

USO DE REATOR BIOLÓGICO COM FUNGOS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA CONTENDO CORANTE VERMELHO CONGO.

**Carla VIDAL (1); Bárbara BARBOSA (2); Carlos Ronald PESSOA (3); Rinaldo ARAÚJO (4);
Glória SAMPAIO (5); Kelly RODRIGUES (6)**

(1) CEFET-CE, Rua Fiscal Vieira, 3781 apto 208, telefone: 88393968, e-mail: carlab.vidal@gmail.com

(2) CEFET-CE, e-mail: bitabarbosa@hotmail.com

(3) UFC, e-mail: ronaldpw25@yahoo.com.br

(6) CEFETCE, e-mail: rinaldo@cefetce.br

(5) CEFET-CE, e-mail: gloriamarinho@cefetce.br

(6) CEFET-CE, kelly@cefetce.br

RESUMO

Efluentes de indústrias têxteis apresentam em sua composição compostos de difícil degradação, como corantes, pigmentos e outros compostos que, devido aos seus elevados teores tóxicos, causam danos ao meio ambiente e a saúde pública, sendo necessário o seu tratamento antes de serem descartados em corpos hídricos. A utilização de tratamentos biológicos para redução de poluentes de águas residuárias tem se mostrado eficiente e financeiramente viável. Os fungos exercem papel importante dentro do saneamento, pois atuam nos processos de transformação dos resíduos orgânicos, funcionando como recicladores de matéria nos diversos ecossistemas. O presente trabalho avaliou o desempenho de um reator biológico contínuo e de fluxo ascendente inoculado com a espécie *Aspergillus niger* AN400 para o tratamento de água residuária sintética têxtil, objetivando remover cor, corante, matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. O reator possuía volume útil de 5 L e operou com tempo de detenção hidráulica de 8 horas, possuindo tempo total de operação de 54 dias, com 2 coletas semanais. A água residuária sintética têxtil era constituída de 0,25 g/L de corante vermelho congo, 0,28 g/L de NH_4Cl , 0,25 g/L de K_2HPO_4 , 0,1 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, e 0,01 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A glicose (0,5 g/L) foi adicionada como co-substrato. As análises realizadas foram: demanda química de oxigênio, fósforo total, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, pH, cor e corante. Os resultados mostraram eficiência média do reator com fungos de 71% e 70,5% para remoção de matéria orgânica bruta e filtrada, respectivamente; de 7%, para amônia; 93% para nitrato; 27% para nitrito; 4% para fósforo; 76% para corante e 76% e 65% para remoção de cor real e aparente, respectivamente. A eficiência de remoção de corante foi considerada boa, sendo que, embora a remoção de fósforo e amônia do reator ainda tenham sido pouco significativa, os percentuais de remoção ora alcançados dão indícios da necessidade de continuação dos experimentos para a obtenção de maiores eficiências para amônia e fósforo.

Palavras-chave: Água residuária sintética têxtil, reator aeróbio com fungos, remoção de cor, remoção de nutrientes.

1. INTRODUÇÃO

O atual modelo de consumo da sociedade moderna implica em quantidades, cada vez maiores, de exploração do meio ambiente. Com intuito de minimizar os impactos ocasionados por essa exploração, várias iniciativas vêm sendo concretizadas, dentre elas, destacam-se o tratamento de resíduos líquidos de indústrias, em especial às de beneficiamento de tecido (DOS SANTOS, 2005).

Essas indústrias apresentam grande volume de efluente, sendo estes potencialmente prejudiciais ao meio ambiente e ao homem, têm como característica a elevada carga orgânica e a presença intensa de corantes que não se aderem à fibra durante o processo de tingimento (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Com relação ao tratamento de efluentes têxteis com fungos, embora boa parte dos trabalhos encontrados seja com uso de biomassa morta (FU e VIRARAGHAVAN, 2002; PATEL e SURESH, *in press*), estudos com emprego de biomassa viva em reatores biológicos têm conduzido a bons resultados, particularmente quanto à remoção de cor e matéria orgânica carbonácea, ainda que, em se tratando da remoção nutrientes (nitrogênio e fósforo), apresente limitações (VASCONCELOS et al., 2006).

