48 h, tabela 14.

Tabela 14 - Descoloração do efluente têxtil alaranjado a 10 % após dessorção na coluna de leito fixo, 90 mL/min.

Tempo(h)/ λ (nm)	Descoloração 1º ciclo (%)			Descoloração 2º ciclo (%)			Descoloração 3º ciclo (%)		
	436	525	620	436	525	620	436	525	620
24	36,6	44,2	27,6	54,6	58,9	56,7	-24,1	-4,9	-7,1
48	60,8	84,6	73,4	46,7	55,8	28,3	16,7	32,9	-0,1
72	29,5	50,9	27,6	49,1	55,1	11,9	16,7	32,0	-0,1

Fonte: Da autora (2019).

A 48 h, no 1º ciclo, a remoção foi de 84,6 %, sendo reduzida a 55,8 e 32,9 %, nos 2º e 3º ciclos, respectivamente. Huang et al. (2016) avaliaram que a adição de componentes afeta diretamente a capacidade adsortiva, assim, por se tratar de um sistema multicomponente, a diferença de redução entre ciclos pode ser justificada. Para isso é preciso mais estudos aprofundados. Outrossim, a perda de biomassa por arraste também deve ser considerada na efetividade do tratamento de descoloração do efluente.

Sedighi et al. (2009) tratou efluente têxtil contendo corante azo com fungo *Phanerochaeta* vivo, imobilizado em kissiris, como recheio de reator de leito fixo, por até 100 h e conseguiu reutilizar a biomassa por 5 ciclos consecutivos, tendo capacidade adsortiva reduzida de 80 % para 47 %, aproximadamente. Vimala et al. (2011) tratou efluente industrial contendo cádmio com fungo *Pleurotus* vivo como recheio de reator de leito fixo, e obteve até 52 % de remoção do metal, podendo reutilizar o recheio do reator por 3 ciclos. Charumathi e

Das (2012) estudaram efluente têxtil real com *Candida tropicalis* inativo e imobilizado em alginato para recheiar reator de coluna em tratamento de efluente real preto, e reutilizaram a biomassa por 8 ciclos. Asseveraram sobre a rápida e intensa deterioração da biomassa no reator a cada ciclo de dessorção realizado com eluente de NaOH a 0,1 M.

Embora tenha ocorrido perda de biomassa de PC-BD, os experimentos podem ser aperfeiçoados já que tal bioissorvente apresenta potencial no tratamento do efluente têxtil real. É preciso também testar outras soluções eluentes, já que o hidróxido de sódio é capaz de degradar o bioissorvente, o ácido nítrico e o ácido acético não poderiam ser utilizado com biomassa viva por ação fungicida. Isso posto, muitos outros possíveis eluentes precisam ser estudados.

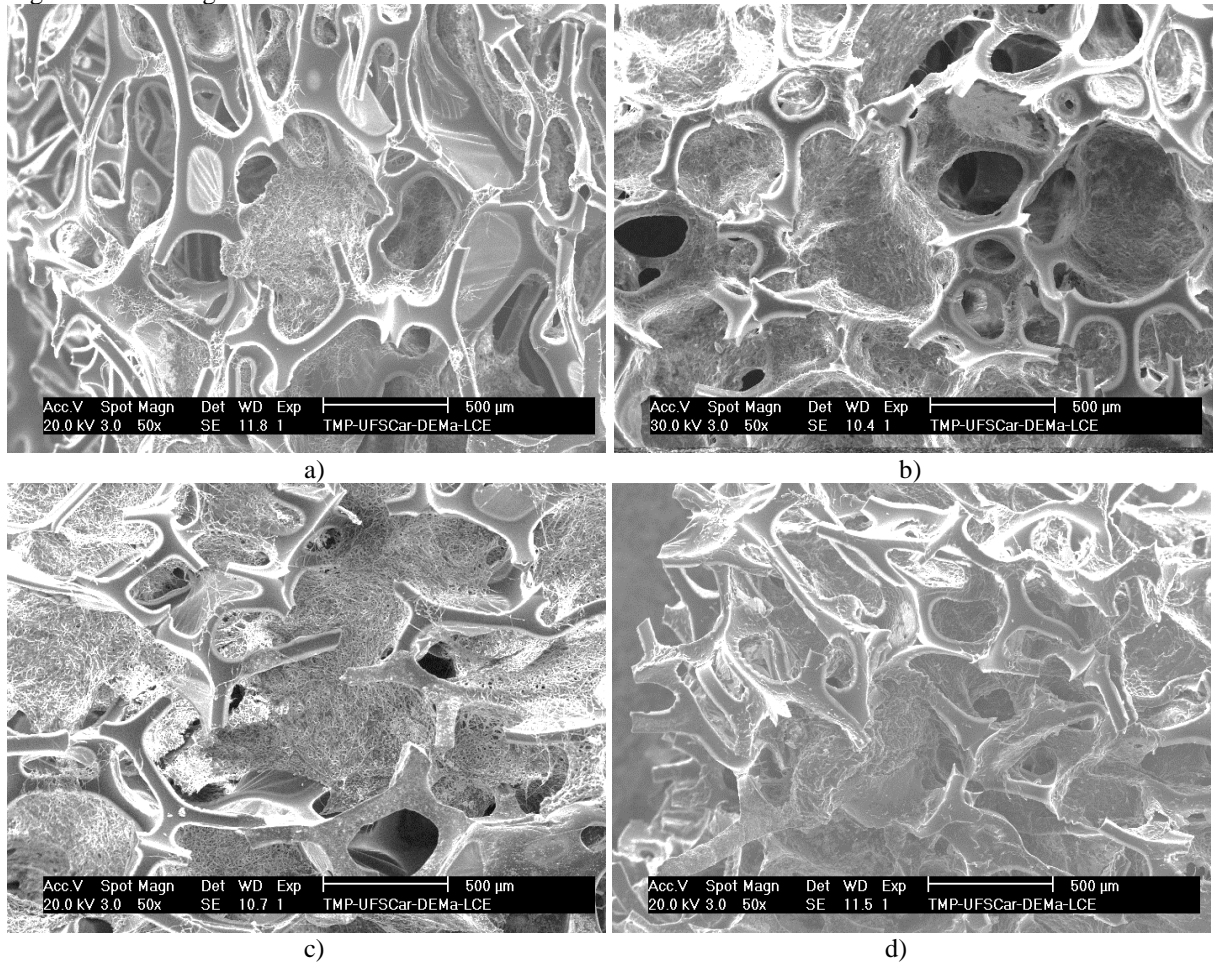
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Detalhes do crescimento microbiano pode ser verificado por meio das micrografias, com aumento de 50 vezes, figura 19. O crescimento dos fungos filamentosos sobre o suporte de imobilização PU difere na densidade de hifas por poros da esponja. Infere-se que a parede celular dos dois fungos pode apresentar particularidades, o que implicaria em diferença eletrostática de sua superfície, no maior ou menor estabelecimento de ligação com o suporte PU, manutenção da adesão ao longo do crescimento no cultivo e também após a inativação realizada em autoclave.

