

UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO

ROSANGELA PEREIRA RODRIGUES

**A BIODEGRADAÇÃO EM DIFERENTES TIPOS
DE CORANTES TÊXTEIS**

BAURU
2015

ROSANGELA PEREIRA RODRIGUES

**A BIODEGRADAÇÃO EM DIFERENTES TIPOS
DE CORANTES TÊXTEIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química sob a orientação do Prof. Me. Erik Ceschini P. Benedicto

BAURU
2015

Rodrigues, Rosangela Pereira

R6962b

A biodegradação em diferentes tipos de corantes têxteis /
Rosangela Pereira Rodrigues. -- 2015.

55f. : il.

Orientador: Prof. Me. Erik Ceschi P. Benedicto.

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) –
Universidade do Sagrado Coração – Bauru – SP.

1. Biodegradação. 2. Corantes. 3. Contaminação. I.
Benedicto, Erik Ceschini P. II. Coutinho, Ana Paula Cerino. III.
Título.

ROSANGELA PEREIRA RODRIGUES

**A BIODEGRADAÇÃO EM DIFERENTES TIPOS DE CORANTES
TÊXTEIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química sob a orientação do Prof.Me. Erik Ceschini P. Benedicto.

Banca examinadora:

Prof. Me. Erik Ceschini P. Benedicto
Universidade do Sagrado Coração

Prof. Me. Carlos Henrique Conti
Universidade do Sagrado Coração

Prof. Dr Ana Paula Cerino Coutinho
Universidade do Sagrado Coração

Bauru 15 de junho de 2015.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado saúde, força e coragem para nunca desistir dos meus sonhos.

Ao meu pai Nelson, pelo exemplo de vida, amor e educação que me passou e é o responsável por tudo isso.

Ao meu namorado, companheiro e amigo Renee que esteve e está sempre ao meu lado me apoiando e acreditando em mim.

A minha sogra Maria Aparecida que esteve sempre ao meu lado.

A minha irmã e amiga Regiane me apoiando sempre e minha sobrinha Analice me enchendo de alegria e amor.

A minha amiga Aline Bassan que esteve sempre presente durante todo esse semestre, durante as aulas me apoiando.

A prof DrAna Paula Cerino Coutinho, ao prof Me Carlos Henrique Conti e ao meu orientador prof Me Erik Ceschini P. Benedicto, meu muito obrigada pelo apoio, confiança, compreensão, dedicação, paciência e motivação para superar as dificuldades encontradas durante a realização desse trabalho.

RESUMO

Indústrias têxteis têm contribuído acentuadamente para a contaminação ambiental, devido à grande produção de resíduos com baixos níveis de degradação. Os tratamentos biológicos para a remoção de corantes têxteis em efluentes vêm se destacando por serem naturais, não necessitando da utilização de substâncias químicas no seu desenvolvimento. O objetivo desse trabalho é apresentar os riscos físicos e ecológicos dos corantes têxteis quanto sua composição, destacando o processo de biodegradação e os microorganismos mais utilizados como forma de tratamento, através de processos aeróbios e anaeróbios. Os microorganismos utilizados são os fungos e bactérias. Na biodegradação por fungos destacam-se as características bioquímicas de sistemas enzimáticos presentes em diferentes classes de fungos como da podridão branca que são considerados os mais eficientes na biodegradação de poluentes em diferentes estudos. A biodegradação por bactérias incluindo os microrganismos como *Pseudomas*, caracterizam-se por degradar corantes azo em condições anaeróbicas.

Palavras-chave: Biodegradação. Corantes. Contaminação.

ABSTRACT

Textile industries have contributed markedly to the environmental contamination due to the large production of waste with low levels of degradation. Biological treatments for the removal of textile dyes in wastewater are distinguishing themselves by being natural, not requiring the use of chemicals in their development. The aim of this paper is to present the physical and ecological risks of textile dyes as its composition, highlighting the process of biodegradation and the microorganisms most commonly used as a treatment, through aerobic and anaerobic processes. The biodegradation by fungi there are the biochemical characteristics of enzymatic systems present on different classes of fungi such as white rot that are considered the most effective in biodegradation of pollutants in different studies. The biodegradation by microorganisms including bacteria such as *Pseudomonas*, if characterized by degrading azo dyes under anaerobic conditions.

Key Words: Biodegradation. Dyes. Contamination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Equação de oxidação direta com ozônio	12
Figura 2-Equação de oxidação indireta: decomposição de ozônio formando espécies radicalares.....	12
Figura 3- Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogenia (A: Espécie aceptora, B: Espécie doadora).	13
Figura 4- Estrutura química do 6,6-dibromoindigo principal componente da púrpura de Tiro.	17
Figura 5- Estrutura da Alizarina.	17
Figura 6- Estrutura do índigo.	18
Figura 7- Ácido pícrico trinitrofenol.....	18
Figura 8- Síntese da Mauveína baseada na oxidação da anilina com dicromato de potássio. Primeira tentativa para sintetizar a quinina.	19
Figura 9-Produção de corantes têxteis no Brasil.	21
Figura 10- Interação iônica entre o corante (D) e os grupos anima da fibra da lã.....	23
Figura 11-Interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.....	24
Figura 12-Interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupo hidrozila presentes na celulose da fibra de algodão.....	24
Figura 13-Alguns grupos cromóforos constituintes dos corantes.....	25
Figura 14-Equação da tintura de algodão com corante reativo contendo o grupo vinilsulfona.	26
Figura 15- Equação do corante vermelho de congo.....	26
Figura 16-Equação do corante azóico (crisoidina).	27
Figura 17-Estrutura do corante ácido violeta.	28
Figura 18-Equação de redução do corante a cuba.	29
Figura 19- Equação de reação de corantes contendo grupo tiosulfato com íon sulfeto.	29
Figura 20- Reação de hidrólise.do corantes solubilizado.....	30

Figura 21- Estrutura de tintura da lã com o corante pré-metalizado (VII) cromo/corante 1:1 através do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante.....	31
Figura 22- Esquema convencional de tratamento por lodo ativado.....	36
Figura 23- Estrutura da Pioverdina PaA.	40
Figura 24- Estrutura da Aerobactina.....	40
Figura 25- Sideróforos com um ácido hidroxâmico, um catecol e/ou um ácido α -hidroxicarboxílico como sítios ligantes.	41
Figura 26- Classes de corantes azo utilizados nas indústrias têxteis.	43
Figura 27- Redução metabólica de Corantes Azos aromáticos via ação enzimática (azoreductase).....	43
Figura 28- Redução dos azos corantes pelas células bacterianas.	47

LISTA DE TABELA

Tabela 1-Grupos presentes em fibras sintéticas **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 2-Fungos da podridão branca capazes de descolorir corantes sintéticos. 37

SUMÁRIO

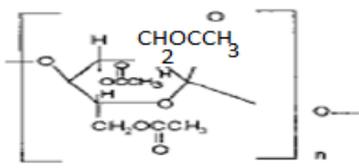
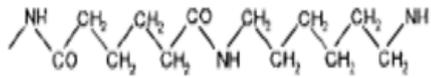
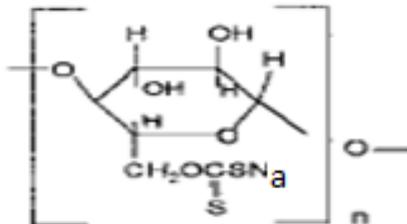
1 INTRODUÇÃO	10
1.1 TRATAMENTO COM OZÔNIO	11
1.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	12
1.3 PROCESSOS FÍSICOS.....	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 HISTÓRIA DOS CORANTES TEXTÉIS	16
3.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DE UM CORANTE ORGÂNICO.....	22
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
4.1 CORANTES: TIPOS E CARACTERÍSTICAS.....	23
4.2 CORANTES REATIVOS.....	25
4.3 CORANTES DIRETOS.....	26
4.4 CORANTES AZÓICOS.....	27
4.5 CORANTES ÁCIDOS.....	27
4.6 CORANTES A CUBA.....	28
4.7 CORANTES DE ENXOFRE.....	29
4.8 CORANTES DISPERSOS.....	29
4.9 CORANTES BRANQUEADORES.....	30
4.10 CORANTES PRÉ-METALIZADOS.....	30
5 PROBLEMAS AMBIENTAIS ASSOCIADOS A CORANTES E A NECESSIDADE DE TRATAR OS EFLUENTES	32
6 A BIODEGRADAÇÃO E SEUS PRINCÍPIOS E FUNDAMENTOS	34
6.1 TIPOS DE BIODEGRADAÇÃO.....	35
6.1.2 PROCESSOS AERÓBIOS.....	35
6.1.3 PROCESSOS ANAERÓBIOS.....	36
6.1.4 PROCESSO DE BIODEGRADAÇÃO POR USO DE FUNGOS.....	37
6.1.5 PROCESSO DE BIODEGRADAÇÃO POR USO DE BACTÉRIAS.....	39
7 APLICAÇÕES DA BIODEGRADAÇÃO EM DIFERENTES CORANTES	42
8 CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

A tintura em tecido é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme. A tecnologia moderna no tingimento consiste de dúzias de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingindo, considerações econômicas e muitas outras. As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominadas fibras naturais e sintéticas. As fibras naturais (baseadas em celulose, cadeias poliméricas lineares de glucose) e proteínas (polímero complexo composto de diferentes aminoácidos), presentes na lã, seda, algodão e linho. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

As fibras sintéticas conforme mostra na Tabela (1) são comercializadas como viscose (xantato de celulose obtida da madeira), acetato de celulose (triacetato de celulose obtida da madeira), poliamida (condensação do ácido adípico e hexametileno diamina) e poliéster (polímero do cidotereftálico e etilenoglicol). (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Tabela 1-Grupos presentes em fibras sintéticas.

SINTÉTICA	
Triacetato de celulose	Poliamida
	
Poliéster	Xantato de celulose
	

Fonte: Guaratini; Zanoni (2000).

A maioria dos corantes apresenta uma cinética de degradação lenta para os processos biológicos convencionais, outros são recalcitrantes, permanecendo no ambiente em forma inalterada e além do impacto ambiental, esses corantes são altamente tóxicos para o homem, muitos apresentam potencial mutagênico e carcinogênico (S. FILHO, 2006 citado por MATTAR; COSTA; BELISARIO, 2015). Dessa forma, com a complexidade e diversidade dos corantes, há uma preocupação constante em desenvolver formas de tratamento adequada para os efluentes de indústrias têxteis. (ANJANEYULU et al., 2005, citado por MATTAR; COSTA; BELISARIO, 2015) .

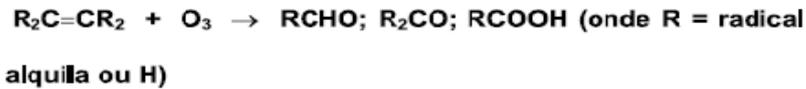
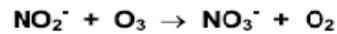
Devido aos graves problemas gerados pela presença inadequada de corantes no meio ambiente nos últimos anos, medidas governamentais têm sido adotadas com a finalidade de assegurar que indústrias têxteis tratem seus efluentes, minimizando assim o impacto ambiental causado por esses poluentes. (ANJANEYULU et al., 2005, citado por citado por MATTAR; COSTA; BELISARIO, 2015) .

