

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TRATAMENTOS DE
EFLUENTE TÊXTIL SIMULADO CONTENDO O
AZOCORANTE PRETO DE DIRESUL**

Autor: Gustavo de Brito Cardoso
Orientadores: Prof. Dr. Álvaro Silva Lima
Prof^ª. Dr^ª Eliane Bezerra Cavalcanti

ARACAJU, SE – BRASIL
ABRIL DE 2010

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TRATAMENTOS DE EFLUENTE TÊXTIL SIMULADO
CONTENDO O AZOCORANTE PRETO DE DIRESUL

Gustavo de Brito Cardoso

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Dr. Álvaro Silva Lima
Universidade Tiradentes

Dr^a. Eliane Bezerra Cavalcanti
Universidade Tiradentes

Dr^a. Cleide Mara Faria Soares
Universidade Tiradentes

Dr. José Jailton Marques
Universidade Federal de Sergipe

ARACAJU, SE – BRASIL

ABRIL DE 2010

Ficha catalográfica

C268a

Cardoso, Gustavo de Brito

Avaliação de diferentes tratamentos de efluente têxtil simulado contendo o azocorantes preto de diresul / Gustavo de Brito Cardoso ; orientadores Álvaro Silva Lima, Eliane Bezerra Cavalcanti. – Aracaju, 2010.

84 p. : il.

Inclui bibliografia

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, 2010

1. Efluente têxtil 2. Azocorante 3. Biodegradação 4. Processo oxidativos avançados 5. Processos quimicos I. Lima, Alvaro Silva (orient.) II. Cavalcanti, Eliane Bezerra(orient.) III Titulo.

CDU : 66.021

Dedico a realização deste trabalho à minha querida mãe, um exemplo de vida, força e perseverança. Agradeço-a por estar sempre ao meu lado, nos momentos mais difíceis e desesperadores da minha jornada, incentivando, apoiando e mostrando que não devemos desistir nunca.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado força suficiente para vencer os obstáculos que a vida nos trás.

À minha mãe (Márcia Maria Bezerra de Brito) pela educação e exemplo de vida que me passou e continua a me passar.

Ao meu pai (Walter Luiz de Faro Cardoso) pela segurança e conforto proporcionado nos últimos anos, me ensinando a ter o pé no chão.

Aos meus primos e amigos que compartilharam das minhas alegrias e tristezas durante a minha pós-graduação.

Aos meus orientadores (Álvaro Silva Lima e Eliane Bezerra Cavalcanti), o meu muito obrigado pelo apoio, confiança, compreensão, amizade, paciência e motivação para superação das dificuldades encontradas durante a minha pós-graduação.

Ao estagiário de Iniciação Científica André Macêdo Souza, pela dedicação no acompanhamento dos experimentos.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) e todos os seus funcionários.

Ao Mestrado em Engenharia de Processos e aos funcionários da Universidade Tiradentes.

A CAPES pela concessão da bolsa durante o mestrado.

Aos meus queridos mestres, e a todos que participaram da minha formação.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

AValiação de diferentes tratamentos de efluente têxtil simulado contendo o azo corante preto de Diresul

Gustavo de Brito Cardoso

Os efluentes provenientes das indústrias têxteis quando não tratados, são altamente poluidores devido à presença de corantes, dentre os quais se podem citar aqueles que possuem ligações do tipo azo ($R_1-N=N-R_2$). Estes compostos, denominados azocorantes representam aproximadamente 70% do mercado deste insumo o que aumenta a preocupação ambiental com o tratamento dos efluentes que os contêm, devido à sua baixa biodegradabilidade e recalcitrância. Este trabalho teve como objetivo selecionar as melhores condições para degradação de efluente têxtil simulado (90% têxtil sintético e 10% sanitário sintético) contendo o azocorante Preto de Diresul, utilizando diferentes técnicas de tratamento: biológica, Fenton, eletroquímico e suas combinações. O processo biológico mostrou-se apto a biodegradar o efluente têxtil simulado, principalmente quando se empregou o microrganismo codificado Coratex 18, o qual proporcionou uma remoção de cor de 56,47% e de DQO de 36,59%. A aplicação individual do processo Fenton, utilizando 1.000 mg/L de H_2O_2 e 400 mg/L de Fe^{+2} em pH 5,0 promoveu remoções de cor de 69,11% e de DQO de 79,45%, enquanto que o processo eletroquímico removeu cor e DQO do efluente em 20,68% e 3,32%, respectivamente, a uma concentração de NaCl de 5.000 mg/L e uma ddp de 5V. O estudo da combinação de processos para a remoção de cor apresentou caráter sinérgico com valores de 100% para todas as condições estudadas, exceto na utilização do processo biológico e eletroquímico que apresentou remoção de cor de 65,12%.

Palavras-chave: Efluente têxtil, azocorante, biodegradação, processos oxidativos avançados.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

EVALUATION OF DIFERENT TREATMENTS OF SIMULATED TEXTILE WASTEWATER THAT CONTAINS DYE AZO BLACK DIRESUL

Gustavo de Brito Cardoso

The untreated wastewater from textile industries are highly polluting due to the presence of dyes, among which we can cite those who have connections azo ($R1-N=N-R2$). These compounds, known as azo dyes represent approximately 70% of the market share input which increases the environmental concern with the treatment process of these compounds due to its low biodegradability and recalcitrance. This study aimed to select the best conditions to degrade the simulated textile effluent (90% synthetic textile and 10% synthetic domestic) containing azodye black diresul, using different treatment process: biological, Fenton, electrochemical, and combinations of them. Biological process was shown able to biodegrade the simulated textile effluent, especially when it used the microorganism coded Coratex 18, which provided a color removal of 56.47% and 36.59% of the COD. The individual application of Fenton process, using $1,000 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ and $400 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Fe}^{+2}$ at pH 5.0, promoted color removals of COD of 69.11% and 79.45%, while the electrochemical process removed color and COD of the effluent at 20.68% and 3.32%, respectively, at a NaCl concentration of $5,000 \text{ mg.L}^{-1}$ and a ddp of 5V. The study of the processes combination for the color removal showed a synergistic character with values of 100% for all conditions studied, except in the use of biological and electrochemical process that presented color removal from 65.12%.

Keywords: textile wastewater, azodye, biodegradation, advanced oxidation processes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. OBJETIVO GERAL.....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1. INDÚSTRIA TÊXTIL.....	16
3.2. CORANTES TÊXTEIS	17
3.3. EFLUENTES TÊXTEIS	22
3.4. TRATAMENTO DE EFLUENTES	24
3.4.1. TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS PELO PROCESSO BIOLÓGICO.....	25
3.4.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS PELO PROCESSO FENTON.....	27
3.4.3. TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS PELO PROCESSO ELETROQUÍMICO	30
3.4.4. TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR PROCESSOS COMBINADOS	34
3.5. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. MICRORGANISMO	39
4.2. CORANTE TÊXTIL	39
4.3. TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL.....	39
4.3.1. PROCESSO BIOLÓGICO	40
4.3.2. PROCESSO FENTON.....	40
4.3.3. PROCESSO ELETROQUÍMICO	41
4.3.4. PROCESSO COMBINADO.....	42
4.4. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	42
4.4.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS CORANTES	42
4.4.2. DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	43
4.4.3. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE PERÓXIDO	44
4.4.4. DETERMINAÇÃO DA MASSA SECA (X).....	44
4.4.5. DETERMINAÇÃO DE PH.....	44
4.4.6. ATIVIDADE ENZIMÁTICA.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS CORANTES	47
5.2. INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	47
5.3. SELEÇÃO DOS MICRORGANISMOS	48
5.4. PROCESSO BIOLÓGICO	52
5.5. PROCESSO FENTON	59
5.6. PROCESSO ELETROQUÍMICO	60
5.7. PROCESSOS COMBINADOS	63
5.7.1. PROCESSO BIOLÓGICO E PROCESSO FENTON	63
5.7.2. PROCESSO BIOLÓGICO E PROCESSO ELETROQUÍMICO	64
5.7.3. PROCESSO FENTON E PROCESSO ELETROQUÍMICO	65
5.7.4. PROCESSO BIOLÓGICO, PROCESSO FENTON E PROCESSO ELETROQUÍMICO	65
6. CONCLUSÃO	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
ANEXO A – DADOS EXPERIMENTAIS.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Interação iônica entre o corante e os grupos amino da fibra de lã.	19
Figura 2: Interação de hidrogênio entre o corante e os grupos carboxilas da fibra de lã.	19
Figura 3: Interação covalente entre o corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.	20
Figura 4: Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão.	23
Figura 5: Esquema de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, tipicamente utilizado para tratamento de efluentes têxteis.	25
Figura 6: Esquema do tratamento eletrolítico direto e indireto de poluentes. Nos dois últimos exemplos, R é o poluente e C é o reagente, evidenciando a formação de um processo oxidativo.	31
Figura 7: Reações possíveis de acontecer no cátodo de grafite, através do processo Eletro-Fenton.	35
Figura 8: Estrutura química do corante preto de Diresul.	39
Figura 9: Reator eletroquímico em batelada.	41
Figura 10: Eletrodos usados no processo eletroquímico: (a) Cátodo de aço inox 316, (b) Ânodo tipo ADE®.	41
Figura 11: Variação da Absorbância (ABS) em função do comprimento de onda para solução do corante preto de Diresul a 100mg/L.	47
Figura 12: Influência da Salinidade na Determinação da Demanda Química de Oxigênio.	48
Figura 13: Resultado da remoção de cor (■), redução de DQO (□) e crescimento microbiano (●) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 3.	52
Figura 14: Resultado da atividade enzimática peroxidase (▲), lacase (Δ) (a) e azoredutase (◆ - vermelho de metila e ◇ - alaranjado de metila) (b) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 3.	53
Figura 15: Resultado da remoção de cor (■), redução de DQO (□) e crescimento microbiano (●) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 15.	54
Figura 16: Resultado da atividade enzimática peroxidase (▲), lacase (Δ) (a) e azoredutase (◆ - vermelho de metila e ◇ - alaranjado de metila) (b) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 15.	54
Figura 17: Resultado da remoção de cor (■), redução de DQO (□) e crescimento microbiano (●) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 18.	55
Figura 18: Resultado da atividade enzimática peroxidase (▲), lacase (Δ) (a) e azoredutase (◆ - vermelho de metila e ◇ - alaranjado de metila) (b) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 18.	55
Figura 19: Resultado da remoção de cor (■), redução de DQO (□) e crescimento microbiano (●) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 24.	56
Figura 20: Resultado da atividade enzimática peroxidase (▲), lacase (Δ) (a) e azoredutase (◆ - vermelho de metila e ◇ - alaranjado de metila) (b) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 24.	57
Figura 21: Resultado da redução de DQO (□) e crescimento microbiano (●) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 2 (a), 5 (b) e 28 (c).	58

Figura 22: Resultado da atividade enzimática peroxidase (\blacktriangle), lacase (Δ) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 2 (a), 5 (b) e 28 (c).	59
Figura 23: Cinética de remoção de cor do Processo Fenton.....	60
Figura 24: Cinética de remoção de cor do processo eletroquímico.....	61
Figura 25: Resultado da remoção de cor para o processo eletroquímico (Ponto 1■, Ponto 2■), a uma DDP de 5V.....	61
Figura 26: Resultado da remoção de DQO para o processo eletroquímico(Ponto 1■, Ponto 2 ■), a uma concentração de NaCl de 5000 mg/L.....	62
Figura 27: Resultado da remoção de DQO para o processo eletroquímico(Ponto 1■, Ponto 2 ■), a uma DDP de 7V.....	62
Figura 28: Resultado da varredura na cinética de remoção de cor para o efluente sintético têxtil no Processo combinado Biológico/Fenton no ponto de coleta 1 (a) e 2 (b).....	63
Figura 29: Resultado da varredura na cinética de remoção de cor para o efluente sintético têxtil no Processo combinado Biológico/Fenton/Eletroquímico no ponto de coleta 1(a) e 2 (b).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Evolução e classificação dos corantes sintéticos.....	18
Tabela 2: Produtores de corantes e pigmentos no Brasil.....	18
Tabela 3: Classificação dos corantes e pigmentos segundo as classes químicas.	21
Tabela 4: Classificação dos corantes e pigmentos segundo as aplicações a que se destinam. .	21
Tabela 5: Estimativa do grau de fixação dos diferentes corantes nas fibras têxteis e perdas para o efluente, permitidos pela sociedade de corantes e colorações.....	22
Tabela 6: Processos convencionais de tratamentos de efluentes.....	24
Tabela 7: Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes.	27
Tabela 8: Limites Padrões de Lançamento.....	38
Tabela 9: Composição do Efluente Têxtil Sintético.....	40
Tabela 10: Composição do Efluente Doméstico Sintético.....	40
Tabela 11: Resultado do crescimento microbiano no efluente sintético têxtil, bem como a capacidade dos microrganismos de reduzir cor e DQO.	49
Tabela 12: Resultado da atividade enzimática peroxidase, lacase e azoredutase (vermelho de metila e alaranjado de metila) dos microrganismos selecionados.	51
Tabela 13: Valores médio encontrados na Reação Fenton com 1000mg/L de H ₂ O ₂ , 400mg/L de Fe ⁺² e pH 5,0.....	60
Tabela 14: Resultado do processo combinado biológico/Fenton.	64
Tabela 15: Resultado do processo combinado biológico/eletroquímico.	64
Tabela 16: Resultado do processo combinado Fenton/eletroquímico.....	65
Tabela 17: Resultado do processo combinado biológico/Fenton/eletroquímico.....	66
Tabela 18: Resultados obtidos em todos os processos.	66
Tabela 19: Resultados do processo de biodegradação (X(g/L), % Remoção Cor e % Remoção DQO.	78
Tabela 20: Resultados do processo de biodegradação (AE _{peroxidase} (U/mL), AE _{lacase} (U/mL), AE _{azoredutase} – vermelho de metila (U/mL) e AE _{azoredutase} – alaranjado de metila (U/mL).....	81

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a crescente preocupação com o meio ambiente, as mudanças climáticas e as agressões aos ecossistemas propiciam a colocação da temática das resoluções dos problemas ambientais como um dos principais assuntos do século XXI.

Um dos graves problemas ambientais é a contaminação de solos e das águas superficiais ou subterrâneas por compostos químicos oriundos da transformação da matéria-prima promovida pelas indústrias, tais como petroquímica, metalúrgica, têxtil, farmacêutica, de alimentos e da exploração de recursos naturais como combustíveis fósseis, minerais radioativos e metais pesados. Dentre os resíduos industriais, os efluentes contendo corantes provenientes das indústrias têxteis são um dos mais difíceis de serem tratados, pois possuem origem sintética e estrutura aromática complexa, tornando-os produtos estáveis e de difícil degradação física, química e biológica. Dentre os corantes, aqueles que apresentam ligações azo ($R_1-N=N-R_2$) representam aproximadamente 70% do mercado deste insumo das indústrias têxteis (LUCAS *et al.*, 2007).

É importante lembrar que o setor têxtil é atualmente responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e a principal atividade econômica de alguns países emergentes. No Brasil, este setor ocupa a 5ª e 6ª posição de destaque econômico, representando um extraordinário valor econômico-social, absorvendo expressiva quantidade de mão de obra e gerando divisas.

Devido às características climáticas, o setor têxtil brasileiro baseia-se predominantemente no algodão, com cerca de 75% de suas indústrias localizadas na região Sul (Santa Catarina), Sudeste (São Paulo e Minas Gerais) e Nordeste (Bahia, Pernambuco, Ceará e Sergipe). O setor ocupa o 5º lugar em empregos diretos e o 6º em faturamento. Os efluentes líquidos das indústrias têxteis, quando não tratados, são altamente poluidores, devido à presença de diversos compostos químicos utilizados na confecção do tecido. Estima-se que no processo de tingimento pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes em decorrência das perdas ocasionadas pelo processo de fixação da tintura às fibras. A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor (HASSEMER, 2006). Calcula-se que são gastos aproximadamente 50 L de água, para cada Kg de tecido beneficiado. Aproximadamente 15% de toda água

destinada as indústrias brasileiras são consumidas pelas indústrias têxteis, sendo as etapas de lavagem e tingimento as que mais consomem água no processamento (SOUZA & ZAMORA, 2004). Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o seu processamento. A poluição de corpos d'água com estes compostos provoca, além de poluição visual, alterações nos ciclos biológicos, afetando principalmente processos fotossintéticos. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente os azocorantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos.

Entre as técnicas aplicáveis ao tratamento de efluentes têxteis, uma variedade de métodos físicos, químicos e biológicos, com o intuito da conversão da matéria orgânica, pode ser utilizada. O tratamento biológico é, sem dúvida, o mais utilizado e mais economicamente viável. Entretanto, muitos corantes são apenas adsorvidos no lodo e não são degradados. Métodos físicos tais como troca iônica e adsorção, são também ineficientes em poluentes que não são realmente adsorvidos ou que se volatilizam, possibilitando a transferência desses compostos para outra fase, para posterior tratamento.

Estes fatos, associado às exigências mais restritas de padrões de descarga de efluentes, têm levado a esforços recentes de pesquisas por métodos de tratamento mais eficientes. Nesse sentido, várias técnicas de descontaminação vêm sendo propostas por diversos autores (WANG *et al.*, 2008; RAJKUMAR & KIM, 2006; PANIZZA & CERISOLA, 2008). Dentre as técnicas, a literatura relata os processos eletroquímicos, oxidativos avançados (POAs), filtração por membrana e aquelas que utilizam microrganismos como o tratamento de efluentes por lodo ativo e a biorremediação. Dentre esses novos processos, o eletroquímico apresenta-se como uma técnica eficaz na remoção de corantes, pois possui algumas vantagens, como: utilizar uma pouca quantidade de produtos químicos e não gerar resíduos. Os custos envolvidos no consumo de eletricidade são comparáveis aos preços dos produtos químicos utilizados em outros processos.

Outros processos são os oxidativos avançados (POAs), como o formado pelo reagente Fenton, o qual é baseado na geração de radicais hidroxil a partir da dissociação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisada por íons ferrosos (Fe^{+2}). A sua vantagem em relação a outros POAs é quanto ao seu custo e capacidade de não gerar substâncias nocivas. Os POAs conseguem diminuir consideravelmente os poluentes contidos nos efluentes têxteis e quando aliado a outro processo, como por exemplo, o biológico, finaliza o processo de despoluição do efluente.

As combinações de processos de tratamento de efluentes também são de grande importância para maior eliminação possível das cargas poluentes. Já no caso da indústria têxtil, os corantes são persistentes no meio e de difícil degradação. Por esta razão a combinação de processos é extremamente pertinente.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a aplicação dos tratamentos biológico, eletroquímico e do processo Fenton, bem como suas combinações em efluente têxtil simulado.

2.2. Objetivos Específicos

Avaliar o tratamento biológico de efluente têxtil simulado contendo o azocorante Preto de Diresul quanto à remoção de cor, DQO, massa seca microbiana e enzimas lacase, peroxidase e azoredutase.

Avaliar o tratamento eletroquímico de efluente têxtil simulado.

Avaliar combinações de processos biológico, eletroquímico e Fenton no tratamento de efluente têxtil simulado.

Capítulo 3

3. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta revisão bibliográfica será dado um breve enfoque nos principais temas relacionados com o trabalho desenvolvido, iniciando-se com o histórico da indústria têxtil, incluindo também o relato da literatura sobre corantes têxtil e efluente têxtil. Por fim, serão enfocados os diversos tratamentos de efluentes e a legislação ambiental, ressaltando os diferentes tratamentos selecionados como objeto de estudo desta dissertação.

3.1. Indústria Têxtil

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

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentre os industriais, contando com uma posição de destaque na economia dos países mais desenvolvidos e, também, como a principal atividade de desenvolvimento de muitos dos chamados países emergentes. No Brasil destaca-se entre os 24 setores mais importantes da atividade industrial, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento. Das aproximadamente 5.000 indústrias têxteis existentes no país, 11% correspondem às empresas de grande porte, 21% às indústrias de pequeno e médio porte e 68% às micro-empresas (KUNZ *et al.*, 2002).

Em decorrência das tendências da moda e demanda do consumidor, o setor industrial tem cada vez mais desenvolvido novos reagentes, novos processos, maquinaria e técnicas para a confecção de seus produtos, colocando o ambiente em contato com novos e diversos tipos de poluentes, interrompendo assim o equilíbrio natural, devido à recalcitrância de grande parte destes compostos. Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam muito grandes, todas elas têm em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água, tornando o setor têxtil responsável por 15% do consumo industrial de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes,

detergentes, engomantes, amaciantes, dentre outros), torna a indústria têxtil responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (BARRETO, 2006).

3.2. Corantes Têxteis

Há 20.000 anos que o homem começou a se exercitar no uso das cores. Os caçadores do período Glacial já pintavam as paredes das cavernas reservadas ao culto, com fuligem e ocre, criando obras que resistiram milhares de anos. Até a metade do século XIX, só existiam pigmentos naturais, provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais. Entretanto, muitos corantes naturais utilizados na antiguidade ainda são empregados em larga escala, como é o caso do índigo, pigmento azul extraído da *Indigofera tinctoria L.*; a alizarina - pigmento vermelho extraído da raiz da garança (*Rubia tinctorum L.*) e a henna - pigmento castanho-avermelhado extraído da Henna (*Lawsonia inermis*), a qual é utilizada na indústria de cosméticos (BARRETO, 2006).

Os corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam ao substrato, como, por exemplo, tecido, papel, cabelo e couro. Idealmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem, além de apresentar fixação uniforme às fibras do substrato (ROBINSON *et al.*, 2001). Estas características são consideradas essenciais e só foram obtidas com o desenvolvimento dos corantes sintéticos.

O primeiro corante orgânico sintetizado com técnica mais apurada foi a malveína, obtida como produto da oxidação da anilina (C_6H_7N) com o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em 1856, por William H. Perkin (1838-1907) (HASSEMER, 2006). Na Tabela 1, são apresentadas as principais descobertas de corantes sintéticos, ocorridas desde a síntese da malveína, com sua respectiva classificação.