Isso também pode interferir na resistência mecânica ao longo do uso da biomassa em agitação no reator de mistura ou ao arraste em reator de leito fixo. Andrade (2012) comparou a aderência de fungos filamentosos em esponja de PU e concluiu que *Penicillium citrinum* foi o que apresentou a menor em relação a outros analisados. Pela visualização de precipitado após a dessorção em reator de mistura, de fato, PC-BD foi o que mais se despreendeu do suporte de imobilização.

Ambos os fungos, quando na forma livre, crescem como pellets; no entanto, na forma imobilizada, *Aspergillus oryzae* cresceu como filme multicamada recobrendo as paredes dos poros do PU. Diferentemente, *Penicillium citrinum* apresentou crescimento na superfície da esponja, sobretudo, e porções isoladas no interior, havendo mais espaços vazios entre hifas quando comparado com o outro fungo.

Figura 19 – Micrografias das biomassas imobilizadas em PU e inativadas termicamente em aumento de 50 x



Fonte: Da autora (2019).

Legenda: a) PC-BD.

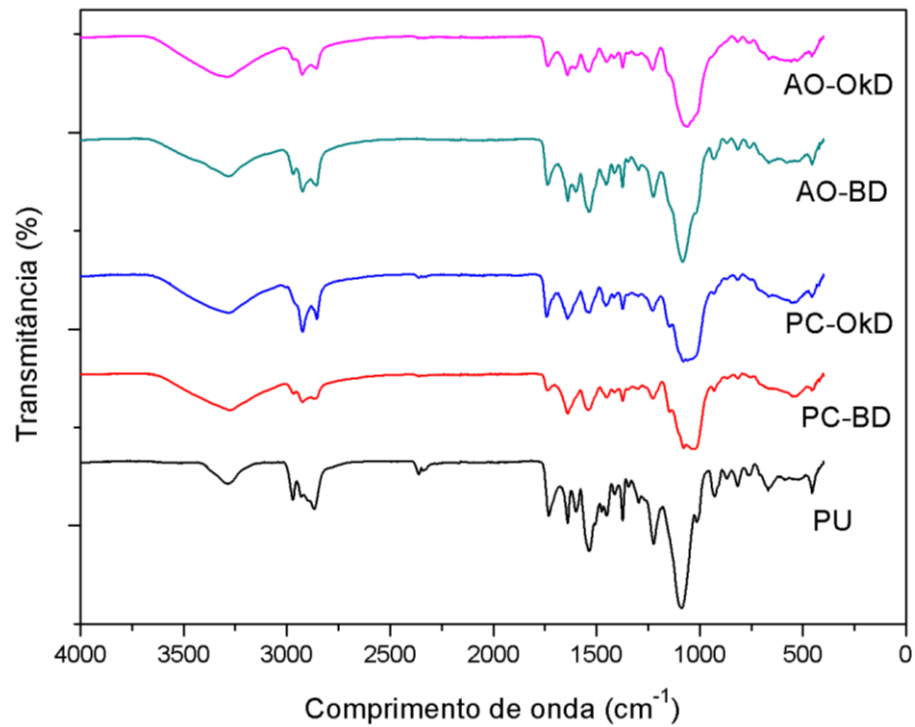
b) PC-OkD.

c) AO-BD.

d) AO-OkD.