Os principais métodos de tratamento disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos físico-químicos e biológicos dentre eles encontram-se alguns exemplos como o tratamento com ozônio, fotocatalise heterogênea e processos físicos citados a seguir. (ALPENDURADA, 2002 citado por MATTAR; COSTA; BELISARIO, 2015).

1.1 TRATAMENTO COM OZÔNIO

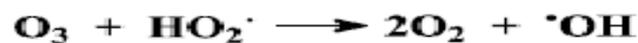
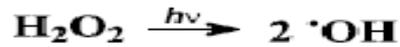
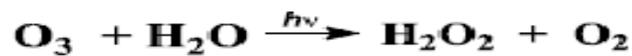
O ozônio é em gás incolor de odor pungente que se decompõe por ação da luz e espécies radiculares, sendo um agente oxidante poderoso, comparado a outros agentes oxidantes, permitindo com que esta espécie reaja com uma numerosa classe de compostos. Os cromóforos encontrados neste efluente são compostos orgânicos com grande conjugação de ligações duplas, estas ligações podem ser rompidas por ozonólise conforme mostra a (Figura 1) e indiretamente conforme mostra a (Figuras 2), formando moléculas menores descolorindo assim o efluente. (KUNZ et al., 2001).

Figura 1 - Equação de oxidação direta com ozônio.



Fonte: Kunz et al. (2001).

Figura 2 – Equação de oxidação indireta: decomposição de ozônio formando espécies radicalares.

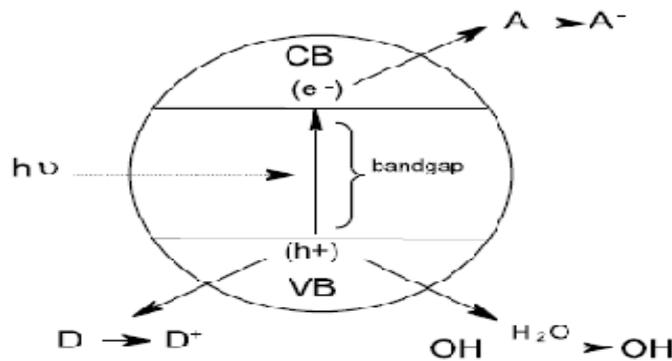
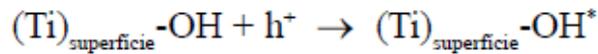


Fonte: Kunz et al. (2001).

1.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O princípio da fotocatalise heterogênea conforme mostra a (Figura 3), envolve a ativação de um semicondutor é caracterizado por bandas de valência e bandas de condução (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Quando um semicondutor é irradiado com radiação ultravioleta, a uma energia maior que sua energia de bandgap, energia necessária para que o elétron efetue essa transição. São gerados elétrons ($e\text{CB}^-$) na banda de condução e lacunas ($h\nu\text{VB}^+$) na banda de valência. Os elétrons fotogerados podem reagir tanto com o corante quanto com elétrons aceptores, por exemplo, moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água, gerando um superóxido O_2^- . As lacunas fotogeradas podem oxidar a molécula orgânica formando R^+ , ou reagir com OH^- ou H_2O oxidando estas espécies a $\cdot\text{OH}$. Outras espécies altamente oxidantes (por exemplo, radicais de água oxigenada) são responsáveis pela foto decomposição heterogênea com semicondutores nos substratos orgânicos, tais como corantes. (KUNZ et al., 2001).

Figura 3- Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea (A: Espécie aceptora, B: Espécie doadora).



Fonte: Kunz et al., (2001).

1.3 PROCESSOS FÍSICOS

O carvão ativado ainda vem sendo intensamente estudado em alguns agentes alternativos de processos físicos utilizando-se de biomassa como adsorvente também tem despertado atenção recentemente. O processo de adsorção consiste em ligar/reter moléculas ou íons em superfícies sólidas. A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade de projetos e facilidade de operação. (BELISARIO et al., 2004).

Os efluentes gerados nos processos, se não tratados convenientemente antes de serem lançados nos corpos d'água são capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento, podendo provocar sérios problemas de saúde pública e, além disso, a contaminação de rios e lagos com estes compostos restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural e provocando graves alterações na biota aquática. (KUNZ et al., 2001).

De um modo geral, é possível concluir que o tratamento eficiente das águas de rejeito da indústria têxtil requer programas de investimento de longo prazo e alto custo. A implantação destes sistemas certamente requer trabalho substancial de engenharia civil com plantas de grandes áreas de construção e altos investimentos. É importante salientar que, a adequação de qualquer um dos métodos de tratamento escolhido para degradação do corante será muito mais efetivo, mais fácil e mais barato se realizado na estação de tratamento da indústria, isto é, antes de atingir os mananciais. O aumento da diluição destes compostos na

presença de outras descargas de origem industrial e doméstica em sistemas de esgoto comum exigiriam procedimentos muito mais drásticos, sensíveis e caros para identificação e remoção específica destes corantes. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O lançamento não controlado destes resíduos em maior ou menor nível de concentração fatalmente interferirá na adsorção da luz pelos habitantes vegetais e animais do ambiente aquático, na potencial acumulação e /ou ainda transportados para a estação de tratamento de água municipais (principalmente os corantes com alta solubilidade em água) contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída á população. (KUNZ et al., 2001).

A relevância deste trabalho pode ser considerada de irrefutável indispensabilidade, sendo os riscos físicos e ecológicos ocasionados por esses contaminantes e as principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito. (BELISARIO et al., 2004).

2 OBJETIVOS

Abaixo os objetivos a serem alcançados neste presente trabalho.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o método da biodegradação como forma de tratamento para diferentes corantes oriundos da indústria têxteis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Identificar através de revisão bibliográfica os principais tipos de corantes utilizados na indústria têxtil, apontando suas características estruturais, propriedades e classificação quanto à fixação das fibras. Apresentar os riscos físicos e ecológicos quanto sua composição e compreender o processo de biodegradação, como forma de tratamento para esses corantes, identificando os microorganismos mais relevantes em função da diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes em cada efluente como método para descontaminação.

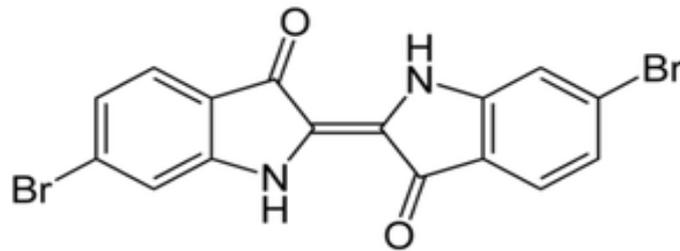
3 HISTÓRIA DOS CORANTES TEXTÉIS

O homem utiliza os corantes desde a Antiguidade para dar cor aos tecidos, às cerâmicas e aos couros, sendo os tecidos de tons vermelhos os mais procurados pela aristocracia, pois essa cor simbolizava a dignidade e a nobreza.

Acredita-se que o tingimento de tecidos surgiu na Índia. Da Índia, o tingimento passou para a Pérsia, a Fenícia e o Egito, onde foram encontrados tecidos tingidos em tumbas do século XXV a.C. Os antigos já sabiam que a mistura de corantes azuis, vermelhos e amarelos produzia novas cores. Os gregos pintavam suas cerâmicas de vermelho, preto e azul. Corantes vermelhos, brancos, verdes, azuis, amarelos e pretos tingiam vidros produzidos pelos assírios sete séculos antes de Cristo. Tecidos encontrados em cavernas próximas ao Mar Morto do ano 135 foram tingidos de amarelo com açafrão. Pigmentos eram usados para fazer desenhos em cavernas, decorações de túmulos e pinturas murais. (CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA, 2011).

Três corantes orgânicos de origem animal e vegetal tiveram grande importância desde a Antiguidade: o índigo, a púrpura e a alizarina. O índigo natural, ou corante azul, conhecido também como anil, era obtido a partir do suco de planta índigofera *Isatis tinctoria*. As propriedades da planta eram conhecidas na Índia, Egito, Grécia, Roma, Inglaterra e Peru. O corante púrpura era produzido na Fenícia, hoje região do Líbano, a partir do esmagamento de moluscos marinhos dos gêneros *murex brandaris* e púrpura era a cor da nobreza e das autoridades religiosas, e custava muito caro: eram necessários doze mil caramujos para se obter 1,5 g de corante. A púrpura foi muito usada até o século XII. A púrpura de Tiro, ou púrpura real conforme mostra a (Figura 4), tingem em várias tonalidades, do violeta ao vermelho-lilás, mas não é uma cor firme, ou seja, desbota à medida que o tecido for lavado. (CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA, 2011).

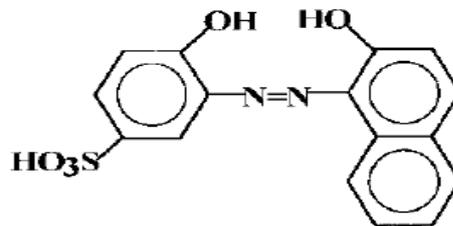
Figura 4- Estrutura química do 6,6-dibromoindigo principal componente da púrpura de Tiro.



Fonte: Couteur; Burreson (2011, p. 125).

A alizarina conforme mostra a (Figura 5) é o pigmento vermelho da raiz da garança ou “ruiva” (em árabe alizari). As rubiáceas *rubia tinctorum* e *rubia cordifolia* são nativas da Europa, e outras espécies são procedentes da Índia e de Java. Vindas da Grécia e da Turquia, a *rubia tinctorum* e a *rubia cordifolia* passaram a serem cultivadas de século IX ao século XVIII na França para o uso no tingimento de tecidos em tons de vermelho, rosa e púrpura.

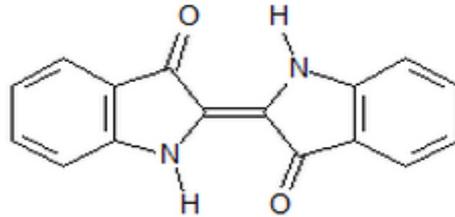
Figura 5- Estrutura da Alizarina.



Fonte: Menda; Martinho; Monteiro (2011).

Embora a arte de tingir tenha começado como um ofício caseiro, o tingimento foi, durante séculos, uma atividade comercial, que formou profissionais. As receitas eram secretas, e baseadas no empirismo e na experiência. Guildas de tintureiros operavam durante os tempos medievais, dando cor aos tecidos importados, como lãs do norte da Europa e sedas da Itália e França. Depois da chegada de Cristóvão Colombo à América, e da descoberta do Brasil, quantidades cada vez maiores de pau-brasil, que fornecia um corante vermelho, eram exportadas pelos portugueses visando o suprimento dos fabricantes europeus de tecidos. O índigo conforme mostra a (Figura 6), cultivado com trabalho escravo, foi um importante produto de exportação em partes do sul dos Estados Unidos no século XVIII. À medida que o algodão se tornou uma mercadoria importante na Inglaterra, também cresceu muito a demanda de tintureiros.

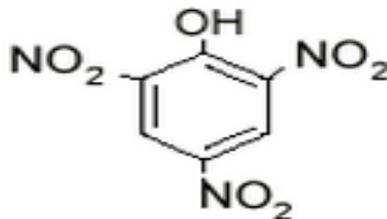
Figura 6-Estrutura do índigo.



Fonte: Couteur; Burreson (2011, p. 125).