A proposta de tratamento biológico com fungos é devido ao potencial degradante desses microrganismos, sendo estes mais resistentes à mudanças de ambiente e com capacidade de polimerizar compostos de difícil biodegradação. Seu potencial já foi estudado no tratamento de águas residuárias com pesticidas (SAMPAIO, 2005), de beneficiamento da castanha de caju (VIDAL *et al.*, 2006), da indústria petrolífera (FÉLIX, *et al.*, 2006), tendo bons resultados obtidos em relação aos compostos que se objetivava remoção.

Esta pesquisa teve como proposta estudar o tratamento biológico de águas residuárias têxteis empregando reator com fungos, o qual foi inoculado com a espécie *Aspergillus niger* AN400. O objetivo principal da pesquisa foi a verificação da remoção de corante, matéria orgânica carbonácea, em termos de DQO e nutrientes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi montado e operado um reator biológico de leito fixo e escoamento ascendente, inoculado com *Aspergillus niger* AN400, em escala de laboratório, para tratamento biológico da água residuária sintética têxtil. O reator foi operado no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) do Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará (CEFET-CE), Fortaleza-CE.

A pesquisa foi dividida em etapas: cultivo e contagem de esporos de *Aspergillus niger* AN400; montagem e operação do reator aeróbio de leito fixo e fluxo ascendente inoculado com fungos. A escolha do Vermelho Congo foi baseada na facilidade de obtenção do corante, bem como por apresentar formulação conhecida, apresentada na Figura 1.

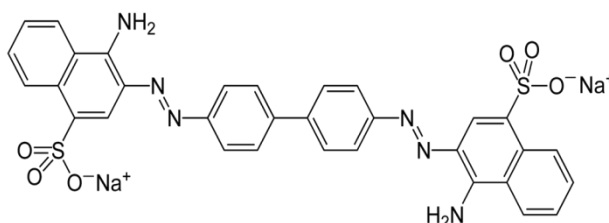


Figura 1- Estrutura do corante Vermelho Congo

1.1. Água residuária.

A água residuária sintética têxtil que alimentou o reator aeróbio foi preparada com água de torneira, acrescida de 0,25 g/L do azo corante Vermelho Congo, macro nutrientes (Tabela 1) e 1 mL de solução contendo micro nutrientes (50mg/L de H_3BO_3 , 2000 mg/L de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 50mg/L de $ZnCl_2$, 500 mg/L de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 38 mg/L de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 90 mg/L de $AlCl_3 \cdot H_2O$, 2000 mg/L de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$). Foram utilizados como substrato primário 500 mg/L de sacarose, passando posteriormente a não ser mais adicionado, a fins de verificação de sua influência.

Tabela 1: Macro nutrientes adicionados para composição da água residuária.

| Composto | Concentração (mg/L) |
|----------------------|------------------------|
| NH_4Cl | 280 |
| K_2HPO_4 | 250 |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 100 |
| $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 10 |

1.2. Reator biológico com fungos

1.2.1. Cultivo, produção e contagem de esporos da espécie fúngica

O cultivo e produção da espécie fúngica foi realizado de acordo com os procedimentos descritos em Sampaio (2005). A espécie *Aspergillus niger* AN400 foi cultivada em placas de Petri com meio de cultura Agar Sabouraud Dextrose, acrescido de 1mL da solução de Vishniac por litro de meio de cultura e 0,05 g cloranfenicol /L (antibiótico para minimizar a proliferação das bactérias).

As placas foram colocadas em uma caixa de isopor, previamente limpa e desinfetada, com solução de hipoclorito de sódio a 10%, pelo período de sete dias, e mantida à temperatura de 28°C.