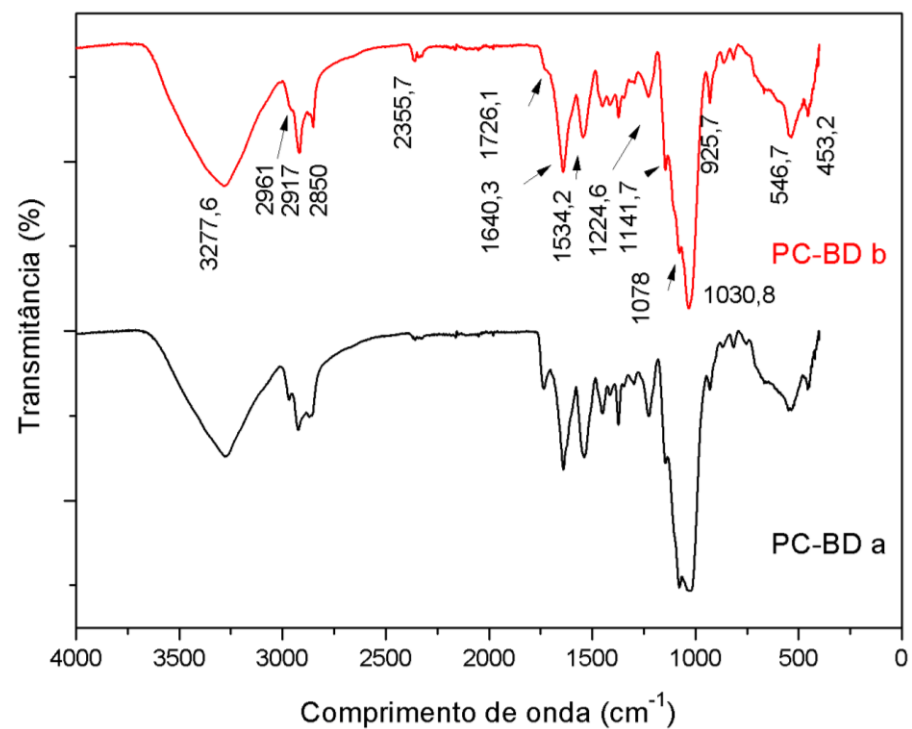
A partir da figura 20, as curvas espectrais obtidas do FTIR permitem observar banda centrada em torno 1085 cm^{-1} , proveniente de grupo éster C-O-C, picos médios em torno de 1200 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e um largo em torno de 3300 cm^{-1} referentes a grupos amina e amida, grupo carbonil C=O ou uretânicos expressos em picos médios próximo a 1700 cm^{-1} e a 1600 cm^{-1} , e alcanos C-H em dois picos médios próximos em torno de 2600 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} . Abaixo de 600 cm^{-1} pode ser resquício do material usado no procedimento da análise ou de íons presentes nos efluentes. Verifica-se que a adsorção das biomassas no suporte de imobilização e o tratamento térmico provocaram deslocamentos e suavizações de picos, evidentemente entre 700 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} , bem como o desaparecimento de pico suave em torno de 2300 cm^{-1} .

Figura 20 – Espectro FTIR do PU e das biomassas imobilizadas e inativadas termicamente antes do contato com efluente têxtil



Fonte: Da autora (2019).

Figura 21 – Espectro FTIR de PC-BD antes e depois do contato com efluente alaranjado a 10%(V/V), em coluna de leito fixo, 90 mL/min, após 96 h de processo, temperatura ambiente



Fonte: Da autora (2019).

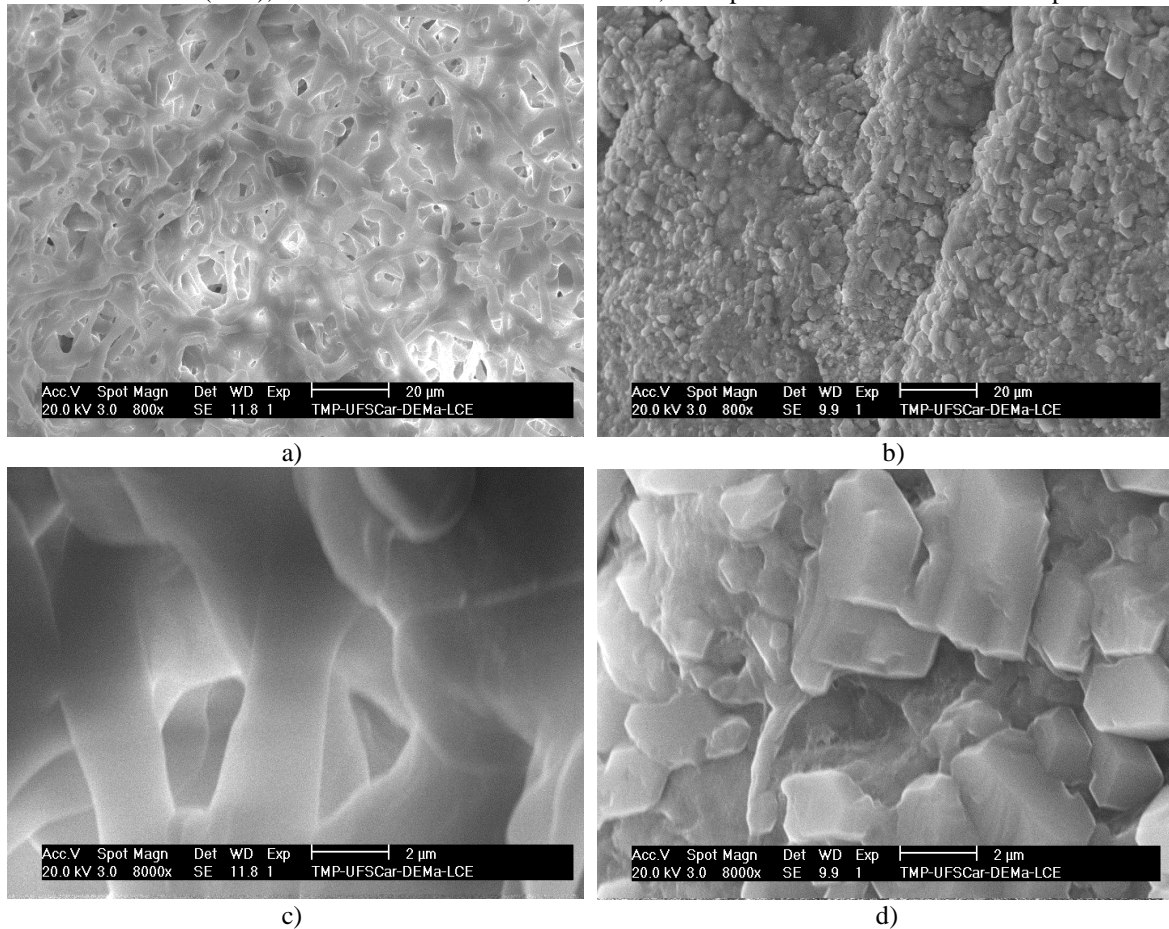
Após a biossorção com efluente alaranjado a 10 % (V/V) em coluna de leito fixo, verifica-se a participação dos mesmos grupos funcionais, figura 21. Há deslocamento da banda centrada para $3277,6\text{ cm}^{-1}$ referente das vibrações de alongamento de amina e amida, e também hidroxilas. As bandas suavizadas em 2961 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} referem-se ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos alcano e da vibração de alongamento da carboxila (PAVIA et al., 2009). Os picos médios em $1640,3\text{ cm}^{-1}$, $1534,2\text{ cm}^{-1}$ e $1224,6\text{ cm}^{-1}$ expressam a participação de amidas – tipo I, II e III – na adsorção dos solutos presentes no efluente têxtil. O pico em torno de 1030 cm^{-1} foi levemente deslocado e refere-se ao estiramento de grupo éster e éter.