No final do século XVII começaram a surgir corantes sintéticos que mudaram as práticas seculares dos artesãos. O primeiro foi o ácido pícrico conforme mostra a (Figura 7). A substância foi sintetizada pela primeira vez em 1771 e usada como corante para lã e seda a partir de 1788. Embora produzisse um amarelo intenso, tinha as desvantagens de ser uma substância potencialmente explosiva, a fixação não era boa e era de difícil obtenção. (CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA, 2011).

Figura 7- Ácido pícrico trinitrofenol.



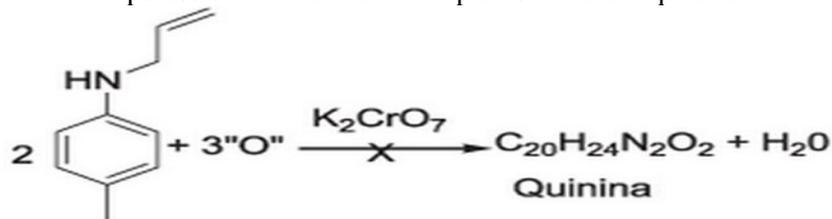
Fonte: Guaratini; Zanoni(2000).

A indústria de corantes mudaria radicalmente em meados do século XIX, na Europa, quando a revolução industrial começou a alterar a face da sociedade agrária. A indústria têxtil cresceu rapidamente, e aumentou a demanda por produtos químicos para branquear, beneficiar e tingir. Os corantes naturais já não supriam a demanda. Em 1856, o primeiro corante orgânico foi sintetizado pelo inglês William Perkin, aos 18 anos de idade. Foi uma descoberta acidental: Perkin, aluno do curso de química no Royal College de Londres, tentava sintetizar o quinino para o tratamento da malária, quando obteve uma solução de cor púrpura forte, que era absorvida pelo tecido e provou ser resistente à luz e à lavagem. Ele descobriu que era possível produzir corantes do alcatrão de hulha, um resíduo da coqueificação do carvão. (CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA, 2011).

O produto obtido foi um precipitado escuro, “grudento” e intratável conforme mostra a (Figura 8). Para simplificar o experimento, Perkin substituiu a alitoluidina pelo sulfato de

anilina e repetiu a oxidação, obtendo mais uma vez um precipitado escuro. No entanto, a extração deste novo precipitado com etanol deu origem a uma solução de cor púrpura, profunda e consistente que ele chamou de Púrpura Tiriana, por referência à antiga púrpura extraída em Tiro, e os franceses chamaram de mauve. (CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA, 2011).

Figura 8- Síntese da Mauveína baseada na oxidação da anilina com dicromato de potássio. Primeira tentativa para sintetizar a quinina.



Fonte: Oliveira; Szczerbowisk (2009).

Ele patenteou a descoberta, montou uma fábrica para produzi-lo e continuou a fazer pesquisas, sintetizando diferentes corantes. A descoberta de Perkin motivou uma corrida entre os químicos para conseguir sintetizar outros corantes, e no final do século XIX já existiam fábricas de corantes sintéticos na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, suprindo as necessidades das indústrias de tecidos, couro e papel de vários países. A alizarina sintética tornou-se disponível em boa quantidade e qualidade em 1868. O índigo sintético tornou-se disponível em 1880. Além disso, surgiram outros corantes sintéticos que davam tons vivos e límpidos, que não desbotavam e produziam resultados uniformes. No final do século XIX os tintureiros tinham cerca de duas mil cores sintéticas à disposição; a indústria dos corantes químicos já substituíra o empreendimento milenar de extração de corantes de fontes naturais. (CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA, 2011).

A indústria de corantes, que hoje produz sobre tudo pigmentos sintetizados em laboratório, abriu caminho para um setor que acabaria produzindo antibióticos, explosivos, perfumes, tintas para pintura, tintas de caneta e para impressão, pesticidas e plásticas. A indústria da química orgânica ganhou força na Alemanha a partir de três companhias fundadas na década de 1860: BadischeAnilinund Soda Fabrik (BASF), Hoechst, estabelecida em 1862 para produzir magenta, corante vermelho brilhante também conhecido como fucsina, e Bayer, que começou fabricando corantes de anilina. (CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA, 2011).

Naquela década essas companhias respondiam por uma pequena porcentagem dos corantes sintéticos produzidos no mundo, mas por volta de 1881 as três já eram responsáveis

por metade da produção mundial. Na virada do século XX a Alemanha já havia conquistado quase 90% do mercado de corantes. (CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA, 2011).

A produção de pigmentos e corantes está diminuindo no Brasil e no mundo por conta da concorrência com os produtos chineses. Algumas grandes empresas ainda continuam fabricando pigmentos no Brasil conforme mostra a (Figura9), principalmente no Estado de São Paulo, mas a tendência do mercado tem sido a de importar estes produtos. A instalação de fábricas no Brasil também é desestimulada pelo elevado custo de implantação dos mecanismos de controle de poluentes. Como este segmento da indústria química lida com metais pesados, e o Brasil dispõe de uma rigorosa regulamentação para a política ambiental e descarte de materiais, o investimento em novas fábricas torna-se muito alto. Com isso, grandes empresas têm procurado outros países com menos restrições para instalar novas fábricas do setor. Para suprir o mercado de tecidos, tintas e outros produtos que utilizam corantes e pigmentos, a primeira opção tem sido a importação. Além da China, boa parte dos pigmentos e corantes usados no país vem da Índia. Os preços destes produtos vêm aumentando significativamente nos últimos anos por conta da alta dos preços do petróleo e dos metais, que são à base de vários desses insumos. (CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA, 2011).

Figura 9 – Produtos e corantes de pigmentos no Brasil.

Empresa	Localização	Tipo de corante
Bann	S.P	Corantes à cuba
Basf	S.P	ácidos, básicos,diretos, dispersos, reativos, à cuba, corantes solventes, corantes pré metalizados,
Bayer	R.J	ácidos, diretos e pré- metalizados
Brancotex	R.J	Ácidos
Chimical	S.P	ácidos, básicos, diretos e pré- metalizados.
Ciba Especialidades Químicas	R.J	ácidos, diretos,dispersos, reativos e pré- metalizados.
Clariant	S.P, R.J	ácidos, básicos, diretos, dispersos, mordentes, reativos, sulfurosos, à cuba e pré-metalizados.
Dystar	S.P	corantes ácidos, corantes azóicos, corantes dispersos, corantes reativos.
Enia	S.P	ácidos, azóicos, diretos, dispersivos, reativos, sulfurosos, à cuba, solventes e pré- metalizados.
Hoesch	S.P	ácidos, solventes, corantes e pré- metalizados

Fonte: Guaratini; Zanoni (2000).

3.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DE UM CORANTE ORGÂNICO

Em geral, os corantes naturais são menos estáveis do que os modernos corantes de síntese, sendo bem conhecida a sua degradação por ação da luz. A estabilidade destes corantes está relacionada com o tamanho da molécula do corante, com o tamanho dos agregados de corante que se depositam sobre a fibra em alguns casos. Estudos efetuados demonstraram que quando a flanela de lã é tingida com fustete e com um mordente à base de sais de crómio, de acordo com receitas e procedimentos tradicionais do século XIX, é quatro vezes mais estável à luz do que quando o mordente utilizado é o alumen ou sais de estanho. A degradação dos corantes naturais por ação da luz é um problema importante com que os museus se debatem, pois “quinze anos de exposição à luz, mesmo nas condições mais suaves é o suficiente para destruir os corantes amarelos e diminuir o brilho e luminosidade dos vermelhos da garança e da cochinilha. (ARAÚJO, 2006).

Os algodões tingidos com anil desbotaram e apenas o anil da lã e alguns castanhos e negros sobreviveram. “Este é o motivo porque apenas os castanhos, o vermelho intenso e o azul do índigo são as cores dominantes nas tapeçarias (e outros têxteis) expostas [nos museus]”. No entanto, porque a velocidade de degradação por ação da luz dos corantes têxteis naturais não é constante, sendo muito rápida no início da exposição à luz e, em seguida, progressivamente mais lenta, torna-se mais difícil evitar o desvanecimento das cores em tecidos que nunca estiveram sujeitos à exposição do que em têxteis em que este desvanecimento ocorreu em parte, devido a terem sido sujeitos a longos períodos de exposição. Perante sumptuosas tapeçarias, outrora vistosas e hoje apenas uma pálida sombra do luxo e do fausto passado, ao amante da arte e ao simples curioso resta lhe apenas o olhar da imaginação. (ARAÚJO, 2006).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

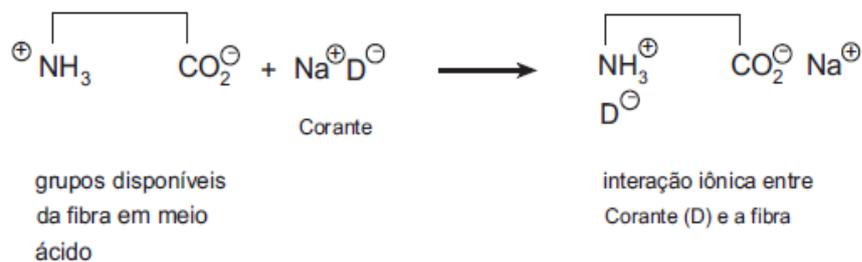
A revisão bibliográfica descrita a seguir, relata os principais tipos de corantes e suas características.

4.1 CORANTES: TIPOS E CARACTERÍSTICAS

A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre, usualmente, em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação (ARAÚJO, 2005). Entretanto, todo processo de tingimento envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

“A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, hidrogênio, de Vander Waals e covalentes.” (GUARATINI; ZANONI, 2000), conforme mostra a (Figura 10).

Figura 10- Interação iônica entre o corante (D) e os grupos aníons da fibra da lã.



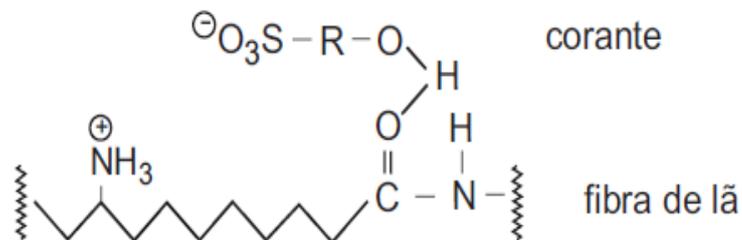
Fonte: Guaratini; Zanoni(2000).

As Interações de Van der Waals são baseadas no tingimento proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são

encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose. (KAMIDA et al., 2005).

As interações de hidrogênio são tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação conforme mostra a (Figura 11), são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

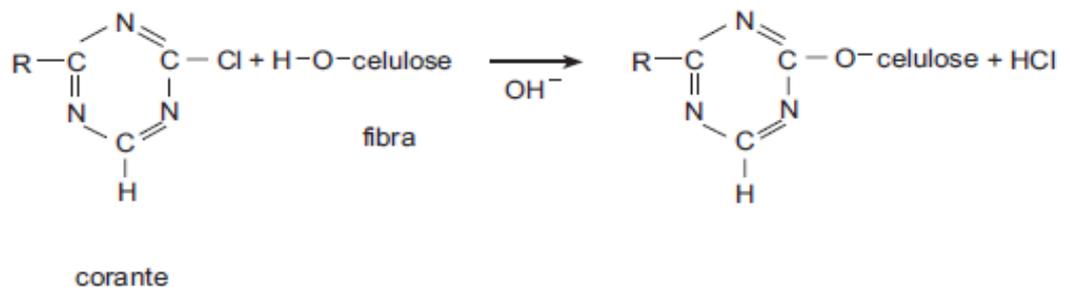
Figura 11-Interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.