Atualmente, o “Colour Index” (catálogo da “Society of Dyers and Colourists”) possui registros de mais de oito mil tipos de corantes provenientes das indústrias têxteis. A demanda mundial de corantes é de 750.000 a 800.000 toneladas por ano (VIEIRA, 2008).

O Brasil segue a tendência mundial no crescimento dos usos de corantes, consumindo cerca de 26.500 toneladas por ano (CATANHO *et al.* 2006). Este ramo industrial é responsável por aproximadamente 5.000 empregos no país. Observa-se também uma predominância das indústrias produtoras de corantes, no eixo Rio-São Paulo, como pode ser verificado na Tabela 2.

Tabela 1: Evolução e classificação dos corantes sintéticos.

Ano	Ocorrência/Classificação
1856 -1858	Síntese da malveína / Reação de diazotação
1859	Síntese da magenta
1862	Reação de sulfonação
1873	1º Corante Sulforoso
1876	Síntese da crisoidina: 1º Corante Azo
1880	1º Corante azóico
1884	1º Corante direto: vermelho congo
1894	Síntese do Índigo
1901	1º Corante à Tina
1922	Corantes indigosois (Tina pré-reduzida)
1924	Corantes Dispersos
1935	Corantes de ftalocianina
1956	Corante reativo: Diclorotriazina – DCT (Procion)
1957	Corante reativo: Monoclorotriazina – MCT (Cibacron E/P)
1957	Corante reativo: Vinilsulfônico (Remazol)
1960	Corantes catiônicos modificados e reativo: Tricloropirimidina (Drimaren X)
1961	Corante reativo: Dicloroquinoxalina (Levafix E)
1971/72	Corante reativo: Difluórcloropirimidina (Drimaren K e Levafix E)
1978	Corante reativo: Monofluortriazina (Cibacron F e Levafix E-N)
1980	Heterofuncional: MCT + Vinilsulfônico (Sumifix supra)
Anos 90	Heterof.: Flúor-triazina + Vinilsulfônico (Cibacron C)
1997	Corante reativo: Heterofuncional (Drimaren CL)

Fonte: Hassemer, 2006.

Tabela 2: Produtores de corantes e pigmentos no Brasil.

Empresa	Localização	Tipo de Produto
BANN	SP	Corantes à cuba.
BASF	SP	Corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos, à cuba, solventes, pré-metalizados e pigmentos orgânicos.
BAYER	RJ	Corantes ácidos, diretos e pré-metalizados.
BRANCOTEX	SP	Corantes ácidos.
CHIMICAL	SP	Corantes ácidos, básicos, diretos e pré-metalizados
CIBA	RJ	Corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos e pré-metalizados.
CLARIANT	SP, RJ	Corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos, mordentes, reativos, sulfurosos, à cuba e pré-metalizados.
DYSTAR	SP	Corantes ácidos, azóicos, dispersos e reativos.
ENIA	SP	Corantes ácidos, azóicos, diretos, dispersivos, reativos, sulfurosos, à cuba, solventes e pré-metalizados.
CLARIANT	SP	Corantes ácidos, solventes e pré-metalizados.

Fonte: Guaratini & Zanoni, 2000.

A forma de fixação da molécula do corante à fibra têxtil geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: iônicas, ligações de hidrogênio, de forças de van der Waals e ligações covalentes (HAO *et al.*, 2000).

- Interações Iônicas

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

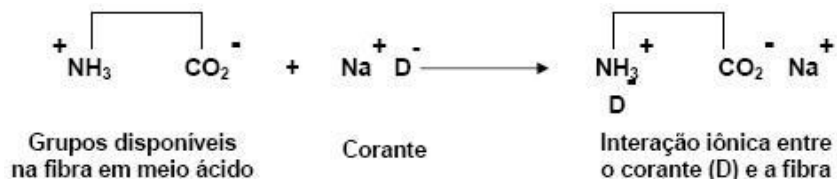


Figura 1: Interação iônica entre o corante e os grupos amino da fibra de lã.

- Ligações de van der Waals

Ocorrem no mecanismo de tingimento caracterizado pela interação decorrente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da fibra, existindo assim, um encaixe entre as moléculas do corante sobre a fibral. Este tipo de atração é bastante efetiva quando a molécula do corante é linear, longa ou achatada. A ligação é bastante observada nas tinturas de lã e poliéster com corantes possuindo alta afinidade por celulose (VIEIRA, 2008).

- Ligações de Hidrogênio

São interações provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados ao corante e par de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra (Figura 2). Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose (GUARATINI & ZANONI, 2000).

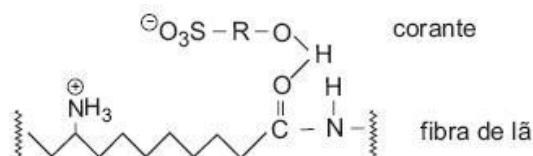


Figura 2: Interação de hidrogênio entre o corante e os grupos carboxilas da fibra de lã.

- Interações Covalentes

São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante, contendo grupos reativos (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra (Figura 3). Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão (VIEIRA, 2008).

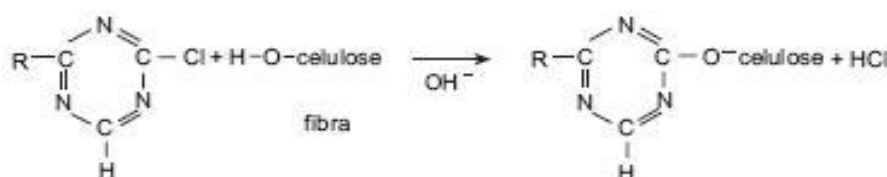


Figura 3: Interação covalente entre o corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra (KARP *et al.*, 2007).

Nos últimos anos a presença de corantes reativos nos efluentes têxteis, vem recebendo bastante atenção, mesmo com a omissão da legislação sobre este parâmetro, pois a função azo, muito comum neste tipo de corante, tem caráter carcinogênico e mutagênico. Dentre os vários grupos cromóforos existentes, pode-se destacar a família dos azocorantes por representar cerca de 70% de toda produção de corante no mundo (SOUZA *et al.*, 2004; OZDEMIR, 2004). Essa família tem como característica um ou mais grupamento azo (-N=N-) ligados a sistemas aromáticos. Segundo Catanho *et al.* (2006), a classificação dos corantes pode ser feita pelo tipo da fibra, pela maneira como são fixados à fibra e de acordo com a sua estrutura química.

Pelo “Colour Index” (catálogo da “Society of Dyers and Colourists”), os corantes e pigmentos podem ser classificados em 26 tipos, segundo os critérios das classes químicas, e em 20 tipos, além de algumas subdivisões, do ponto de vista das aplicações. A Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM, classifica os corantes e pigmentos de acordo com as classes químicas a que pertencem e com as aplicações a que se destinam, como mostra a Tabela 3 (ABIQUIM, 2009). A Tabela 4 apresenta o tipo de corante apropriado a ser utilizado em diferentes tipos de matéria-prima.

Os tipos de corantes estão intimamente ligados as características dos efluentes, pois a depender da sua classificação, podem gerar maiores quantidades de resíduos,

resultando também em perdas no processo. A Tabela 5 mostra alguns percentuais estimados de corante fixado de acordo com o tipo de fibra. Para os principais grupos de corantes que apresentam maiores perdas para o efluente. Ficando evidente a necessidade de boas técnicas de tratamento, devido à grande quantidade de corantes que são dispostos nos efluentes.

Tabela 3: Classificação dos corantes e pigmentos segundo as classes químicas.

Classe	Classificação por aplicação
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos
Aminocetona	À tina, mordentes
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos
Ao enxofre	Enxofre, à cuba
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos
Azóico	Básicos, naftóis
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos, cabelos
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos
Metina e Polimetina	Básicos e dispersos
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos
Quinolina	Ácidos, básicos
Tiazina	Básicos, mordentes
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes

Fonte: ABIQUIM, 2009.

Tabela 4: Classificação dos corantes e pigmentos segundo as aplicações a que se destinam.

Corantes	Substratos
À Cuba Sulfurados	Fibras naturais e fibras artificiais
À Tina	Fibras naturais
Ácidos	Alimentos, couro, fibras naturais, fibras sintéticas, lã e papel
Ao Enxofre	Fibras naturais
Azóicos	Fibras naturais, fibras sintéticas
Básicos	Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel
Diretos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Dispersos	Fibras artificiais e fibras sintéticas
Mordentes	Alumínio anodizado, lã, fibras naturais e fibras sintéticas
Reativos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Solventes	Ceras, cosméticos, gasolina, madeira, plásticos, solventes orgânicos, tintas de escrever e vernizes

Fonte: ABIQUIM, 2009.

Tabela 5: Estimativa do grau de fixação dos diferentes corantes nas fibras têxteis e perdas para o efluente, permitidos pela sociedade de corantes e colorações.

Classe de Aplicação dos Corantes	Fibras	Grau de Fixação	Perda para o Efluente
		(%)	(%)
Ácidos	Poliamida	89-95	5-11
Básicos	Acrílico	95-100	0-5
Diretos	Celulose	70-95	5-30
Dispersos	Poliéster	90-100	0-10
Complexados com Metal	Lã	90-98	2-10
Reativos	Celulose	50-90	10-50
Sulfurados	Celulose	60-90	10-40
Vat	Celulose	80-95	5-20

Fonte: Barreto, 2006.

3.3. Efluentes Têxteis

A indústria têxtil possui uma grande demanda de água no seu processo, em especial no beneficiamento, com média de consumo da ordem de 50 L/Kg de produto têxtil acabado (ARAFAT, 2007), a Figura 4 apresenta um fluxograma característico do processo industrial têxtil e da produção de efluentes. No beneficiamento do tecido cru, são utilizados diversos produtos químicos, como os agentes tensoativos, sequestrantes, álcalis, ácidos, peróxidos, enzimas, entre outros. Estes compostos conferem ao tecido acabado novas, melhores e diferentes propriedades, como por exemplo, cor, maciez, hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade. Nas etapas do processo são gerados efluentes contendo elevada carga poluidora, devido à presença destes insumos químicos (MATHUR *et al.*, 2005).

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, pois apresenta corantes que não se fixam à fibra durante o processo de tingimento. A forte coloração dos efluentes têxteis é devida aos compostos orgânicos e inorgânicos que os constituem, os quais tornam o efluente resistente ao ataque microbiano e aos processos físico-químicos (IDRIS *et al.*, 2007). Esta coloração deve ser removida antes da disposição final do efluente no corpo coletor. A presença de pequenas quantidades de corante (menos de 1 mg/L para alguns compostos), embora não contribua consideravelmente para o aumento da carga orgânica do efluente, pode alterar significativamente a cor, transparência e solubilidade dos gases na água residual (KARP *et al.* 2007). Além de ocasionar a poluição visual, este efluente impede a penetração da luz nos corpos d'água, prejudicando assim alguns ciclos biológicos, principalmente os fotossintéticos.

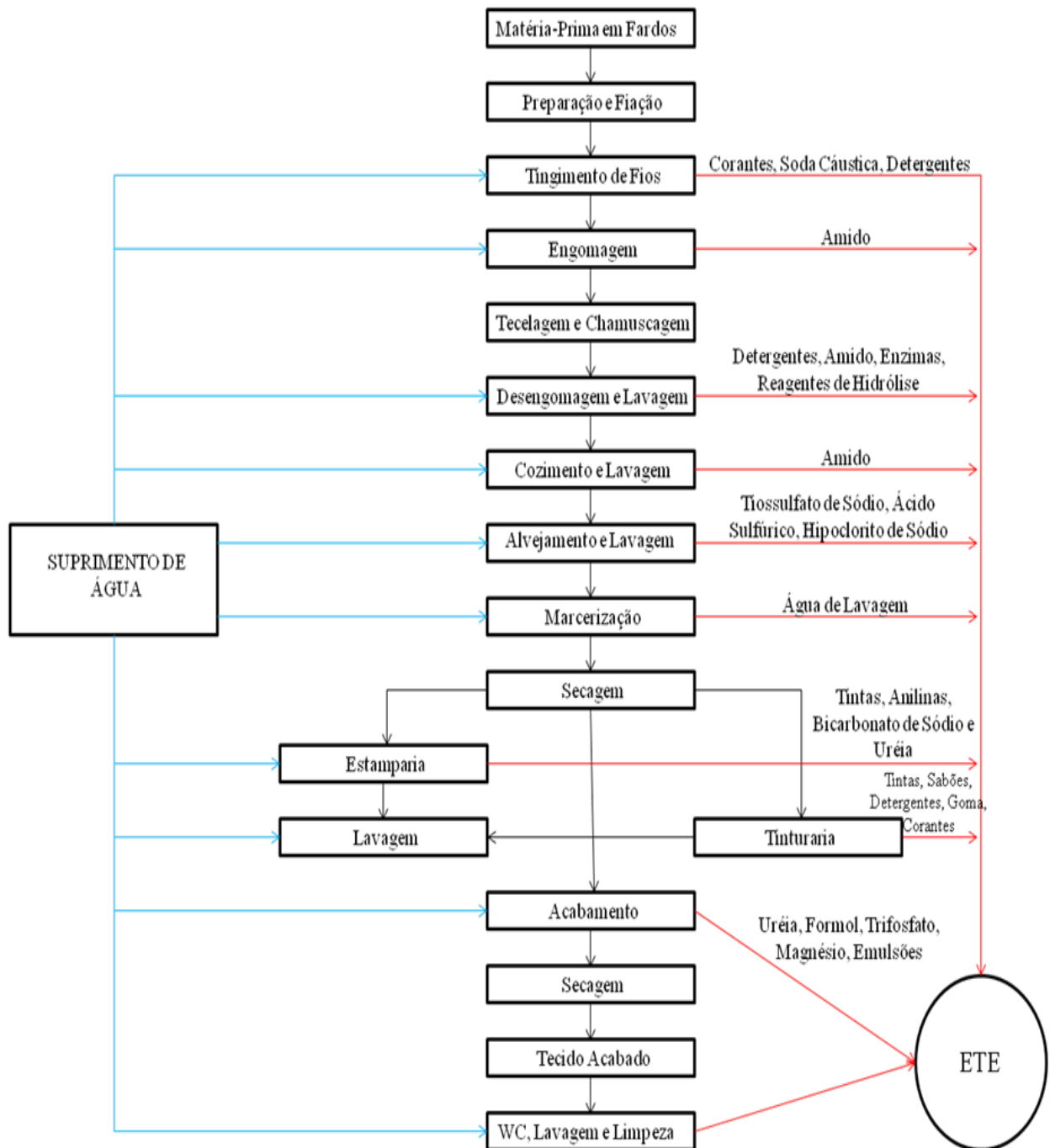


Figura 4: Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão.

Fonte: Machado, 2007.

Além da elevada coloração, os efluentes têxteis também possuem alta carga orgânica, conferindo altos valores à Demanda Química de Oxigênio (DQO) aos corpos receptores (ROZZI *et al.*, 1999). A recirculação destes efluentes e a recuperação dos produtos de interesse constituem um grande desafio para a indústria têxtil, pois dentre alguns benefícios, resultaria numa redução do consumo de água e da geração de efluentes (MACHADO, 2007).

3.4. Tratamento de Efluentes

Na indústria de beneficiamento têxtil, devido à grande geração de efluentes, é cada vez mais freqüente a implantação de sistemas de tratamento dos efluentes gerados. Nesse caso, são preferidas tecnologias de tratamento que tornam possível reciclar o efluente tratado no processo produtivo e, sempre que possível, também os materiais valiosos neles contidos.

Em geral, na indústria têxtil, os processos de tratamento estão fundamentados na utilização de sistemas físico-químicos como precipitação e coagulação, seguidas de tratamento biológico, utilizando sistemas de lodos ativados. Estes processos são caros e não podem ser utilizados de forma eficaz para tratar à vasta gama de corantes residuais. (MO *et al.*, 2007; LUCAS *et al.*, 2007).

De maneira geral, a seqüência de processos de tratamento mais utilizada para os efluentes têxteis compreende os tratamentos primário, secundário e terciário. A Tabela 6 resume as opções existentes para cada tipo de tratamento.

Tabela 6: Processos convencionais de tratamentos de efluentes.

Tratamento	Tipo de Processo	Operação Unitária
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação Sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação Precipitação
Secundário	Biológico	Lodos Ativados Lagoas de Esterilização Filtros Biológicos
Terciário	Físico	Carvão ativo Ultrafiltração
	Químico	Coagulação Precipitação Ozonização Oxidação Avançada
Avançado	Físico	Osiose Reversa Evaporação

Fonte: Peres & Abrahão (1998).

Embora, até o presente momento ainda não exista um único e econômico tipo de tratamento que seja efetivamente capaz de ser empregado nas estações de tratamento de

efluentes, processos de remoção de cor de efluentes têxteis têm sido um constante desafio para a ciência nas últimas décadas (SANTOS, 2005).

3.4.1. Tratamento de Efluentes Têxteis pelo Processo Biológico

A biodegradação é um dos usos inteligentes das potencialidades dos microrganismos em degradar e/ou inativar compostos poluentes, reduzindo o grau de contaminação ou mesmo descontaminando ambientes degradados (IDRIS *et al.*, 2007).

O tratamento com microrganismos tem possibilitado a remoção de corantes de efluentes têxteis a um baixo custo. Neste processo, a descoloração pode ser promovida levando em consideração os mecanismos enzimáticos e as interações físico-químicas entre as moléculas dos corantes e os componentes da parede celular (MACHADO *et al.*, 2006).

É de fundamental importância a seleção de microrganismos capazes de degradar, ou auxiliar no processo de tratamento de efluentes, uma vez que a via biológica apresenta vantagens como a fácil operação e os custos relativamente mais baixos (GARCÍA-MONTAÑO *et al.*, 2006).

Para diversos autores, os processos biológicos utilizados com maior frequência são os sistemas de lodos ativados, que está representado na Figura 5. Entretanto, esse tipo de sistema gera um novo tipo de resíduo, o lodo (ADOSINDA *et al.*, 2001; BARRETO, 2006; EVANGELISTA-BARRETO *et al.*, 2007).

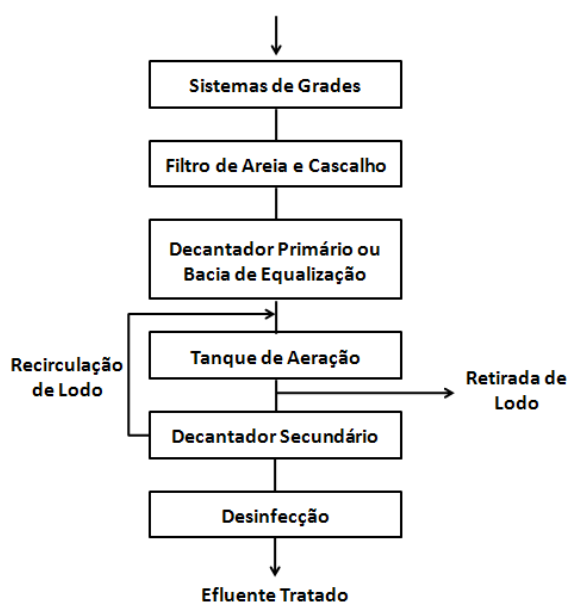


Figura 5: Esquema de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, tipicamente utilizado para tratamento de efluentes têxteis.

Fonte: KUNZ *et al.*, 2002.

Recentemente, têm-se aumentado o interesse nos fungos de decomposição branca, como *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor*, *Trametes hirsuta*, *Coriolus versicolor*, *Pycnoporus sanguineus*, *Pycnoporus cinnabarinus*, *Phlebia tremellosa*, *Neurospora crassa*, *Geotrichum candidum*, dentre outros, devido à capacidade que estes microrganismos apresentam em mineralizar parcialmente ou, em alguns casos, completamente, a lignina e uma variedade de poluentes resistentes à degradação, além de apresentarem eficiência de remoção de poluentes, em baixas concentrações e a sua seletividade (HASSEMER, 2006).

De acordo com Robinson *et al.* (2001), fungos de decomposição branca são capazes de degradar corantes utilizando diversas enzimas como as: ligninas-peroxidase, manganês-peroxidase, glucose-1-oxidase, glucose-2-oxidase, lacase e fenoloxidase. Um exemplo destes fungos é o *Phanerochaete chrysosporium*, o qual tem a capacidade de descolorir efluentes têxteis artificiais em até 99% em 7 dias de tratamento. Adosinda *et al.* (2001), também mencionou a remoção de alguns azocorantes utilizando *Phanerochaete chrysosporium*, sendo que os melhores resultados de remoção dos corantes Sp-g (4-aminobenzenossulfônico), Cm-s (3-aminobenzóico), Cm-g (3-aminobenzóico) e Sm-g (3-aminobenzenossulfônico), foram de 89, 88, 88 e 83%, respectivamente.

Kamida *et al.* (2005), mencionaram a descoloração do corante índigo utilizando duas linhagens do fungo *Pleurotus sajor-caju*, e verificaram remoções de aproximadamente 94% após 4 dias de tratamento, porém, no nono dia, observaram a máxima produção de enzimas lacase e peroxidase associadas a degradação do corante. Abadulla *et al.* (2000), utilizando a enzima lacase, produzida por *Trametes hirsuta*, registraram uma redução de 80% da toxicidade do efluente contendo o corante “Reactive Blue 19”.

Oranusi & Ogugbue (2005), observaram que a concentração dos nutrientes sulfato e nitrato não influenciam a biodegradação por *Pseudomonas sp.* e que o pH ótimo para degradação deve ser próximo ao neutro (pH 7,0), reforçando a idéia que a descoloração do efluente é resultado da atividade metabólica do microrganismo e não do meio. Isik & Sponza (2003) relataram que a descoloração dos azocorantes vermelho de congo e Preto Direto 38 em culturas contendo *Pseudomonas sp.* foi de 100 e 83%, respectivamente, após cinco dias em processo anaeróbico, e de 76 e 74%, respectivamente, sob condições microaerofílicas. Barbosa *et al.* (2007) verificaram que a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* foi capaz de remover 45% da concentração do corante preto de pirazol, nas primeiras 24 horas de tratamento.