Os esporos de *Aspergillus niger* foram removidos das placas com 4 mL solução de Tween 80 e transferidos para tubos de ensaio. Para contagem dos esporos foi preparada uma solução de esporos utilizando 50 µL de suspensão, previamente agitada em agitador tipo Vórtex, acrescido de 950 µL de solução Tween 80, resultando em diluição de 1:20. Em seguida foram transferidos, para uma câmara de Neubauer, 20 µL da solução preparada, onde se procedeu a contagem dos esporos em microscópio óptico. Para o cálculo do número de esporos foi empregada a Equação 1.

$$\text{esporos/mL} = \text{esporos contados} \cdot \text{diluição} \cdot 2,5 \times 10^5. \quad [\text{Eq. 1}]$$

1.2.2. Imobilização dos fungos no meio suporte

O reator foi preenchido com o meio suporte e, em seguida, com meio de crescimento adaptado de Rodrigues (2006), sendo acrescido de 0,05 g cloranfenicol /L.

Foi adicionado como inóculo solução de esporos na concentração de 2×10^4 esporos/L, permanecendo sob aeração, durante 24 h, sendo alimentado continuamente, sob recirculação, com o referido meio de crescimento, durante 4 dias, até a formação do biofilme na superfície do material suporte.

Após este período, o reator foi operado em regime de escoamento contínuo, sem recirculação, procedendo-se à partida do sistema.

1.2.3. Operação e monitoramento reator biológico com fungos (RBF)

O reator aeróbio de leito fixo e escoamento ascendente foi confeccionado em acrílico, com volume total de 5L, e diâmetro interno de 90 mm e 80 cm de altura, com dispositivos de entrada e saída da água residuária a ser tratada e ainda um dispositivo para entrada de ar, cujo fornecimento foi realizado por mini-compressor de ar.

O meio suporte empregado foi manta de polietileno, cortada em quadrados de 2 x 2 cm, pesada e acomodada dentro do reator em redes de polietileno.

1.3. Ciclos de Operação

O reator biológico foi operado com TDH de oito horas, em duas fases de alimentação diferentes: com adição de sacarose, concentração de 0,5 g/L, e sem adição de sacarose.

O reator operou 75 dias, sendo feitas 19 coletas.

É importante ressaltar que antes do reator ser submetido a operação visando o tratamento da água residuária sintética, o mesmo foi utilizado como unidade de pós-tratamento de efluente de filtro anaeróbio, no tratamento da referida água residuária (dados não apresentados neste trabalho).

2.3 Variáveis determinadas

As variáveis físico-químicas determinadas no presente estudo foram: demanda química de oxigênio (DQO) da amostra bruta e filtrada, corante, cor real e aparente, pH, nitrito, nitrato, fósforo e amônia. As análises seguiram as determinações de APHA (1995). O pH do afluente e do efluente foi medido com intuito de manter o meio ácido.

1.4. Teste de adsorção

Para que o potencial de degradação dos fungos envolvidos no processo fosse comprovado, realizou-se um teste de adsorção onde a parcela de corante que ficou retida na manta pode ser quantificada. O teste foi realizado de acordo com Rodrigues (1999).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

• Demanda química de oxigênio

O percentual médio de remoção de matéria orgânica bruta no reator biológico, com adição de sacarose, foi 71% e 70,5% para matéria orgânica dissolvida. Com a retirada da sacarose, a partir do 55º dia de operação, os percentuais foram de 79,2% e 81,4% de remoção de matéria orgânica bruta e dissolvida, respectivamente. Esses números fornecem indicativo de que a adição de fonte externa de carbono não exerceu resultados mais significativos, embora em outros trabalhos a adição de sacarose tenha melhorado os percentuais de remoção.