Fonte:Guaratini; Zanoni (2000).

“As Interações covalentes são provenientes da formação de uma ligação covalente conforme mostra a (Figura 12), entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra”. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Figura 12-Interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupo hidrozila presentes na celulose da fibra de algodão.

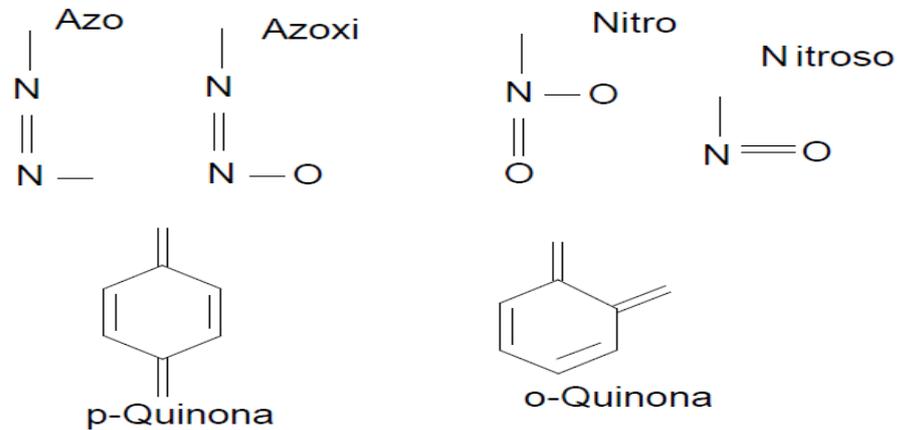


Fonte: Guaratini; Zanoni (2000).

O processo de tingimento, as características técnicas que se quer atingir em matéria de solidez como, por exemplo, à luz, à fricção, ao suor, etc. e a afinidade tintorial (capacidade das fibras têxteis de absorver corantes) são os fatores que influenciam na aplicação de um tipo de corante. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo conforme mostra a (Figura 13), responsável pela cor e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido. (MONEGO, 2007).

Figura 13-Alguns grupos cromóforos constituintes dos corantes.

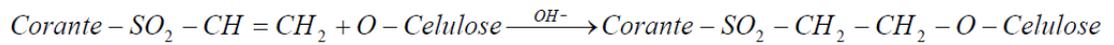
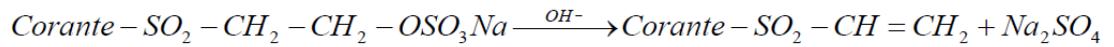


Fonte: Monego (2007).

4.2 CORANTES REATIVOS

Os grupos de corantes reativos, utilizados para o tingimento de algodão, apresentam alta solubilidade em água e estabelecem uma ligação química do tipo covalente entre a fibra, conferindo maior estabilidade à cor ao tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes. O grupo reativo estabelece a ligação covalente com o grupo hidroxila das fibras de celulose, com os grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clortriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. A reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é o tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona conforme mostra a (Figura 14). (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Figura 14-Equação da Tintura de algodão com corante reativo contendo o grupo vinilsulfona.



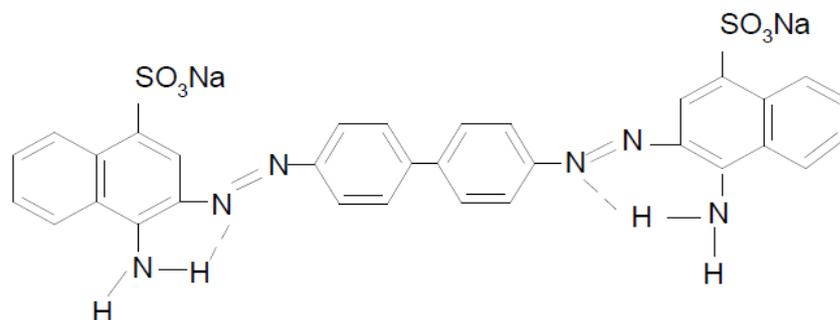
Fonte: Monego (2007).

4.3 CORANTES DIRETOS

Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose como o algodão e a viscose, através de interação de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos e pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corante é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo) ou pré-transformados em complexos metálicos conforme mostra a (Figura 15) (ALMEIDA et al., 2004).

A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüentemente diminuição do conteúdo do corante nas águas de descarte. (ALMEIDA et al., 2004).

Figura 15- Estrutura do corante vermelho de congo.

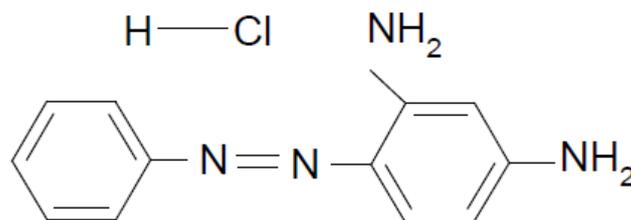


Fonte: Guaratini e Zanoni(2000).

4.4 CORANTES AZÓICOS

“Possui o grupo $-N=N-$ (grupo azo). A reação do ácido nitroso (HONO) com uma anilina $Ar-NHF_2$ origina o $Ar-N=N+$ (íon diazônio), que rapidamente reage com outra anilinas ou fenóis originando a formação de compostos azóicos, crisoidina” (MONEGO, 2007), conforme mostra a (Figura 16) que é um exemplo desse tipo de corante:

Figura 16- Estrutura do corante azóico (crisoidina).



Fonte: Monego (2007).

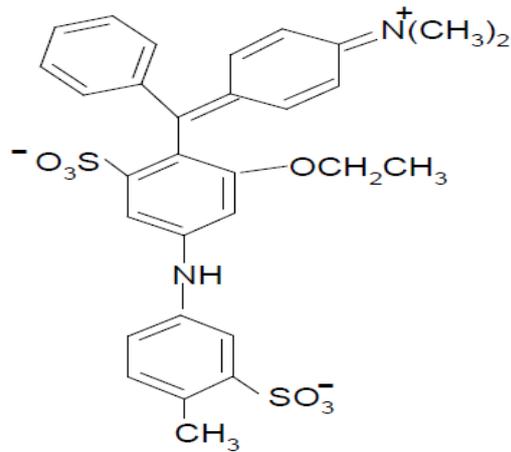
4.5 CORANTES ÁCIDOS

“O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos”. Conforme mostra a (Figura 17) é um exemplo da estrutura química de um corante ácido violeta. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, sendo importantes na aplicação do corante em fibras protéicas (lã e seda) e em fibras de poliamida sintética. (MONEGO, 2007, p. 28).

No processo de tintura, o corante previamente neutralizado em solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato e se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. (MONEGO, 2007).

“Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azos, antraquinona, triarilmetano, azinas, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornece uma ampla faixa de coloração e grau de fixação”. (MONEGO, 2007, p. 28).

Figura 17-Estrutura do corante ácido violeta.



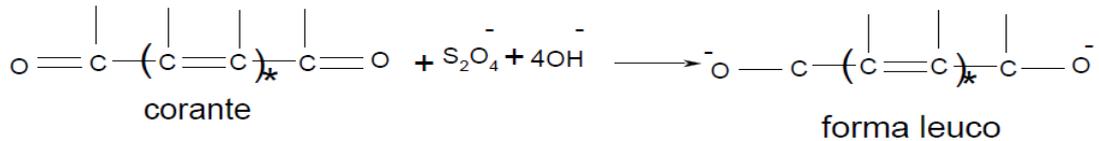
Fonte: Monego (2007).

4.6 CORANTES A CUBA

É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são praticamente insolúveis em água. O processo de redução do corante a cuba com ditonito em solução alcalina, origina um composto solúvel (forma leuco), conforme mostra a (Figura 18). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra. Neste tipo de corante, o grupo carbonila pode estar situado no grupo etilênico ou em subunidades alicíclicas, onde *=1 (índigo), *=2 (antraquinona), *=4 (pirantrona). (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura do algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido utilizados. Entretanto, como a produção química de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (hidrossulfito ou ditonito de sódio) pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Figura 18- Equação de redução do corante a cuba.



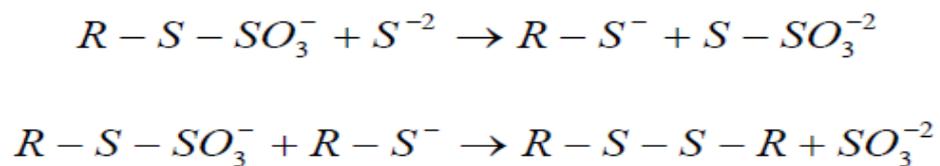
Fonte: Guaratini; Zanoni, (2000).

4.7 CORANTES DE ENXOFRE

É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-S-S_n-S-), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditonito de sódio que lhes confere a forma solúvel e são reoxidados subsequente sobre a fibra pelo contato com o ar. (GUARATINI; ZANONI, 2000, citado por MONEGO 2007).

A reação de corantes contendo grupo tiosulfato com íon sulfeto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto conforme mostra a (Figura 19), estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo as cores pretas, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Figura 19- Equação de reação do corante contendo grupo tiosulfato com íon sulfeto.

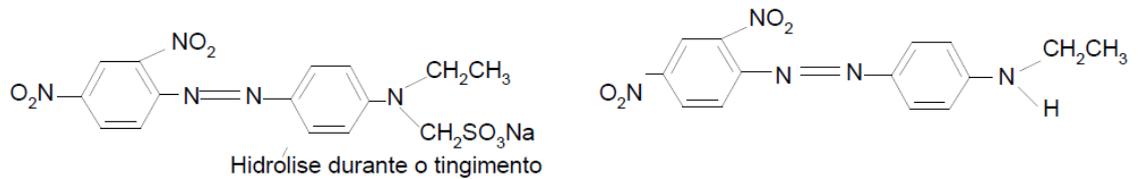


Fonte: Guaratini;Zanoni (2000).

4.8 CORANTES DISPERSOS

Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura o corante sofre hidrólise conforme mostra a (Figura 20), e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Figura 20- Reação de hidrólise do corante solubilizado



Fonte: (Guaratini; Zanoni, 2000).

O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliácridonitrila. (GUARATINI; ZANONI 2000).

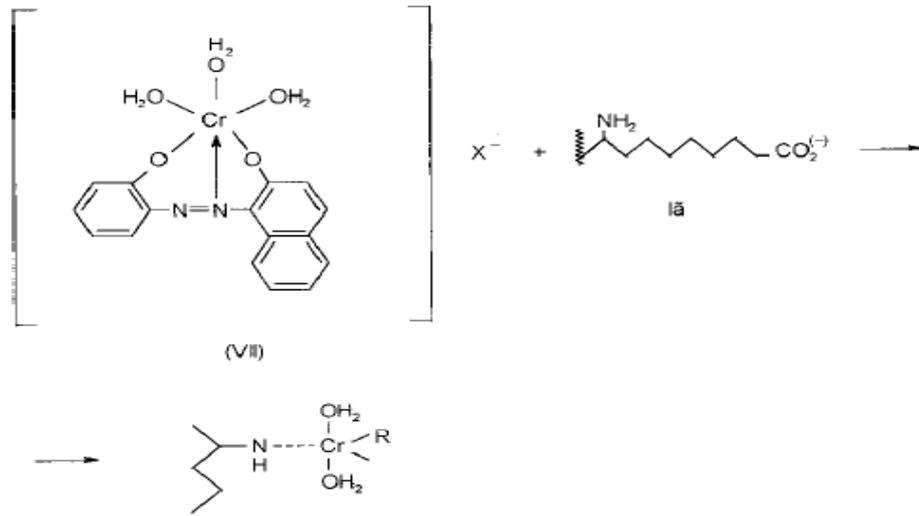
4.9 CORANTES BRANQUEADORES

As fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido diminuída na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta. (GUARATINI; ZANONI 2000).