Além do tratamento biológico, diversas outras técnicas se mostram capaz de remover cor e DQO de efluentes têxteis, como é o caso do processo Fenton.

3.4.2. Tratamento de Efluentes Têxteis pelo Processo Fenton

Em 1894 H.J.H Fenton relatou que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico. Esta descoberta deu início ao estudo contínuo de tal processo. Porém, somente a partir da década de 60 do século XX, o processo Fenton vem sendo aplicado como um processo oxidativo avançado para a destruição de compostos orgânicos (HUANG *et al.*, 1993).

O reagente de Fenton é atualmente utilizado para tratar uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos que não são passíveis de tratamentos biológicos. Destacam-se a aplicação de uma grande variedade de águas residuais, lamas ou mesmo na remediação de solos contaminados. Resultante da reação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com o íon ferroso (Fe⁺²), o reagente Fenton surge como uma alternativa de tratamento, pois produz radicais OH[•] que atua como um forte agente oxidante capaz de remover altas concentrações de cor e turbidez (RODRÍGUEZ *et al.*, 2005). A Tabela 7 mostra o potencial de oxidação dos radicais hidroxil perante outros agentes oxidantes. Portanto, é possível observar que o potencial de oxidação deste radical é inferior apenas ao do flúor.

Tabela 7: Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,00
Radical Hidroxil (OH [•])	2,80
Oxigênio Atômico O (¹ D)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Íon Permanganato	1,67
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio Molecular (O ₂)	1,23

Fonte: Dantas *et al.*, 2006.

As equações 1 e 2 mostram o início da cadeia reacional do processo Fenton.





Existe também a possibilidade de utilizar íons férricos (Fe^{3+}) na reação Fenton, o que pode ser de grande interesse, pois estes regeneram os íons ferrosos (Fe^{2+}), também utilizados neste processo (PÉREZ *et al.*, 2002). Equações 3, 4 e 5.



Os radicais hidroxil gerados propagam a reação ao reagirem com o poluente orgânico (RH), produzem outro radical, o qual pode reagir em diferentes passos, como exibido nas equações 6, 7 e 8:



Muitas outras reações podem acontecer como, por exemplo, as equações 9 e 10.



Os radicais HO_2^{\bullet} podem produzir H_2O_2 e O_2 através da reação com Fe^{2+} , como exibido nas equações 11, 12 e 13.





Como a equação 6 tem a maior taxa de reação, ela é a principal responsável pela degradação, apresentando o maior potencial de oxidação.

A sequência de todas estas equações constitui o esquema cinético de reação Fenton. No entanto, Walling (1975), propôs a simplificação da química global do reativo Fenton, conforme a equação 14.



Hickwey *et al.* (1995), mostraram que um pH em torno de 3,0 é o mais recomendado para a reação Fenton, porém Neyens & Bayens (2003), relataram que, em valores de pH superiores, pode ocorrer a precipitação de oxi-hidróxidos férricos. Meriç *et al.* (2004), aplicaram o processo Fenton para a remoção de cor e DQO em efluente contendo “Reactive Black” (100 mg/L) e verificaram que as condições de reação: pH 3,0; temperatura de 40°C, concentrações de 100 mg/L de FeSO_4 e 400 mg/L de H_2O_2 promoviam uma remoção de 99% de cor e 71% de DQO. Para Lucas *et al.* (2007), ocorria uma remoção da concentração do corante “Reactive Black” 5 de 98% para uma concentração inicial de 100 mg/L, e de 62,6% para uma concentração inicial de 500 mg/L.

Badawy & Ali (2006), conseguiram 100% de remoção de cor e 90% de redução de DQO, utilizando o processo Fenton, sob um pH 3,0; concentração de Fe^{+2} de 400 mg/L e concentração de H_2O_2 de 550 mg/L. Papadopoulos *et al.* (2007), conseguiram, nas primeiras quatro horas, uma remoção de DQO de 45% e uma redução de cor de 75%, utilizando o reagente Fenton.

Bali & Karagözoglu (2007) otimizaram as condições de coagulação e oxidação do corante azul turquesa G-133 utilizando o reagente Fenton, na razão de 1,21(Fe^{+2}):1(H_2O_2), conseguindo assim uma remoção de 100% para a concentração do coagulante ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de 100 mg/L a um pH 7,0.

Resumidamente, pode se dizer que o reagente Fenton possui características atrativas para sua utilização no tratamento de efluentes, devido à capacidade que os radicais OH^{\bullet} produzidos têm de reagirem rapidamente com substâncias orgânicas. Este radical tem provado ser efetivamente reativo com uma variedade de compostos como: álcoois, éteres, fenóis clorados, pesticidas, presentes em soluções aquosas de águas residuais e também por

utilizar reagentes seguros à manipulação humana e que não agridem o meio ambiente, pois seus produtos finais são água, oxigênio e hidróxido de ferro (HSIAO *et al.*, 1993; TZEDAKIS *et al.* 1989).

Além do processo Fenton, outras técnicas também se mostram capazes de não agredir o meio ambiente e obter boa eficiência na remoção de cor e DQO de efluentes têxteis.

3.4.3. Tratamento de Efluentes Têxteis pelo Processo Eletroquímico

O processo eletroquímico pode tornar-se uma alternativa tecnicamente viável para o tratamento de efluentes industriais, mesmo nos casos em que os tratamentos convencionais não são eficientes. A grande flexibilidade do processo eletroquímico permite a sua aplicação em situações de grandes flutuações de vazões e/ou de carga orgânica (RAJKUMAR & KIM, 2006).

As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos. A tecnologia eletroquímica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (FREIRE *et al.*, 2000).

Segundo Panizza & Cerisola (2008), a oxidação eletroquímica apresenta como grande vantagem a redução dos custos do processo de pré-tratamento destes resíduos. Em seu trabalho, eles conseguiram remover 97% da DQO do efluente que continha o corante “acid blue 22” em 12h de eletrólise, obtendo um consumo de energia de 70 kWh/m³. Peligrini *et al.* (1999), também mostrou a oxidação eletroquímica como uma técnica que apresenta eficiência e economia na remoção de cor (95%) e degradação de poluentes recalcitrantes.

A eletrólise direta é o processo em que a reação de transferência do elétron do poluente indesejado, ocorre na superfície de um eletrodo, e a eletrólise indireta se refere ao processo em que o reagente redox existe ou foi gerado a partir do eletrólito ou a partir do eletrodo. Os dois tipos de abordagens são comparados e contrastados na Figura 6.

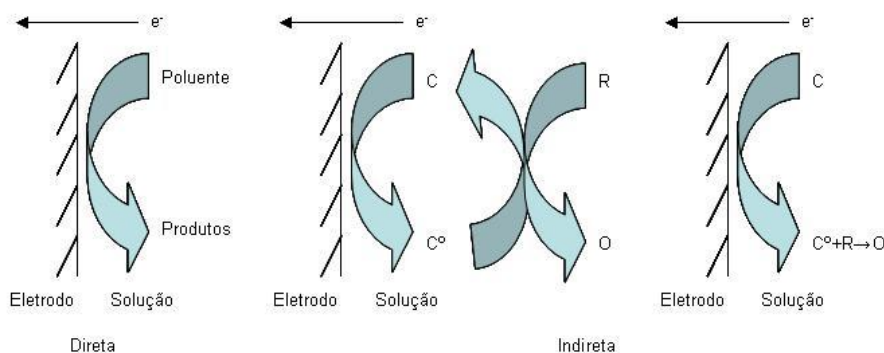


Figura 6: Esquema do tratamento eletrolítico direto e indireto de poluentes. Nos dois últimos exemplos, R é o poluente e C é o reagente, evidenciando a formação de um processo oxidativo.

Na equação 15, pode-se observar a degradação eletroquímica de substâncias orgânicas, considerando-a como uma reação eletroquímica direta. As principais reações eletroquímicas estão representadas nas equações 15, 16 e 17.



A redução direta tem sido proposta para a descoloração dos corantes, embora os custos de energia sejam significativamente maiores do que a oxidação anódica e o processo leve à formação da amina correspondente. Os produtos de degradação a partir da oxidação de azocorantes são tipicamente CO_2 , N_2 e Na_2SO_4 , com a possível formação de ésteres aromáticos, fenóis, ácidos alifáticos carboxílicos, hidrocarbonetos cíclicos e alifáticos e aminas aromáticas. A oxidação dos grupos azo ocupa o primeiro lugar seguido pela oxidação adicional da decomposição dos produtos. A taxa de oxidação é dependente do material anódico. Uma grande quantidade de material para revestimento na forma de óxido é encontrada na literatura e tem apresentado grande sucesso. A presença de íons cloreto na oxidação de azocorantes resulta, em grande parte, na geração de cloro ativo, apesar da oxidação anódica direta fazer a outra parte. O consumo energético do processo, que é um importante fator econômico, utilizando-se eletroquimicamente do cloro ativo gerado, está no intervalo de 25-35 kW.h/kg. Vários modelos de reatores têm sido utilizados no tratamento de corantes, utilizando ânodos com leitos com esferas de chumbo, feltros de carbono e fibras de carbono (SCOTT, 1995).

Outras reações eletroquímicas indiretas também podem ser observadas, como é o caso da oxidação dos produtos gerados, como a dos íons cloretos apresentada na equação 18, que resulta na geração de cloro livre, uma reação muito observada em processos eletroquímicos, quando na presença de íons cloretos (SANROMÀN *et al.*, 2005).

Com a evolução do hidrogênio no cátodo e a correspondente formação do íon OH⁻ apresentada na equação 19, o íon hidroxila migra da área do cátodo e reage com o Na⁺ e Cl₂ próximo do ânodo, produzindo assim o hipoclorito de sódio (equação 20).



A oxidação eletroquímica pode ser estudada por meio do tipo e da concentração do corante, do ânodo, da densidade de corrente, do pH e da temperatura utilizada no processo (LORIMER *et al.*, 2001; PANIZZA & CERISOLA, 2008).

Abu-Ghalwa & Abdel-Latif (2005), propôs que a oxidação de compostos orgânicos a CO₂ ocorre como resultado de uma heterogeneidade das reações de oxidação eletroquímica sobre a superfície anódica. Estes autores conseguiram, uma alta eficiência utilizando o eletrodo de PbO₂/Ti na remoção do corante Preto Sulfuroso. Os experimentos foram realizados a uma densidade de corrente de 15 mA/cm², com um volume de eletrólito de 50 ml, temperatura de 30°C, concentração inicial dos corantes de 100 mg/L e duração de 10 minutos. Os resultados foram 100% de remoção de cor e 98% de redução de DQO.

Xiong *et al.* (2001), investigaram a remoção do corante “Acid Orange II” por meio da oxidação eletroquímica, constituída por uma célula trifásica de três eletrodos tridimensionais, que utilizava carvão ativado granular como eletrodos de partículas. Sob uma voltagem de 20 V e com um tempo reacional de 30 minutos, conseguiram obter taxas de remoção de cor de 87% e de DQO de 99%. Doh *et al.* (2008), estudaram a eficiência do processo eletroquímico comparando a taxa de degradação do efluente de uma indústria têxtil com a de um efluente sintético contendo os corantes: “Reactive Red 198, Reactive Black 5, Acid Blue 40, Acid Red 88, Basic Blue 54 e Basic Red 46”, aplicaram uma voltagem de 10 V e ânodos de TiO₂/TiO, conseguindo, em 10 minutos de reação, uma taxa de degradação de 60% para o efluente da indústria têxtil e 85% para o efluente sintético.

Vlyssides *et al.* (1999), usaram a oxidação eletroquímica com eletrodos de Ti/Pt (ânodo) e aço inoxidável 304 (cátodo) para tratar águas residuárias que apresentavam corantes Azo Reativos em sua constituição. A densidade de corrente utilizada foi de 0,89 mA/cm² e o tempo reacional foi de 18 minutos, obtendo assim taxas de remoção de cor de 100%, de DQO de 86% e um consumo energético médio de 21 KW.h/Kg de DQO. Já Andrade *et al.* (2007), utilizaram um eletrodo de Ti-Pt/ β -PbO₂ para comparar com um de diamante dopado com boro, com suporte em um substrato de nióbio (Nb/BDD). Foi formulado um efluente sintético contendo o corante “Blue Reactive 19”, para verificar a eficiência da oxidação eletroquímica. A concentração inicial do corante foi de 25 mg/L, a densidade de corrente foi 25 mA/cm², a área do eletrodo foi de 5 cm² e o tempo de reação foi de 8 minutos. Os resultados apresentaram uma taxa de remoção de cor de 100% para o de Ti-Pt/ β -PbO₂ e 90% para o de diamante dopado com boro, com suporte em um substrato de nióbio (Nb/BDD). A redução de carga orgânica foi investigada através do teor de carbono orgânico total e alcançou taxas de 84% e 82%, respectivamente, para 2 horas de reação.

Rajkumar & Kim (2006) conseguiram uma completa remoção de cor dos corantes: “Reactive Red 120”, “Reactive Red 141”, “Reactive Red 198”, “Reactive Blue 49”, “Reactive Blue 19”, “Reactive Orange 16”, “Reactive Black 5”, “Reactive Yellow 84” e “Reactive Yellow 15”, por meio da oxidação eletroquímica por ânodos de titânio dimensionalmente estáveis (DSA), concentração de eletrólito suporte de 1,5 g/L de NaCl e densidade de corrente de 36,1 mA/cm². Também conseguiram taxas de remoção de DQO de 39,5-82,8% e comprovaram que o pH inicial da solução não apresentava efeito significativo na descoloração do efluente.

Salles *et al.* (2006), utilizaram eletrodos de óxidos condutores tipo DSA (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) no tratamento de efluentes têxteis que continham corantes reativos. O volume de bancada empregado foi de 1000 mL com recirculação, a uma densidade de corrente de 100 mA/cm² e um tempo reacional de 40 minutos, atingindo taxas de remoção de cor de 78% e remoção de DQO de 67%. Os custos envolvidos neste processo foram de R\$0,43 para tratar 1m³ de efluente. Do & Chen (1994), estudaram a descoloração do corante reativo “Drimarene Discharge X-3GL” e do corante dispersivo “Samaron Yellow 4” por meio da oxidação eletroquímica, através da utilização de ânodos de sacrifício constituídos de ferro e alumínio. Os pesquisadores obtiveram eficiências de 90% e 95%, para os corantes “Drimarene Discharge X-3GL” e “Samaron Yellow 4”, respectivamente.

Silva *et al.* (2000), conseguiram uma remoção de DQO, utilizando eletrodos de alumínio e aço carbono, de 60 - 80%, para os corantes sulfurosos Azul Sodyesul e Castanho

Sodyesul. O melhor tempo reacional encontrado foi o de 20 minutos e a melhor diferença de potencial aplicada foi de 5,0 V, conseguindo remoções com o eletrodo de aço de 97% e 99%, respectivamente. Com o eletrodo de alumínio obteve-se 96% de remoção para os dois corantes. Lopes *et al.* (2004), testaram três diferentes eletrodos: ferro, polipirrol (ppy) e diamante dopado com boro e com cromo (BDD), na degradação do corante “C. I. Direct Red 80”, obtendo resultados semelhantes para os três casos. E para o eletrodo de ferro, verificou-se uma redução de cor de 99% e de DQO de 50%, utilizando potenciais de 3,0 e 1,0 V, respectivamente. No caso, do eletrodo de polipirrol, observou-se uma redução de cor de 100% e de DQO de 55%, utilizando potenciais de 3,9 e 2,8 V, respectivamente. Para o eletrodo de diamante dopado com boro e com cromo, a redução de cor foi de 100% e a de DQO foi de 87%, utilizando potenciais de 5,0 e 4,4 V, respectivamente. O pH das reações permaneceu em torno do neutro (pH 7,0), e o eletrodo de ferro foi o que menos consumiu energia.

Ha *et al* (1999), utilizaram corantes comerciais “Vat Dark Blue VB” e “Acid red B”, para testar a eficiência do processo eletroquímico. Nos seus testes foram utilizados o eletrodo produzido com ACF (action carbon fiber) com uma peça de ferro acoplada ao ânodo, conseguindo os seguintes resultados na remoção de cor e DQO, no tempo de 60 minutos e a uma voltagem de 25 V: “Vat Dark Blue VB” 98,9% e Acid red B 93,3%; “Vat Dark Blue VB” 73,2% e Acid red B 40,3%, respectivamente. Eles também mostraram que o pH próximo do neutro e a concentração de Na_2SO_4 , favoreciam a eficiência do processo.

3.4.4. Tratamento de Efluentes Têxteis Por Processos Combinados

O aumento da complexidade e as dificuldades no tratamento de efluentes têxteis têm levado à busca constante de novas tecnologias. Os processos combinados têm-se destacado para uma melhor eficiência dos sistemas, de tal forma a suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicadas isoladamente (KUNZ *et al.*, 2002).

Para o tratamento de efluentes têxteis, a combinação de métodos mostra-se mais adequada devido à presença de corantes que normalmente são resistentes à degradação nos sistemas convencionais de tratamento. Em geral, maior ênfase tem sido dada ao estabelecimento de metodologias que combinam os processos biológicos com outras alternativas como as físicas ou físico-químicas, tais como floculação, adsorção ou oxidação eletroquímica (LIN & PENG, 1996).

Lucas *et al.* (2007), verificaram a descoloração do efluente contendo o azo corante “Reactive Black 5”, numa concentração de 500 mg/L, por meio da técnica combinada Fenton-

biológico. Utilizando uma concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) de $1,5 \times 10^{-3}$ mol/L e uma concentração de íon ferroso (Fe^{2+}) de $1,5 \times 10^{-4}$ mol/L, o processo Fenton produziu num tempo de 60 minutos, uma remoção de 62,6% de cor. No processo biológico, contendo a levedura *Cândida oleophila*, a uma mesma concentração inicial de corante (500mg/L), o tratamento apresentou baixa eficiência. Este processo combinado Fenton-biológico apresentou uma eficiência de 91%.

Orhon *et al.*(2002), empregaram o processo de ozonização com pré e/ou pós tratamento biológico ao efluente têxtil, com o objetivo de otimizar a redução de DQO e cor. Utilizando o processo biológico como pré-tratamento, em 15 minutos de ozonização, observou eficiência de remoção de 85% de cor e somente 19% de remoção da DQO. Já utilizando o processo biológico com pós-tratamento, a ozonização foi muito mais efetiva na quebra de compostos orgânicos refratários, atingindo uma completa remoção da cor, ou seja, 100% de eficiência

Outro processo de tratamento descrito na literatura é o Eletro-Fenton. Este método representa a combinação de um processo eletroquímico com a oxidação Fenton. Sua fundamentação é maximizar os potenciais oxidativos de cada um dos processos, combinando-os de maneira sinérgica. Neste processo podem ser usados eletrodos sacrificiais, nos quais não há a adição de sais de ferro, neste caso os íons Fe^{2+} são produzidos eletroquimicamente. Durante o tratamento, certa quantidade de ferro é continuamente dissolvida no efluente a partir da placa anódica (RIOS-ENRIQUEZ *et al.*, 2004). Por outro lado podem ser usados eletrodos estáveis, nos quais é necessária a adição de íons ferroso que são reduzidos no cátodo. De acordo com Wang *et al.* (2008), a reação eletro-fenton ocorre de acordo com a Figura 7, obtendo potenciais oxidativos de acordo com as equações 21, 22 e 23.

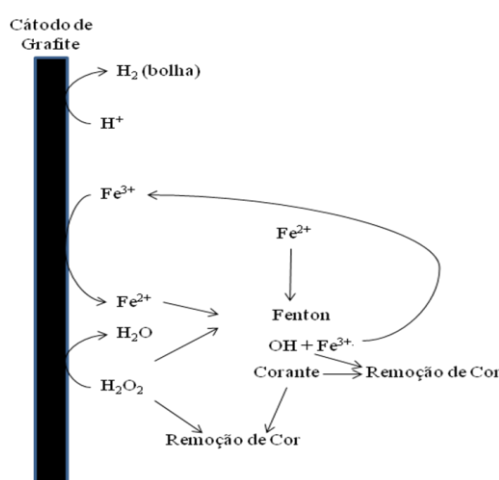


Figura 7: Reações possíveis de acontecer no cátodo de grafite, através do processo Eletro-Fenton.
Fonte: Wang *et al.* (2008).



Zhang *et al.* (2008), verificaram a eficiência do método Eletro-Fenton, utilizando uma célula indivisível contendo polipirrol/ disulfonato de antraquinona (PPY/AQDS) composto pelo cátodo de grafite e ânodo de Pt em meio ácido. O azocorante utilizado foi o “Amaranth”, e o processo foi realizado à pH 3,0; voltagem 0,65 V; concentração do íon Fe^{2+} de 2,0 mM e o H_2O_2 foi resultado da oxidação anódica, sendo capaz de mineralizar 80,3% do corante.

Rao *et al.* (2006), também verificaram a eficiência do método Eletro-Fenton na degradação dos corantes “H-Acid e Reactive Black 5”. Nas condições otimizadas do processo Fenton (Fe^{2+} 5,37mM, H_2O_2 53,0mM), foi possível obter taxas de remoção de DQO de 71% em 2 horas de reação. Em contraste, no processo combinado Eletro-Fenton (Fe^{2+} 2,34 mM, H_2O_2 70,6 mM, corrente de 0,25 A), foi possível atingir taxas de remoção de DQO de 92,5% em apenas 15 minutos de reação. A remoção de DQO pelo método eletroquímico foi pelo menos 7 vezes mais rápida, o que resultou em uma maior economia de energia (0,82 Kg DQO/KW.h).

