

REMOÇÃO DE COR E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS TRATADOS COM *GANODERMA* SPP.

TROMBINI, R. B.¹
OBARA-DOI, S. M.²

RESUMO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, originando grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais. Sendo assim, este estudo visou avaliar os parâmetros físico-químicos, porcentagem de descoloração, determinação da biomassa e atividade da enzima lacase pós-tratamento com *Ganoderma* spp., em efluentes de indústrias têxteis localizadas na cidade de Apucarana-Pr. Após tratamento com o fungo, os níveis de descoloração foram de 80%, mostrando que o tratamento foi eficaz. As atividades de lacase obtidas para as amostras indicaram que esta enzima participa no processo de descoloração, embora algumas amostras tenham apresentado 99,97% de descoloração com uma baixa atividade de lacase, mostrando que outras enzimas (atividades não determinadas), como lignina peroxidases e manganês peroxidases poderiam estar contribuindo com o processo. O maior teor de biomassa 0,1033g indica que a composição dos nutrientes do meio favoreceu o crescimento do *Ganoderma* spp.. Concluiu-se que o fungo *Ganoderma* spp. mostrou-se eficaz no processo de descoloração, porém há a necessidade de novas pesquisas utilizando outros métodos que não apresentem interferência nos resultados de DQO, permitindo assim uma associação entre a descoloração e o valor da Demanda Química de Oxigênio.

Palavras-chave: *Ganoderma* spp. Demanda Química de Oxigênio. Descoloração. Efluente têxtil, Lacase.

ABSTRACT

In recent decades, environmental problems have become increasingly critical and frequent, mainly due to excessive population growth and increased industrial activity. Within this context, the textile sector has a particular focus, producing large volumes of effluent, which, when not properly treated, can cause serious problems of environmental contamination. Studies have been conducted with the aim of developing technologies that can minimize the volume and toxicity of industrial effluents. Therefore this study aims to evaluate the physical and chemical

¹ Rosana Betazza Trombini. Docente da Faculdade de Apucarana.

² Suely Maiumi Obara Dói. Docente da Universidade Estadual de Londrina.

parameters, percentage discoloration, determination of biomass and laccase activity of the enzyme after treatment with *Ganoderma* spp. In effluents from textile industries located in the city of Apucarana-Pr. After treatment with the fungus levels of discoloration, were 80%, showing that the treatment was effective. The activities of laccase obtained for the samples indicated that this enzyme participates in the process of discoloration, although some samples have shown 99.97% clearing with a low laccase activity, showing that other enzymes (not certain activities), such as lignin peroxidase and manganese peroxidase could be contributing to the process. The highest level of biomass 0.1033 g indicates that the nutrient composition of the medium favored the growth of *Ganoderma* spp .. It was concluded that the fungus *Ganoderma* spp. was effective in the bleaching process, but there is a need for further research using other methods which do not interfere with the results of COD, allowing an association between discoloration and the value of Chemical Oxygen Demand.

Keywords: *Ganoderma* spp. Chemical Oxygen Demand. Descoloration Textile. Effluent. Laccase.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande parque industrial instalado no país, originando grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. (KUNZ, 2002).

A grande diversidade e complexidade desses efluentes, aliadas a imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes, tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o tratamento melhor e mais adequado, considerando custos, tempo e eficiência dos processos existentes na reciclagem e eliminação de toxicidade. A preocupação com a estética e qualidade do ambiente atingido por efluentes coloridos, leva a busca de alternativas de descoloração, especialmente de corantes têxteis (MONTEIRO et al, 2005), uma vez que tais efluentes são altamente coloridos devido aos corantes que não aderem às fibras nas operações de acabamento, cuja eficiência de fixação varia com a classe do corante utilizado. (SANTOS, 2002).

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a

permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização. A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes.

Estes compostos recalcitrantes ou refratários não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamentos, nos usuais tempos de retenção hidráulica aplicados sendo, então, lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte.

O problema da remoção da cor em efluentes coloridos tem encorajado a busca de várias formas de tratamento dentre eles os físico-químicos e biológicos. A utilização de microrganismos têm sido intensamente estudadas com a finalidade de remover compostos tóxicos do ambiente, mostrando-se extremamente versáteis em degradar substâncias recalcitrantes. (MONTEIRO, 2005).

Santos et al (2006) descreveram a atividade microbiana como importante fator na eliminação de produtos químicos do ambiente, tendo a ampla utilização de fungos em processos biológicos, para remoção de compostos de difícil degradação, pois são capazes de reciclar compostos como: lignina, celulose, quitina, melanina e queratina.

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme. A tecnologia moderna no tingimento consiste de dúzias de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para a aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes são compostos químicos de difícil degradação e de potente ação poluidora tanto no solo quanto na água. O uso indiscriminado nas indústrias têxteis e os prejuízos causados ao meio ambiente e à saúde do homem conduzem à determinação de medidas que minimizem e degradem xenobióticos, deslignificar e descolorir. (SANTOS et al, 2006). Muitos dos corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são utilizados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 tons no

mundo e 26.500 tons somente no Brasil. (KUNZ, 2002).

A indústria têxtil requer elevados volumes de água para produção de tecido e, conseqüentemente, gera elevados volumes de águas residuárias. (FEITKENHAUER; MEYER, 2001).