4.10 CORANTES PRÉ-METALIZADOS

Estes corantes são úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo conforme mostra a (Figura 21), permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e o agrupamento funcional portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo. (GUARATINI; ZANONI 2000).

Figura 21-Estrutura de tintura da lã com o corante pré-metalizado (VII) cromo/corante 1:1 através do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante.



Fonte: (Guaratini; Zanoni 2000).

5 PROBLEMAS AMBIENTAIS ASSOCIADOS A CORANTES E A NECESSIDADE DE TRATAR OS EFLUENTES

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L). (REIS, 2009).

Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais. (REIS, 2009).

O crescimento das atividades industriais trouxe consigo novos problemas devido à eliminação de rejeitos tóxicos, provenientes de subprodutos gerados pela indústria. A eliminação adequada desses produtos tóxicos é atualmente um dos mais importantes assuntos em controle de poluição, o que tem levado os pesquisadores a buscar novas técnicas e ferramentas mais poderosas para diminuir ou eliminar a toxicidade dos efluentes gasosos e líquidos formados em seus processos, sempre levando em conta as regulamentações e legislações voltadas à proteção ambiental (REIS, 2009). A indústria têxtil se destaca neste contexto, principalmente em razão do seu elevado consumo de água e do descarte de resíduos contendo espécies fortemente coloridas e pouco biodegradáveis (corantes), muitas das quais apresentam elevado potencial carcinogênico e mutagênico (corantes azo). Estes corantes são uma importante fonte de contaminação ambiental e está estimado que de 1 a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e liberados no efluente, o que é uma fonte dramática de poluição estética e ambiental resultando na interferência na vida aquática (REIS, 2009).

O tratamento de efluentes contendo corantes é uma preocupação crescente na indústria têxtil devido ao visível impacto estético de um lançamento colorido sobre um corpo hídrico receptor, bem como a possíveis problemas de toxicidade. À medida que a legislação ambiental se torna mais exigente a efetividade e a redução do custo dos processos de tratamento se tornam mais importantes. (REIS, 2009).

Quando não tratados adequadamente, e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética (GAO et al., 2004; ZANONI et al., 2001, citado por MORAES 1999). Entretanto, admite-se que o maior problema ambiental

envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de intermediários com reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico. (PINHEIRO et al., 2004,citado por MORAES 1999).

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição como ingestão oral, sensibilização da pele ou sensibilização das vias respiratórias. (REIS 2009).

Por todos estes motivos, o estudo de novas alternativas para o adequado tratamento de efluentes deve ser considerado como uma prioridade dos profissionais que atuam nesta área de trabalho. (GUARATINI; ZANONI 2000).

Os microrganismos têm sido intensamente estudados com a finalidade de remover compostos tóxicos do ambiente. As pesquisas de degradação de compostos químicos têm mostrado vários microrganismos extremamente versáteis em degradar substâncias recalcitrantes. Os caminhos atuais da biotecnologia indicam fungos basidiomicetos degradadores delignina, como eficientes na degradação de grande variedade de compostos e de corantes, com alto potencial de ação na recuperação de ambientes contaminados. (REIS, 2009).

6 A BIODEGRADAÇÃO E SEUS PRINCÍPIOS E FUNDAMENTOS

Os processos biológicos são, sem dúvida, os mais utilizados pelas indústrias, pela sua eficiência e a possibilidade de remediar grandes quantidades de efluentes e são processos baseados na nutrição de microorganismos os quais proliferam na presença de resíduos utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio. Devido a sua versatilidade, podem ser usados em uma ampla classe de compostos orgânicos poluentes. (REIS, 2009).

Os tratamentos biológicos para descoloração e degradação de efluentes têxteis podem ser aeróbios e anaeróbios, ou uma combinação de ambos, dependendo do tipo de microorganismos que estão sendo empregados. A literatura sugere que há um grande potencial de desenvolvimento de sistemas microbiológicos de descoloração, com total remoção de cor, em alguns casos, em poucas horas. Corantes têxteis são relativamente resistentes à degradação microbiana, desta forma, não é surpresa que apenas uma pequena parte seja degradada nos sistemas de lodos ativados, já que estes corantes são projetados para resistir à degradação. Assim, sistemas convencionais de lodos ativados são claramente ineficientes em descolorir efluentes têxteis, a menos nos casos em que sejam misturados e tratados junto com esgoto. (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

A biodegradação é um processo dependente de energia e envolve a quebra dos corantes através da ação de várias enzimas. A quebra completa das moléculas orgânicas com a produção de água, dióxido de carbono ou outros produtos inorgânicos é chamado de mineralização. (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Conforme Crueger 1993, citado por DULLIUS (2004), os sistemas de tratamento de efluentes baseados nos princípios da biodegradação devem atender a aspectos importantes, como remoção da matéria orgânica, redução da demanda bioquímica de oxigênio - DBO, do resíduo a ser tratado bem como a degradação de compostos químicos orgânicos de difícil remoção, resultando o fornecimento de um efluente em condições que não afete o equilíbrio dos sistemas receptores finais como rios e lagos.

Assadi 2001, citado por DULLIUS 2004) ,destaca que em alguns processos de biodegradação de poluentes presentes nos efluentes, são incorporados uma variedade de espécies microbianas e, portanto, uma versatilidade metabólica bastante grande destas que são capazes de degradar compostos complexos e artificialmente sintetizados. Alguns destes processos possuem microorganismos que apenas degradam moléculas orgânicas simples, como o ácido acético, produzindo gás metano. Os microorganismos utilizados na biodegradação são fungos e bactérias.

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. (DURÁN et. al; 2000).

Entretanto, estes métodos apresentam alguns inconvenientes como (DURÁN et. al; 2000):

- a) uma grande área territorial é necessária para sua implementação, principalmente para os métodos aeróbios;
- b) dificuldade no controle da população de microrganismos, que requer um rigoroso acompanhamento das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes. Alterações no meio fazem o microorganismo alterar também seu metabolismo, ou ainda, a aclimação de um consórcio microbiano a determinados compostos pode promover diferentes possibilidades de transformação;
- c) necessidade de um tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam padrões exigidos. Além de que, discretas diferenças na estrutura dos compostos, ou na composição dos efluentes, são bastante significativas para o bom funcionamento de um sistema biológico determinado. Devido a isto, um consórcio de microrganismos pode não reconhecer certa substância e não degradá-la, ou ainda, pode levar a produtos mais tóxicos. (DURÁN et. al; 2000).

6.1 TIPOS DE BIODEGRADAÇÃO

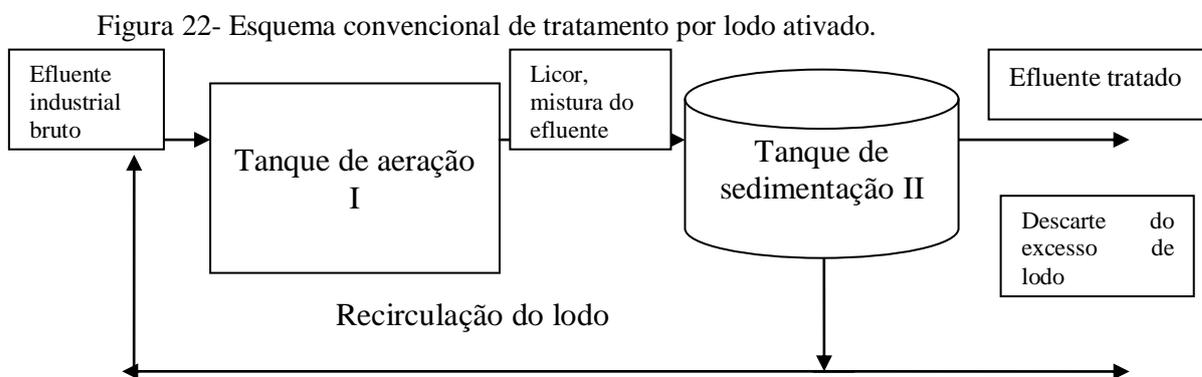
6.1.1 Processos aeróbios

Este tipo de processo fundamenta-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. As suas formas mais comuns de aplicação industrial estão representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados. Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de organismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda (efeitos adversos que ocorrem em um curto período de tempo, geralmente até 14 dias, após a exposição de um organismo a única dose da substância (poluente) ou depois de múltiplas doses em até 24 horas) é removida com relativa facilidade. Além disto, alguns problemas associados com

perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), são também bastantes críticos (DURÁN et. al 2000).

O processo de lodo ativado consiste basicamente na introdução da matéria orgânica em um tanque, onde uma cultura de bactérias aeróbias é mantida em suspensão, sob determinadas condições, de forma a degradar a matéria orgânica. (DURÁN et. al 2000).

No lodo existe um grande número de espécies bacterianas, além de fungos, protozoários e outros microorganismos, que podem favorecer a redução de um grande número de compostos. Este tipo de processo, desenvolvido na Inglaterra no início do século XX, vem sendo utilizado nos mais diversos tipos de efluentes, inclusive no tratamento de esgotos sanitários. O esquema simplificado conforme mostra a (Figura 22), de uma estação de tratamento por lodo ativado, que consiste basicamente de: 1) Tanque de aeração (I) - onde ocorre a oxidação da matéria orgânica, neste compartimento, o efluente é introduzido e misturado com o lodo ativado; 2) Tanque de sedimentação (II) - este tanque é utilizado para sedimentação dos flocos microbiais, produzidos durante a fase de oxidação no tanque de aeração. (DURÁN et al. ; 2000).



Fonte: (Durán et al. ; 2000).

6.1.2 Processos anaeróbios

Os sistemas de tratamento anaeróbio de águas residuárias de indústrias têxteis tem sido explorados como alternativas para alcançar a descoloração redutiva de efluentes têxteis, já que os corantes azóicos podem ser facilmente reduzidos em condições anaeróbias, que permite também a descoloração de outros tipos de corantes. A descoloração anaeróbia envolve reação de redução com hidrogênio ao invés de oxigênio molecular livre como em sistemas aeróbios. (CHAGAS, 2009).

A biodegradação sob condições anaeróbias tem sido objeto de muito interesse nos últimos anos, em função da capacidade de certas bactérias para transformar um grande número de compostos clorados em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis à degradação posterior por microorganismos aeróbios. Nestes procedimentos, o processo de descloração de compostos orgânicos tem sido documentado, sendo o cloro removido e liberado na forma de cloreto. (PINHEIRO et al.,2003, citado por CHAGAS 2009).

6.1.3 Processo de biodegradação por uso de fungos

Field et al. 1993, citado por DULLIUS 2004) , destaca que entre os microrganismos (fungos e bactérias) que podem ser utilizados para o desenvolvimento destas técnicas de biodegradação, os fungos apresentam importante capacidade em degradar as moléculas mais complexas através da produção de enzimas específicas.