Em concordância com as modificações manifestas pela espectroscopia na região do infravermelho, as micrografias apresentam diferenças significativas na superfície da biomassa PC-BD, antes e depois do contato com efluente têxtil. Não é possível afirmar que se trata do sequestro apenas de corante, de um ou de mais, bem como coadjuvantes do tingimento que eventualmente estão presentes (Figura 21).

Evidencia-se, antes da biossorção, que as hifas formam uma rede porosa e de superfície lisa, sobreposta ao PU, recobrando-o como um filme quase homogêneo. Após o tratamento do efluente têxtil alaranjado a concentração de 10 %, por 72 h, em reator de leito fixo submetido a vazão ascensional de 90 mL/min , a biomassa PC-BD inativa e imobilizada em PU mostra-se com outra textura, particulada, recoberta por camadas sobrepostas, que podem ser corantes, outros compostos orgânicos, bem como de coadjuvantes envolvidos no tingimento têxtil.

Kang e colaboradores (2018) também observaram a formação de rugosidades na superfície do micélio de *Aspergillus* sp. TSA CGMCC 12964 que contribuíram para aumento da superfície de contato do micélio com a solução; segundo esses autores, as muitas partículas aderidas nas superfícies do fungo após o contato com efluente deve-se a corante não dissolvido na solução. Isso também é condizente com Mathur e colaboradores (2018), em que *Aspergillus lentulus* apresenta deposições e precipitações aderidas à superfície da biomassa inativa. Naskar e Majunder (2017) ressaltam como evidência da adsorção a modificação da aparência da superfície do fungo *Aspergillus niger*, caracterizando-as como regulares e suaves antes do contato com corante amarelo ácido e como irregulares e rudes após a adsorção.

Figura 22 – Micrografias de PC-BD antes e depois do contato com efluente têxtil alaranjado a concentração de 10 % (V/V), em coluna de leito fixo, 90 mL/min, a temperatura ambiente em 72 h de processo



Fonte: Da autora (2019).

Legenda: a) PC-BD antes do contato com efluente têxtil real, aumento de 800x.

b) PC-BD depois do contato com efluente têxtil real, aumento de 800x.

c) PC-BD antes do contato com efluente têxtil real, aumento de 8000x.

d) PC-BD depois do contato com efluente têxtil real, aumento de 8000x.

Apresentam-se resumidamente os principais resultados alcançados no presente estudo.

Tabela 15 – Resumo dos principais resultados deste estudo

Configuração	Biomassa imobilizada e inativada	Massa (g)	Efluente têxtil alaranjado:		Tempo de processo (h)	Descoloração (%)
			Volume (mL)/ Concentração (%) / agitação (rpm) ou vazão (mL/min)			
Batelada em tanque de mistura completa	PC-OkD	2	50 /10/ 170		40	83,6
	AO-OkD					83,0
	PC-BD	20	500/ 10/ 35	96	82,5	
	AO-BD				72,6	
Batelada em coluna de leito fixo	AO-OkD	20	500/ 10/ varia (35, 60,90)	24 -72		65,2
	PC-OkD					52,2
	PC-BD					90: 84,9
						60: 83,5
						35: 82,5
		500/ varia (1,5,10) / 90	0,5 - 48			10: 84,7
						5: 72,9
						1: 41,4

Fonte: Da autora (2019).