Muitas estações de tratamento de água no Brasil encontram-se trabalhando acima de sua capacidade, ou produzindo água com qualidade insatisfatória. Procurando suprir a demanda sempre crescente de água, mantendo sua qualidade, defronta-se com a escassez de recursos. A partir de tal constatação, faz-se necessário que se investiguem novas tecnologias, que permitam estudar as inúmeras possibilidades de se obter água em quantidade mantendo a qualidade e custos baixos. (SANTOS et al, 2006).

Sendo assim, este estudo visou avaliar os parâmetros físico-químicos de efluentes de indústrias têxteis localizados na cidade de Apucarana-Pr após tratamento com *Ganoderma* spp., a fim de melhorar a qualidade da água lançada no meio ambiente e minimizar a contaminação e possíveis efeitos prejudiciais ao ambiente.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Corantes

Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, frutos ou flores de várias plantas e substâncias extraídas de animais. Embora a indústria de corantes têxteis tenha se originado na Europa desde o século XVI, o primeiro corante sintético foi descoberto apenas em 1856 na Inglaterra. Com a imensa inovação tecnológica ao redor de 1915, a Alemanha manteve o monopólio sobre a produção de corante sintético até a Segunda Guerra Mundial. Hoje a indústria de corantes dos Estados Unidos é a maior fonte exportadora destes produtos, colocando no mercado aproximadamente 2.000 tipos diferentes de corantes sintéticos. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes são substâncias intensamente empregadas para a coloração de vários substratos, tais como: alimentos, plásticos, materiais têxteis, etc. (ROSOLEN et al, 2004).

Desde o descobrimento do Brasil, sua história tem estado relacionada à

produção de corantes. A começar pelo nome do país, uma vez que este é proveniente da madeira “Pau-Brasil”, fonte natural de corante avermelhado. Durante grande parte do século XIX, o Brasil também foi fonte principal do índigo natural (extraído da *Indigofera tinctoria*). A produção industrial de corantes sintéticos no país foi introduzida logo após a Primeira Guerra Mundial e atualmente supre 60% da sua demanda doméstica. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Ainda segundo os mesmos autores, seguindo uma tendência mundial, a indústria de corantes no Brasil, responsável por pelo menos 5.000 empregos e alto rendimento financeiro, tem dedicado grande esforço para atender às regras de proteção ambiental, embora a aplicação destes corantes no processo de tintura constitua efetivamente um grande problema, uma vez que grande porcentagem destas indústrias são pequenas empresas, tornando difícil a atividade de fiscalização.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a sua síntese, processamento ou aplicação. Isto é alarmante, se considerarmos que representa um lançamento de cerca de 1,20 ton. por dia desta classe de compostos para o meio-ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (MURUGESAN et al, 2007; SALLES; PELEGRINI; PELEGRINI, 2006). Os riscos toxicológicos e ecológicos são baseados principalmente na avaliação da estrutura, solubilidade, possíveis interações, rota metabólica e avaliação da relação risco/custo benefício. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias. (GUARATINI; ZANONI, 2000; SILVA FILHO et al, 2007).

A análise do grau de toxicidade oral de corantes, medido através de DL₅₀ da dose letal tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda e são encontrados particularmente nos corantes bis-azo e catiônicos. Estudos biocinéticos têm mostrado evidências de corantes azo solúveis em água, se oralmente administrados são metabolizados na microflora

intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Por outro lado, os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, formando conjugados solúveis em água que seriam então transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal. Assim, existe grande possibilidade de que nem o corante ou seus metabólitos mostre potencial bioacumulação. Entretanto, os riscos crônicos destes tipos de corantes e intermediários levam em consideração sua propriedade carcinogênica e mutagênica. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Nos últimos 100 anos, vários milhões de compostos químicos têm sido sintetizados em virtude da demanda, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Estimam-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose e proteína presentes na lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose, acetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílico. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Efluentes Têxteis

A problemática ambiental associada ao efluente têxtil é bastante conhecida. Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios resultando em graves problemas estéticos além de reduzir alguns processos fotossintéticos. (GUARATINI; ZANONI, 2000; ALMEIDA et al, 2004).

Estes efluentes apresentam composições químicas variadas, baixa degradabilidade por processos biológicos, elevada demanda química de oxigênio (DQO), além da presença de compostos recalcitrantes que podem estar associados à toxicidade crônica e aguda. (GUARATINI; ZANONI, 2000; ALMEIDA et al, 2004).

Deste modo, métodos para remoção da cor das águas de rejeito têm recebido enorme atenção nos últimos anos. O desenvolvimento de tecnologias adequadas para tratamento de efluentes tem demonstrado a conscientização e rigidez das regras ambientais. As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros. (GUARATINI; ZANONI, 2000; ALMEIDA et al, 2004; SALLES; PELEGRINI; PELEGRINI, 2006; KUNZ et al, 2002).

As técnicas de adsorção têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose, entre outros. Em geral, oferecem um método lento, não-econômico, porém efetivo principalmente para volumes de pequena escala. (GUARATINI; ZANONI, 2000; KUNZ et al, 2002).

O uso da técnica de coagulação/floculação usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio) apresenta grau variável de sucesso como tratamento terciário para remoção da cor do efluente têxtil. O método pode remover a coloração de rejeitos tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios a níveis de padrão permitidos. O resultado depende do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção de rejeitos. Entretanto, para se obter uma alta eficiência da técnica normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito que por sua vez irá acrescentar um resíduo potencial no efluente. (GUARATINI; ZANONI, 2000; KUNZ et al, 2002).