A utilização de fungos com propósitos biotecnológicos é bastante comum para fungos ligninolíticos como os basidiomicetos que atuam na decomposição da matéria orgânica, dinamizando a reciclagem de nutrientes e regulando o equilíbrio energético dos ecossistemas terrestres. (TUOMELA et al.2000, citado por BRUSCATO 2011).

Os fungos basidiomicetos são conhecidos popularmente por formar em corpos de frutificação, como os cogumelos e orelhas-de-pau, existindo cerca de 25.000 espécies descritas. Tem uma fase vegetativa (micélio), formada por diversos filamentos denominados de hifas e uma fase reprodutiva (basídio), em que ocorre a meiose. (PELCZAR; CHAN; KRIEG, 1997, citado por BRUSCATO 2011).

Os fungos são capazes de degradar e mineralizar diferentes tipos de estruturas presentes nos corantes porque produzem uma ou mais enzimas extracelulares que são utilizadas. Estas enzimas lignolíticas são produzidas por esses fungos durante o seu metabolismo secundário, uma vez que a oxidação da lignina não fornece a energia necessária ao fungo. A síntese e a secreção destas enzimas são, muitas vezes, induzidas por níveis limitados de nutrientes, principalmente carbono e nitrogênio na degradação da lignina. Em função da sua falta de especificidade pelo substrato, estas enzimas também são capazes de degradar uma variedade de xenobióticos. (WESENBERG; KYRIAKIDES; AGATHOS, 2003, citado por BRUSCATO 2011).

Os fungos decompositores de madeira podem ser classificados em grupos ecológicos como: causadores de degradação branca (White-rotfungi), degradação parda (Brow-rotfungi) e de degradação macia (Litter-rotfungi). Dentre esses grupos, os fungos de

degradação branca são considerados os organismos mais eficientes na biodegradação de poluentes (GLENN; GOLD, 1983; PASZCZYNSKI et al.,1992; POINTING, 2001; SPADARO;GOLD;RENGANATHAN,1992 citado por BRUSCATO 2011). O fungo *Phanerochaetechrysosporium*,causador de degradação branca conforme mostra a (Tabela 2), um dos mais exaustivamente estudados, revelou a capacidade de degradar corantes azóicos, antraquinona, heterocíclicos, trifenilmetano e poliméricos.(CRIPPS; BUMPUS; AUST, 1990; GLENN; GOLD, 1983; OLLIKKA et al., 1993; PASZCZYNSKI et al., 1992, citado por BRUSCATO 2011).

Heinfling; Bergbauer ; Szezyk 1997; Novotnyet al., 2004,citado por BRUSCATO 2011), relatam que vários fungos de degradação branca tem capacidade de descolorar diferentes classes de corantes,como exemplo os fungos *Bjerkanderaadusa* e *Trametesversicolor*, que degradam diferentes corantes azo tipo reativo, ftalocianina e antraquinonas.

Tabela 2-Fungos da podridão branca capazes de descolorir corantes sintéticos.

C	Corante	Taxa de descoloração (%)	Tempo (dias)
<i>Phellinusgilvus</i>	Cl Vat BlueI	100	4
<i>Pleurotussajor-caju</i>			
<i>Phanerochaetecrysosporum</i>	Sp-g (diazo)	89	28
	Cm-s (diazo)	88	
	BrilhantGrn	100	
<i>Phlebiafloridensis</i>	Cristal violeta	95,2	5
	Vermelho cresol	81,4	
	Vermelho congo	98	
	Orange II	100	5
<i>Phlebiafloridensis</i>	Poly-B	93	9
	Poly-R	80	5
	RBBR	93	9

Fonte: Souza; Rosado 2009, citado por RIBEIRO (2013).

Um dos problemas relacionados à utilização de microrganismos como os fungos basidiomicetes refere-se à limitada capacidade de biodegradação de algumas substâncias. O aumento da concentração dos poluentes, uma pequena variação na estrutura ou na composição

do composto a ser tratado e a variação de Ph podem inibir ou paralisar o metabolismo do microrganismo utilizado. Desta forma, deve haver um monitoramento contínuo durante o processo de tratamento biológico, para que haja um resultado satisfatório. (BERTAZZOLI; PELEGRINI 2002, citado por RIBEIRO 2009).

6.1.4 Processo de biodegradação por uso de bactérias

Os microrganismos em seus ambientes naturais não contêm enzimas específicas para degradar os compostos xenobióticos que são substâncias químicas produzidas pelo homem e após cumprirem sua função, invariavelmente são descartadas no ambiente alterando o equilíbrio dos ecossistemas e pondo em risco a saúde humana. (VAZOLLER, 2001, citado por BARBOSA; GONDIM; PAZ, 2007).

Entretanto, com o desenvolvimento de culturas, após um tempo de adaptação, há possibilidade de eliminar os compostos selecionados. (BANAT et al., 1996, citado por BARBOSA; GONDIM; PAZ, 2007). Esses processos podem ser conduzidos empregando-se um único microrganismo em cultura pura ou, mais freqüentemente, se necessário, pode-se empregar uma cultura mista, sob condições aeróbias ou anaeróbias, dependendo da estrutura dos compostos e habilidades dos microrganismos degradadores. (ALEXANDER, 1994, citado por BARBOSA; GONDIM; PAZ, 2007).

A utilização de bactérias, como *Pseudomonas* e *Sphingomonas* tem sido reportadas na degradação de corantes. Estes microrganismos são particularmente úteis para degradação de azocorantes, pois tem a capacidade de realizar a clivagem redutiva nas ligações azo deste tipo de composto, fato este que geralmente está associado à enzima azoredutase. (ALMEIDA et al., 2004).

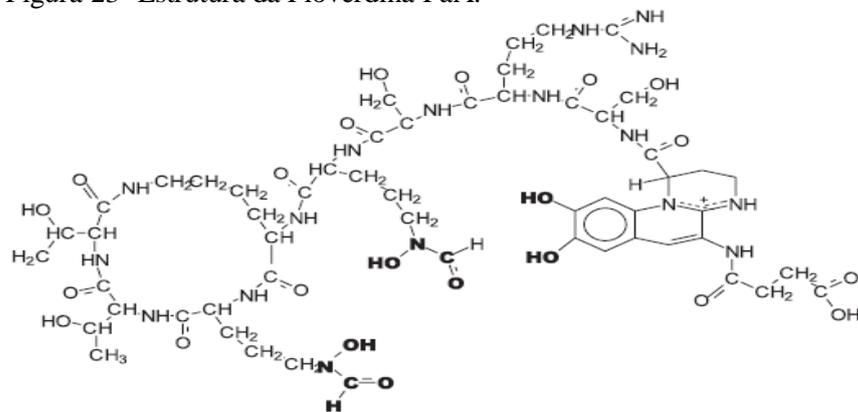
Alternativa recente para o tratamento de efluentes e compostos resistentes à degradação refere-se ao uso de agentes quelantes naturais, produzidos por alguns fungos e bactérias. Estes compostos, denominados sideróforos, apresentam uma alta afinidade por metais, principalmente ferro, formando complexos de alta estabilidade. (ALMEIDA et al., 2004).

Os sideróforos desempenham a função de solubilizar especificamente ferro, em presença de outros íons metálicos, e incorporá-lo ao metabolismo celular. Este processo é acompanhado por quelação seletiva de Fe (III). Em termos físico-químicos isto pode ser expresso através da formação de maiores constantes de estabilidade, no complexo com Fe (III) do que com Al (III), Cu (II), Ca (II), Zn (II) e outros íons metálicos presentes no meio

ambiente. Definidos como ligantes específicos de Fe (III), são amplamente produzidos por espécies aeróbicas e facultativamente por espécies anaeróbicas, onde eles desempenham a função de seqüestrar e transportar Fe (III). São quelantes de baixo peso molecular (400-2000 g/mol), excretados sob condições de deficiência de ferro. Na variedade de microorganismos conhecidos que sintetizam sideróforos estão incluídas várias bactérias entéricas; bactérias patogênicas de humanos, animais, fungos e de plantas; fungos, microorganismos do solo; espécies Gram - positivas e negativas; algas verdes e azuis (cianobactérias) e algas superiores; bactérias fixadoras de nitrogênio; certas espécies de plantas (fitosideróforos) e alguns tipos de leveduras. (BENITE; MACHADO, 2002).

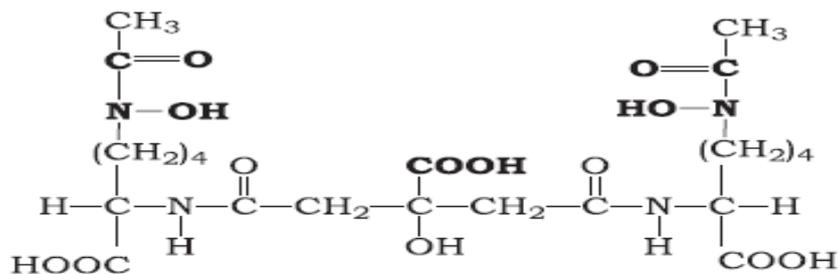
Vários sideróforos apresentam estruturas que incorporam grupos mistos de ligantes de Fe (III), por exemplo, pioverdina PaA conforme mostra a (Figura 23) ; 2 ácidos hidroxâmicos e 1 catecol em uma estrutura exocíclica e aerobactina conforme mostra a (Figura 24) ; 2 ácidos hidroxâmicos e 1 ácido α -hidroxicarboxílico em uma estrutura linear. (BENITE; MACHADO, 2002).

Figura 23- Estrutura da Pioverdina PaA.



Fonte: Benite; Machado (2002).

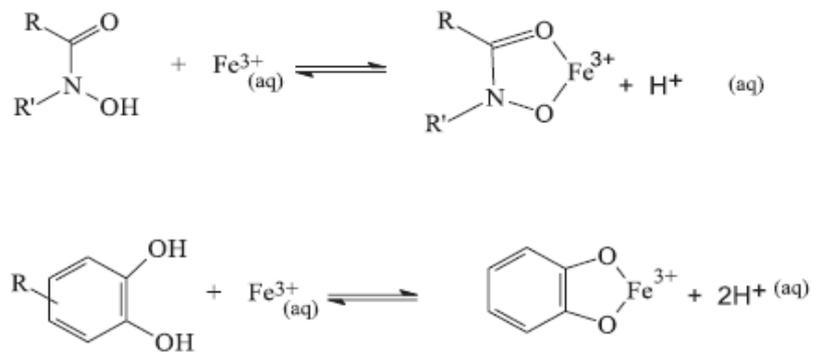
Figura 24- Estrutura da Aerobactina.



Fonte: Benite; Machado (2002).

Quase todos os quelantes identificados pertencentes à função sideróforos contém pelo menos um ácido hidroxâmico, um catecol/ou um ácido α -hidroxicarboxílico como sítios ligantes conforme mostra a (Figura 25), um aspecto comum entre estes sítios é sua capacidade em formar anéis quelatos de cinco membros muito estáveis com Fe (III), como mostrado nas figuras a seguir.(BENITE; MACHADO, 2002).

Figura 25 - Equação de Sideróforos com um ácido hidroxâmico, um catecol e/ou um ácido α -hidroxicarboxílico como sítios ligantes.



Fonte: Benite ; Machado (2002).

Outra característica interessante é a habilidade de células bacterianas metabolizarem corantes azo, a qual tem sido extensivamente investigada. A clivagem das ligações $-\text{N}=\text{N}-$ dos corantes azos é a primeira etapa para a degradação bacteriana. A descoloração destes corantes pode ocorrer sob condições anaeróbicas e aeróbicas por diferentes grupos de bactérias (PANDEY et al., 2007 citado por OLIVEIRA, 2010).