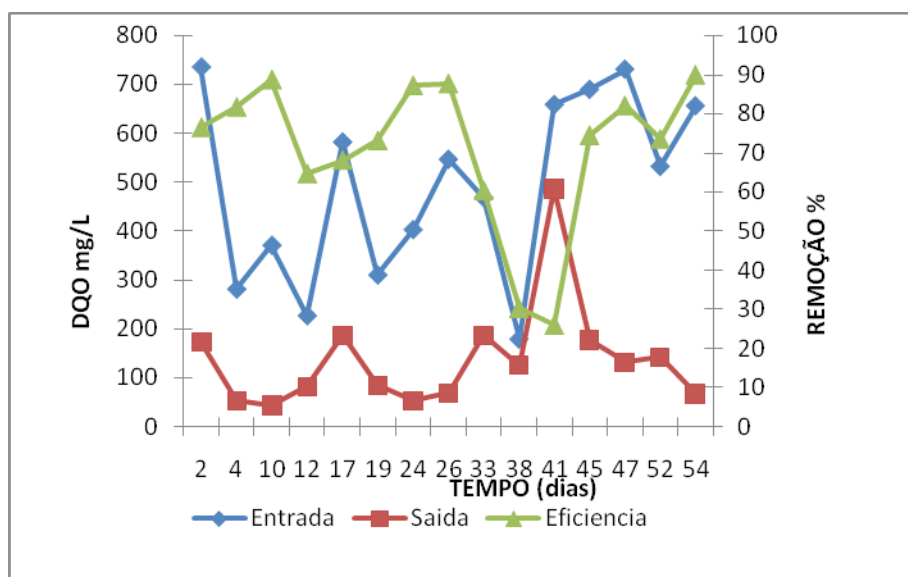


Figura 2 – Entrada, saída e percentual de remoção de DQO bruta no RBF.

A biomassa ao se desprender do material suporte contribui com aumento da concentração de matéria orgânica presente no efluente, representando a parcela de matéria orgânica em suspensão, elevando assim, a concentração em termos de DQO total. Nesta pesquisa, como os valores de matéria orgânica bruta e dissolvida ficaram muito próximos, pode-se inferir que o meio suporte empregado (manta de polietileno) foi

ideal para fixação dos fungos e estabelecimento do biofilme, permanecendo a biomassa bem aderida durante a operação do reator no TDH estudado.

Félix *et al.* (2006), utilizando água residuária de indústria petrolífera em reator de fluxo contínuo inoculado com *Aspergillus niger* tiveram as melhores remoções de matéria orgânica, em termos de DQO bruta, em TDH de 8 h, com percentual de 79% de remoção média. Nesta pesquisa o percentual médio de remoção obtido foi de 71%, com TDH de 8 h. A diferença entre as remoções obtidas por Félix *et al.* (2006) e as encontradas neste estudo podem ser devidas à presença de corantes da classe azo, caracterizados por seu poder recalcitrante, sendo estruturas mais complexas de serem degradadas.

Na Figura 3 é mostrada a diferença entre as remoções de matéria orgânica bruta, em termos de DQO bruta, com e sem adição de sacarose.

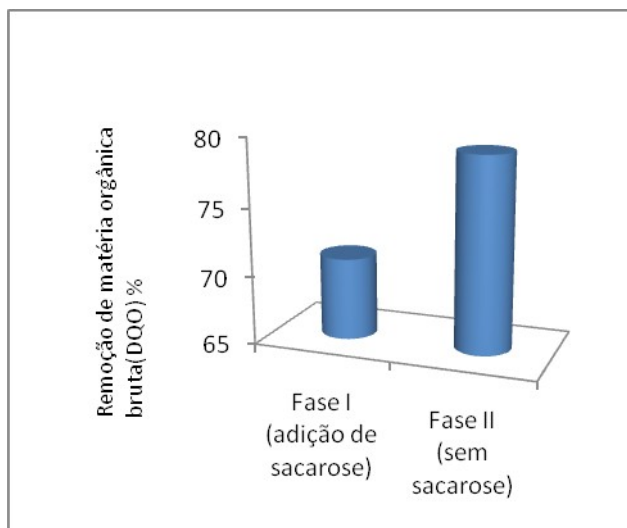


Figura 3 – Remoção de matéria orgânica bruta nas fases de operação do reator biológico.

- **Corante**

O percentual médio de remoção de corante foi de 76% e 95%, para operação com adição de sacarose e sem sacarose, respectivamente. A concentração de corante no afluente do reator variou de 13,2 mg/L a 22,2 mg/L. Pelas remoções obtidas, percebeu-se que a introdução de fonte externa de carbono para o reator com fungos não obteve melhora nas eficiências. Isso pode ter ocorrido pela adaptação dos fungos ao meio. Outra explicação seria pelo fato da glicose ter funcionado como um inibidor, uma vez que os fungos tenderam a utilizá-la em detrimento do corante.