As técnicas de tratamento utilizando-se degradação química baseiam-se principalmente na reação oxidativa pelo cloro ou ozônio. As baseadas no uso de ozônio têm se mostrado mais efetivas do que aquelas com cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes, além de apresentarem a vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos, como no tratamento com cloro. O método é baseado na remoção da cor do efluente através da clivagem das moléculas do corante em processo catalítico ou radiação ultravioleta. Tais técnicas podem ser usadas em grande volumes de efluente, sendo razoavelmente rápidas, porém apresentam um alto custo. (GUARATINI; ZANONI, 2000; ALMEIDA et al, 2004).

O uso de processos de eletrólise do corante também tem sido empregado como medida alternativa. Neste sistema, a degradação da molécula é realizada

eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. O alto gasto com a energia usada, além da produção de reações paralelas, tais como cloro, radicais hidroxila e outras reações indesejáveis, poderia diminuir a potencialidade do método. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Mas, segundo Salles, Pelegrini e Pelegrini (2006), o emprego de tratamento eletroquímico de efluente industrial contendo corantes reativos resultou na redução de 78% de coloração do efluente em 40 minutos de tratamento, além de apresentar reduções significativas da Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio (DQO e DBO) e no Carbono Orgânico Total (TOC), constituindo, então, uma tecnologia moderna e versátil que pode ser adaptada para o tratamento de diferentes águas residuárias.

De acordo com Machuca et al (1999), outra alternativa recente para o tratamento de efluentes e compostos resistentes à degradação refere-se ao uso de agentes quelantes naturais, produzidos por alguns fungos e bactérias. Estes compostos, denominados sideróforos, apresentam uma alta afinidade por metais, principalmente ferro, formando complexos de alta estabilidade. A função biológica dos sideróforos é sequestrar ferro em ambientes com deficiência deste (apud KUNZ et al, 2002).

Uma área muito promissora para tratamento destes efluentes tem se baseado nos métodos de biodegradação. Entretanto, corantes sintéticos são em sua maioria xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de microrganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbias, e sob condições anaeróbias a degradação do corante se processa muito lentamente. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

De um modo geral, é possível concluir que o tratamento eficiente das águas de rejeito da indústria têxtil requer programas de investimento de longo prazo e alto custo. A adequação de qualquer um dos métodos de tratamento escolhido para degradação do corante será muito mais efetivo, mais fácil e mais barato se realizado na estação de tratamento da indústria, isto é, antes de atingir os mananciais. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Biotratamento

Banat et al (1996) apud Rosolen et al (2004), relatam que, recentemente, muitos estudos estão se voltando para o uso de microrganismos capazes de degradar corantes em resíduos industriais. Entre os microrganismos implicados com a descoloração de corantes têxteis estão as bactérias, fungos, algas e mais recentemente os consórcios de culturas de bactérias.

A grande motivação de todos os pesquisadores envolvidos em estudos de biodegradação pode ser expressa pela busca contínua de microrganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional. Na prática, sabemos que isso é difícil principalmente pela grande diversidade de espécies químicas presentes em cada efluente. (KUNZ et al, 2002).

Field et al (1993) destacam que entre os microrganismos; fungos e bactérias, que podem ser utilizados para o desenvolvimento destas técnicas de biodegradação, os fungos apresentam elevada capacidade em degradar as moléculas mais complexas através da produção de enzimas específicas.

Os microrganismos envolvidos em processos de biotratamento são fungos, protozoários, algas e bactérias. A habilidade fúngica de crescer em faixas de pH de 2 a 9, associada ao baixo requerimento de nitrogênio, aproximadamente metade do requerido pelas bactérias, torna-os importantes no tratamento biológico de resíduos industriais. (METCALF; EDDY, 1991).

Os caminhos atuais da biotecnologia indicam fungos basidiomicetos degradadores de lignina, como eficientes na degradação de grande variedade de compostos e de corantes, com alto potencial de ação na recuperação de ambientes contaminados. O problema da remoção da cor em efluentes coloridos tem encorajado a busca de tratamentos biológicos para esta finalidade. Os fungos basidiomicetos denominados “da podridão branca da madeira” têm sido apontados como bons degradadores e eficientes na descoloração. (MONTEIRO et al, 2005).

Revankar e Lele (2006) estudaram a descoloração de alguns corantes pelo *Ganoderma* sp e observaram que a descoloração por este fungo foi muito elevada em comparação com *Trametes versicolor* e *Phanerochaete chrysosporium*. A ampla eficiência na descoloração foi avaliada utilizando diferentes corantes e efluentes industriais.

Eichlerová, Homolka e Nerud (2006) observaram que entre 30 diferentes basidiomicetos estudados, *Bjerkandera adusta*, *Phanerochaete chrysosporium* e *Pleurotus ostreatus* apresentaram as melhores propriedades de descoloração. O *Bjerkandera adusta* foi capaz de descolorir vários tipos de corantes sintéticos, como por exemplo, o Orange G e o Remazol brilliant blue, em altas concentrações de 2-4 g/L tanto em meio sólido como em meio líquido. Com esta propriedade e também com uma boa produção de enzimas ligninolíticas, o *B. adusta* tem sido qualificado para aplicações biotecnológicas.