7 APLICAÇÕES DA BIODEGRADAÇÃO EM DIFERENTES CORANTES

Na aplicação *in situ* dos tratamentos biológicos são utilizados microrganismos para acelerar o processo natural de degradação biológica de resíduos que possuem elevada carga orgânica. Podem ser empregados organismos desenvolvidos e cultivados industrialmente, que se reproduzem, após ser emadicionados à massa do resíduo, ou organismos nativos, já existentes no ambiente. (KNACKMUSS, 1996, citado por OLIVEIRA, 2010).

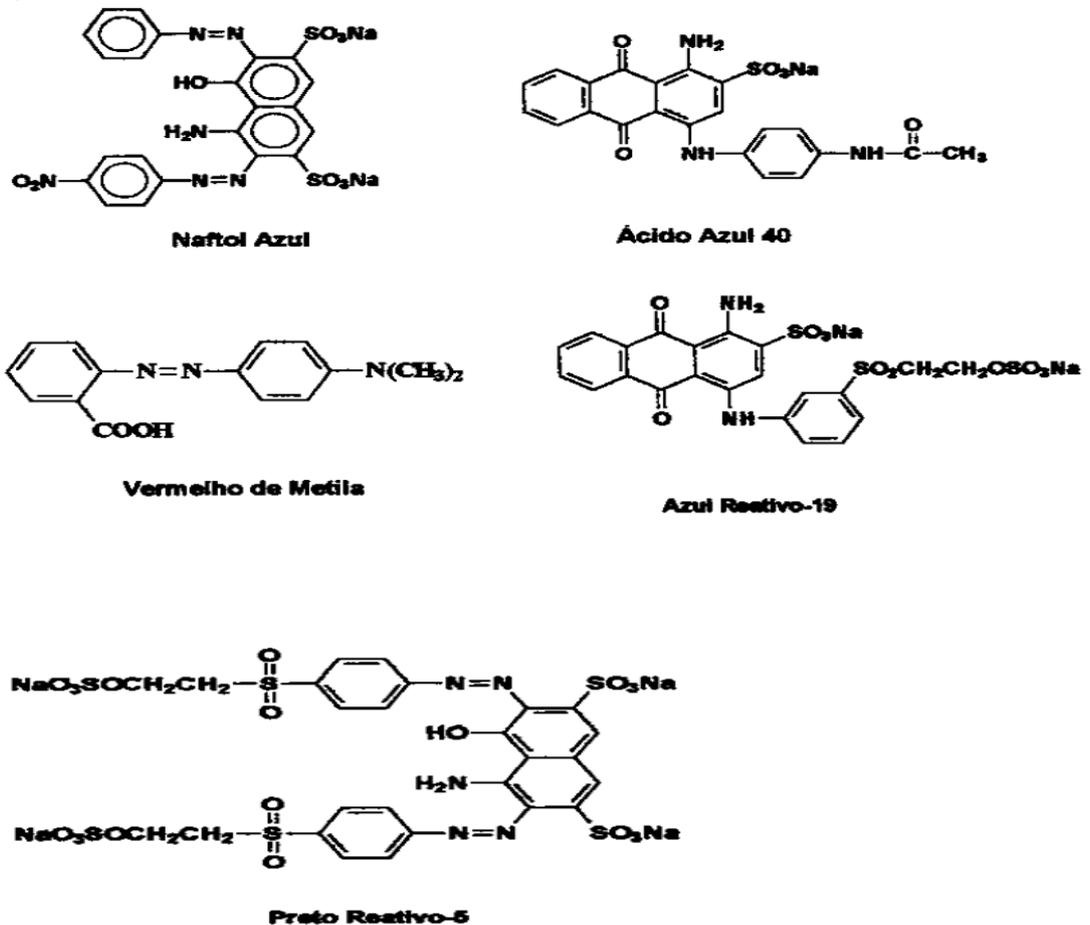
Em condições aeróbicas, os corantes azóicos não são rapidamente metabolizados. Porém, em condições anaeróbicas, muitas bactérias reduzem os azo corantes pela atividade inespecífica das azoredutases citoplasmáticas. A redução anaeróbica degrada os corantes azo que são convertidos em aminas aromáticas, que podem ser tóxicas, carcinogênicas ou mutagênicas a animais. (PEARCE et al., 2003; ZILLE, 2005 citado por OLIVEIRA, 2010).

A degradação bacteriana de compostos azo é frequentemente iniciada sob condições anaeróbicas por uma via de transformação enzimática que envolve a quebra da ligação azo, através de enzimas azoredutases que utilizam a coenzima reduzida NADH como doadora de elétrons. Contudo, o processo de descoloração anaeróbico apresenta como principal desvantagem a produção de aminas aromáticas, consideradas mutagênicas e carcinogênicas. (KUDLICH et al., 1999, citado por OLIVEIRA 2010). Os azo corantes conforme mostra a (Figura 26), no entanto, podem sofrer completa mineralização numa etapa aeróbica posterior através de enzimas não específicas, com hidroxilação e fissão do anel aromático. (O'NEILL et al., 2000, citado por OLIVEIRA 2010).

A mineralização ocorre quando o substrato absorvido é quebrado em moléculas menores que, posteriormente serão metabolizadas por reações que geram energia.

Consequentemente, a biomassa da população aumenta à custa do substrato e a concentração deste diminui consideravelmente com a expansão da população microbiana. Neste processo, a molécula é degradada completamente a moléculas inorgânicas de ocorrência universal, como CO₂, CO, H₂O, NH₃, H₂S e HCL. É, portanto, o único meio de eliminar um composto xenobiótico do ambiente. (MELO; AZEVEDO, 2008 citado por FREITAS 2012).

Figura 26-Classes de corantes azo utilizados nas indústrias têxteis.



Fonte: Almeida et.al;(2004).

Corantes azo bastante solúveis seguem um metabolismo centrado em processos de redução e a formação de amina aromática conforme mostra a (Figura 27) e a natureza carcinogênica desta amina esta relacionada à formação de produtos finais compostos como: benzidina, o-dianisidina, o-toluidina etc. (GUARATINI; ZANONI, 2000). Os corantes com estruturas químicas contendo grupos amino; aquilamino, ou acetilamino, porém, sem nenhum grupo sulfonado são propensos à ação de um metabolismo oxidativo podendo originar espécies reativas capazes de interagir com estruturas do DNA, promovendo danos estruturais nesta molécula. (FILHO et al., 2008; GUARATINI; ZANONI, 2000, citado por ALMEIDA et.al, 2004).

Figura 27-Redução metabólica de Corantes Azos aromáticos via ação enzimática (azoreductase).



onde: $R_1, R_2 = \text{Ar}$

Fonte: Guaratini; Zanoni (2000).

Um trabalho mais recente de Nigam e Col. (1996 citado por MORAES, 1999), envolvendo bactérias e fungos para degradar azo corantes e efluente têxtil mostrou que para as bactérias uma extraordinária descoloração foi adquirida sob condições anaeróbicas, indicando que em sistemas anaeróbios, eles são capazes de quebrar as ligações azo. Com os fungos houve um crescimento de uma espessura micelial no meio do corante e não mostraram qualquer descoloração, indicando que os fungos não são capacitados para quebrar as ligações azo, mais hábeis em outras partes da molécula do corante. As técnicas utilizadas para as análises foram espectrofotometria UV-Visível e eletroferese capilar.

Vários corantes foram degradados por um consórcio de bactérias composto principalmente pela bactéria *Aeromonashydrophyla*, incluindo Acid Orange 7, AcidRed 106, Direct Orange 39, DirectYellow 4, DirectYellow12, Reactive Black NR, Reactive Blue 160 e ReactiveRed 198. A degradação foi correlacionada com a estrutura e complexidade dos corantes, particularmente a natureza e posição dos grupos substituintes no anel aromático e interação com a ligação azo (CHEN et al., 2003 citado por DELLAMATRICE, 2005).

Nigam et al. (1996 citado por DELLAMATRICE, 2005) observaram completa degradação de sete corantes dos grupos azo, diazo e reativos por um consórcio de bactérias anaeróbicas composto por *Alcaeligenes faecalis* e *Commamonasacidovorans*. Este consórcio não foi capaz de degradar eficientemente um corante do grupo ftalocianina e outro do grupo disperso.

Van der Zee, Lettinga e Field (2001 citado por DELLAMATRICE, 2005) obtiveram degradação de 20 corantes do grupo azo em meio anaeróbio com remoção completa da cor. Houve formação de metabólitos, provavelmente animais, indicando a necessidade de um tratamento aeróbio secundário para estes compostos.

Khehraet al. (2005 citado por DELLAMATRICE, 2005), encontraram degradação de vários corantes do grupo azo com porcentagens variando de 78 a 100% por um consórcio de bactérias anaeróbicas composto por *Stenotrophomonasacidaminiphila*, *Pseudomonasputida*, *Pseudomonasfluorescence* e *Bacilluscereus*.

Supakaet al. (2004 citado por DELLAMATRICE, 2005) estudaram a degradação dos corantes Remazol Brilliant Orange 3R, Remazol Black B e Remazol Brilliant Violet em sistema anaeróbio-aeróbio e verificaram porcentagens de degradação de 78,2 e 100% respectivamente com formação de amins na fase anaeróbia que foram totalmente consumidas na fase aeróbia.

Foi encontrada degradação de 99% do corante azo Direct Fast Scarlet 4 BS por um consórcio composto principalmente pela bactéria *Pseudomonas* em condições anaeróbias facultativas. A imobilização em gel PVA acelerou a degradação. (HE; HU; LI 2004 citado por DELLAMATRICE, 2005).

O gênero *Pseudomonas* compreende um grande número de espécies (em torno de 100) de bacilos Gram-negativos, normalmente diferenciados por meio de provas bioquímicas, testes de sensibilidade a antibióticos, formação de pigmento, número e localização dos flagelos. Os membros deste gênero são os microrganismos freqüentemente mais isolados em corpos aquáticos. (TOLEDO; TRABULSI, 1999, citado por DELLAMATRICE 2005).

P.aeruginosa tem sido utilizada na análise de águas é um dos microrganismos mais encontrada no solo, na água, em vegetais, animais, alimentos e nos mais diversos ambientes hospitalares, além de ser considerada um dos mais importantes agentes de infecção hospitalar (LINCOPAN; TRABULSI, 2004, citado por DELLAMATRICE 2005).

Um estudo de biodegradação de azo corantes pela levedura *Candida zeylanoides* em culturas aeradas foi feito por Martins e Col. 1999, citado por DELLAMATRICE (2005). O meio de cultura continha glicose como fonte de carbono e energia e seu pH foi controlado a 5,0-5,2. A extensão da remoção da cor no meio de cultura foi avaliada através da diminuição da absorvância do sobrenadante. O resultado obtido foi de uma remoção de cor entre 44-90% após 7 dias.

Beydilti e Col. 1998, citado por DELLAMATRICE (2005), fizeram um estudo utilizando azo corantes reativos, preto-5, vermelho-2, vermelho-120, amarelo-3, amarelo-15 e amarelo-17. Usando uma cultura anaeróbia, sob condições metanogênicas enriquecidas de lodo, alguns ensaios foram realizados para avaliar o potencial de toxicidade dos corantes selecionados aos microrganismos anaeróbios, bem como, para determinar a biodegradabilidade anaeróbia destes corantes. A produção total de gás e de metano foram monitoradas. Não foi observado efeito tóxico para a concentração dos corantes, resultando numa remoção de cor entre 81,3% a 97,3% exceto para o corante vermelho -2, o qual apresentou uma remoção de cor de 65%.