O teste de adsorção realizado comprovou que os agentes que promoveram a degradação do corante foram, efetivamente, os microrganismos. O teste avaliou a capacidade do material suporte empregado de adsorver o corante, sendo alcançado o ponto de saturação da manta com 30,4 mg/L de corante. O valor removido pelos microrganismos foi 422 mg/L.

- **Carga orgânica volumétrica (COV)**

A COV representa a concentração de matéria orgânica aplicada sob os microrganismos, em volume e tempo definido.

A carga orgânica média aplicada no reator biológico foi de 14 mgDQO/L.dia, percebendo-se que quanto maior a carga orgânica aplicada aos microrganismos, menor foi seu potencial de degradação. Essa observação contraria Toledo (1997), visto que o autor concluiu que sob valores mais altos de carga orgânica, mais estes realizavam degradação. No entanto, o autor encontrou, em ensaio de um biorreator, o valor de 8kg DQO/m³.dia como limitante, ou seja, para cargas acima desse valor, os percentuais de remoção caíram.

- **Nutrientes**

Na fase com sacarose, observou-se 7 % de remoção média de amônia, sendo que nos 12º, 19º e 38º dias houve síntese de amônia, com aumentos de 33%, 9% e 5%, respectivamente. Na fase sem sacarose, houve síntese de apenas 1% de amônia (Figura 4).

Segundo JENNINGS (1995) apud FREITAS NETO et al., 2007, algumas espécies de *Aspergillus* podem produzir amônia a partir de nitrato e nitrito. Como houve consumo de oxigênio no reator, é provável que amônia tenha sido liberada para o meio líquido após a atividade enzimática de quebra de compostos orgânicos nitrogenados presentes no afluente, como o corante vermelho, uma vez que o mesmo possui em sua estrutura molecular o nitrogênio.

Outra possibilidade para explicar o aumento na concentração de nitrogênio amoniacal no efluente do reator seria pelo metabolismo dos fungos, que podem liberar amônia pelos vacúolos (RODRIGUES, 2006).

FREITAS NETO et al., (2007), utilizaram reator biológico aeróbio com fungos (RBF), com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, tratando efluentes de refinarias de petróleo, operado com TDH de 8 horas, sem adição de fonte de carbono e carga orgânica volumétrica (COV) de 31,63 mg DQO/L.h, obtiveram síntese de 43% ($\pm 37,6\%$) de amônia, com valor médio da concentração no efluente de 10,62 mg N-NH₃/L. Sendo o valor médio de DQO afluente de 253 (± 102) mg DQO/L, e de 7,87 mg N-NH₃/L.