Lacases

As Lacases são multi-cobre oxidases pertencentes ao grupo das oxidases que catalisam a oxidação de compostos fenólicos e aminas aromáticas (MURUGESAN et al, 2007). Lacases são enzimas envolvidas na degradação da lignina e produzidas por diversos organismos. Devido à sua baixa especificidade por substratos, seu potencial para utilização em aplicações biotecnológicas tem sido objeto de investigação. (CAVALLAZZI; KAZUYA; SOARES, 2005).

Uma das vantagens da utilização da lacase em processos biotecnológicos de descoloração de corantes é o fato de que eles não requerem peróxido de hidrogênio para o processo de oxidação, como ocorre com as enzimas manganês peroxidase e lignina peroxidase, além do fato de não possuírem especificidade restrita pelo substrato. (MURUGESAN et al, 2007).

A utilização de lacase na indústria têxtil está crescendo grandemente nos últimos tempos, uma vez que além da utilização desta enzima na descoloração, ela também pode ser utilizada nos processos de síntese dos corantes têxteis. (VISWANATH et al, 2008).

Souza (2009) avaliou a ação da lacase de *Pycnoporus* spp na descoloração de Remazol brilliant blue e obteve uma alta taxa de descoloração (93%) enquanto Marquezini (2008) obteve 90,7% de descoloração após tratamento com lacase de *Ganoderma* spp.

***Ganoderma* spp**

Ganoderma spp é um basidiomiceto, fungo da podridão branca, que tem sido usado para fins medicinais há muitos séculos na China, Japão e Coréia, principalmente como imunomodulador, com atividade anticancerígena, antiolesterolêmica, entre outras. (PATERSON, 2006).

Ganoderma lucidum tem mostrado potencial para produção de lacase para descoloração de diferentes corantes reativos, como Remazol black-5 e Remazol brilliant blue. (MURUGESAN, 2009; REVANKAR; LELE, 2006).

Espécies do gênero *Ganoderma* são fungos superiores reconhecidos tradicionalmente como fontes de produtos nutracêuticos e medicinais nos Países Asiáticos, incluindo China, Japão e Coréia. (WACHTEL-GALOR et al, 2004).

O termo *Ganoderma* é de origem grega (*granos* = “brilho”, *derma* = “pele”) e adotado em função das espécies laçadas, típicas desse gênero, apresentarem uma superfície brilhante e com aspecto envernizado. Os isolados costumam ser denominados simplesmente *Ganoderma lucidum*, embora estudos taxonômicos tenham demonstrado a existência de centenas de espécies diferentes dentro da família Ganodermataceae. No oriente, cogumelos do gênero *Ganoderma*, popularmente conhecidos como “Lingzhi” na China e “Mannentake” ou “Reishi” no Japão, são considerados “ervas da longevidade e da boa fortuna”. No Brasil é conhecido como “Cogumelo Rei”, “Cogumelo brilhante” ou “Cogumelo de Imperador”. (URBEN, 2004).

Geralmente, o Lingzhi é consumido na forma de extrato aquoso, sendo indicado para uma série de enfermidades devido às suas múltiplas propriedades medicinais, como ação diurética, hepatoprotetora, cardiotônica, sedativa, analgésica, antiinflamatória, antimicrobiana, anti-hemorragica, hipotensiva, entre outras. (MIZUNO, 2004).

Recentes estudos têm demonstrado a ação antitumoral e imunomoduladora de polissacarídeos do tipo β -D-glucanas (1→3) extraídos de *G. lucidum*, além de vários outros princípios ativos, como um grupo de terpenóides genericamente relatados como ácidos ganodéricos (GAS), com marcada atividade antiviral e inibidora de agregação plaquetária. Esses metabólitos se apresentam como fontes promissoras para o desenvolvimento de novos produtos na indústria farmacêutica e de alimentos. (WASSER, 2005).

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) se baseia no fato de que alguns compostos orgânicos são oxidados por agentes considerados fortes como por exemplo, o $K_2Cr_2O_7$ (dicromato de potássio) em meio ácido, sendo o resultado final desta oxidação o dióxido de carbono e água. É quantidade de O_2 necessária para a oxidação da matéria orgânica existente na água através de um agente químico. (TRATAMENTO..., 2008). Usada geralmente como indicador do grau de poluição de um corpo de água ou de água residuária, assim como estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos. Os materiais redutores, tanto orgânicos como inorgânicos, presentes em águas são oriundos de fontes naturais e de efluentes de indústrias como as de polpa de papel, têxteis, metalúrgicas, etc. (ZUCCARI; GRANER; LEOPOLDO, 2005).

Segundo Santos e Santaella (2002), a DQO de água residuária de indústria têxtil de fabricação de índigo foi reduzida em 67% a 81%, empregando o processo de lodos ativados em batelada com aeração prolongada. O tratamento aeróbico não é eficiente na redução de cor, cuja eficiência varia de 10 a 30%, principalmente devido à adsorção do corante à biomassa. Porém, o tratamento aeróbio, através do sistema de lodos ativados com aeração prolongada, é extremamente eficiente na remoção de matéria orgânica. Por exemplo, no tratamento de águas residuárias domésticas, são normalmente encontradas eficiências acima de 93%.