5 CONCLUSÕES

As biomassas imobilizadas e inativadas termicamente obtidas PC-BD, AO-BD, PC-OkD e AO-OkD são promissoras para o tratamento de descoloração do efluente têxtil real por bioadsorção. A eficiência do processo apresentou variação de acordo com uso de tanque de mistura completa e coluna de leito fixo, mesmo ambos se tratarem de sistemas em batelada. Não se verificou relação direta entre massa de biomassa obtida nos cultivos e eficiência de bioadsorção.

No tanque de mistura completa, considerando a concentração inicial de efluente têxtil real a 10 % (V/V), em volume de 50 mL, a temperatura ambiente, sob agitação orbital de 170 rpm por 20 h, 2 g de PC-OkD (*Penicillium citrinum*) cultivado no okara foi a que rendeu melhor descoloração: 83,6 %, considerando a média para os comprimentos de onda do DFZ utilizados para análise. Para desadsorção, o melhor eluente para PC-BD e AO-OkD foi o NaOH a 0,1 M; para PC-OkD e AO-BD, HNO₃ a 0,1M. Nesse contexto, não foi verificada relação entre fungo ou meio de cultivo na determinação de melhor eluente. Na literatura, muitos trabalhos apresentam estudos de adsorção em erlenmeyers com corantes sintéticos em sistemas de soluto único, em concentração baixa. Este estudo avaliou que as biomassas PC-BD, AO-BD, PC-OkD e AO-OkD são bioadsorventes capazes de adsorver efluentes reais a concentrações mais elevadas.

Na coluna de leito fixo, considerando a concentração inicial de efluente alaranjado a 10 % (V/V), em volume de 500 mL, a temperatura de 23±2 °C, em configuração de reciclo completo por até 96 h, sob vazão ascensional de 90 mL/min, em média, a maior descoloração foi promovida pela biomassa PC-BD com 82,5 %. Não foram encontrados estudos semelhantes para esses fungos imobilizados e inativados, em coluna de leito fixo tratando sistema multicomponente.

Mantendo-se a biomassa PC-BD e demais condições anteriores, variando-se a vazão, em média, 90 mL/min resultou em melhor eficiência de descoloração a 85 %, seguida de 60 mL/min a 83 % e 35 mL/min a 82 %. Esses resultados também foram similares, no entanto, a maior vazão implicou em redução de tempo de tratamento de 96 h para até 24 h. Em contraposição ao relatado na literatura, a maior vazão promoveu maior descoloração e redução do tempo de tratamento, bem como da cor aparente do efluente têxtil real.

Mantendo-se a vazão a 90 mL/min, temperatura, massa de PC-BD e volume de solução tratada, porém variando a concentração do efluente têxtil, foram obtidas descoloração de

efluente a 84,7, 72,9 e 68,8 % para 10,5 e 1 %, respectivamente. Embora, na literatura, diversos estudos utilizem baixas vazões (de 1 a 15 mL/min), neste estudo a vazão elevada foi compensada pela configuração de reciclo completo, em sistema batelada. No entanto, para poder afirmar se tal vazão representa aproximação com condições industriais reais, mais estudos são necessários.

Foi possível realizar a dessorção na coluna de leito fixo tendo recheio de PC-BD com NaOH como eluente e reutilizar a biomassa de PC-BD em mais dois ciclos de tratamento de efluente a concentração de 10 %, 90 mL/min, 72 h. A eficiência de remoção de cor, em média, foi 72,9, 43,6 e 16,5 % nos 1º, 2º e 3º ciclos, respectivamente.

Além disso, conforme autores El-Barghouti et al (2007) e Noroozi e Sorial (2013), foi verificada a dificuldade em se avaliar o equilíbrio do sistema multicomponente. Por esse motivo, associado ao fato de não se conhecer a composição do efluente têxtil quanto a corantes e coadjuvantes e suas concentrações iniciais, não foi possível utilizar de modelos cinéticos e de isotermas para caracterizar melhor os fenômenos aqui expostos.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista a realização de um estudo exploratório, muitas questões ainda precisam ser esclarecidas. Assim sendo, para trabalhos futuros seguem as seguintes sugestões:

- Realizar ensaios de biodegradação com os efluentes têxteis reais utilizando biomassa fúngica viva, livre e imobilizada, de *Aspergillus oryzae* e *Penicillium citrinum* em reator de leito fixo com vazões mais baixas e mais altas que as testadas;
- Estudar adaptação de modelos de cinética e equilíbrio para casos em que se desconhece a composição e concentração de corantes e outros coadjuvantes do tingimento;
- Realizar mais ensaios de dessorção, já que se trata de uma parte do assunto pouco elucidada com detalhes na literatura;
- Realizar mais ensaios de biossorção a fim de entender mecanismos de adsorção competitiva e sinérgica referente a efeitos de adição de coadjuvantes usados no tingimento têxtil;
- Produzir carvão ativado para adsorção a partir das biomassas utilizadas neste estudo e
- Estudar processos de recuperação do corante.

Indubitavelmente, biossorção de efluentes têxteis reais carecem de mais estudos para entendimento dos mecanismos e elaboração de modelagens.