Huang *et al.* (2008) compararam os processos Fenton, Eletro-Fenton e Foto-Fenton no tratamento de uma solução aquosa contendo o corante “Reactive Black B (RBB)”. O processo Fenton ocorreu a uma concentração de Fe^{2+} de 500 mg/L e H_2O_2 de 20,0 mg/L, obtendo assim uma taxa de mineralização de 70%. O processo eletro-Fenton ocorreu nas mesmas condições do processo Fenton, utilizando ânodo de titânio (Ti) revestido com $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ (DSA), cátodo de aço inoxidável e uma corrente de 28 A/m², obtendo assim uma taxa de mineralização de 93%. O processo foto-Fenton também ocorreu nas mesmas condições do processo Fenton, utilizando irradiação UV de 45 W, obtendo assim uma taxa de mineralização de 98%.

Vieira (2008) verificou que microrganismos isolados de um efluente têxtil promoviam isoladamente uma redução baixa de cor e de DQO em efluente têxtil sintético contendo Preto de Diresul, porém quando aplicado após o processo Fenton, houve uma redução de 72,06% de cor e 48,06% de DQO.

3.5. Legislação Ambiental

As leis ambientais são estabelecidas em primeira estância pela União e na sequência, pelos estados e municípios, que buscam o aperfeiçoamento das respectivas leis magnas quanto às características e às necessidades de cada região, apresentando sempre um caráter de maior especificidade em relação às leis federais.

No Brasil, embora a legislação vigente (CONAMA Nº 357 de 17/03/2005) não apresente restrição de cor para padrões de lançamentos dos efluentes, alguns outros parâmetros podem ser relacionados aos efluentes têxteis.

- Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis;
- Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes industriais, mesmo que tratados;
- Nas demais classes de água, o lançamento de efluentes deverá, simultaneamente: atender às condições e padrões de lançamento de efluentes, e não ultrapassar as condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para as respectivas classes;
- O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Os critérios de toxicidade devem-se basear em resultados ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente;
- Para lançamentos em águas doces (salinidade igual ou inferior a 0,50%): na classe II não será permitida presença de corantes artificiais que não possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional ($\text{cor} \leq 75\text{mg/L Pt}$); na classe III a cor deve ser menor ou igual a 75mg/L Pt .

As legislações estaduais confirmam a Resolução 357 do CONAMA e fazem pequenas ressalvas ou alterações, como se pode observar na Lei Nº 5.793/1980 e Decreto Nº 14.250/1981 do estado de Santa Catarina. Os limites dos padrões de lançamento são mostrados na Tabela 8.

Conforme o Decreto Estadual de Santa Catarina (1981), o valor máximo para lançamento da DBO₅ é de, no máximo, 60 mg/L. Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente oriundo de sistema de tratamento de águas residuárias que reduziram a sua carga poluidora em no mínimo 80%.

O estado de Sergipe não tem regulamentação própria, seguindo, portanto a resolução CONAMA.

Tabela 8: Limites Padrões de Lançamento.

PARÂMETRO	UNIDADE	RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/05	DECRETO ESTADUAL Nº 14.250/1981
pH	-	Entre 5 e 9	Entre 6 e 9
Temperatura	°C	Inferior a 40	Inferior a 40
Materiais Sedimentáveis	mL/L	1,0	1,0
Óleos Minerais	mg/L	20,0	20,0
Óleos Vegetais e Gorduras Animais	mg/L	50,0	30,0
Materiais Flutuantes	-	Ausência	Ausência
Arsênio Total	mg/L	0,5	0,1
Bário Total	mg/L	5,0	5,0
Boro Total	mg/L	5,0	5,0
Cádmio Total	mg/L	0,2	0,1
Chumbo Total	mg/L	0,5	0,5
Cianeto Total	mg/L	0,2	0,2
Cobre Total	mg/L	1,0	0,5
Cromo Total	mg/L	0,5	5,0
Estanho Total	mg/L	4,0	4,0
Ferro Dissolvido	mg/L	15,0	15,0
Fluoreto Total	mg/L	10,0	10,0
Manganês Dissolvido	mg/L	1,0	1,0
Mercúrio Total	mg/L	0,01	0,005
Níquel Total	mg/L	2,0	1,0
Nitrogênio Amoniacal Total	mg/L	20,0	10,0
Prata Total	mg/L	0,1	0,02
Selênio Total	mg/L	0,30	0,02
Sulfeto	mg/L	1,0	1,0
Zinco Total	mg/L	5,0	1,0
Clorofórmio	mg/L	1,0	0,05
Dicloroetano	mg/L	1,0	0,05
Fenóis Totais	mg/L	0,5	0,2
Tetracloroeto de Carbono	mg/L	1,0	0,05
Tricloetano	mg/L	1,0	0,05

Fonte: CONAMA 357/05 e Decreto Estadual de Santa Catarina Nº 14.250/1981.

Capítulo 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Microrganismo

Foram utilizadas 28 linhagens de microrganismos codificados como Coratex e numerados de 1 a 28, pertencentes à coleção de cultura do Laboratório de Engenharia de Bioprocessos (LEB), do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), os quais foram mantidos em agar nutriente (Oxoid) e estocados à 4°C, com repicagens sucessivas.

4.2. Corante Têxtil

O corante utilizado no trabalho foi o Preto Diresul, produzido pela indústria Clariant, e fornecido pela Santista Têxtil, localizada em Nossa Senhora do Socorro – Sergipe. A Figura 8 mostra a estrutura química do corante.

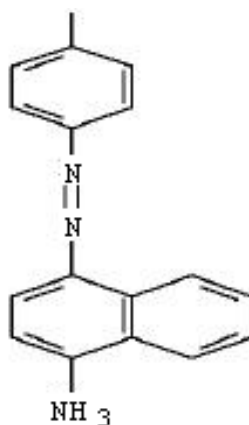


Figura 8: Estrutura química do corante preto de Diresul.

4.3. Tratamento do Efluente Têxtil

O processo de tratamento de efluente têxtil foi realizado pela aplicação dos processos biológico, Fenton, eletroquímico e combinações de processos. Utilizou-se o

efluente têxtil sintético (Tabela 9), proposto por Mo et al. (2007), e o doméstico sintético (Tabela 10), proposto por Alaton & Teksoy (2005), na proporção de 9:1, simulando a corrente de efluente final de uma fábrica de tingimento de tecidos.

Tabela 9: Composição do Efluente Têxtil Sintético.

Composto	Concentração (g/L)
Corante	0,10
Álcool polivinílico (PVA)	0,50
NaCl	0,25
Na ₂ SO ₄	0,75

Fonte: Mo et al. (2007).

Tabela 10: Composição do Efluente Doméstico Sintético.

Composto	Concentração (g/L)
Peptona	16,0
Extrato de carne	11,0
Uréia	3,0
NaCl	0,7
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,4
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,2
KH ₂ PO ₄	2,8

Fonte: Alaton & Teksoy (2005).

4.3.1. Processo Biológico

A degradação biológica do efluente sintético foi realizada utilizando os microrganismos anteriormente citados. O processo foi realizado em erlenmeyer de 500 mL contendo 200 mL de efluente com concentração de corante de 10 mg/L, à temperatura de 31°C, sob agitação de 120 rpm e pH 5,0. Cada Erlenmeyer foi inoculado com 20% de inóculo de 48h. Foram avaliadas a concentração da massa seca, remoção de cor, redução de DQO do meio e a produção das enzimas lacase, peroxidase e azoredutase.

4.3.2. Processo Fenton

O processo Fenton foi realizado em reator de 500mL contendo 300mL de efluente sintético (Preto de Diresul), sob agitação, à temperatura ambiente, durante 180 min, utilizando 1000 mg/L de H₂O₂, 400 mg/L de Fe⁺² e pH 5,0, como condições ótimas reportadas por Vieira (2008), para o mesmo efluente simulado contendo o azocorante em estudo.

4.3.3. Processo Eletroquímico

O tratamento eletroquímico foi realizado em reator batelada, com altura de 1m e diâmetro interno de 9,5cm, volume de trabalho igual a 7L. O reator possui 5 pontos de coleta equidistantes em 20cm, conforme a Figura 9.

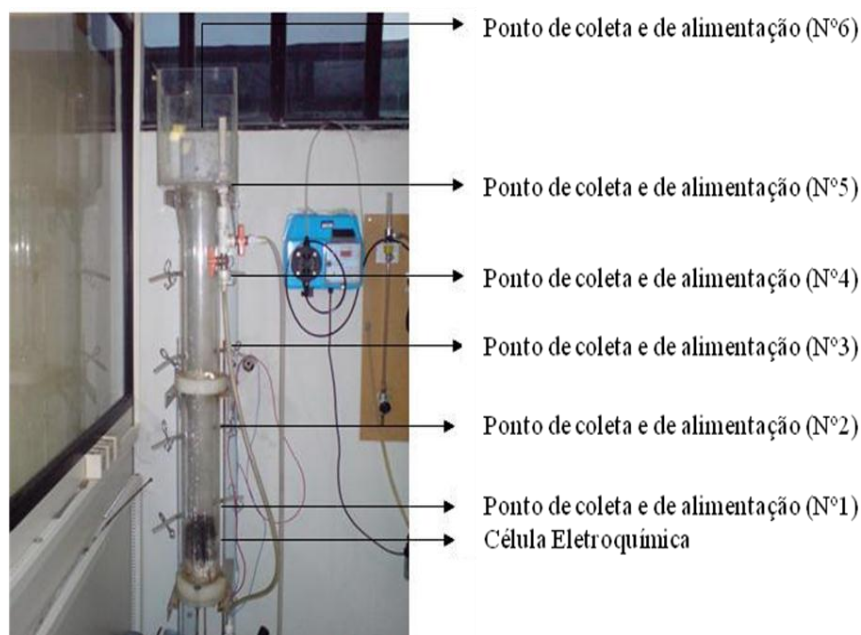


Figura 9: Reator eletroquímico em batelada.

A célula eletroquímica, posicionada no fundo do reator, é constituída por 13 eletrodos, sendo 6 cátodos de aço inox 316 de placa perfurada e 7 ânodos de placa expandida de ADE[®] (Ânodo Dimensionalmente Estável) do fabricante DeNora ($Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$) comercial, todos com área de 57 cm^2 . A distância entre os eletrodos é de aproximadamente 6 mm. Os eletrodos utilizados podem ser verificados conforme as Figuras 10 (a) e (b).

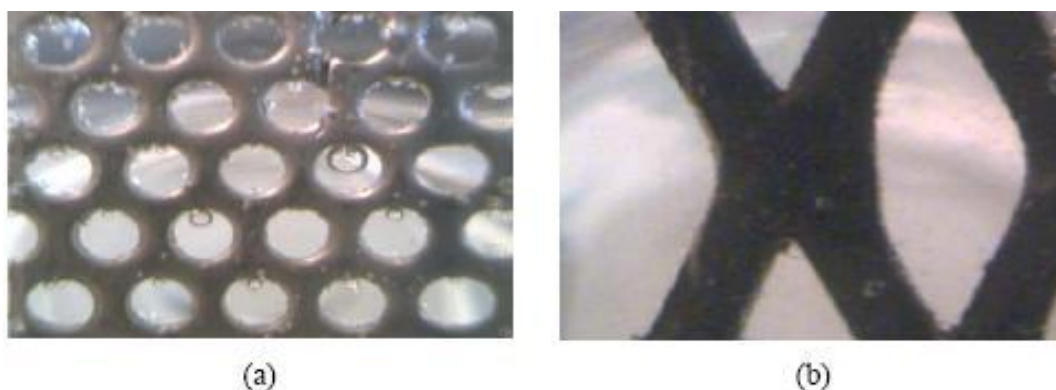


Figura 10: Eletrodos usados no processo eletroquímico: (a) Cátodo de aço inox 316, (b) Ânodo tipo ADE[®]

O modo de trabalho foi galvanostático, utilizando-se uma fonte de alimentação da TECTROL, modelo TCA 15-20XR1A. Foi aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos de 5 e 7V, para cada batelada estudada. A eficiência do processo foi medida por meio da cinética de remoção de cor e DQO, das amostras coletadas ao longo do reator.

4.3.4. Processo Combinado

O processo combinado foi realizado utilizando-se as condições otimizadas de todos os processos, combinando-se: biológicos/Fenton, biológico/ eletroquímico, Fenton/eletroquímico e biológico/Fenton/eletroquímico. As eficiências dos processos foram medidas por meio da cinética de remoção de cor e DQO, das amostras coletadas ao longo do reator, para cada esquema de tratamento.

4.4. Determinações Analíticas

4.4.1. Determinação da Concentração dos Corantes

Para a determinação da concentração do corante foi primeiramente determinado o comprimento de onda, no qual o corante apresentava maior absorbância. Esta determinação foi realizada utilizando solução a 100mg/L do corante.

A determinação do comprimento de onda de máxima absorbância, fez-se uma curva padrão da absorbância versus concentração do corante. O ajuste utilizado foi o linear com coeficiente de correlação acima de 0,90.

A remoção de Cor dos sistemas foi expressa em porcentagem como mostra a equação 24.

$$\% \text{ Remoção de Cor} = \frac{(C_{\text{corante}}(t = 0) - C_{\text{corante}}(t)) \times 10^2}{C_{\text{corante}}(t = 0)} \quad (24)$$

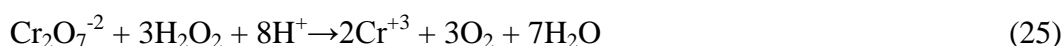
onde $C_{\text{corante}} t=0$ é a concentração inicial do corante, $C_{\text{corante}} t$ é a concentração do corante no tempo t .

4.4.2. Determinação da Demanda Química de Oxigênio

As análises de DQO foram realizadas nas amostras homogeneizadas pelo método colorimétrico do Refluxo Fechado (APHA, 1995).

Em frascos de digestão foram adicionados 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora contendo dicromato de potássio (20,432 g/L), ácido sulfúrico (234 mL/L), sulfato de mercúrio (66,6 g/L) e 3,5mL de solução catalítica de sulfato de prata (10,12 g/Kg) em ácido sulfúrico. A mistura foi aquecida a $150 \pm 2^\circ\text{C}$ por 120 minutos. Após resfriamento, foi realizada a leitura da absorbância a 600 nm. A DQO da amostra foi obtida pela interpolação dos valores de absorbância com os dados obtidos na curva de calibração realizada com solução padrão de biftalato de potássio (0,950 g/L). Foram preparados padrões de DQO de 20 a 900 mgO_2/L . Para amostras com DQO superior a 900 mgO_2/L foram utilizadas alíquotas diluídas. O material orgânico quimicamente oxidável foi analisado em espectrofotômetro e o resultado expresso em $\text{mg O}_2/\text{L}$.

Nos experimentos realizados na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), foi realizada correção do valor da DQO, pois segundo Talinli & Anderson (1992), concentrações residuais deste reagente interferem na medida correta do valor de DQO do efluente, como mostra a equação 25.



A correção foi realizada sabendo-se o valor que uma solução de 1g/L deste composto produz 270mg/L de DQO e aplicando a equação 26 (LIN & LO, 1997).

$$\text{DQO} = \text{DQO}_{\text{total}} - 270 \times C_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (26)$$

onde, DQO é a demanda química de oxigênio da amostra (mg/L), $\text{DQO}_{\text{total}}$ é a originada com a presença de H_2O_2 , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ é a concentração do Peróxido de Hidrogênio (g/L) e 270 é o fator de correção.

A redução da DQO dos sistemas foi expressa em percentagem, como mostra a equação 27.

$$\% \text{ Remoção de DQO} = \frac{(\text{DQO}(0) - \text{DQO}) \cdot 10^2}{\text{DQO}(0)} \quad (27)$$

onde $DQO(0)$ é a DQO inicial, DQO_t é a DQO no tempo t .

4.4.3. Determinação da Concentração Inicial de Peróxido

A análise foi determinada pelo método iodométrico (OHLWEILER, 1988).

4.4.4. Determinação da Massa Seca (X)

A determinação da massa celular seca foi realizada utilizando uma alíquota de 10 mL do meio, a qual foi submetida à centrifugação a 3000 rpm por 10 min. O sobrenadante foi filtrado em lã de vidro para retirada de microrganismos floculados e utilizado para as medidas posteriores. A massa microbiana foi seca em estufa à 105°C até peso constante e o valor de X expresso em mg/L.

4.4.5. Determinação de pH

O pH foi determinado e monitorado com a utilização de um potenciômetro (MICRONAL – B474).

4.4.6. Atividade Enzimática

○ Atividade de Lacase

Foi realizada de acordo com Nagai *et al.* (2002). A atividade da lacase foi determinada pela oxidação do substrato guaiacol (50 mmol/L) durante 1 h de reação. Ao substrato, acrescentou-se a 700 µL de tampão citrato fosfato (50 mmol/L) a pH 4,4; 200 µL da solução enzimática, sendo a reação iniciada pela adição de 100 µL de guaiacol (50 mmol/L). A reação foi conduzida à temperatura de 31°C. A oxidação do substrato foi acompanhada espectrofotometricamente a 470 nm. O ϵ_{470} do guaiacol é 12000/M.cm.

Uma unidade de enzima (U) foi definida como a quantidade de enzima capaz de oxidar 1 μmol de substrato por minuto.

A atividade de lacase foi calculada de acordo com a equação 28.

$$AE_{\text{lacase}} = \frac{10^6 \cdot \Delta E}{\varepsilon \cdot \Delta t} \quad (28)$$

onde: ε = coeficiente de extinção molar de cada substrato; ΔE = aumento na absorvância no comprimento de onda específico e Δt = tempo de reação em minutos.

○ **Atividade de Peroxidase**

A atividade da peroxidase presente no extrato bruto foi determinada utilizando-se o guaiacol como substrato, de acordo com Zeraik *et al.*, (2008). Em uma alíquota de 1,0mL de solução tampão fosfato (0,1mol/L) e pH 6,5, foram adicionados 1,0mL de guaiacol (15,0mmol/L) e 1mL de peróxido de hidrogênio (3mmol/L). Após a homogeneização dessa solução, adicionaram-se 50 μL de extrato enzimático. Após um tempo de 1 a 60min de reação, a absorvância do tetraguaiacol formado foi medida a 470nm.

Para o cálculo da atividade enzimática, U/mL, foi empregada a equação 29.

$$AE_{\text{peroxidase}} = \frac{A}{E} \times \frac{1}{V_e} \times FD \times \frac{1}{t} \times 10^3 \quad (29)$$

onde: U/mL = unidade de atividade da peroxidase por mL; A = absorvância; E = absorvidade molar do tetraguaiacol (26.600 L/mol.cm); V_e = volume da solução de enzima utilizada no ensaio (mL); t = tempo de reação em minuto e FD = fator de diluição (diluição do extrato bruto enzimático).

Uma unidade da atividade da peroxidase representa a quantidade de enzima que catalisa a oxidação de 1 μmol de guaiacol em 1 minuto.

○ **Atividade de Azoredutase**

Foi realizada de acordo com Chen *et al.* (2005), com algumas modificações. A atividade azoredutase foi analisada por meio da medição da diminuição da densidade óptica a

um comprimento de onda adequado, utilizando o espectrofotômetro UV-visível. A mistura reacional (2mL) continha tampão fosfato de potássio (25mmol/L) a um pH 7,1, azocorante (25 μ mol/L) e uma adequada quantidade de enzima. A reação é iniciada com a adição da enzima contida no azocorante. A velocidade inicial foi acompanhada pela mudança da quantidade de substrato, observada no espectrofotômetro. Uma unidade de atividade enzimática foi definida como a quantidade de enzima necessária para degradar 1 μ mol de azocorante por minuto.

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação das Concentrações dos Corantes

A Figura 11 exibe o espectro UV/Vis da solução aquosa contendo o corante Preto de Diresul. Observa-se que o comprimento de onda de máxima absorção é 365 nm para este corante.

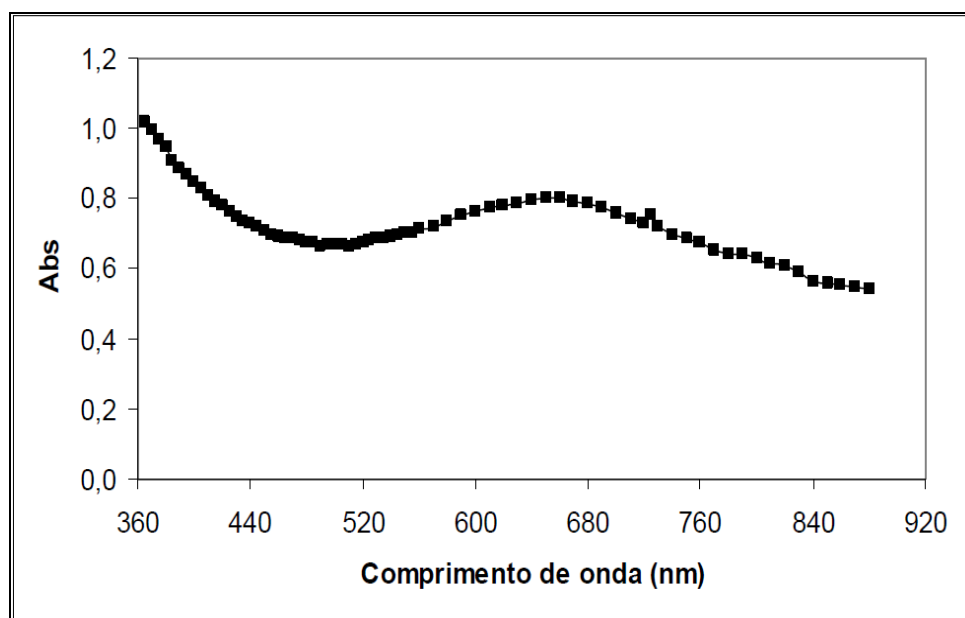


Figura 11: Variação da Absorbância (ABS) em função do comprimento de onda para solução do corante preto de Diresul a 100mg/L.

5.2. Influência da Salinidade na Determinação da Demanda Química de Oxigênio

A fim de se manter uma padronização da técnica de determinação da demanda química de oxigênio (método do Refluxo Fechado), verificamos a influência da concentração do íon NaCl sobre o efluente utilizado. De acordo com a Figura 12, verificamos que os valores encontrados para as concentrações entre 1000-5000 mg/L de NaCl, apresentaram

valores semelhantes ao da DQO padrão sem a presença do NaCl, o que sugere o método, como apropriado para determinação da mesma.