Isik e Sponza (2005) avaliaram o efeito da alcalinidade e de concentrações de co-substrato (glucose) sobre a performance um reator com lodo anaeróbico através da descoloração do azocorante Congo Red e obtiveram uma eficiência de remoção de cor de 100% com concentrações de glicose que variaram entre 0 e 3000mg/l e eficiência de remoção de DQO entre 82-90% foram obtidas para concentrações de bicarbonato de sódio entre 550 e 3000 mg/L.

Estudos realizados por Sevimli e Kinaci apud Almeida et al (2004) demonstraram que a ozonização do efluente têxtil em meio alcalino removeu mais eficientemente a cor e a DQO do efluente que em meio ácido, embora a diferença não tenha sido tão significativa. A eficiência de descoloração aumentou de 68 para 75%, enquanto que a remoção da DQO aumentou de 11 para 12%, para meio ácido e alcalino, respectivamente.

A composição do efluente parece ser o fator determinante para a eficiência do referido processo, independentemente da via de oxidação utilizada. Isto pode ser confirmado pelos resultados obtidos por Kunz et al (2002). O pH do meio influenciou na eficiência do processo de ozonização na remoção de cor e COT apenas para um dos corantes estudados (Preto reativo 5). Resultados similares foram obtidos por Khraisheh apud Almeida et al (2004) no tratamento de corantes reativos pelo processo de ozonização em meio alcalino. Foram obtidos 50% de eficiência na remoção da DQO para soluções de Remazol Black B e somente 15% para soluções de Remazol red RB e Remazol Golden Yellow RNL, para as mesmas doses de ozônio consumido. Neste caso, a composição do efluente têxtil foi o fator determinante para a eficiência do processo.

METODOLOGIA

No período de outubro a novembro de 2008 foram coletadas amostras de efluentes brutos de quatro indústrias têxteis (Amostra 1, 2, 3 e 4) localizadas no município de Apucarana-Pr, sendo uma amostra de cada local. Estas amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Apucarana - FAP para a realização dos ensaios bioquímicos (pH; O₂; DQO; sólidos sedimentáveis); posteriormente a amostra foi encaminhada para o Laboratório de Bioquímica da Universidade Estadual de Londrina para a realização da descoloração; determinação da biomassa e atividade enzimática.

Preparo do Inóculo

O basidiomiceto *Ganoderma* spp. foi transferido do meio de manutenção para uma placa de Petri contendo meio ágar-batata-dextrose, sendo mantido a 28^o ± 2 °C. durante 10 dias.

Avaliação da Descoloração de Efluentes Têxteis em Meio Líquido por *Ganoderma* spp

A habilidade de degradação de efluentes têxteis por *Ganoderma* spp. em meio líquido foi realizado em meio contendo:

- Glucose 1% - 1,25 mL de glucose 10% estéril;
- Extrato de levedura 0,2%;
- Meio de Vogel 2%;
- Efluente têxtil – 12,5%;
- Água destilada(q.s.p.) 25 mL.

O pH de todos os meios foi ajustado para 6,0 com ácido fosfórico (1,0M e 0,1M) ou hidróxido de amônio (1,0M e 0,1M). Terminado este procedimento todos os frascos de Erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 25 mL dos meios de cultivo foram autoclavados, para em seguida serem inoculados com 3 discos de micélios fúngicos em câmara de fluxo laminar. A glucose, preparada e autoclavada separadamente do meio de cultivo, foi adicionada posteriormente, a cada frasco de Erlenmeyer o qual foi colocado em incubadora rotatória orbital a 25°C, com 180 rpm de agitação durante um período suficiente para o máximo de descoloração de cada efluente testado. Após esses períodos, os cultivos foram interrompidos por centrifugação refrigerada a 4 ± 2 °C por 15 minutos, o sobrenadante foi filtrado em lã de vidro e submetido à análise de remoção de cor e atividade de lacase. A intensidade de coloração do sobrenadante foi medida no comprimento de onda de maior absorção para cada efluente, determinado previamente pela realização de espectro de varredura, ponto a ponto, dos frascos controle.

Atividade de Lacase

A atividade da lacase foi determinada utilizando o substrato 2,6 dimetoxifenol 10 mM (DMP). O ensaio enzimático, com volume final igual a 1 mL, apresentava 150 µL de DMP, 150 µL de tampão McIlvaine pH 5,0, 200 µL de água destilada e 500 µL de solução enzimática diluída quando necessário. O ensaio foi incubado durante 5 min em banho-maria termostatizado a 50°C. As leituras foram feitas em espectrofotômetro a 468 nm. A unidade de atividade da lacase foi definida como o número de µmols de DMP oxidados por minuto por mL de extrato enzimático nas condições de ensaio descritas acima.

Determinação de Biomassa

A biomassa foi removida dos tubos de fundo cônico após a centrifugação dos meios de cultivo sendo determinada por análise gravimétrica após a secagem em estufa a 70°C.

Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Foi utilizado o método de digestão com dicromato de potássio em sistema fechado, com determinação espectrofotométrica em 600 nm.

Oxigênio Dissolvido

Realizou-se a leitura de oxigênio dissolvido com o oxímetro portátil no momento da coleta.

pH

O pH foi determinado utilizando-se peagâmetro de bancada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No período de outubro a novembro de 2008 foram coletadas amostras de efluentes de quatro indústrias têxteis localizadas na cidade de Apucarana- Pr.