REFERÊNCIAS

- ACARBABACAN, S. et al. Removal of color from textile wastewater containing azodyes by fenton's reagent. **Fresenius Environmental Bulletin**, v.11, n.10b, p. 840-843, 2002.
- ABDI – AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Estudo prospectivo setorial: têxtil e confecção**. Brasília: ABDI, 2010. (Série Cadernos da Indústria ABDI XVIII). 176 p. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/adm/Arquivo/Servico/114216.pdf>>. Acesso em: 03 jan.19.
- ABIT. **Indústria Têxtil e de confecção brasileira: cenários; desafios; perspectivas; demandas**. Brasília: ABIT, 2013. Cartilha. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf>. Acesso em: 10 jan.19.
- AKHTAR, N.; IQBAL, J.; IQBAL, M. R. Removal and recovery of nickel(II) aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.B108, p. 85-94, 2004.
- AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile. **Wat. Res.**, v.34, n.3, p. 927-935, 2000.
- ALEMANHA. WHG - **Wasserhaushaltsgesetz**. Disponível em <www.germanlawarchive.iuscomp.org>. Acesso em: 1 maio 2019.
- ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. Projeto Qualidade da Água, Boletim das Águas. Brasília, 2016.
- ALMEIDA, E.J.R.; CORSO, C.R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, n.112, p.317-322, 2014.
- ANDRADE, 2012. G.S.S.A. **Produção de Biodiesel a partir de óleos vegetais usando células íntegras imobilizadas de fungos filamentosos com elevada atividade lipolítica** (Glicerol Éster Hidrolase - E.C.3.1.1.3). 2012. 158f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.
- ANDREOLI, C.V., VON SPERLING, M., FERNANDES, F. **Lodo de esgotos e disposição final**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, 2001.
- ARICA, M.Y.; BAYRAMOGLU, G. Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. **Journal of Hazardous Materials**, n.149, p.499–507, 2007.
- BANO, A. et al. Biosorption of heavy metals by obligate halophilic fungi. **Chemosphere**, n.199, p.218-222, 2018.
- BOURAS, H.D. et al. Biosorption of Congo red dye by *Aspergillus carbonarius* M333 and *Penicillium glabrum* Pg1: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies.

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, n.80, p. 915–923, 2017.

BOWLES, S.; DEMIATE, I.M. Caracterização físico-química de okara e aplicação em pães do tipo francês. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, Campinas, v.3, n.26, p. 652-659, 2006.

BRASIL. **Lei n. 9.433, de 8 de janeiro de 1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm>. Acesso em: 10 mar.19.

BRASIL. **Lei n. 6.893, de 31 de agosto de 1981**. Institui sobre a Política Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm>. Acesso em: 10 mar. 19.

BRASIL. **Lei n. 10.165, de 27 de dezembro de 2000**. Altera a Lei n. 6.983, de 31 de agosto de 1981. Disponível em:< http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L10165.htm>. Acesso em: 10 mar. 19.

BRIGDEN, K. et al. **Investigation of hazardous chemical discharges from two textile-manufacturing facilities in China**. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 01/2011. 2011. Disponível em: <<https://www.fairschnitt.org/index.php/materialien-db/item/59-investigation-of-hazardous-chemical-discharges-from-two-textile-manufacturing-facilities-in-china>>. Acesso em: 13 abr. 2019.

BRILLAS, E., MARTINEZ-HUITLE, C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. **Applied Catalysis B**, Environmental, n.183, p.151–195, 2014.

CETESB. **Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria têxtil**. São Paulo: CETESB, 2001. Disponível em< http://snatural.com.br/PDF_arquivos/Efluente-Textil-Compilacao-Tratamento.pdf>. Acesso em: 01 jan.19.

CETESB. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. Elaboração Elza Y. Onishi Bastian, Jorge Luiz Silva Rocco. Colaboração Eduardo San Martin. São Paulo. CETESB/SINDITÊXTIL, 2009. Disponível em: < https://cetesb.sp.gov.br/consumo-sustentavel/wp-content/uploads/sites/20/2013/11/guia_textil.pdf>. Acesso em: 03 jan.19.

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

CHEN, N. et al. Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud. **Desalination**, n.268, p.76–82, 2011.

CHEN, B. et al. Fixed-bed biosorption of cadmium using immobilized *Scenedesmus obliquus* CNW-N cells on loofa sponge. **Bioresource Technology**, n.160, p.175-181, 2014.

CHENG, L. L. et al. Advanced treatment of textile dyeing secondary effluent using magnetic anion exchange resin and its effect on organic fouling in subsequent RO membrane. **Journal of Hazardous Materials**, n. 284, p.50–57, 2015.

CHOJNACKA, K. **Biosorption and bioaccumulation in practice**. New York: Nova Science Publishers, 2008.

CNI. **Inovar, Desenvolver e Sustentar**. Brasília: CNI/ABIT, 2012. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/adm/Arquivo/Servico/114256.pdf>>. Acesso em: 03 jan.19.

CORSO, C.R. et al. Bioremediation of direct dyes in simulated textile effluents by a paramorphogenic form of *Aspergillus oryzae*. **Water Science & Technology**, 2012. DOI:10.2166/wst.2012.037

CRQ – Conselho Regional de Química. **Corantes e Pigmentos**. 2011. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos>. Acesso em: 19 mar.19.

DODSON, J.R. et al. Bio-derived Materials as a Green Route for Precious & Critical Metal Recovery and Re-use. **The Royal Society of Chemistry**. Manuscrito. 2015. DOI: 10.1039/C4GC02483D.