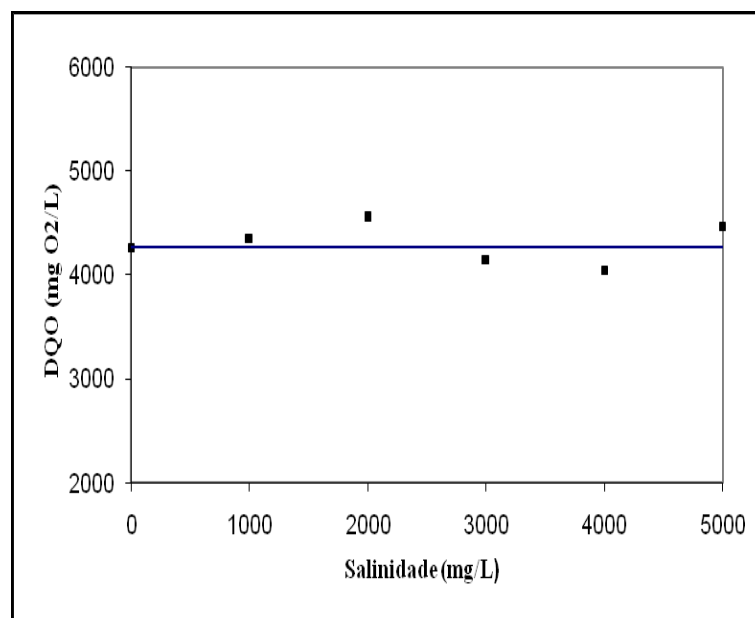


Figura 12: Influência da Salinidade na Determinação da Demanda Química de Oxigênio.

5.3. Seleção dos Microrganismos

Foram utilizadas 28 estirpes microbianas selecionadas de efluentes têxteis, codificados como Coratex e numerados de 1 a 28. Esses microrganismos mostraram-se capazes de crescer no efluente simulado de uma indústria têxtil (contendo corante Verde de Indanthren), composto por 90% de efluente têxtil sintético e 10% de efluente doméstico sintético, simulando assim as condições das indústrias, como demonstrado por Vieira (2008).

Realizou-se uma seleção microbiana com o intuito de encontrar microrganismos aptos a degradar o azocorante Preto de Diresul. Para tanto, foi avaliada a redução de cor do efluente, redução da DQO do sistema, e a capacidade de crescimento destes microrganismos no efluente. A Tabela 11 mostra os máximos valores encontrados e as Tabelas 19 e 20 do apêndice A, mostram os resultados para todo o processo de biodegradação.

Tabela 11: Resultado do crescimento microbiano no efluente sintético têxtil, bem como a capacidade dos microrganismos de reduzir cor e DQO.

Microrganismo	X (g/L)	% Remoção DQO	% Remoção Cor
Coratex 1	0,90 (48h)	38,23±2,06 (72h)	-
Coratex 2	0,52 (96h)	78,68±4,93 (96h)	-
Coratex 3	0,52 (48h)	51,60±0,00 (72h)	5,24 (24h)
Coratex 4	0,40 (96h)	52,60±3,41 (24h)	-
Coratex 5	0,47 (48h)	86,86±2,92 (48h)	-
Coratex 6	0,82 (48h)	32,68±0,21 (72h)	-
Coratex 7	0,53 (72h)	15,92±0,00 (72h)	-
Coratex 8	0,67 (24h)	58,22±6,14 (24h)	-
Coratex 9	0,82 (48h)	29,92±13,21 (72h)	-
Coratex 10	0,91 (24h)	55,95±8,77 (24h)	-
Coratex 11	1,06 (24h)	28,88±0,00 (72h)	-
Coratex 12	1,21 (24h)	31,41±0,00 (72h)	-
Coratex 13	0,84 (24h)	37,77±3,20 (72h)	-
Coratex 14	1,23 (24h)	29,78±1,85 (48h)	-
Coratex 15	0,60 (48h)	89,75±4,94 (24h)	11,32 (48h)
Coratex 16	0,87 (96h)	64,55±4,63 (24h)	-
Coratex 17	0,48 (24h)	42,54±2,42 (48h)	-
Coratex 18	1,53 (72h)	36,59±9,08 (48h)	56,47 (48h)
Coratex 19	1,06 (24h)	21,57±1,08 (24h)	-
Coratex 20	0,81 (24h)	36,09±3,67 (72h)	-
Coratex 21	0,71 (96h)	41,14±0,00 (24h)	-
Coratex 22	0,96 (24h)	19,08±2,25 (24h)	-
Coratex 23	1,20 (24h)	33,57±0,00 (24h)	-
Coratex 24	0,67 (24h)	33,45±2,43 (24h)	19,96 (24h)
Coratex 25	0,98 (24h)	44,57±1,09 (72h)	-
Coratex 26	1,06 (26h)	27,61±0,45 (24h)	-
Coratex 27	0,70 (48h)	14,03±1,36 (48h)	-
Coratex 28	0,44 (96h)	90,30±0,52 (48h)	-

- = Não detectado

Dos 28 microrganismos analisados, 3 mostraram-se aptos em reduzir a apenas DQO do efluente acima de 70% (Coratex 2, 5 e 28), e 4 mostraram-se aptos em reduzir a coloração do efluente e a DQO (Coratex 3, 15, 18 e 24). Olukanni *et al.* (2006) isolaram 24 bactérias e observaram uma remoção de DQO entre 19,85% e 63,58% utilizando microrganismos do gênero *Bacillus*, e para a remoção de cor foi verificado uma redução entre 17,91% (*Staphylococcus* sp.) e 47,73% (*Acinetobacter* sp.), do efluente têxtil. Neste trabalho

observou-se remoção de DQO entre 14,03% (48h de fermentação, Coratex 27) e 90,30% (48h de fermentação, Coratex 28). Para remoção de cor foi verificada uma redução entre 5,24% (24 horas de fermentação, Coratex 3) e 56,47% (48 horas de fermentação, Coratex 18), o que mostra que os microrganismos selecionados apresentam melhores resultados que os encontrados na literatura.

Dentre os microrganismos selecionados neste trabalho, todos se mostraram aptos a crescer no efluente simulado de uma indústria têxtil, obtendo taxas de crescimento microbiano que variaram de 0,40g/L com 96 horas de fermentação (Coratex 4) a 1,53g/L com 72 horas de fermentação (Coratex 18). É importante observar que o microrganismo que melhor se adaptou ao meio, Coratex 18, também apresentou a maior taxa de remoção de cor (56,47%).

Os microrganismos podem reduzir a cor e a DQO do sistema por meio de processos físicos como adsorção, ou processos metabólicos como a biotransformação. Para este último, os microrganismos utilizam um conjunto complexo de reações catalisadas por enzimas específicas. Este trabalho avaliou algumas dessas enzimas como as peroxidases, lacases e azoredutases, com as respectivas atividades apresentadas na Tabela 12.

Dos 28 microrganismos analisados, todos se mostraram aptos a produzir peroxidase e lacase, entretanto a atividade de azoredutase foi averiguada apenas nos ensaios com redução da cor do sistema.

O microrganismo que apresentou a maior produção da enzima peroxidase (1,13U/mL) foi o Coratex 28 com 48 horas de fermentação. É importante ressaltar que o mesmo apresentou a maior taxa de remoção de DQO (90,30%), significando que, provavelmente, este microrganismo utiliza a enzima oxireductase investigada para remover a DQO do efluente. Já o microrganismo Coratex 18 apresentou a maior produção da enzima lacase (14,17U/mL), com 96 horas de fermentação. É importante ressaltar que o mesmo apresentou a maior remoção de cor 56,47%, o que significa que ele pode estar utilizando desta enzima para remover a cor do efluente.

O microrganismo Coratex 5 apresentou a maior produção da enzima azoredutase, quando se empregou vermelho de metila como substrato, à produção foi de 67,39U/mL com 48 horas de fermentação. Já quando utilizado o alaranjado de metila como substrato, a produção foi de 2,62U/mL com 72 horas de fermentação, é importante ressaltar que o mesmo apresentou alta remoção de DQO (86,86%), sugerindo que o microrganismo pode estar utilizando a enzima no processo de biodegradação dos compostos poluentes, reduzindo assim a DQO do efluente.

Tabela 12: Resultado da atividade enzimática peroxidase, lacase e azoredutase (vermelho de metila e alaranjado de metila) dos microrganismos selecionados.

Microrganismo	AE _{peroxidase} (U/mL)	AE _{lacase} (U/mL)	AE _{azoredutase} (U/mL)	
			Vermelho de Metila	Alaranjado de Metila
Coratex 1	0,020 (48h)	4,50 (96h)	-	-
Coratex 2	0,830 (24h)	6,17 (24h)	-	-
Coratex 3	0,015 (24h)	3,92 (96h)	0,25 (96h)	0,29 (96h)
Coratex 4	0,016 (24h)	4,50 (96h)	-	-
Coratex 5	1,053 (48h)	6,58 (24h)	-	-
Coratex 6	0,019 (48h)	4,92 (96h)	-	-
Coratex 7	0,020 (48h)	4,42 (48h)	-	-
Coratex 8	0,016 (48h)	7,17 (24h)	-	-
Coratex 9	0,014 (48h)	5,17 (96h)	-	-
Coratex 10	0,040 (24h)	8,50 (72h)	-	-
Coratex 11	0,018 (24h)	6,83 (72h)	-	-
Coratex 12	0,022 (24h)	5,42 (96h)	-	-
Coratex 13	0,021 (24h)	5,83 (96h)	-	-
Coratex 14	0,023 (24h)	5,92 (72h)	-	-
Coratex 15	1,057 (48h)	8,58 (48h)	64,13 (48h)	2,16 (72h)
Coratex 16	0,024 (96h)	6,50 (96h)	-	-
Coratex 17	0,017 (24h)	6,00 (48h)	-	-
Coratex 18	0,040 (96h)	14,17 (96h)	13,04 (48h)	1,20 (72h)
Coratex 19	0,027 (72h)	10,50 (72h)	-	-
Coratex 20	0,020 (24h)	8,42 (72h)	-	-
Coratex 21	0,025 (96h)	7,42 (48h)	-	-
Coratex 22	0,024 (24h)	5,08 (72h)	-	-
Coratex 23	0,023 (72h)	7,25 (72h)	-	-
Coratex 24	0,017 (24h)	5,00 (72h)	0,18 (24h)	0,06 (72h)
Coratex 25	0,022 (72h)	6,17 (72h)	-	-
Coratex 26	0,028 (72h)	8,58 (96h)	-	-
Coratex 27	0,026 (48h)	5,00 (48h)	-	-
Coratex 28	1,134 (48h)	8,67 (24h)	-	-

- = Não detectado

5.4. Processo Biológico

O processo de degradação biológica do efluente têxtil simulado foi avaliado utilizando os microrganismos capazes de degradar azocorantes (Coratex 3, 15, 18 e 24) e os microrganismos aptos a remover apenas DQO acima de 70% (Coratex 2, 5 e 28), selecionados a partir dos resultados encontrados na seção 5.2. Os resultados das biodegradações são apresentados nas Figuras 12 a 33.

Durante o crescimento, o microrganismo codificado como Coratex 3 apresentou uma fase de crescimento exponencial nas primeiras 48h de fermentação na qual atingiu o maior valor de concentração microbiana (0,52mg/L), seguida de uma fase estacionária e de morte, como mostra a Figura 13 Na biodegradação, a máxima remoção de cor (5,24%) foi verificada na fase exponencial de crescimento microbiano, enquanto a remoção de DQO apresentou um aumento de aproximadamente 10% durante a fase de crescimento estacionário.

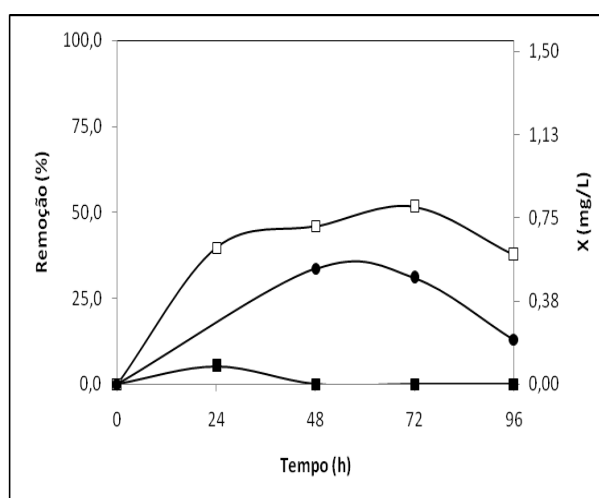


Figura 13: Resultado da remoção de cor (■), redução de DQO (□) e crescimento microbiano (●) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 3.

Parshetti *et al.* (2006) utilizaram *Kocuria rosea* MTCC 1532 para a degradação do corante verde de malaquita, e não observaram remoção de cor em condições aeróbias, devido à competição do oxigênio e do corante pelos elétrons reduzidos. Já em condições anaeróbicas e utilizando a redução chegou a 100%. Esta observação denota a dificuldade de degradação de corantes nas condições do presente estudo, levando ao entendimento de que valores de 5% são importantes e valores acima de 30% são extremamente relevantes.

A produção da enzima azoredutase ocorreu em baixíssima quantidade e durante a fase inicial do processo de degradação, o que provavelmente pode justificar a baixa remoção

de cor do efluente. Por outro lado, as enzimas peroxidase e lacase apresentaram elevadas atividades enzimáticas, dentre os obtidos nas primeiras 24h do processo (0,015U/mL e 1,75U/mL, respectivamente), o que pode ser correlacionado com a degradação dos compostos orgânicos do efluente doméstico sintético, os quais conferiram alto valor de DQO ao sistema no início do processamento. Após esta etapa, apenas a lacase teve atividade aumentada, o que está diretamente relacionado ao aumento da remoção de DQO do sistema após este tempo de fermentação (Figura 14).

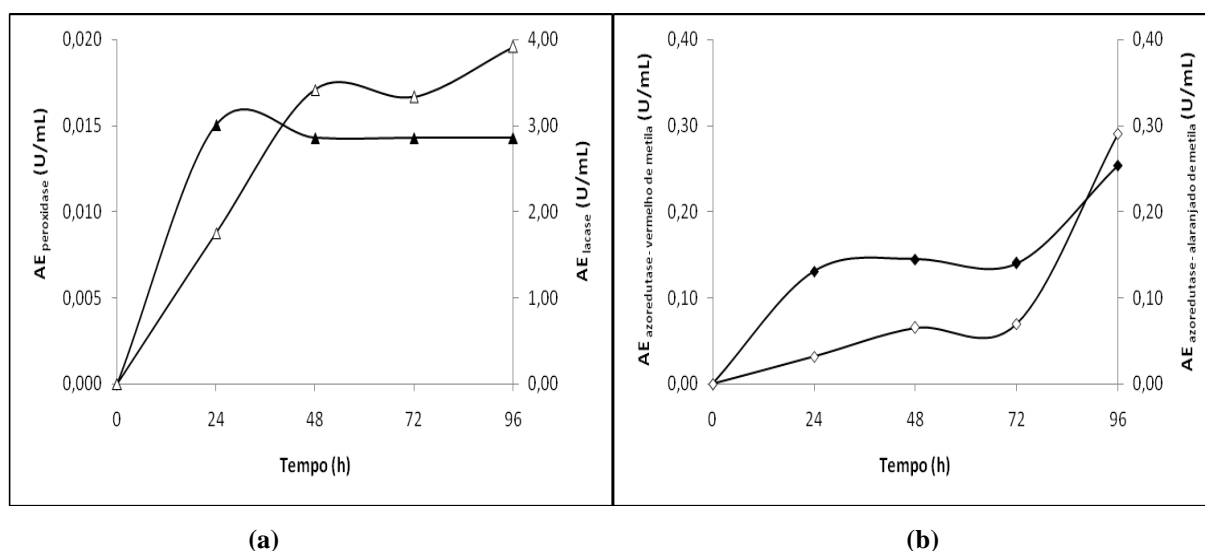


Figura 14: Resultado da atividade enzimática peroxidase (▲), lacase (Δ) (a) e azoreductase (◆ - vermelho de metila e ◇ - alaranjado de metila) (b) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 3.

Na degradação do efluente sintético utilizando o microrganismo Coratex 15 (Figura 15), verificou-se que a remoção de DQO também ocorreu nas primeiras 24h de fermentação, com máxima remoção de $89,75 \pm 4,94\%$. A curva de crescimento microbiano denota claramente uma fase exponencial em 24h, coincidindo com a remoção da DQO do sistema, seguida de uma fase estacionária. Esta observação pode estar relacionada ao consumo das substâncias mais facilmente degradáveis e oriundas do efluente doméstico sintético. Somente na fase estacionária (48h de fermentação), constatou-se a degradação da cor no sistema (11,32%).

Na Figura 16, observa-se que as produções das enzimas peroxidase e lacase coincidem com a remoção de DQO do sistema, e a azoreductase (atividade com vermelho de metila como substrato) com a remoção de cor do efluente. Tal fato é justificado devido à presença de valores elevados das mesmas com 48h de fermentação (1,05U/mL, 8,58U/mL, 64,13U/mL e 2,16U/mL), respectivamente.

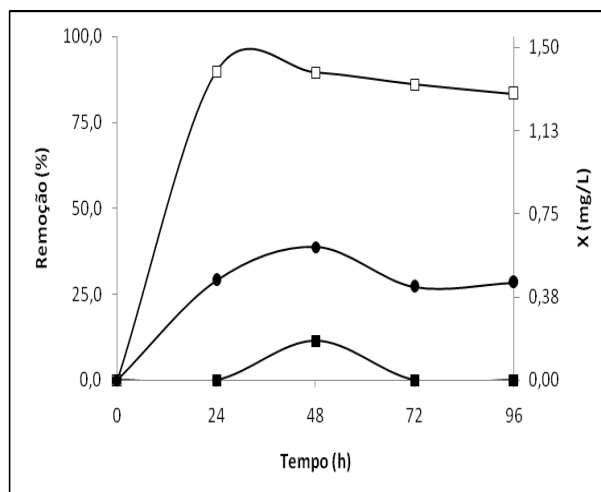


Figura 15: Resultado da remoção de cor (■), redução de DQO (□) e crescimento microbiano (●) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 15.

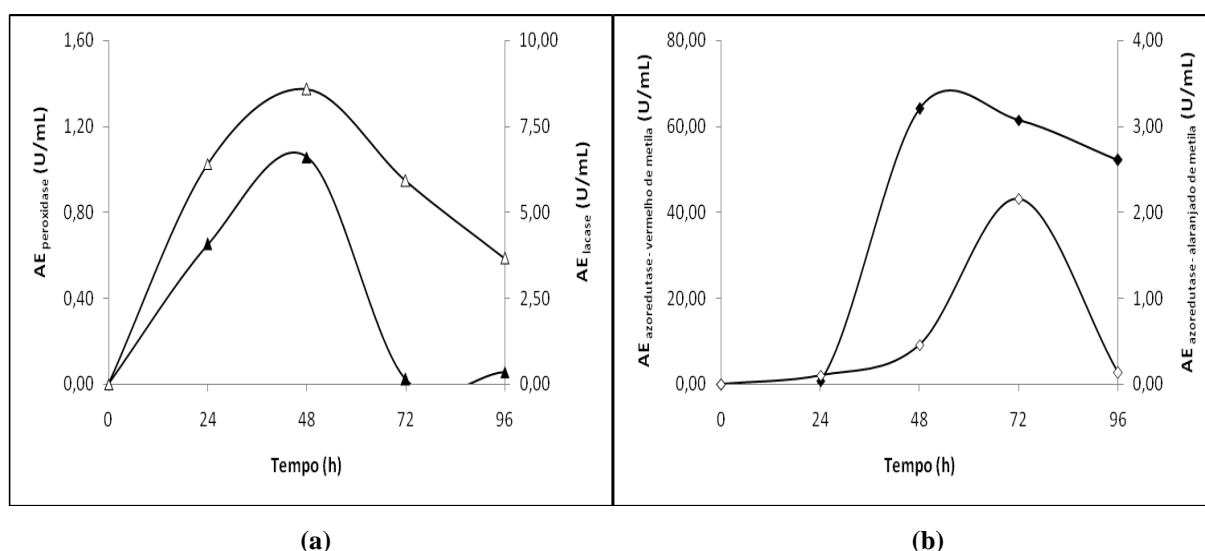


Figura 16: Resultado da atividade enzimática peroxidase (▲), lacase (Δ) (a) e azoredutase (◆ - vermelho de metila e ◇ - alaranjado de metila) (b) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 15.

A remoção de cor do efluente têxtil simulado utilizando o microrganismo codificado Coratex 18 aumentou durante as primeiras 48h de fermentação e, em seguida, observou-se uma redução desta degradação, como mostra a Figura 17. Estes fenômenos podem ser associados ao mecanismo de adsorção do corante à superfície microbiana e a entrada do corante no conteúdo citoplasmático do microrganismo, que aliada a degradação enzimática do corante, aumenta a remoção de cor do sistema, porém à medida que o processo avança, podem ocorrer fenômenos de dessorção e eliminação do corante do citoplasma para o meio externo, promovendo o aumento da coloração do meio e conseqüentemente, a diminuição da degradação, como exemplificado por Machado *et al.*, 2006.

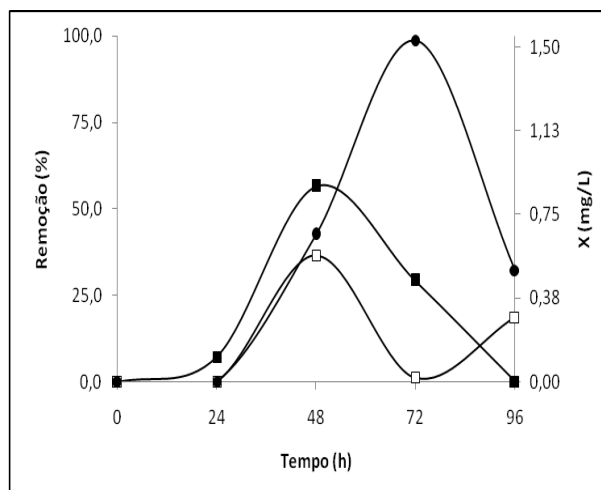


Figura 17: Resultado da remoção de cor (■), redução de DQO (□) e crescimento microbiano (●) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 18.