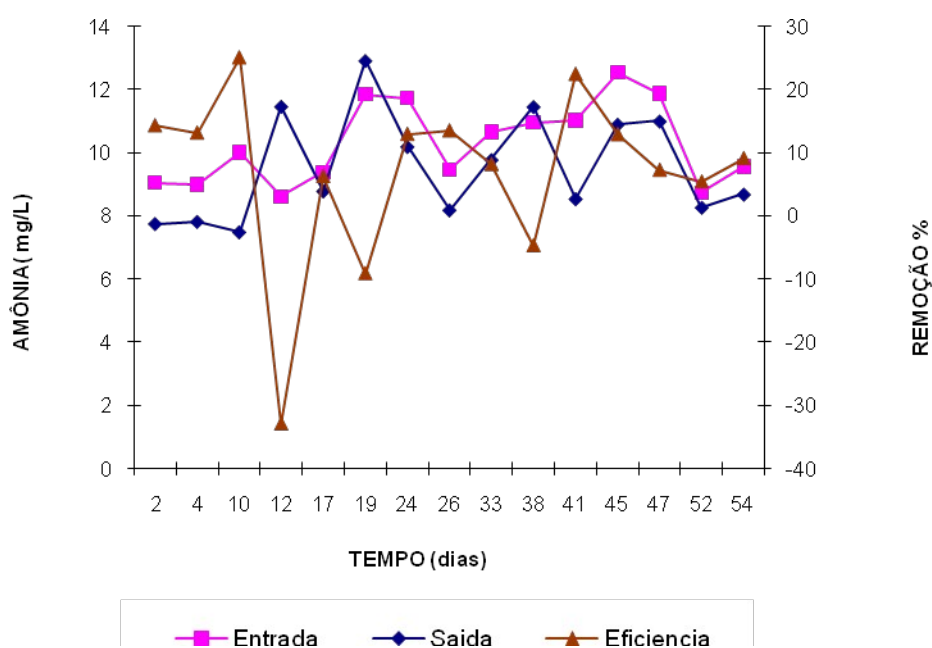


Figura 4 - Remoção de amônia nas fases de operação do reator biológico.

Apesar das baixas concentrações de nitrito no afluente, em média, 0,1 mg N-NO₂/L, houve remoção média de 27% e 35%, para fase com e sem sacarose, respectivamente (Figura 5). As concentrações de afluente de nitrato foi em média de 21 mg N-NO₃/L, mesmo com a alta carga de nitrato foi possível obter alta eficiência média de 93% e 80%, para fase com e sem sacarose (Figura 6). Segundo GRIFFIN (1994), na ausência de fontes primárias de carbono, os fungos têm preferência por nitrato. No presente trabalho, os fungos tiveram preferência por nitrato nas duas fases, com e sem fonte de carbono.

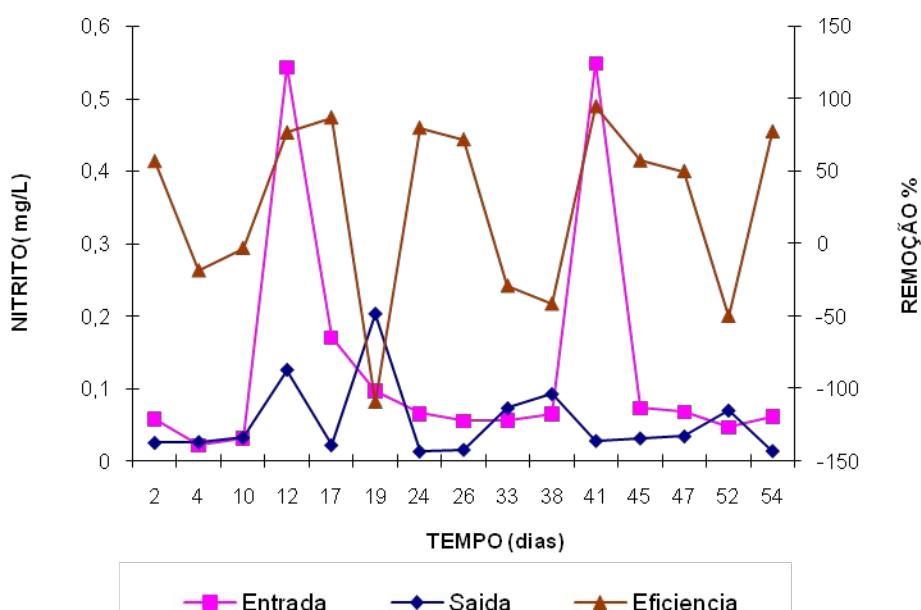


Figura 4 - Remoção de nitrito nas fases de operação do reator biológico.