ESCUADERO, L.B. et al. Recent advances on elemental biosorption. **Environmental Chemistry Letters**, n.17, p.409–427, 2019.

ESPINOSA-ORTIZ, E. et al. Fungal pelleted reactors in wastewater treatment: Applications and perspectives. **Chemical Engineering Journal**, n. 283, p.553–571, 2016.

EL-BARGHOUTHI, M.I. et al. Adsorption Behavior of Anionic Reactive Dyes on H-type Activated Carbon: Competitive Adsorption and Desorption Studies. **Separation Science and Technology**, v.10, n.42, p.2195-222, 2007.

FALEITO, A.H.; ALVES, D.D.; LOPES, F.M. Degradação de corantes têxteis por fungos basidiomicetos imobilizados em alginato de cálcio **Revista de Biotecnologia e Ciência**, v.1, n.2, 2013.

FARAH, J.Y.; EL-GENDY, N.S.; FARAHAT, L.A. Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. **Journal of Hazardous Materials**. n.148, p.402–408, 2007.

FERNANDES, F.H. **Potencial toxicogenômico e carcinogênico de efluentes da indústria têxtil e dos corantes Disperse Red 1 e Disperse Blue 291 em roedores**. 2016. 73f. Doutorado (Tese) – Instituto de Biociências, UNESP, Botucatu, 2016.

FREIRE, P. **Pedagogia da autonomia**. São Paulo: Paz e Terra, 1996. p.54.

GÄHR, F.; HERMANUTZ, F.; OPPERMANN, W. Ozonation – an important technique to comply with new german laws for textile wastewater treatment. **Wat.Sci.Tec**, n.3, p.255-263, 1994.

GREENPEACE. **Dirty Laundry** - Unravelling the corporate connections to toxic water pollution in China. 2011. Disponível em: <<https://www.greenpeace.org/international/publication/7168/dirty-laundry/>>. Acesso em: 20 mar.19.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis**. Química Nova, v.1, n.21, 2000.

HASSAN, M.M.; CARR, C.M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, n. 209, p. 201-219, 2018.

HE, X. et al. Efficient degradation of Azo dyes by a newly isolated fungus *Trichoderma tomentosum* under non-sterile conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n.150, p.232–239, 2018.

HU, L. et al. Comprehensive evaluation of the cytotoxicity of CdSe/ZnS quantum dots in *Phanerochaete chrysosporium* by cellular uptake and oxidative stress. **Environ. Sci. Nano**. v. 10, n.4, p. 2018–2029, 2017.

HUANG, J. et al. Biosorption of reactive black 5 by modified *Aspergillus versicolor* biomass: kinetics, capacity and mechanism studies. **Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, n.492, p. 242-248. 2016.

JABS, D. **Estudo da temperatura de secagem do okara (Resíduo do extrato aquoso de soja), caracterização e avaliação do produto como complemento nutricional**. 2013. 54f. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2013.

KAMMRADT, P.B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KARIMI, A.; VAHABZADEH, E.F.; BONAKDARPOUR, E.B. Use of *Phanerochaete chrysosporium* immobilized on Kissiris for synthetic dye decolourization: involvement of manganese peroxidase. **World J Microbiol Biotechnol**, n.22, p.1251–1257, 2006.

KOS, L. **Use of Chitosan for Textile Wastewater Decolourization**. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, v.3, n.24, 117, p.130 – 135. 2016.

LUCIDO, G.L.A. **Avaliação de metodologia para controle e medição de cor em efluentes têxteis**. 2010. 135f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MAJUMDAR, S. S. et al. A study on lead adsorption by *Mucor rouxii* biomass. **Desalination**, v. 251, p. 96-102, 2010.

MALÇOK, S. et al. Removal for remazol red dye with live cell *Aspergillus terreus*. **Anadolu University Journal of Science and Technology A - Applied Sciences and Engineering**, v.18, n.3, p.654-662, 2017.

MATHUR, M. et al. Performance evaluation of two *Aspergillus* spp. for the decolourization of reactive dyes by bioaccumulation and biosorption. **Environ Sci Pollut Res**. n.25, p.345–352, 2018.

MENDES, C.R.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R.T. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Revista material**, v.20, n.4, p.898-908, 2015.

MICHALAK, I; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. **Applied Biochemistry Biotechnology**, v.170, p.1389–1416, 2013.

MMA. **Resolução CONAMA N.20/1986**. Estabelece classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 11 mar. 19.

MMA. **Resolução CONAMA N. 357/2005**. Dispões sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 10 mar. 19.

MMA. **Resolução CONAMA N. 430/2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 10 mar. 19.

NATH, A.; CHAKRABORTYA, S. BHATTACHARJEE, C. Bioreactor and Enzymatic Reactions in Bioremediation In: **Microbial Biodegradation and Bioremediation**. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800021-2.00020-0>

NING, C. et al. Decolorization of a variety of dyes by *Aspergillus flavus* A5p1. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, n.41, p. 511–518, 2018.

ORTIZ-MONSALVE, S. et al. Biodecolourization and biodetoxification of dye-containing wastewaters from leather dyeing by the native fungal strain *Trametes villosa* SCS-10. **Biochemical Engineering Journal**, n. 141, p.19–28, 2019.

PAVIA, D.L. et al. **Introduction to spectroscopy**. 4 ed. Bellingham, Washington: Western Washington University/ Brooks/ Cole Cengage Learning, 2009.