A máxima remoção de cor foi de 56,47%, com 48 h de fermentação, similar ao valor encontrado por Jirasripongpun *et al.* (2007), utilizando bactérias *Enterobacter sp.*, *Serratia sp.*, *Yersinia sp.* e *Erwinia sp.* no tratamento de efluentes contendo o corante Vermelho Reativo (50 - 60% nas primeiras 24h de processamento). A maior redução de cor do sistema concorda com a maior detecção de atividade da enzima azoredutase em substrato de vermelho de metila e alaranjado de metila (13,04U/mL e 1,20U/mL, respectivamente), como apresentado na Figura 18.

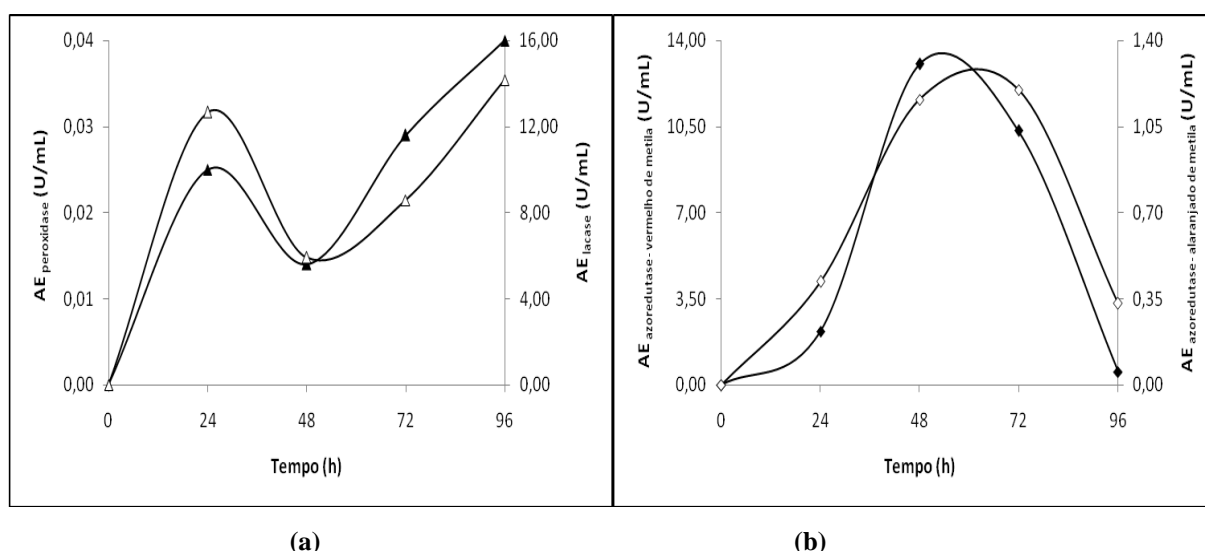


Figura 18: Resultado da atividade enzimática peroxidase (▲), lacase (△) (a) e azoredutase (◆ - vermelho de metila e ◇ - alaranjado de metila) (b) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 18.

A remoção de DQO do sistema oscilou e foi influenciada pela presença do corante no meio de cultura. O máximo valor encontrado foi de $36,59 \pm 9,08\%$. Fazendo-se um

paralelo com a atividade enzimática em termos da peroxidase e lacase, o perfil de redução de DQO e as referidas atividades são concordantes, o que leva a concluir o efetivo papel destas enzimas na degradação de compostos promotores da elevação da DQO do sistema.

O microrganismo Coratex 18, após uma acentuada fase de crescimento exponencial (1,53mg/L com 72h de fermentação), apresentou uma drástica fase de morte, possivelmente devido ao consumo das fontes orgânicas simples presentes no efluente doméstico sintético.

Nos ensaios de biodegradação do efluente têxtil simulado, a remoção de DQO do sistema seguiu o mesmo perfil de crescimento do microrganismo Coratex 24, com valores constantes de aproximadamente 33%, após 24h de fermentação. O maior valor obtido para a atividade das enzimas peroxidases e lacases para este microrganismo foi de 0,01U/mL à 24h de fermentação e 5,00U/mL à 72h de fermentação, respectivamente, como mostram as Figuras 19 e 20. Esta semelhança de perfis de remoção de DQO e de crescimento microbiano indica uma direta relação entre o aumento de massa celular e a degradação dos compostos.

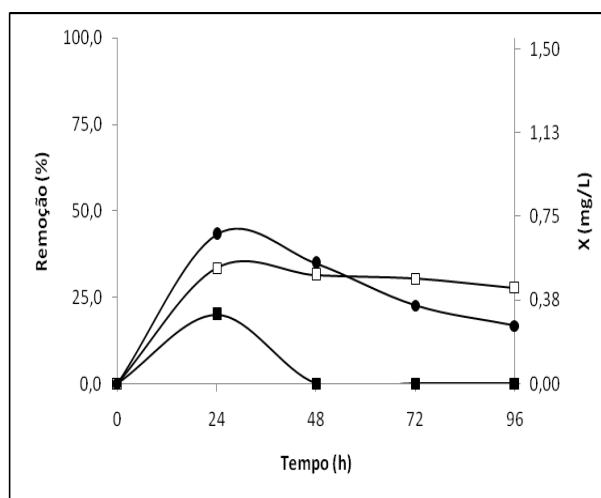


Figura 19: Resultado da remoção de cor (■), redução de DQO (□) e crescimento microbiano (●) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 24.

A máxima remoção de cor do sistema (19,96%) ocorreu com 24h de fermentação e está associada à atividade de azoredutase, mais especificamente ao valor de atividade enzimática encontrada com o substrato vermelho de metila. Idris *et al.* (2007), utilizando consórcios microbianos (lodo biológico) em um protótipo de planta de tratamento de efluentes têxteis contendo azo corantes, conseguiram remoções de 98% para cor e 92% para DQO, porém, em tempos longos (144h) quando comparados com este trabalho. Em tempos curtos de processamento os valores de remoção eram bastante baixos e próximos aos encontrados com a

utilização do Coratex 24. Evangelista-Barreto *et al.* (2007) estudaram o processo de descoloração de efluente contendo alaranjado II por *Pseudomonas aeruginosa* (UCP 992) e notaram que o sistema é fortemente afetado pela presença de condições aeróbicas, e que o aumento do tempo de processo de 24h para 48h promoveu a remoção de cor de 85 para 94% e de DQO de 38 para 59%. Já Kamida *et al.* (2005), reportaram a descoloração do corante índigo, utilizando duas linhagens do fungo *Pleurotus sajor-caju*, e verificaram remoções de aproximadamente 94%, após 4 dias de tratamento, porém, no nono dia, observaram a máxima produção de enzimas lacase e peroxidase associadas à degradação do corante.

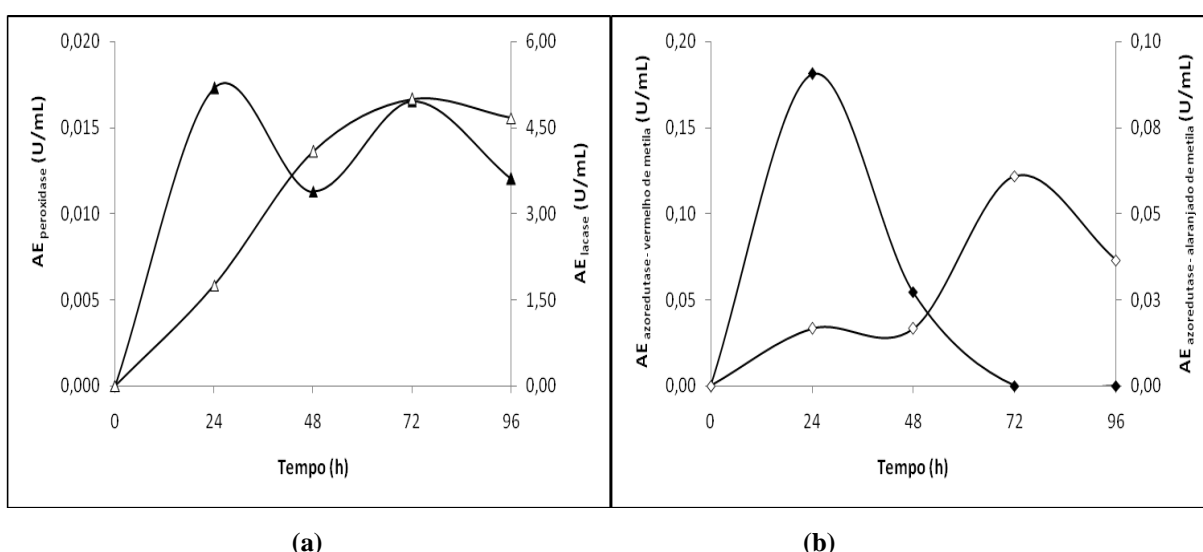


Figura 20: Resultado da atividade enzimática peroxidase (▲), lacase (Δ) (a) e azoredutase (◆ - vermelho de metila e ◇ - alaranjado de metila) (b) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 24.

As Figuras 21 e 22 mostram os resultados da utilização dos microrganismos aptos a remover apenas a DQO dos efluentes com eficiência acima de 70%, o que justifica sua utilização. Para estes microrganismos a remoção de DQO do sistema ocorreu, em todos os casos, nas primeiras 24 horas de fermentação. Adicionalmente, percebeu-se que os crescimentos microbianos apresentaram apenas fase de crescimento exponencial; estas afirmações permitem concluir que a alta remoção de DQO está associada à degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente doméstico sintético. As maiores atividades de peroxidase e lacase foram observadas também no período de máxima degradação dos compostos orgânicos, denotando suas participações no processo de degradação do efluente.

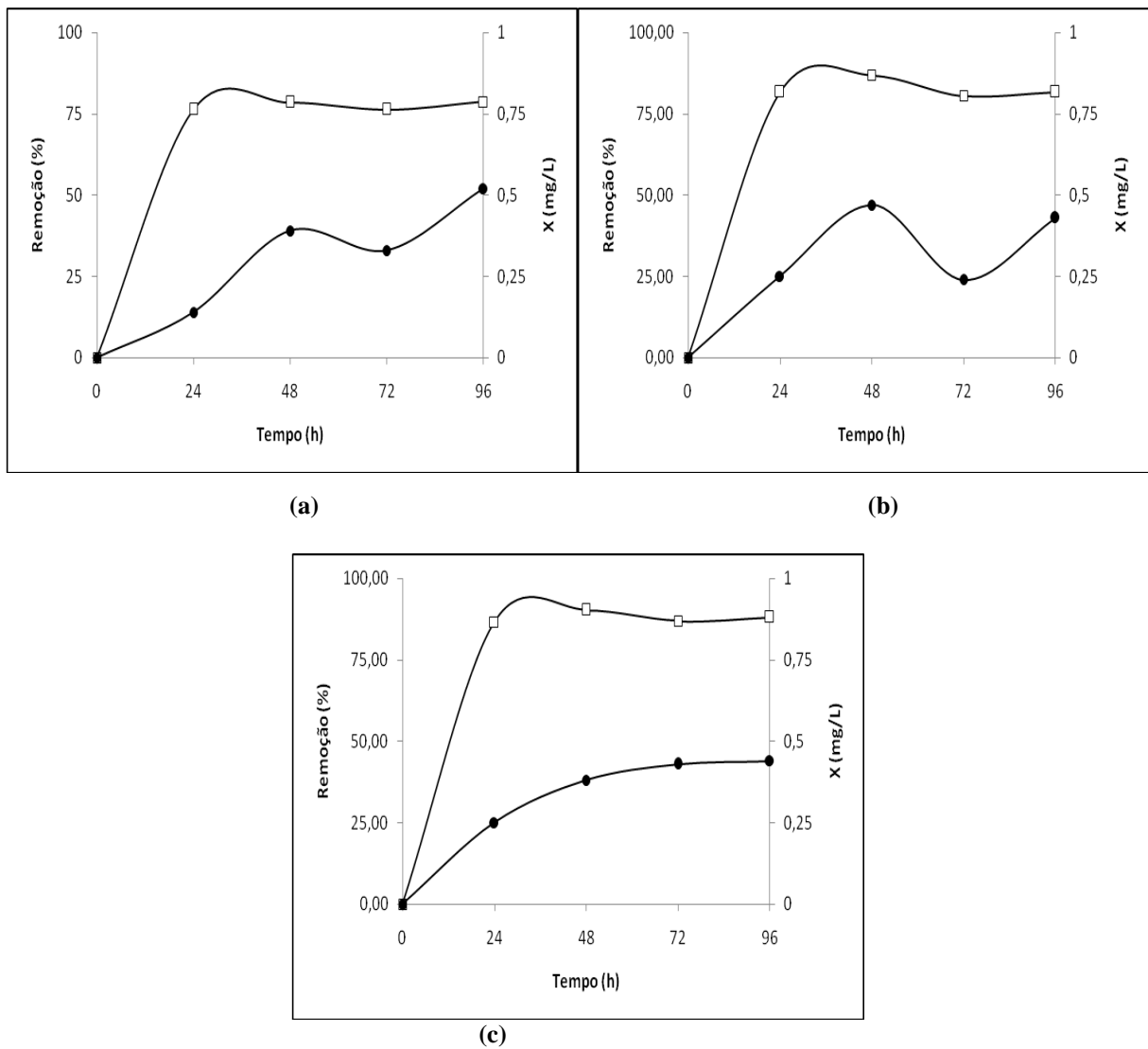


Figura 21: Resultado da redução de DQO (\square) e crescimento microbiano (\bullet) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 2 (a), 5 (b) e 28 (c).

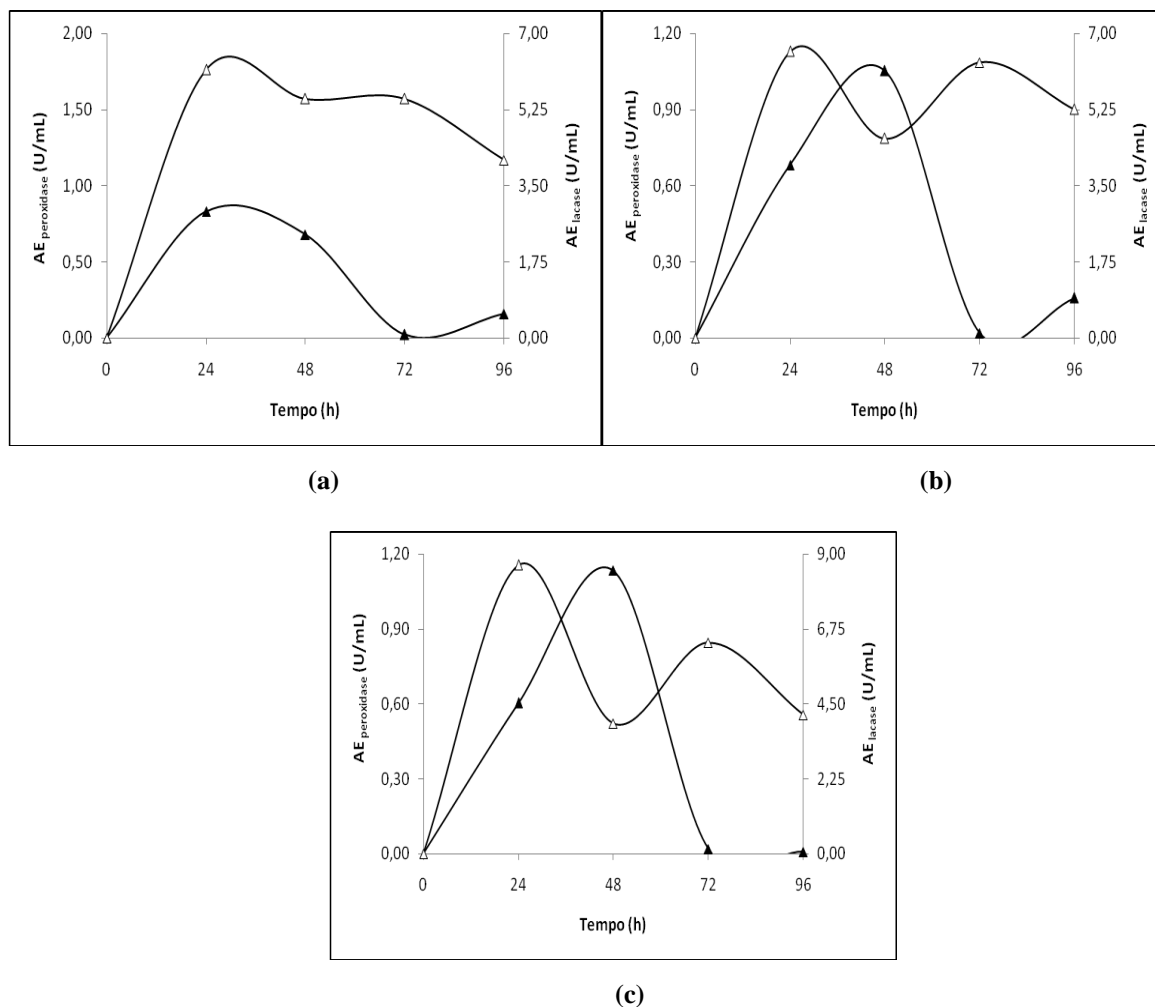


Figura 22: Resultado da atividade enzimática peroxidase (▲), lacase (Δ) para o efluente sintético têxtil a pH 5,0, sob agitação de 120 rpm e a temperatura de 31°C e inoculado com coratex 2 (a), 5 (b) e 28 (c).

5.5. Processo Fenton

As condições otimizadas por Vieira (2008), para a degradação do efluente têxtil simulado contendo o corante Preto de Diresul pelo reagente de Fenton, foi reproduzida neste trabalho. Os experimentos foram realizados em duplicata e a Tabela 13 apresenta os valores médios encontrados de remoção de cor e DQO do efluente, com seus respectivos desvios padrões.

A remoção de cor foi observada apenas a partir dos 30 min de reação, provavelmente devido à dificuldade de oxidação da ligação azo, como citado por Adosinda *et al.* (2001) e Barreto (2006). A partir deste tempo, provavelmente, a concentração de radicais OH^{\bullet} foi suficiente para que o processo de degradação do corante fosse inicializado, atingindo uma remoção de 69,11% de cor, ao final do processo (Figura 23). Valor semelhante ao encontrado por Vieira (2008), que sob as mesmas condições (1.000mg/L de H_2O_2 , 400mg/L

de Fe^{+2} e pH 5,0) obteve uma taxa de remoção de cor de 71,06%. A remoção de DQO foi crescente com o tempo de reação, atingindo o valor 79,45% ao final de 150h.

Tabela 13: Valores médio encontrados na Reação Fenton com 1000mg/L de H_2O_2 , 400mg/L de Fe^{+2} e pH 5,0.

Tempo (min)	% Remoção de cor	% Remoção de DQO
0	0,00±0,00	47,37±13,09
5	0,00±0,00	28,80±8,01
10	0,00±0,00	55,02±8,86
20	0,00±0,00	50,24±22,95
30	13,89±4,56	61,16±12,20
40	32,41±2,59	58,97±3,10
50	43,07±0,36	68,53±4,49
60	52,94±0,59	74,81±4,07
80	60,17±0,94	74,40±1,59
100	61,85±0,20	77,68±6,96
120	64,92±1,11	77,68±4,10
150	69,11±1,72	79,45±0,81



Figura 23: Cinética de remoção de cor do Processo Fenton.

Meriç *et al.* (2004), aplicaram o processo Fenton para a remoção de cor e DQO em efluente contendo o azocorante “Reactive Black” (100 mg/L) e verificaram que, a pH 3,0 e a uma temperatura de 40°C, houve uma remoção de 99% de cor e 71% de DQO, com concentrações de 100 mg/L de FeSO_4 e 400 mg/L de H_2O_2 . Já Lucas *et al.* (2007), utilizando 34mg/L de H_2O_2 , 5,6mg/L de Fe^{+2} a 20°C e pH 5,0, como tratamento primário de efluente deste mesmo corante, reportou valores de 98% de remoção de cor. Badawy & Ali (2006) obtiveram uma remoção de cor de 76% para efluente têxtil quando utilizaram 400mg/L de H_2O_2 , pH 3,0 e concentração de Fe^{+2} de 81,76mg/L.

5.6. Processo Eletroquímico

A eficiência do processo eletroquímico foi avaliada por meio da capacidade de remover cor e DQO do efluente têxtil simulado, variando-se a voltagem aplicada e a concentração de NaCl adicionada ao efluente, a fim de garantir a condutividade do meio. Os resultados obtidos neste processo estão apresentados nas Figuras 25 a 27.

Utilizando-se uma concentração de NaCl de 5.000 mg/L, e aplicando-se uma diferença de potencial (ddp) de 5V, ocorreu uma remoção de cor de 18,47%, para o primeiro ponto de coleta (Ponto 1), localizado a 20cm da base do reator e de 20,68% para o segundo ponto de coleta (Ponto 2) (Figura 24), localizado a 40cm da base do reator. Contudo, não houve remoção de cor quando se aumentou a ddp para 7V. Este resultado pode ser justificado, provavelmente pela formação de uma camada na superfície do eletrodo, desativando-o. A formação desta camada pode ser originada pela deposição do álcool polivinílico utilizado na síntese do efluente têxtil. Este composto é um polímero sintético de moderada solubilidade, tornando assim o processo de difícil condução, já que na literatura é comprovada a eficiência do processo eletroquímico na degradação de corantes têxteis. Szpyrkowicz *et al.* (2001), utilizando eletrodos de Ti/Pt-Ir a pH 3,0, reduziram a DQO em 79% e a cor do efluente que continha corantes reativos em 90%. Jain *et al.* (2009), removeu 75% da DQO do efluente que continha o corante “Golden Yellow”, utilizando eletrodos de platina.