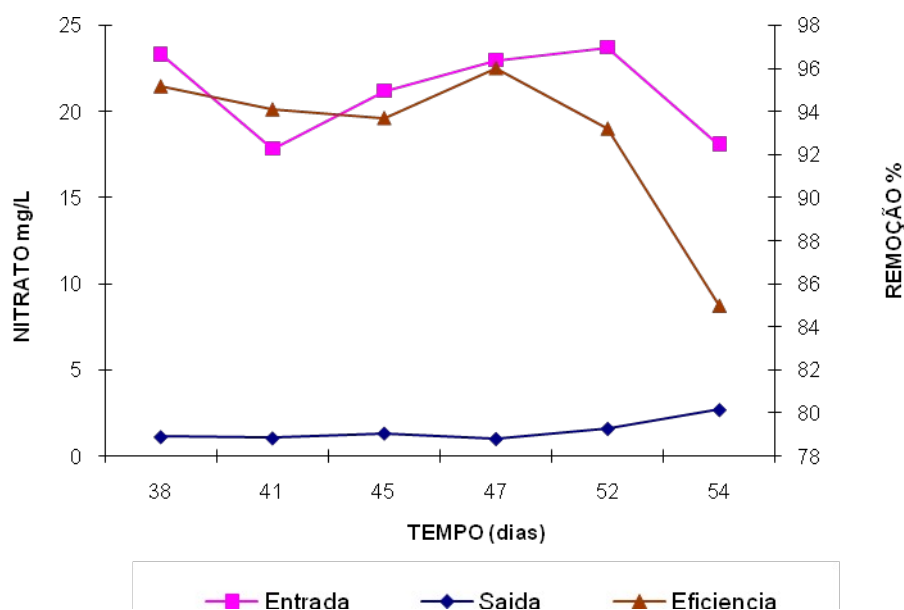


Figura 5 - Remoção de nitrato nas fases de operação do reator biológico.

Em relação à remoção de fósforo, reator não foi eficiente, apresentando remoção de 4% e 6%, para fase com e sem sacarose, respectivamente (Figura 6). Segundo Jennings (1995) apud Sampaio et., (2003), o pH exerce influência sobre o transporte de ortofosfato no metabolismo fúngico sendo que, para valores de pH acima de 5,5 a tendência é haver diminuição no consumo de ortofosfato. Na presente pesquisa, apesar do pH ter sido acidificado para 4, não resultou em melhora na remoção de fósforo.

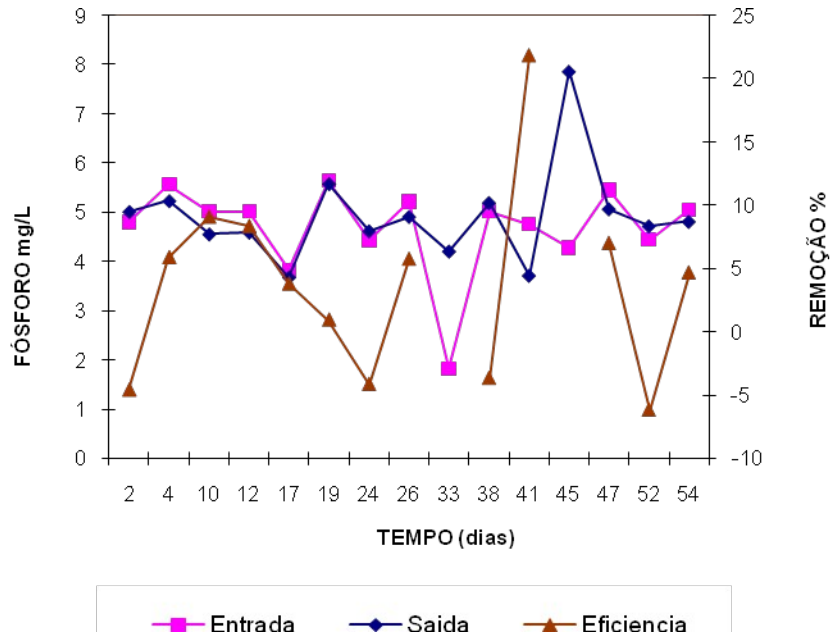


Figura 6 - Remoção de fósforo nas fases de operação do reator biológico.

- **pH**

O pH do afluente do reator variou de 3 a 6 e no efluente o pH manteve-se em média em 5, porém o mesmo era acidificado para 4 no afluente, que é o pH ideal para desenvolvimento da espécie fungica utilizada no trabalho (Figura 7).