PEARCE, C.I; LLOYD, J.R.; GUTHRIE, J.T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and Pigments**, n.58, p.179–196, 2003.

PNUMA. **Wastewater: the untapped resource**. The united nations world water development report. 2017. Disponível em: <<https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247153>>. Acesso em: 30 jan.19.

PRZYSTAS, W.; ZABLOCKA-GODKLEWSKA, E.; GRABINSKA-SOTA, E. Efficacy of fungal decolorization of a mixture of dyes belonging to different classes. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.2, n.46, p. 415-424, 2015.

PRZYSTAS, W. et al. Efficiency of decolorization of different dyes using fungal biomass immobilized on different solid supports. **Brazilian Journal of Microbiology**, n.49, p. 285–295, 2018.

PUCHANA-ROSETO, M.J. et al. Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution. **Environ Sci Pollut Res**, n.24, p.4200–4209, 2017.

RAKHSHAEI, R.; DARVAZEH, J. Studying role of air bubbles on suspension of hematite particles with three size ranges in plug flow reactor to improve dyes photodegradation compared to conventional packed bed photo reactors. **Journal of Hazardous Materials**, n.356, p. 61-72, 2018.

RAVAL, N.P.; SHAH, P.U.; SHAH, N.K. Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: a critical review. **Environ Sci Pollut Res**, n. 23, p.14810–14853, 2016.

ROSSI, T. R. et al. Caracterização de Efluente Têxtil Tratado por Adsorção com Adsorbente Residual Gerado na Indústria de Alumínio. 2017. In: 6. International workshop – advances in cleaner production. São Paulo, 2017.

SARATALE, R.G. et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, n.42, p.138–157, 2011.

SATO, P.M. et al. Influência das condições de cultivo na produção de lipase ligada ao micélio por células íntegras de *Aspergillus oryzae*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEC IC 2019. 2019, Uberlândia, MG, 2019. **Anais [...]** Uberlândia: 2019.

SARON, C.; FELISBERTI, M.I. **Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros**. Química Nova, v.29, n.1., 2006.

SEDIGHI, M.; KARIMI, A.; VAHABZADEHA, F. Involvement of ligninolytic enzymes of *Phanerochaete chrysosporium* in treating the textile effluent containing Astrazon Red FBL in a packed-bed bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, n.169, p.88–93, 2009.

SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. **Dyes and Pigments**, n.64, p.217-222, 2005.

SHARMA, P. et al. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environ Monit Assess**, n.183, 2011. p.151–195.

SHARMA, K.; DALAI, A.K.; VYAS, R.K. Removal of synthetic dyes from multicomponent industrial wastewaters. **Rev Chem Eng**, v.1, n.34, p. 107–134, 2018.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M. **Principles of Instrumental Analysis**. 2 ed. Filadélfia: Saunders College, 1980.

SOLIS, M. et al. Microbial decolouration of azo dyes: a review. **Process Biochemistry**, n. 47, p.1723–1748, 2012.

SOTTORIVA, P. R. DA S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. 2002. 126f. (Dissertação) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SRIHARSHA, D.V; LOKESH, K.R.; SAVITHA J. Immobilized fungi on Luffa cylindrical: an effective biosorbent for the removal of lead. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, n.80, p.589 – 595, 2017.

TAN, L.et al. Aerobic decolorization, degradation and detoxification of azo dyes by a newly isolated salt-tolerant yeast *Scheffersomyces spartinae* TLHS-SF1. **Bioresource Technology**, n.203, p. 287–294, 2016.

TIGINI, V. et al. Tannery mixed liquors from an ecotoxicological and mycological point of view: risks vs potencial biodegradation application. **Science of the Total Environment**, n.627, p. 835–843, 2018.

TING, A.S.Y. et al. Novel Exploration of Endophytic *Diaporthe* sp. for the Biosorption and Biodegradation of Triphenylmethane Dyes. **Water Air Soil Pollut**, n.227, p.109-118, 2016.

UNIETHOS. **Sustentabilidade e Competitividade na cadeia da moda..** São Paulo: UNIETHOS, 2013. Série de estudos setoriais UNIETHOS. Disponível em: <<http://www.uniethos.org.br/>>. Acesso em: 10 jan.19

VIJAYARAGHAVAN, K., YUN, Y.C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp. **Dyes and Pigments**, n.76, p.726-732, 2008.

VIMALA, R.; CHARUMATHI, D.; DAS, N. Packed bed column studies on Cd (II) removal from industrial wastewater by macrofungus *Pleurotus platypus*. **Desalination**, n.275, p. 291–296, 2011.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1996.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados.** 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG,1997.

WANG, S. et al. Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, n.197, p. 34–40, 2012.

YACOUT, D.M.M; ABD EL-KAWIL, M.A.; HASSOUNAL, M.S. Cradle to gate environmental impact assessment of acrylic fiber manufacturing. **Int. J. Life Cycle Assess**, n.21, p. 326-336. 2016.

YANG, Y.et al. Competitive biosorption acid blue 25 e acid red 337 onto unmodified and CDAB-modified biomass of *Aspergillus oryzae*. **Bioresource Technology**, n.102, p.7429-7436, 2011.

ZENG, X. et al. Anthraquinone dye assisted the decolorization of azo dyes by a novel *Trametes trogii* laccase. **Process Biochemistry**, n.47, p.160–163, 2012.