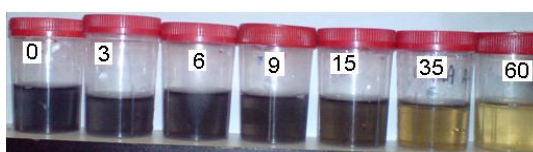


Figura 24: Cinética de remoção de cor do processo eletroquímico.

Observa-se na Figura 25 que a padronização da ddp em 5V e a adição de 1.000 mg/L de NaCl propicia uma remoção de cor de 2,89% para o ponto 1 e 4,39% para o ponto 2, e quando adicionado uma concentração de 5.000 mg/L de NaCl, o processo obteve uma remoção de cor de 18,47% para o ponto 1 e 20,68% para o ponto 2. O que sugere que quanto maior a concentração de NaCl no efluente, maior será a eficiência do processo, devido a formação do cloro (agente oxidante).

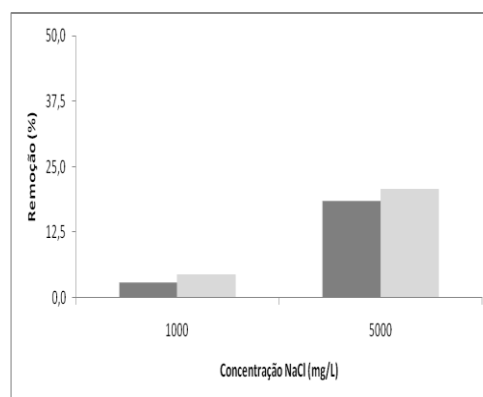


Figura 25: Resultado da remoção de cor para o processo eletroquímico (Ponto 1, Ponto 2), a uma DDP de 5V.

Para os estudos de remoção de DQO durante o processo eletroquímico, adicionando-se uma concentração de NaCl de 5.000 mg/L, e aplicando-se uma ddp de 5V, o processo de tratamento do efluente têxtil simulado apresentou uma remoção de DQO de 3,07% para o ponto 1 e 3,32% para o ponto 2 e, quando aplicada uma ddp de 7V, o processo obteve uma remoção de DQO de 13,77% para o ponto 1 e 10,69% para o ponto 2 (Figura 26). Já o incremento da concentração de NaCl de 1.000 para 5.000mg/L favorece o processo degradativo do efluente, como pode ser observado na Figura 27.

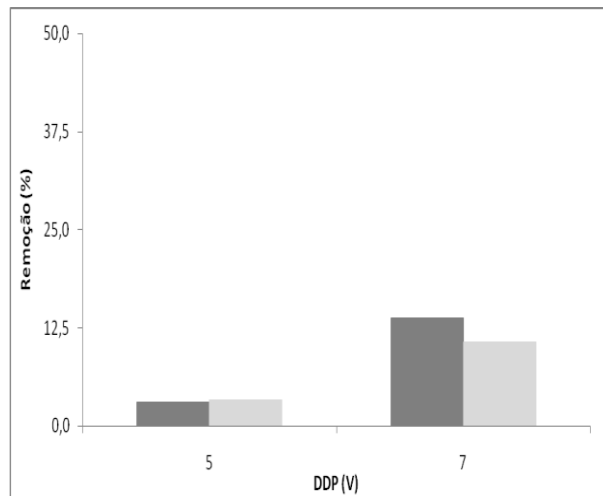


Figura 26: Resultado da remoção de DQO para o processo eletroquímico (Ponto 1 ■, Ponto 2 □), a uma concentração de NaCl de 5000 mg/L.

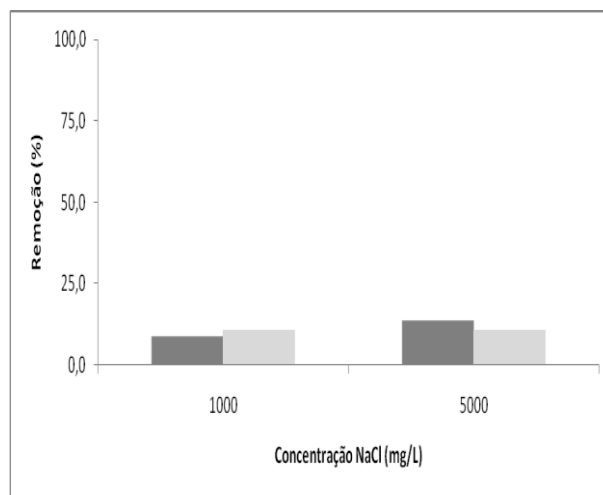


Figura 27: Resultado da remoção de DQO para o processo eletroquímico (Ponto 1 ■, Ponto 2 □), a uma DDP de 7V.

5.7. Processos Combinados

A fim de obter melhores resultados de remoção de cor, foram realizadas combinações dos processos de tratamento biológico/Fenton, biológico/eletroquímico, Fenton/Eletroquímico e biológico/Fenton/eletroquímico.

5.7.1. Processo Biológico e Processo Fenton

Inicialmente, foi realizada a biodegradação do efluente têxtil simulado utilizando o microrganismo Coratex 18, devido à sua alta capacidade de remoção de cor frente aos outros microrganismos selecionados. Em seguida, foi realizado o processo oxidativo por meio do reagente Fenton utilizando-se 1000 mg/L de H_2O_2 , 400 mg/L de Fe^{+2} e pH = 5,0.

A determinação da remoção de cor do processo combinado biológico/Fenton, por meio de espectroscopia em um comprimento de onda fixo, foi dificultada pela presença dos íons férricos que alteravam a coloração da solução e, conseqüentemente, mascarava a leitura da cor. Como resolução deste problema fez-se varreduras em comprimentos de onda entre 365 e 880nm, desta forma a visualização de cor corroborou com a determinação da remoção a 365nm e 670nm.

As amostras analisadas foram coletadas nos tempos (3, 6, 9, 15, 35 e 60 minutos), nos pontos (1 e 2) equidistantes em 20cm. Pode-se inferir por meio das Figuras 28 (a) e (b), a significativa diminuição da área sob o gráfico ao decorrer do tempo de reação, o que justifica a eficiência do processo combinado no tratamento deste tipo de efluente.

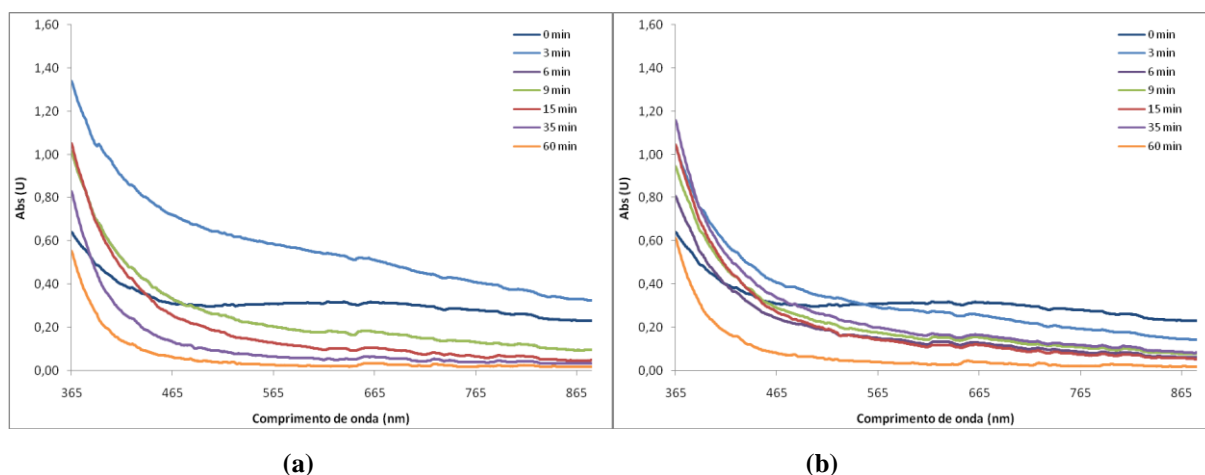


Figura 28: Resultado da varredura na cinética de remoção de cor para o efluente sintético têxtil no Processo combinado Biológico/Fenton no ponto de coleta 1 (a) e 2 (b).

De acordo com a Tabela 14, pode-se observar que o tratamento biológico, como tratamento individual, para uma concentração inicial de 0,10g/L do azocorante preto de diresul, apresentou uma remoção de cor de 56,47% e que, ao final do processo Fenton, essa remoção foi incrementada a 64,05% no ponto 1 e 100% no ponto 2, obtendo remoção maiores que as encontradas na literatura. Lucas *et al.* (2007), utilizando uma concentração inicial de 500mg/L do corante “Reactive Black 5”, conseguiu remover, por meio do processo Fenton (34mg/L de H₂O₂, 5,6mg/L de Fe⁺² a pH 5,0), 62,6% da concentração de cor e, quando combinado ao processo biológico (*C. oleophila*), a sua capacidade de remover cor aumentou para 91%.

Tabela 14: Resultado do processo combinado biológico/Fenton.

Processo	(%) Remoção de Cor 1 (λ=365nm)	(%) Remoção de Cor 2 (λ=670nm)
Efluente	0	0
Biológico	56,47	56,47
Fenton	64,05	100,00

5.7.2. Processo Biológico e Processo Eletroquímico

A combinação dos processos de tratamento biológico/eletroquímico iniciou-se com a realização da biodegradação com o microrganismo Coratex 18 seguido da reação eletroquímica nas melhores condições estudadas (5V e 5000mg/L de NaCl). De acordo com a Tabela 15, pode-se observar que o incremento na remoção de cor do efluente tratado biologicamente, pelo processo eletroquímico, foi de 8,65% no ponto 1 e de 6,05% no ponto 2, mostrando uma sinergia dos processamentos. É importante observar que não foram encontrados dados pertinentes a combinação destes processos na literatura.

Tabela 15: Resultado do processo combinado biológico/eletroquímico.

Processo	(%) Remoção de Cor 1 (λ=365nm)	(%) Remoção de Cor 2 (λ=670nm)
Efluente	0	0
Biológico	56,47	56,47
Eletroquímico	65,12	62,52

5.7.3. Processo Fenton e Processo Eletroquímico

Combinado-se as melhores condições dos processos eletroquímicos e Fenton estudadas como processos individualizados, notou-se a sinergia dos processos, haja vista que a combinação dos processamentos atingiu remoções de cor em sua totalidade (Tabela 16). Catanho *et al.* (2006), aplicando o processo fotoeletroquímico, conseguiram uma completa remoção da cor do efluente que continha os corantes “Remazol Black B, Remazol Brilliant Orange 3R e Remazol Golden Yellow”, a uma concentração de 30 mg/L, com 90 min de reação. Estes autores utilizaram eletrodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, com área de $12cm^2$ e a irradiação do ânodo foi feita com lâmpada de vapor de mercúrio de 250W.

Tabela 16: Resultado do processo combinado Fenton/eletroquímico.

Processo	(%) Remoção de Cor 1 ($\lambda=365nm$)	(%) Remoção de Cor 2 ($\lambda=670nm$)
Efluente	0	0
Fenton	69,11	69,11
Eletroquímico	98,09	100,00

5.7.4. Processo Biológico, Processo Fenton e Processo Eletroquímico

A combinação de todos os processamentos propiciou a completa eliminação da coloração do efluente, o qual se tornou límpido ao final da combinação. Esta afirmação é comprovada pela Figura 29, na qual a área sob as curvas do gráfico de varredura do comprimento de onda nos pontos 1 e 2 do reator, tem uma acentuada redução, denotando desta forma a eficiência de remoção de cor.

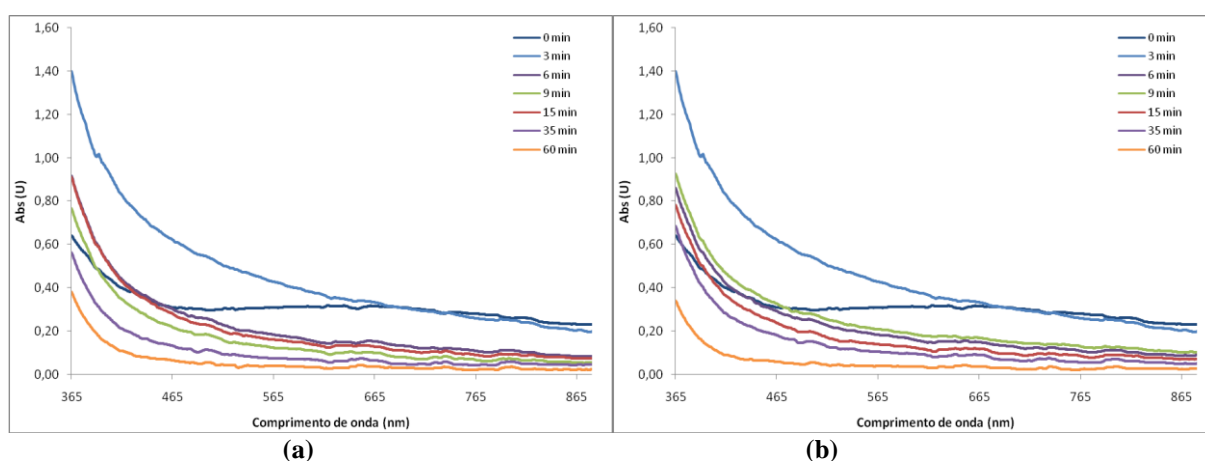


Figura 29: Resultado da varredura na cinética de remoção de cor para o efluente sintético têxtil no Processo combinado Biológico/Fenton/Eletroquímico no ponto de coleta 1(a) e 2 (b).

De acordo com a Tabela 17, pode-se observar que o tratamento biológico, por si só, apresentou uma remoção de cor de 56,47% e que ao final do processo Fenton/Eletroquímico essa remoção aumentou para 79,28% no ponto 1 e 100,00% no ponto 2.

Tabela 17: Resultado do processo combinado biológico/Fenton/eletroquímico.

Processo	(%) Remoção de Cor 1 ($\lambda=365\text{nm}$)	(%) Remoção de Cor 2 ($\lambda=660\text{nm}$)
Efluente	0	0
Biológico	56,47	56,47
Fenton / Eletroquímico	79,28	100,00

Individualmente, os processos de degradação do efluente têxtil simulado contendo o azocorante Preto de Diresul apresentaram remoções abaixo de 70%, com destaque para o tratamento com o reagente de Fenton. Contudo, as combinações dos processos tiveram sinergia e a degradação de cor atingiu 100%, com exceção do processo biológico/eletroquímico. A tríplice combinação desses processos não é justificada para o corante utilizado, haja vista que a máxima remoção de cor pode ser obtida pela combinação de dois processos, a saber biológico/Fenton e Fenton/eletroquímico, como pode ser verificado pela Tabela 18.

Tabela 18: Resultados obtidos em todos os processos.

Processo	(%) Remoção de Cor
Biológico	56,47
Fenton	69,11
Eletroquímico	20,68
Biológico/Fenton	100,00
Biológico/Eletroquímico	65,12
Fenton/Eletroquímico	100,00
Biológico/Fenton/Eletroquímico	100,00

Capítulo 6

6. CONCLUSÃO

Dentre os 28 microrganismos selecionados todos se mostraram aptos a remover a DQO do sistema, dentre esses, destacam-se os Coratex 2, 5 e 28 com 78,68; 86,86 e 90,30%, respectivamente. Somente os Coratex 3, 15, 18 e 24, se mostraram aptos a remover cor do sistema, apresentando taxas de 5,24; 11,32; 56,47 e 19,96%, respectivamente.

As altas taxas de produção das enzimas peroxidase (1,13 U/mL (Coratex 28)), lacase (14,17 U/mL (Coratex 18)) e azoredutase (vermelho de metila e alaranjado de metila) (67,39 U/mL e 2,62 U/mL (ambos Coratex 5)), estão associadas ao processo de remoção de cor e DQO do efluente têxtil simulado.

Os processos individuais empregados promoveram menores reduções de coloração do efluente, ao passo que a combinação destes teve efeitos sinérgicos, obtendo para todos, taxas de remoção de 100% com exceção do Processo Biológico/Eletroquímico que apresentou 65,12%.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM, Disponível em <http://www.abiquim.org.br>, consultado em 03/02/2009.

ABADULLA, E., TZANOV, T., COSTA, S., ROBRA, K., CAVACO-PAULO, A., GÜBITZ, G. M. Decolorization and Detoxification of Textile Dyes With a Laccase from *Trametes hirsute*, *Applied and Environmental Microbiology*, 66(8), p. 3357-3362, 2000.

ABU-GHALWA, N. M. A., ABDEL-LATIF, M. S. Electrochemical Degradation of Acid Green Dye in Aqueous Wastewater Dyestuff Solutions Using a Lead Oxide Coated Titanium Electrode, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2(3), p. 238-243, 2005.

ADOSINDA, M., MARTINS, M., FERREIRA, I. C., SANTOS, I. M., QUEIROZ, M. J., LIMA, N. Biodegradation of Bioaccessible Textile Azo Dyes by *Phanerochaete chrysosporium*, *Journal of Biotechnology*, 89, p. 91-98, 2001.

ALATON, I. A., TEKSOY, S. Acid Dyebath Effluent Pretreatment Using Fenton's Reagent: Process Optimization, Reaction Kinetics and Effects on Acute Toxicity, *Dyes and Pigments*, 73, p. 31-39, 2005.

ANDRADE, L. S., RUOTOLO, L. A. M., ROCHA-FILHO, R. C., BOCCHI, N., BIAGGIO, S. R., INIESTA, J., GARCÍA-GARCIA, V., MONTIEL, V. On the Performance of Fe and Fe,F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 Dye in Simulated Textile Wastewater. *Chemosphere*, 66, p. 2035-2043, 2007.

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association*, Washington DC, 19th edition, 1995.

ARAFAT, H. A. Simple Physical Treatment for the Reuse of Wastewater from Textile Industry in the Middle East, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6, p. 115-122, 2007.

BADAWY . I., ALI, M. E. M. Fenton's Peroxidation and Coagulation Processes for the Treatment of Combined Industrial and Domestic Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 136, p. 961-966, 2006.

BALI, U., KARAGÖZÖGLU, B. Performance Comparison of Fenton Process, Ferric Coagulation and H₂O₂/pyridine/Cu(II) System for Decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133, *Dyes and Pigments*, 74, p. 73-80, 2007.

BARBOSA, A. P. A., GONDIM, A. L. N., PAZ, M. C. F. Remoção do Corante Preto Pirazol por *Pseudomonas aeruginosa*. II Congresso de pesquisa e inovação da rede norte nordeste de educação tecnológica. João Pessoa, PB, Brasil, 27-30, novembro, 2007.

BARRETO, N. S. E. **Descoloração e Detoxificação do Azo Corante Alaranjado II por *Geobacillus stearothermophilus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *P. fluorescens* Isolados e em Cultura Mista.** Tese de Doutorado, UFPE, Recife, PE, Brasil, 2006.

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

CHEN, H., HOPPER, S. L., CERNIGLIA, C. E. Biochemical and Molecular Characterization of an Azoreductase From *Staphylococcus aureus*, a Tetrameric NADPH-dependent Flavoprotein, *Microbiology*, 151, p. 1433-1441, 2005.

CONAMA N° 357, de 17/04/2005, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providências.

DANTAS, T.L.P., MENDONÇA, V.P., JOSÉ, H.J., RODRIGUES, A. E., MOREIRA, R.F.P.M. Treatment of Textile Wastewater by Heterogeneous Fenton Process Using a New Composite Fe₂O₃/Carbon. *Chemical Engineering Journal* 118, p. 77-82, 2006.

DO, J. S., CHEN, M. L. Decolourization of Dye-Containing Solutions by Electrocoagulation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, p. 785-790, 1994.

DOH, S. J., KIM, C., LEE, S. G., LEE, S. J., KIM, H. Y., AHN, S., JO, S., CHOI, J. Industrial Dye Waste-Water Treatment by Electrochemical Catalytic Process Using TiO₂/ITO Electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 153, p.164-169, 2008.

EVANGELISTA-BARRETO, N. S., LIMA, M. A. B., ALBUQUERQUE, C. D., VIEIRA, R. H. S. F., CAMPOS-TAKAKI, G. M. Degradação e Citotoxicidade do Azocorante Têxtil Alaranjado II por *Pseudomonas Aeruginosa* UCP 992 sob Condições Aeróbicas. *II Congresso de pesquisa e inovação da rede norte nordeste de educação tecnológica*. João Pessoa, PB, Brasil, 27-30, novembro, 2007.

FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L. T., DÚRAN, N., PERALTA-ZAMORA, P. Novas Tendências Para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas, *Química Nova*, 23(4), p. 504-511, 2000.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis, *Química Nova*, 23(1), p. 71-78, 2000.

HA, J., YANG, J., LIAO, J., WANG, W., WANG, Z. Treatment of Dyeing Wastewater With ACF Electrodes, *Water Research*, 33(3), p. 881-884, 1999.

HAO, J. O., KIM, H., CHIANG, P. C. Decolorization of Wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4), p. 449-505, 2000.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação Fotoquímica - UV/H₂O₂ – Para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil**. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2006.

HICKWEY, W. J., ARNOLD, S. M., HARRIS, R. F. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimisation and Product Quantification, *Environmental Science Technologic*, 29(8), p. 2083-2089, 1995.

HSIAO, Y. L., NOBE, K. J. Hydroxilation of Chlorobenzene and Phenol in a Packed Bed Flow Reactor with Electrogenenerated Fenton's Reagent, *Journal of Applied. Eletrochemistry*, p. 943-946, 1993.

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

HUANG, Y., HUANG, Y., CHANG, P., CHEN, C. Comparative Study of Oxidation of Dye-Reactive Black B by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton, Electro-Fenton and Foto-Fenton. *Journal of Hazardous Materials*, 154,p. 655-662, 2008.

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

ISIK, M., SPONZA, D. T. Effect of Oxigen on Decolorization of Azo Dyes by *Escherichia coli* and *Pseudomonas sp.* And Fate of Aromatic Amines, *Process Biochemistry*, 38, 2003.