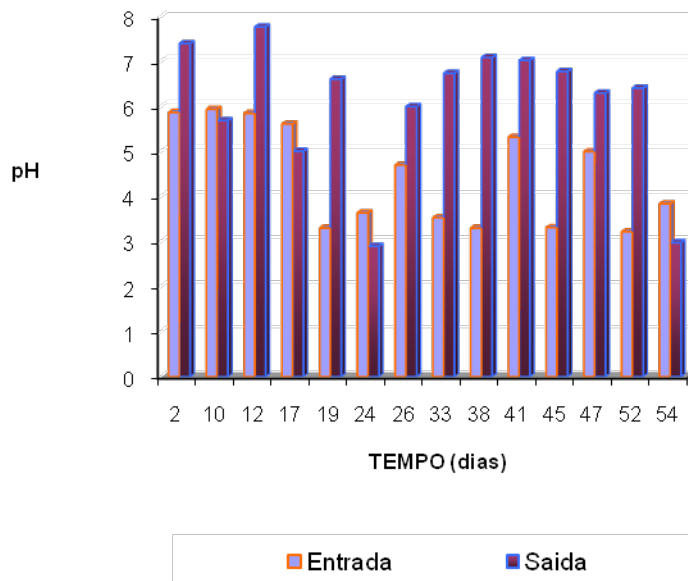


Figura 7 – Variação do pH nas fases de operação do reator biológico.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DOS SANTOS, E. V. M *et al* . **Avaliação de dois TDH no tratamento biológico de efluente têxtil em reatores com fungos**. II Congresso de Pesquisa e Inovação tecnológica da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa – PB – 2007.
2. FÉLIX, J.P.L. *et al* . **Remoção de DQO e fenóis totais presentes em efluentes de indústria petrolífera utilizando reatores de leito fixo e fluxo contínuo inoculado com *Aspergillus niger* AN400**. Gestão e tratamento de resíduos líquidos gerados na cadeia produtiva do petróleo: 1ª Coletânea de trabalhos técnicos /coordenador Mário Takayuki Kato; prefácio Antônio Fernando de Souza Queiroz. – Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2006.
- FREITAS NETO, M. A, FELIX , J. P. L, ARTHAUD, I. D. B, LEITÃO, R. C, SANTAELLA, S. T. **Remoção de compostos nitrogenados de águas residuárias de refinarias de petróleo através de reatores biológicos com fungos**. Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 28, n. 1, p. 85-96, jun. 2007.
3. GRIFFIN, D. H. *Fungal physiology*. 2 nd ed. New York. Wiley-Liss, 1994. 458p.
4. GUARATINI, C.C.T. e ZANONI, M. V. B. **"Corantes Têxteis"**, Química Nova, p. 71- 78(1999).
5. O'DONNELL, D., WANG, L., XU, J., RIDGWAY, D., GU, T., MOO-YOUNG, M. **Enhanced heterologous protein in *Aspergillus niger* through pH control of extracellular protease activity**. Biochemical Engineering Journal. 8: 187 – 193, 2001.
6. PATEL, R, SURESH, S. (*in press*). Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. **Bioresource Technology**.
7. RODRIGUES, K. A. Uso de reator biológico com fungos para remoção de fenol de água residuária sintética com fenol. 2006, 144p. Tese. (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2006.
8. SAMPAIO, G. M. M. S. **Remoção de metil paration e atrazina em reatores com fungos**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo). São Carlos, 2005.
9. SANTOS, E. M. A *et al* . **Influência do tempo de detenção hidráulica em um sistema UASB seguido de um reator biológico com fungos para tratar efluentes de indústria de castanha de caju** . Artigo técnico – Engenharia Sanitária e ambiental- 2006.
10. VASCONCELOS, E., ANTUNES, H.S.F., MELO, I.P., GOMES, R.B., RODRIGUES, K.A., SAMPAIO, G.M.M.S.S. **Remoção de cor e dco de efluente de indústria têxtil em reatores de leito fixo e fluxo ascendente com fungos**. . I Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica Natal-RN, 2006
11. VIRARAGHAVAN, T., FU, Y. Removal of Congo Red from an aqueous solutions by fungus *Aspergillus niger*. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 239-247. 2002