A Tabela 1 exibe os parâmetros obtidos das análises dos efluentes, demonstrando valores de DQO, pH, O₂ e sólidos sedimentáveis de cada amostra, em que todas apresentam valores elevados revelando a necessidade de tratamento para serem lançadas ao meio ambiente.

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos obtidos da análise de efluentes bruto

| | Amostra 01 | Amostra 02 | Amostra 03 | Amostra 04 |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| DQO (ppm) | 869,46 | 1219,94 | 270,1 | 1180,0 |

| | | | | |
|---|-------|-------|-----|------|
| pH | 10,47 | 11,61 | 8,4 | 8,87 |
| O₂ (ppm) | 3,9 | 4,4 | 0,1 | 1,8 |
| Sólidos Sedimentáveis (mg/L/h) | 6,5 | 5,5 | 7,0 | n.d. |

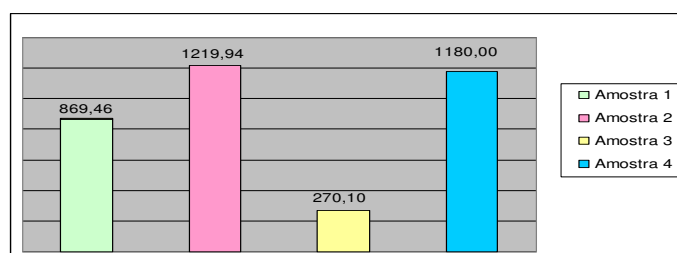
Fonte: Autoras da pesquisa, 2012.

Santos e Santaella (2002) apresentam em seu estudo uma faixa de valores de DQO entre 887 a 14200 ppm e de pH no valor de 5 a 12 em águas residuárias de afluente têxtil na Estação de tratamento de Esgoto da indústria Santana Têxtil no ano de 2000, valores que se assemelham aos encontrados nos efluentes deste estudo (Tabela 1).

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de despejos sanitários e de efluentes industriais, é uma medida do equivalente de oxigênio da porção de matéria orgânica na amostra que é susceptível à oxidação por um oxidante forte.

A Figura 1 abaixo ilustra altos valores obtidos na análise de DQO (em ppm) para todas as amostras, sendo observado maiores percentuais nas amostras 2 e 4.

Figura 1 – Valores de DQO obtidos nas quatro amostras de efluentes brutos, no período de outubro à novembro de 2008



Fonte: Autoras da pesquisa, 2012.

Após a realização das análises das amostras tratadas com o fungo *Ganoderma* spp. obteve-se diferentes níveis de descoloração, mostrando que o biotratamento foi eficaz no tratamento dos efluentes, porém os valores de DQO (Tabela 2) foram acima dos encontrados nas amostras de efluente bruto (Tabela 1). Isto se deve ao fato da presença de fontes de carbono (glicose 1%) e de nitrogênio (extrato de levedura 0,2%) no meio de cultura utilizado, interferindo nos resultados.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros físico-químicos dos efluentes tratados com *Ganoderma spp* em meio líquido.

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos obtidos da análise de efluentes pós-tratamento com *Ganoderma spp* no período de outubro à novembro de 2008

| | Amostra 01 | Amostra 02 | Amostra 03 | Amostra 04 |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| DQO (ppm) | 2232,62 | 2116,36 | 1718,7 | 1769,25 |
| Biomassa (g) | 0,1033 | 0,01 | 0,0943 | 0,0678 |
| Descoloração (%) | 56,845 | 99,97 | 83,07 | 99,97 |
| Atividade de Lacase (U/ml) | 0,625 | 0,03 | 0,358 | 1,476 |

Fonte: Autoras da pesquisa, 2012.

Os resultados indicaram que o tratamento dos efluentes têxteis com *Ganoderma spp* apresentou elevados níveis de descoloração, acima de 80% para a amostra 3 e para as amostras 2 e 4, a descoloração foi bem próxima de 100%.

As atividades de lacase obtidas para as amostras 1, 3 e 4 indicam sua participação no processo de descoloração, mas a quase total descoloração da amostra 2 (99,97%) e sua baixa atividade de lacase, indicam que outras enzimas (atividades não determinadas), como lignina peroxidases e manganês peroxidases poderiam estar contribuindo com o processo, pois este é resultado do sinergismo entre a ação de diferentes enzimas.

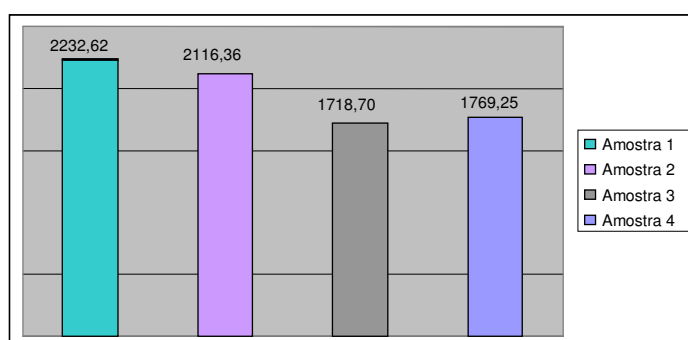
O maior teor de biomassa 0,1033g apresentada pela Amostra da empresa 1 indica que esta apresentava em sua composição nutrientes que favoreceram o crescimento do *Ganoderma spp* neste meio.

Segundo Murugesan et al (2009), o fungo da podridão branca *Ganoderma lucidum* foi identificado como um produtor de lacase com potencial de descoloração de diferentes corantes reativos, como Remazol black-5 e Remazol brilliant blue R.