JAIN, R; SHARMA, N; RADHAPYARI,K. Removal of Hazardous Azo Dye Metanil Yellow From Industrial Wastewater Using ElectrochemicalTechnique. *European Water.*, (27/28), p. 43-52, 2009.

JIRASRIPONGPUN, K.; NASANIT, R.; NIRUNTASOOK, J.; CHOTIKASATIAN, B. Decolorization and degradation of C.I. reactive red 195 by *Enterobacter sp.* *Thammasat International Science Technology.*, 12 (4), p. 6-11, 2007.

KAMIDA, H. M., DURRANT, L. R., MONTEIRO, R. T. R., ARMAS, E. D. Biodegradação de Efluente Têxtil por *Pleurotus sajor-caju*, *Química Nova*, 28(4), p. 629-632, 2005.

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

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis, *Química Nova*, 25(1), p. 78-82, 2002.

LIN, S.H.; LO, C.C. Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater. *Water Research*, 31, p. 2050-2056, 1997.

LIN, S.H.; PENG, C.F. Treatment of Textile Wastewater by Fenton's Reagent, *Journal of Environmental Science Health*, 30, p. 89-101, 1996.

LOPES, A., MARTINS, S., MORÃO, A., MAGRINHO, M., GONÇALVES, I. Degradation of a Textile Dye C. I. Direct Red 80 by Electrochemical Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 22, p. 279-294, 2004.

LORIMER, J. P., MASON, T. J., PLATTES, M., PHULL, S. S., WALTON, D. J. Degradation of Dye Effluent, *Pure Applied Chemical*, 73(12), p. 1957-1968, 2001.

LUCAS, M. S., DIAS, A. A., SAMPAIO, A., AMARAL, C., PERES, J. A. Degradation of a Textile Reactive Azo Dye by a Combined Chemical-Biological Process: Fenton's Reagent-Yeast, *Water Research*, 41, p. 1103-1109, 2007.

MACHADO, K. M. G., COMPART, L. C. A., MORAIS, R. O., ROSA, L. H., SANTOS, M. H. Biodegradation of Reactive Textile Dyes by Basidiomycetous Fungi From Brazilian Ecosystems. *Brazilian Journal of Microbiology*, 37, p. 481-487, 2006.

MACHADO, L. L. **Utilização de Compósito Carvão/Fe₂O₃ e Pirita como Catalisadores da Peroxidação de Efluentes Têxteis.** Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2007.

MATHUR, N., BHATNAGAR, P., BAKRE, P. Assessing Mutagenicity of Textile Dyes From Pali (Rajasthan) Using Ames Bioassay. *Applied Ecology and Environmental Research*, 4, p. 111-118, 2005.

MERIÇ, S., KAPTAN, D., ÖLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*, 54, p. 435-441, 2004.

MO, J., HWANG, J., JEGAL, J., KIM, J. Pretreatment of a Dyeing Wastewater Using Chemical Coagulants, *Dyes and Pigments*, 72, p. 240-245, 2007.

NAGAI, M., SATO, T., WATANABE, H., SAITO, K., KAWATA, M., ENEI, H. Purification and Characterization of an Extracellular Laccase from the Edible Mushroom *Lentinula Edodes*, and Decolorization of Chemical Different Dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60, p. 327-335, 2002.

NEYENS, E., BAEYENS, J., A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98, p. 33-50, 2003.

OHLWEILER, O.A. Química Analítica Quantitativa. Editora Livros técnicos e Científicos. 4ª edição. Vol. 2, 226p. 1988.

OLUKANNI, O.D., OSUNTOKI, A.A., GBENLE, G.O. Textile effluent biodegradation potentials of textile effluent-adapted and non-adapted bacteria. *African Journal of Biotechnology*. v. 5 (20): 2006.

ORANUSI, N. A., OGUGBUE, C. J. Effect of pH and Nutrient Starvation on Biodegradation of Azo Dyes by *Pseudomonas* sp., *Journal of Applied Science and Environmental Management*, 9(1), p. 39-43, 2005.

ORHON, D., DULKADIROGLU, H., DOGRUEL, S., KABDASLI, I., SOZEN, S., BABUNA, F. G. Ozonation Application in Activated Sludge Systems for a Textile Mill Effluent, *Water Science and technology*, 45(12), p. 305-313, 2002.

OZDEMIR, G.; YASA, I.; PAZARBASI, B.; ERSOY, E.; KARABOZ, I.; BASARAN, B.; BITLISLI, B. O.; SARI, O. Decolorization of the leather industry dyes by newly isolated bacterial strains. Bornova-Izmir, Turquia, 2004.

PANIZZA, M., CERISOLA, G. Removal of Colour and COD from Wastewater Containing Acid Blue 22 by Electrochemical Oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 153, p. 83-88, 2008.

PAPADOPOULOS, A. E., FATTA, D., LOIZIDOU, M. Development and Optimization of Dark Fenton Oxidation for the Treatment of Textile Wastewaters With High Organic Load, *Journal of Hazardous Materials*, 146, p. 558-563, 2007.

PARSHETTI, G.; KALME, S.; SARATALE, G.; GOVINDWAR, S. Biodegradation of malachite green by *Kocuria rosea* MTCC 1532. *Acta Chimica Slovenica*. v. 53: p. 492-498, 2006.

PELIGRINI, R., PERALTO-ZAMORA, P., ANDRADE, A. R., REYERS, J., DURAN, N. Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, p. 83-90, 1999.

PERES, C. S., ABRAHÃO, A. J. Características e Sistemas de Tratamento de Águas Residuais das Indústrias Têxteis, *Química Têxtil*, p. 73-80, 1998.

RAJKUMAR, D., KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 136, p. 203-212, 2006.

RAO, N.N., BOSE, G., KHARE, P., KAUL, S.N. Fenton and Electro-Fenton Methods for Oxidation of H-Acid and Reactive Black 5. *Journal of Environmental Engineering*, p. 367-376, 2006.

RIOS-ENRIQUEZ, M., SHAHIN, N., BAZÚA, C. D., LANG, J., OLIVEROS, E., BOSS, A.M. M, BRAUN, A. Optimization of the Heterogeneous Fenton-Oxidation of the Model Pollutant 2,4-Xylidine Using the Optimal Experimental Design Methodology, *Solar Energy*, 77, p. 491-501, 2004.

ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P. Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, p. 247-255, 2001.

RODRÍGUEZ, M., MALATO, S., PULGARIN, C., CONTRERAS, S., CURCÓ, D. GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. Optimizing the Solar Photo-Fenton Process in the Treatment of Contaminated Water. Determination of Intrinsic Kinetic Constants for Scale-up. *Solar Energy*, 2005.

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

SALLES, P. T. F., PELGRINI, N. N. B., PELEGRINI, R. T. Tratamento Eletroquímico de Efluente Industrial Contendo Corantes Reativos. *Engenharia Ambiental*, 3, p. 25-40, 2006.

SANROMÀN, M. A., PAZOS, M., RICART, M. T., CAMESELLE, C. Decolourisation of Textile Indigo Dye by DC Electric Current. *Engineering Geology*, 77, p. 253-261, 2005.

SANTOS, A. B. Applicability of Both Thermophilic Treatment by Anaerobic Granular Sludge and Redox Mediators on Colour Removal of Textile Wastewater. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 10 (3), p. 253-259, 2005.

SCOTT, K. "Electrochemical Processes For Clean Technology. The Royal Society of Chemistry. 307p. 1995.

SILVA, A. C. L., WILL, I. B. S., FILHO, O. B. Remoção de DQO e de Cor Através do Tratamento Eletrolítico, XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, RS, Brasil, 03-08, Dezembro, 2000.

SOUZA, C. R. L., ZAMORA, P. P. Degradação de Corantes Reativos pelo Sistema Ferro Metálico/Peróxido de Hidrogênio. *Química Nova*, 28 (2), p. 226-228, 2004.

SOUZA, K. V., TIBURTIUS, E. L., WYPYCH, F., MORAES, S. G., CAMARGO, F. A., DURÁN, N., ZAMOURA, P. P. Degradação de Soluções Aquosas de Corantes Reativos Utilizando-se Processo de Co-precipitação Seguido de Fotocatálise Heterogênea. *Química Textil* p. 58-63, 2004.

SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C., KAUL, S. N. A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent, *Water Research*, 35 (9), p. 2129-2136, 2001.

TALINLI, I., ANDERSON, G. K. Interference of Hydrogen Peroxide on the Standard COD Test. *Water Research*, 26, p. 107-110, 1992.

TZEDAKIS, T., SALVALL, A., CLIFTON, M. J. The Electrochemical Regeneration of Fenton's Reagent in the Hydroxylation of Aromatic Substrates: Batch and Continuous Process. *Journal of Applied. Electrochemistry*, 19, p. 911-921, 1989.

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

VLYSSIDES, A. G., LOIZIDOU, M., KARLIS, P. K., ZORPAS, A. A., PAPAIOANNOU, D. Electrochemical Oxidation of a Textile Dye Wastewater Using a Pt/Ti Electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 70, p.41-52, 1999.

XIONG, Y., STRUNK, P. J., XIA, H., ZHU, X., KARLSSON, H. T. Treatment of Dye Wastewater Containing Acid Orange II Using a Cell With Three-Phase Three-Dimensional Electrode. *Water Research*, 35, p. 4226-4230, 2001.

WALLING, C. Fenton's Reagent Revisited, *Accounts Chemistry Research*, 8, p. 125, 1975.

WANG, C. T., HU, J. L., CHOU, W. L., KUO, Y. M. Removal of Color From Real Dyeing Wastewater by Electro-Fenton Technology Using a Three-Dimensional Graphite Cathode. *Journal of Hazardous Materials*, 152, p. 601-606, 2008.

ZERAIK, A. E., SOUZA, F. S., FATIBELLO-FILHO, O., LEITE, O. D. Desenvolvimento de um Spot Test para o Monitoramento da Atividade da Peroxidase em um Procedimento de Purificação, *Química Nova*, 31(4), p. 731-734, 2008.

ZHANG, G., YANG, F., GAO, M., FANG, X., LIU, L. Electro-Fenton Degradation of Azo Dye Using Polypyrrole/Anthraquinonedisulphonate Composite Film Modified Graphite Cathode in Acidic Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta*, 53, p. 5155-5161, 2008.

Anexo A – DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela 19: Resultados do processo de biodegradação (X(g/L), % Remoção Cor e % Remoção DQO).

Tempo (h)	Coratex	X (g/L)	% Remoção Cor	% Remoção DQO
0	1	0,00	0,00	0,00
24		0,37	0,00	0,00
48		0,90	0,00	20,65
72		0,71	0,00	38,23
96		0,54	0,00	22,51
0	2	0,00	0,00	0,00
24		0,14	0,00	76,36
48		0,39	0,00	78,49
72		0,33	0,00	76,36
96		0,52	0,00	78,68
0	3	0,00	0,00	0,00
24		0,00	5,24	39,58
48		0,52	0,00	45,90
72		0,48	0,00	51,60
96		0,20	0,00	37,54
0	4	0,00	0,00	0,00
24		0,35	0,00	52,60
48		0,15	0,00	44,45
72		0,09	0,00	47,49
96		0,40	0,00	32,75
0	5	0,00	0,00	0,00
24		0,25	0,00	81,66
48		0,47	0,00	86,86
72		0,24	0,00	80,51
96		0,43	0,00	81,73
0	6	0,00	0,00	0,00
24		0,11	0,00	0,00
48		0,82	0,00	10,96
72		0,76	0,00	32,68
96		0,46	0,00	18,05
0	7	0,00	0,00	0,00
24		0,18	0,00	0,00
48		0,42	0,00	5,20
72		0,53	0,00	15,92
96		0,42	0,00	6,74
0	8	0,00	0,00	0,00
24		0,67	0,00	58,22
48		0,03	0,00	53,64
72		0,30	0,00	50,47
96		0,58	0,00	40,73
0	9	0,00	0,00	0,00
24		0,08	0,00	0,00
48		0,82	0,00	21,98
72		0,79	0,00	29,92
96		0,26	0,00	22,14

Tempo (h)	Coratex	X (g/L)	% Remoção Cor	% Remoção DQO
0	10	0,00	0,00	0,00
24		0,91	0,00	55,95
48		0,58	0,00	32,35
72		0,54	0,00	19,25
96		0,79	0,00	26,75
0	11	0,00	0,00	0,00
24		1,06	0,00	0,00
48		0,60	0,00	0,00
72		0,33	0,00	28,88
96		0,89	0,00	27,05
0	12	0,00	0,00	0,00
24		1,21	0,00	11,19
48		0,74	0,00	15,64
72		0,85	0,00	31,41
96		0,76	0,00	27,91
0	13	0,00	0,00	0,00
24		0,84	0,00	0,00
48		0,52	0,00	0,00
72		0,49	0,00	37,77
96		0,40	0,00	12,81
0	14	0,00	0,00	0,00
24		1,23	0,00	28,89
48		0,87	0,00	29,78
72		0,61	0,00	8,83
96		0,61	0,00	26,78
0	15	0,00	0,00	0,00
24		0,45	0,00	89,75
48		0,60	11,32	89,47
72		0,42	0,00	86,04
96		0,44	0,00	83,29
0	16	0,00	0,00	0,00
24		0,58	0,00	64,55
48		0,28	0,00	61,81
72		0,29	0,00	63,43
96		0,87	0,00	58,05
0	17	0,00	0,00	0,00
24		0,48	0,00	34,89
48		0,36	0,00	42,54
72		0,16	0,00	29,90
96		0,19	0,00	33,61
0	18	0,00	0,00	0,00
24		0,00	7,22	0,00
48		0,66	56,47	0,66
72		1,53	29,27	1,53
96		0,50	0,00	0,50

Tempo (h)	Coratex	X (g/L)	% Remoção Cor	% Remoção DQO
0	19	0,00	0,00	0,00
24		1,06	0,00	21,57
48		0,77	0,00	1,83
72		0,62	0,00	12,19
96		0,91	0,00	14,61
0	20	0,00	0,00	0,00
24		0,81	0,00	0,00
48		0,43	0,00	0,00
72		0,40	0,00	36,09
96		0,30	0,00	19,32
0	21	0,00	0,00	0,00
24		0,69	0,00	41,14
48		0,39	0,00	35,94
72		0,32	0,00	33,85
96		0,71	0,00	14,91
0	22	0,00	0,00	0,00
24		0,96	0,00	19,08
48		0,68	0,00	9,14
72		0,50	0,00	0,00
96		0,60	0,00	16,39
0	23	0,00	0,00	0,00
24		1,20	0,00	33,57
48		0,61	0,00	0,00
72		0,44	0,00	25,23
96		0,86	0,00	25,33
0	24	0,00	0,00	0,00
24		0,67	19,96	33,45
48		0,54	0,00	31,40
72		0,35	0,00	30,37
96		0,26	0,00	27,81
0	25	0,00	0,00	0,00
24		0,98	0,00	0,00
48		0,77	0,00	6,79
72		0,56	0,00	44,57
96		0,49	0,00	6,77
0	26	0,00	0,00	0,00
24		1,06	0,00	27,61
48		0,74	0,00	14,01
72		0,54	0,00	19,80
96		0,93	0,00	26,39
0	27	0,00	0,00	0,00
24		0,39	0,00	6,08
48		0,70	0,00	14,03
72		0,56	0,00	2,55
96		0,62	0,00	12,67

Tempo (h)	Coratex	X (g/L)	% Remoção Cor	% Remoção DQO
0	28	0,00	0,00	0,00
24		0,25	0,00	86,60
48		0,38	0,00	90,30
72		0,43	0,00	86,88
96		0,44	0,00	88,04

Tabela 20: Resultados do processo de biodegradação ($AE_{\text{peroxidase}}$ (U/mL), AE_{lacase} (U/mL), $AE_{\text{azoredutase - vermelho de metila}}$ (U/mL) e $AE_{\text{azoredutase - alaranjado de metila}}$ (U/mL).

Tempo (h)	Coratex	$AE_{\text{peroxidase}}$ (U/mL)	AE_{lacase} (U/mL)	$AE_{\text{azoredutase - vermelho de metila}}$ (U/mL)	$AE_{\text{azoredutase - alaranjado de metila}}$ (U/mL)
0	1	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,014	4,42	0,11	0,46
48		0,020	4,00	0,00	1,91
72		0,011	3,92	0,00	0,12
96		0,015	4,50	0,00	0,22
0	2	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,830	6,17	0,82	0,12
48		0,679	5,50	6,52	0,66
72		0,022	5,50	55,43	0,60
96		0,158	4,08	53,80	0,11
0	3	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,015	1,75	0,13	0,03
48		0,014	3,42	0,14	0,07
72		0,014	3,33	0,04	0,06
96		0,014	3,92	0,25	0,29
0	4	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,016	3,75	3,26	0,21
48		0,011	4,42	0,00	0,42
72		0,011	4,33	0,27	1,83
96		0,005	4,50	0,41	0,14
0	5	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,682	6,58	0,00	0,10
48		1,053	4,58	67,39	0,16
72		0,020	6,33	58,15	2,62
96		0,158	5,25	28,80	0,39
0	6	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,014	4,17	0,22	1,04
48		0,019	3,92	0,00	1,70
72		0,011	3,58	0,00	0,29
96		0,012	4,92	0,00	0,79
0	7	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,015	3,83	0,11	0,71
48		0,020	4,42	0,00	0,50
72		0,011	3,83	0,00	0,11
96		0,013	4,25	0,00	0,66

Tempo (h)	Coratex	AE _{peroxidase} (U/mL)	AE _{lacase} (U/mL)	AE _{azoredutase - vermelho de metila} (U/mL)	AE _{azoredutase - alaranjado de metila} (U/mL)
0	8	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,013	7,17	0,20	0,15
48		0,016	5,83	0,00	0,08
72		0,013	5,08	0,20	1,83
96		0,016	4,58	0,33	0,12
0	9	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,011	3,75	0,09	0,87
48		0,014	4,33	0,00	0,75
72		0,011	3,50	0,00	0,20
96		0,013	5,17	0,00	0,96
0	10	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,040	5,50	0,00	0,09
48		0,017	6,58	0,00	0,58
72		0,025	8,50	0,00	0,12
96		0,024	8,33	0,00	0,90
0	11	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,018	4,08	0,00	0,32
48		0,014	6,42	0,00	0,14
72		0,017	6,83	0,00	0,13
96		0,013	6,83	0,00	0,13
0	12	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,022	3,42	0,00	0,12
48		0,017	5,33	0,00	0,13
72		0,011	4,92	0,00	0,16
96		0,013	5,42	0,00	0,12
0	13	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,021	4,42	0,00	0,31
48		0,006	5,50	0,00	0,16
72		0,020	5,25	0,00	0,42
96		0,013	5,83	0,00	0,17
0	14	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,023	2,50	0,00	0,15
48		0,022	4,67	0,00	0,15
72		0,017	5,92	0,00	0,15
96		0,017	5,42	0,00	0,14
0	15	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,652	6,42	0,71	0,10
48		1,057	8,58	64,13	0,46
72		0,022	5,92	61,41	2,16
96		0,056	3,67	52,17	0,13
0	16	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,008	1,25	0,30	0,30
48		0,014	5,58	0,05	0,58
72		0,016	6,33	0,13	1,58
96		0,024	6,50	0,20	0,15

Tempo (h)	Coratex	AE_{peroxidase} (U/mL)	AE_{lacase} (U/mL)	AE_{azoredutase - vermelho de metila} (U/mL)	AE_{azoredutase - alaranjado de metila} (U/mL)
0	17	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,017	2,75	0,00	0,03
48		0,012	6,00	0,00	0,01
72		0,016	5,33	0,00	0,06
96		0,014	5,83	0,87	0,29
0	18	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,025	12,67	2,17	0,42
48		0,014	5,92	13,04	1,16
72		0,029	8,58	10,33	1,20
96		0,040	14,17	0,54	0,33
0	19	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,019	4,50	0,00	0,22
48		0,016	6,25	0,00	1,20
72		0,027	10,50	0,00	0,12
96		0,024	7,92	0,00	0,08
0	20	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,020	5,92	0,00	0,23
48		0,008	7,25	0,00	0,18
72		0,017	8,42	0,00	0,12
96		0,017	7,42	0,00	0,16
0	21	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,005	4,25	0,65	0,19
48		0,017	7,42	0,00	0,17
72		0,020	5,75	0,00	1,16
96		0,025	4,92	0,00	0,12
0	22	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,024	2,58	0,00	0,15
48		0,023	4,92	0,00	0,13
72		0,017	5,08	0,00	0,15
96		0,017	4,50	0,00	0,13
0	23	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,011	3,50	0,00	0,14
48		0,020	7,00	0,00	0,91
72		0,023	7,25	0,00	0,13
96		0,020	7,17	0,00	0,09
0	24	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,017	1,75	0,18	0,02
48		0,011	4,08	0,05	0,02
72		0,017	5,00	0,00	0,06
96		0,012	4,67	0,00	0,04
0	25	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,015	5,08	0,00	0,25
48		0,006	5,42	0,00	0,17
72		0,022	6,17	0,00	0,15
96		0,017	4,92	0,00	0,17

Tempo (h)	Coratex	AE_{peroxidase} (U/mL)	AE_{lacase} (U/mL)	AE_{azoredutase - vermelho de metila} (U/mL)	AE_{azoredutase - alaranjado de metila} (U/mL)
0	26	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,016	3,42	0,00	0,16
48		0,019	4,67	0,00	1,54
72		0,028	8,42	0,00	2,28
96		0,021	8,58	0,00	0,10
0	27	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,023	2,58	0,00	0,13
48		0,026	5,00	0,00	0,15
72		0,017	4,25	0,00	0,25
96		0,021	4,08	0,00	0,13
0	28	0,000	0,00	0,00	0,00
24		0,604	8,67	0,22	0,10
48		1,134	3,92	62,50	0,25
72		0,018	6,33	55,98	2,49
96		0,008	4,17	51,63	0,09