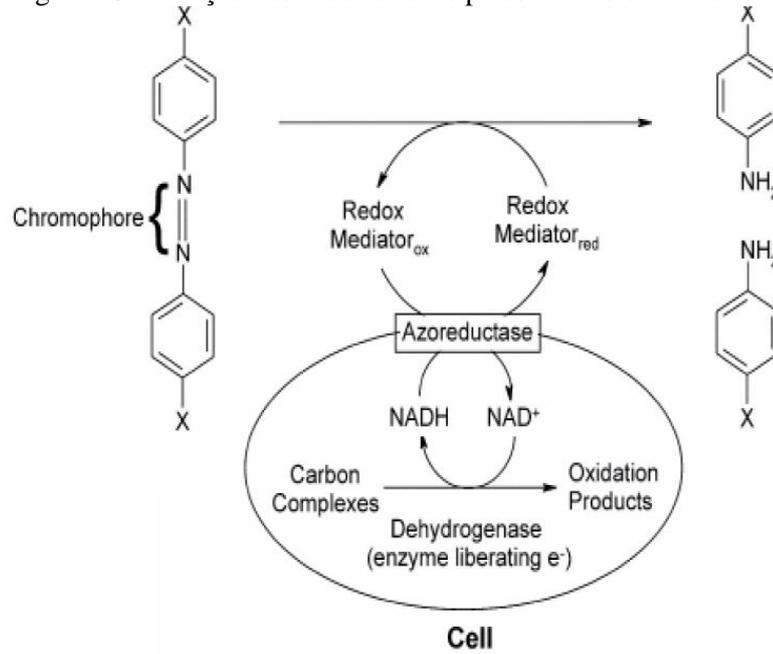
Vários estudos relacionados com a biodegradação de corantes descrevem que culturas ligninolíticas de *P.chrysosporium* degradam extensivamente diversos corantes, incluindo a classe dos azo corantes, (Reddy 1995, citado por BARRETO 2006) sugere que a degradabilidade de azo corantes pode ser aumentada facilmente incorporando-se substituintes degradáveis dentro da estrutura dos corantes.

Keck et al. 1997, citado por BARRETO (2006), demonstraram que certos compostos baseados em quinonas formados durante o metabolismo de substratos específicos, se comportaram como mediadores redox entre a molécula do corante e a membrana bacteriana. A adição de mediadores redox sintéticos, como por exemplo, antraquinonas sulfuradas, mesmo em baixas concentrações, facilita a redução não enzimática dos azo corantes dentro do ambiente extracelular. (YOO et al., 2001, citado por BARRETO 2006). Entretanto, se este ambiente for aeróbico, este mecanismo de redução pode ser inibido pelo oxigênio, devido à oxidação preferencial de redução do mediador redox pelo oxigênio no lugar do azo corante. (PEARCE et al., 2003, citado por BARRETO (2006).

Para Kudlich et al. 1997, citado por BARRETO (2006), a atividade azoredutase ligada à membrana e mediada pelo composto redox, é diferente das azoredutases solúveis no citoplasma, responsáveis pela redução do corante não sulfurado, que penetra na membrana da célula. Assim, as azoredutases ligadas à membrana e as azoredutases citoplasmáticas são dois sistemas enzimáticos diferentes.

Um mecanismo proposto para a redução dos azocorantes conforme mostra a (Figura 28) através de mediadores redox dependentes, em células bacterianas quando incubadas sob condições anaeróbicas. Embora, a redução final do azo corante nas células do sobrenadante seja uma reação química redox dominante, os mediadores redox dependem de enzimas redutoras citoplasmáticas para prover elétrons. Também, é possível que esta reação química redox trabalhe em conjunto com reações enzimáticas envolvendo as azoredutases, que podem ser enzimas desidrogenases, sintetizadas ao longo do citoplasma e segregadas sem acúmulo dentro da célula. (PEARCE et al., 2003 citado por BARRETO 2006).

Figura 28- Redução dos azos corantes pelas células bacterianas.



Fonte: Pearce et al.2003,citado por BARRETO(2006)

8 CONCLUSÃO

Dispomos de uma variedade de métodos físicos, químicos e biológicos e a escolha do melhor, ou melhores, métodos seguramente deve ser feita levando-se em conta os objetivos a serem alcançados com o tratamento sendo que o pensamento deve se voltado para a fonte do efluente dentro da fábrica e não somente como resolver o problema após sua geração.

Contudo, ainda há grandes impasses, pois as técnicas propostas para o tratamento desses efluentes geralmente são caras e não oferecem uma remoção satisfatória. Nesse contexto os tratamentos biológicos têm sido indicados, apesar de os corantes têxteis serem bastante resistentes.

Uma alternativa para a redução dos efluentes seria uma melhoria da capacidade da molécula do corante permanecer na fibra, diminuindo a quantidade do corante utilizado no durante o processo de tintura, diminuindo o custo e provavelmente a qualidade do efluente.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. et al. Tratamento de Efluentes Industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/a23v27n5.pdf>>. Acesso em: 26 abr. 2015.
- ARAÚJO, M. E. M. de. Corantes naturais para têxteis da antiguidade aos tempos modernos. **Conservar Patrimônio**, Lisboa, n.3-4, p. 39-51, 2006. Disponível em: <http://moodle.ciencias.ulisboa.pt/pluginfile.php/83484/mod_resource/content/1/4_corantes.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2015.
- BARBOSA, Ana Patrícia Alves; GONDIM, Amanda Laís do Nascimento; PAZ, Mabel Calina de França. Remoção do corante preto pirazol por *Pseudomonas aeruginosa*. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 2. 2007, João Pessoa, PB. **Anais eletrônicos...** João Pessoa, PB, 2007. Disponível em: <http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20080220_102036_MEIO-147.pdf>.
- BARRETO, N, S, E. **Descoloração e detoxificação do azo corante alaranjado II por *Geobacillus stearothermophilus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *P. fluorescens* Isolados em Cultura Mista** 2006.167f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife 2006. Disponível em: <http://www.repositorio.ufpe.br/bitstream/handle/123456789/2057/arquivo5204_1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 maio 2015.
- BENITE, A. M. C.; MACHADO, S. de P. Siderófolos: uma resposta dos microorganismos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6B, p. 1155-1164, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n6b/13131.pdf>>. Acesso em: 29 abr. 2015.
- BRUSCATO E.C. **Potencial Biotecnológico de Fungos Endofíticos na Descoloração de Corantes da Indústria Têxtil** 2011.117f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas)-Universidade do Paraná, Curitiba 2011. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/29776/R%20-%20D%20-%20ELISANDRO%20CESAR%20BRUSCATO.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 maio 2015.
- CHAGAS, M. de A. **Tratamento de efluente têxtil por processos físico-químico e biológico**. 2009. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009. Disponível em: <http://repositorio.ufpe.br/bitstream/handle/123456789/5020/arquivo2214_1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 27 abr. 2015.
- CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA - 4. Região. **Corantes e pigmentos**. São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos>. Acesso em: 27 abr. 2015.
- CORRÊA, C. A. R. et al. Uso de extrato de levedura como fonte de carbono e de mediadores redox, para a degradação anaeróbia de azo corante. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, p. 559-568, out./dez. 2009. Disponível em <<<http://www.scielo.br/pdf/esa/v14n4/16.pdf>>>. Acesso em: 21 abr. 2015.

DANTAS, A. F.; COSTA, A. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Uso do Violeta de Alizarina N(AVN) como reagente espectrofotométrico na determinação de alumínio. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n2/2112.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2015.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP**. 2005. 136 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/91/91131/tde-21022006-160612/pt-br.php>>. Acesso em: 27 abr. 2015.

DULLIUS C.H. **Utilização de fungos para biodegradação de corantes têxteis sintéticos** 2004.72f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional)-Universidade de Santa Cruz do Sul,Santa Cruz do Sul 2004.Disponível em : <<http://btd.unisc.br/Dissertacoes/CarlosDullius.pdf>. > Acesso em: 22 maio 2015.

DURAN N., FREIRE R.S. F., PELEGRINI R., KUBOTA L.T., Novas Tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n.4, 2000, p.439-574. Disponível em: http://www.scielo.br/readcube/epdf.php?doi=10.1590/S010040422000000400013&pid=S010040422000000400013&pdf_path=qn/v23n4/2650.pdf&lang=pt> Acesso em: 25 maio 2015.

FREITAS F.D.A.de, PEREIRA A.R.B., Uso de microorganismos para a biorremediação de ambientes impactados. **Pereira & Freitas**, v.6, n 6, 2012 p. 975 – 1006. Disponível em: http://tratamento44.dominiotemporario.com/r10/Lib/Image/art_737726757_4818-22161-2-PB.pdf. Acesso em: 27 maio 2015.

GUARATINI, C. C. I.;ZANONI, M.V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n.1, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2015.

KUNZ, A. et al. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n1/10428.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2015.

MATTAR, M. da S.; COSTA, H. B. da; BELISÁRIO, M. Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 76, abr./maio 2015. Disponível em: <<http://www.revistaanalytica.com.br/artigos/12.pdf>>. Acesso em: 27 abr. 2015.

MONEGO, M. L. C. Del. **Degradação Eletroquímica de Corantes e Efluentes da Indústria Têxtil**. 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007. Disponível em: <<http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/dissertacoes/MONEGO,%20Maurici%20Luzia%20Charnovski%20Del.pdf>>. Acesso em: 30 março. 20:57 .

MORAES, S. G. de. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. 1999. 141 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999. Disponível em:

<<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000195830>>. Acesso 28 abr. 2015.

OLIVEIRA, A. R. M.; ZCZERBOWISKI, D. Quinina: 470 anos de história, controvérsias e desenvolvimento. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1971-1974, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n7/48.pdf>>. Acesso em: 13 abr. 2015.

OLIVEIRA, M. C. L. de. **Descoloração de corante industrial têxtil por *Pseudomonasoleovorans* CBMAI 0703**. 2010. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Centro de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010. Disponível em: <http://www.repositorio.ufpe.br/bitstream/handle/123456789/1303/arquivo118_1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 27 abr. 2015.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, Rio Grande do Norte, v. 5, p. 98-106, 2013. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239/729>>. Acesso em: 14 abr. 2015.

REIS, L. G. T. dos. **Degradação do corante vermelho congo em solução aquosa através de plasma obtido por eletrólise de alta tensão**. 2009. 97 f. Dissertação (Mestrado em Magister Scientiae) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2009. Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp138241.pdf>>

RIBEIRO, Ana Paula Acerbi. **Efeito de Fungos Basidiomicetos na Descoloração e Fitotoxicidade de Corante Sintético e Efluente Têxtil**, (Pós Graduação em Microbiologia Agrícola) Universidade Federal de Lavras. Lavras-MG 2013. Disponível em: http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/961/2/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Efeito%20de%20fungos%20basidiomicetos%20na%20descolora%C3%A7%C3%A3o%20e%20fitotoxicidade%20de%20corante%20sint%C3%A9tico%20e%20efluente%20t%C3%AAtil.pdf. Acesso em : 28 abr. 15:59.