Os níveis de DQO foram bem mais elevados quando comparados aos obtidos com o efluente bruto, indicando o efeito dos nutrientes adicionados ao meio de cultivo, como a glicose e extrato de levedura, que são compostos orgânicos.

De acordo com Santos e Santaella (2002), ocorreu uma grande variação da DQO (em ppm) total da água residuária de indústria têxtil ao longo das horas do dia e que tais variações dificultaram o tratamento das águas residuárias, as quais foram resultados do tipo de corante, do tipo de tecido e da concentração dos auxiliares de fixação, que são descartados nas águas residuárias.

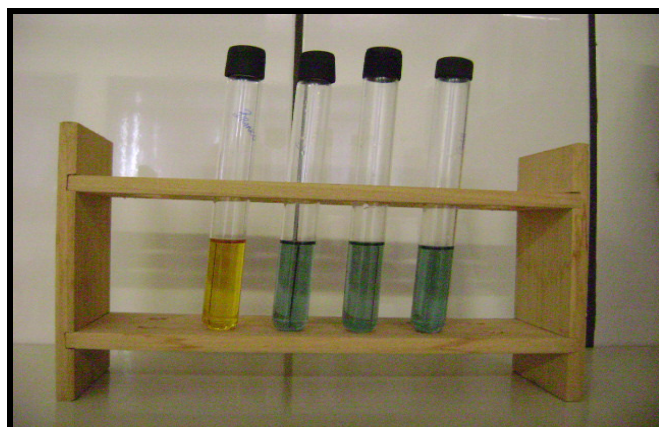
Figura 2 - Valores de DQO obtidos nas quatro amostras de efluentes pós-tratamento no período de outubro à novembro de 2008.



Fonte: Autoras da pesquisa, 2012.

A Figura 3 comprova os testes realizados no processo pós-tratamento (descoloração), utilizando o fungo *Ganoderma* spp.

Figura 3 - Análise de DQO pós-tratamento da amostra



Fonte: Autoras da pesquisa, 2012.

Conforme descrito no presente trabalho, os resultados obtidos pós-tratamento das amostras do efluente mostraram o clareamento destas, porém os valores de DQO tiveram acréscimo em relação às amostras do efluente bruto. Ao verificar essa alteração de valores, tornou necessário avaliar o meio de cultura contendo efluente mais os demais nutrientes adicionados (abiótico), a fim de confirmar a possibilidade do mesmo estar interferindo nestes resultados.

A tabela 3 mostra os valores obtidos nestas análises.

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos obtidos da análise do meio de cultura mais efluente (abiótico) utilizado para a descoloração dos efluentes

| | Amostra 01 | Amostra 02 | Amostra 03 | Amostra 04 |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| DQO (ppm) | 6866,38 | 7117,44 | 7133,16 | 8632,75 |

Fonte: Autoras da pesquisa, 2012.

Como já descrito na Tabela 2, a análise pós-tratamento observou um valor de DQO na amostra 1 (2232,62 ppm); na amostra 2 (2116,36 ppm); na amostra 3 (1718,7 ppm) e na amostra 4 (1769,25 ppm); a Tabela 3 mostra valores de DQO dos meios de cultura utilizados nas respectivas amostras. Ressalta-se alterações, apresentando valores para DQO na amostra 1, 2, 3 e 4 respectivamente de 6866,38 ppm; 7117,44 ppm; 7133,16 ppm; 8632,75 ppm, confirmando a hipótese da interferência do meio de cultura no aumento encontrados nos valores de DQO, já que nesse meio existem substâncias provenientes de fontes de carbono (glicose 1%) e de fontes de nitrogênio (extrato de levedura). Os resultados indicaram uma eficiência de diminuição de DQO, após tratamento dos efluentes com *Ganoderma* spp de 67,49% para amostra 1, 70,26% para amostra 2, 75,90% para amostra 3 e 79,50% para amostra 4, indicando o grande potencial de aplicação deste fungo no biotratamento de efluentes têxteis.

Segundo Santos e Santaella (2002), remoções médias de DQO de 67%, 74% e 81% foram obtidas após tratamento com reator de lodo ativado em batelada de 10h, 15h e 20h, respectivamente.

CONCLUSÃO

A avaliação dos parâmetros físicos-químicos das quatro amostras de efluentes de indústrias têxteis localizados na cidade de Apucarana- Pr após tratamento com *Ganoderma* spp., pode ser observado a melhora na qualidade da coloração da água, porcentagem da biomassa e atividade da lacase, porém não foi possível minimizar a contaminação de resíduos orgânicos devido aos valores encontrados nas análise de DQO, nas quais deveria apresentar baixos valores, o que significaria uma boa qualidade da água para descarte no meio ambiente, favorecendo baixos índices de contaminação e evitando danos na saúde do homem e no ambiente.

O presente trabalho mostrou o potencial do fungo *Ganoderma* spp. no processo de descoloração, porém há a necessidade de novas pesquisas utilizando outros métodos que não apresentem interferência nos resultados de DQO, permitindo assim uma associação entre a descoloração e o valor da Demanda Química de Oxigênio.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Edna; ASSALIN, Márcia Regina; ROSA, Maria Aparecida. Tratamentos de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, p. 818-824, 2004.

CAVALLAZZI, José Renato P.; KASUYA, Catarina M.; SOARES, Marcos A. Seleção de indutores para produção de lacase por *Lentinula edodes*. **Braz. J. Microbiol.** [online]. v. 36, n. 4, p. 383-387.

CLEMENTE, Alfredo Ortega et al. Fungal post-treatment of pulp mill effluents for the removal of recalcitrant pollutants. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1885-1894, 2009.

DETERMINAÇÃO da demanda Química de Oxigênio (DQO)./ Disponível em: <http://www.tratamentodeagua.com.br/a1/biblio/ensaio_analitico.php> Acesso em: 19 maio 2008.

EICHLEROVÁ, I.; HOMOLKA, L.; NERUD, F. Ability of industrial dyes decolorization and ligninolytic enzymes production by different *Pleurotus* species with attention on *Pleurotus calyptratus*, strain CCBAS 461. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 941-946, 2006.

FEITKENHAUER, H.; MEYER, U. Integration of biotechnological wastewater treatment units in textile finishing factories: from end of the pipe solutions to combined production and wastewater treatment units. **Journal of Biotechnology**. v. 89, p. 185-192, 2001.

FIELD J.A. et al. *Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by New Isolates of White Rot Fungi*. **Environment Microbiol.** 58:2219-2226, 1992.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes Têxteis. Departamento de Química Analítica – Instituto de Química – UNESP – Araraquara – São Paulo. **Rev. Química Nova**, 1999.

ISIK, Mustafá, SPONZA, Delia Teresa, Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 633-643, 2005.

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

KIM, Sangyong; PARK, et al. COD Reduction and Decolorization of Textile Effluent using a Combined Process. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 95, n. 1, p. 102-105, 2003.

KUNZ, A. et al. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 78-82, 2002.

LACERDA, L.K.V.; et al. Estudo Morfofisiológico de fungos filamentosos em efluentes de uma indústria têxtil localizada na região metropolitana de Fortaleza-CE. **II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica João Pessoa - PB – 2007**.

MACHUCA, A.; AOYAMA, H.; DURAN, N.; *Biochem. Biophys. Res. Com.* 1999.

MARCHEZINI, Flavia. **Avaliação da descoloração de Remazol Brilliant Blue por lacase produzida pelo fungo *Ganoderma spp.***, 2008, 45f. Monografia (Especialização em Bioquímica Aplicada) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

METCALF; EDDY. **Wastewaters Engineering – Treatment, disposal, reuse**. New York: Mc Graw – Hill, 822 p. 1991

MONTEIRO, Regina Tereza Rosim; KAMIDA, Hélio Mitoshi; DURRANT, Lucia Regina, et al. Biodegradação de efluentes têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. **Rev. Química Nova**. v. 28. p. 629-632, 2005.

MURUGESAN, K.; NAM, et al. Decolorization of reactive dyes by a thermostable laccase produced by *Ganoderma lucidum* in solid state culture. **Enzyme and Microbial Technology**, v.40, p. 1662-1672, 2007.

MURUGESAN, K. et al. Effect of metal ions on reactive dye decolorization by laccase from *Ganoderma lucidum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 523-529, 2009.

PATERSON, R. R. M. Ganoderma-A therapeutic fungal biofactory. **Phytochemistry**, v. 67, p. 1985-2001, 2006.

REVANKAR, M. S.; LELE, S. S. Synthetic dye decolorization by white rot fungus, *Ganoderma* sp, WR-1. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 775-780, 2007.

ROSOLEN, Luciana Antonelli et al. Biodegradação de efluente têxtil e nove corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. **Rev. Química Têxtil**. n. 76, 2004.

SALLES, Paulo de Tarso et al. Tratamento Eletroquímico de Efluente Industrial Contendo Corantes Reativos. **Engenharia Ambiental**, v. 3, n. 2, p. 25-40, 2006.

SANTOS, André Bezerra dos; SANTAELLA, Sandra Tédde. Remoção de DQO de água residuária de indústria têxtil empregando o processo de lodos ativados em batelada. **Rev. Engenharia sanitária e ambiental**. v. 7, p. 151-155, 2002.

SANTOS, Elivânia Vasconcelos Moraes dos, et al. Remoção de cor e DQO de efluente de indústria têxtil em reatores de leito fixo e fluxo ascendente com fungos. **I Congresso de pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica Natal-RN – 2006**.

SARON, Clodoaldo; FELISBERTI, Maria Isabel. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Rev. Química Nova**. v. 29, n. 01, p. 124-28, 2006.

SILVA FILHO, Heraldo Antunes; et al. Ensaio de Toxicidade e Remoção de Corantes Têxteis por Processo Biológico. **II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**. João Pessoa – PB – 2007.

SOUZA, Aline Francisca. **Aplicação de Lacases Produzidas por *Pycnoporus ssp* na descoloração do Corante Remazol Brilliant Blue**. 2009. 50f. Monografia (Especialização em Bioquímica Aplicada) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

VISWANATH, Buddolla; et al. Production and Purification of Laccase from *Stereum ostrea* and its Ability to Decolorize Textile Dyes. **Dynamic Biochemistry, Process Biotechnology and Molecular Biology**. v. 02, n. 01, p. 19-25, 2008.

ZUCCARI, Maria Lucia et al. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo. **Energ. Agric. Botucatu**, v. 20, n. 4, p. 69-82, 2005.