
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
ÁREA DE: MICROBIOLOGIA APLICADA

ESTUDO DA INTERAÇÃO ADSORTIVA ENTRE
Saccharomyces cerevisiae, *Moringa oleifera*
E TRÊS CLASSES DE CORANTES TEXTÉIS

HENGLI BARBOSA PECORA

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Campus de Rio Claro, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas (Área de concentração: Microbiologia Aplicada).

Rio Claro
Janeiro 2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS - RIO CLARO
DEPARTAMENTO DE BIOQUÍMICA E MICROBIOLOGIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
ÁREA DE: MICROBIOLOGIA APLICADA

HENGLI BARBOSA PECORA

**ESTUDO DA INTERAÇÃO ADSORTIVA ENTRE
Saccharomyces cerevisiae, *Moringa oleifera*
E TRÊS CLASSES DE CORANTES TEXTÉIS**

ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS RENATO CORSO

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Campus de Rio Claro, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas (Área de concentração: Microbiologia Aplicada).

Rio Claro
Janeiro 2017

576 Pecora, Hengli Barbosa
P369e Estudo da interação adsorptiva entre *Saccharomyces cerevisiae*, *Moringa oleifera* e três classes de corantes têxteis / Hengli Barbosa Pecora. - Rio Claro, 2017
147 f. : il., figs., gráfs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro
Orientador: Carlos Renato Corso

1. Micro-organismos. 2. Biorremediação. 3. Biossorção. 4. Coagulação. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: ESTUDO DA INTERAÇÃO ADSORTIVA ENTRE *Saccharomyces cerevisiae*, *Moringa oleifera* E CORANTES TÊXTEIS

AUTORA: HENGLI BARBOSA PECORA

ORIENTADOR: CARLOS RENATO CORSO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIAS BIOLÓGICAS (MICROBIOLOGIA APLICADA), pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. CARLOS RENATO CORSO
Departamento de Bioquímica e Microbiologia / IB Rio Claro



Profa. Dra. DEJANIRA DE FRANCESCHI DE ANGELIS
Departamento de Bioquímica e Microbiologia / IB Rio Claro



Prof. Dr. ANTONIO SÉRGIO SPANÓ SEIXAS
Departamento de Morfologia e Patologia / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS

Rio Claro, 24 de fevereiro de 2017

Título alterado para: ESTUDO DA INTERAÇÃO ADSORTIVA ENTRE *Saccharomyces cerevisiae*, *Moringa oleifera* EM 3 CLASSES DE CORANTES TÊXTEIS

Dedico este trabalho àqueles que sempre me incentivavam a seguir em frente e não mediram esforços para que fosse alcançada mais essa conquista.

Aos meus pais, Eliete e Antonio

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças para concluir mais esta etapa e por iluminar, proteger e guiar meus caminhos.

Agradeço ao meu orientador Carlos Renato Corso por todo apoio, confiança, dedicação e paciência.

A minha mãe Eliete e meu pai Antonio por serem pais maravilhosos, sempre se preocupando e dando todo o apoio possível. Reconheço todos os seus esforços para me ver feliz, realizada e por me ajudarem a superar todos os obstáculos. Obrigada, sem vocês nada disso seria possível. Também agradeço ao meu irmão Henri que mesmo estando às vezes distante, sempre encontra algum modo de demonstrar seu carinho.

Agradeço a minha filha Endi, por todos os momentos maravilhosos e experiências que me proporciona diariamente. O seu amor e carinho me trazem alegria para viver e sua presença me inspira a tentar ser uma pessoa cada vez melhor. Te amo incondicionalmente.

Ao meu namorado, por todo amor, apoio e compreensão. O seu carinho e preocupação foram muito importantes para mim ao longo desta etapa. Obrigada por me mostrar que a vida pode ser ainda mais bela quando se tem ao lado um companheiro que te ama, respeita e apóia.

Aos meus amigos Sandália, Caju e Artur pelos desabafos, conversas e conselhos. Também por me ajudarem sempre que possível. Agradeço especialmente a Lianne que durante todos estes anos se mostrou uma amiga valiosa, que esta sempre disposta a ajudar. Sua amizade foi de muita importância para que eu conseguisse superar diversos momentos difíceis.

RESUMO

A indústria têxtil utiliza grandes quantidades de água e em seus processos industriais ocorrem muitas perdas de produtos como corantes, detergentes e engomantes, assim elevadas quantidades de efluentes carregados com diversas substâncias são gerados. Esses efluentes trazem os corantes como principais substâncias contaminantes. Os corantes são moléculas estáveis, de difícil degradação e acarretam graves conseqüências prejudiciais aos organismos. Devido à grande problemática causada por essas substâncias, diversos tratamentos vêm sendo estudados, entre eles, tratamentos alternativos que associem baixo custo, disponibilidade e ausência de subprodutos tóxicos. A biossorção e floculação são processos que se mostram cada vez mais promissores na remoção de corantes provenientes de efluentes têxteis. A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é um adsorvente eficiente, porém uma vez que ocorre o processo de adsorção do corante na levedura, esta precisa passar por algum processo para que decante. A *Moringa oleifera* é uma espécie arbórea já utilizada no tratamento de clarificação de águas turvas, contendo em sua semente uma proteína com grande potencial de coagulação/floculação. Portanto, o presente trabalho propõe avaliar o uso de *Moringa oleifera* e *Saccharomyces cerevisiae* no tratamento de remoção dos corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B em soluções aquosas, analisando a descoloração, a fitotoxicidade e possíveis alterações moleculares das amostras. Os tratamentos foram feitos utilizando-se diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, pó de sementes de *Moringa oleifera* e sobrenadante de suspensão de pó de sementes de *Moringa oleifera* nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5, e as amostras foram analisadas utilizando-se espectrofotometria UV-VIS e FTIR. Para os bioensaios de fitotoxicidade as espécies *Lactuca sativa* e *Eruca sativa* foram utilizadas como organismos teste, sendo as sementes expostas a soluções dos corantes em diferentes concentrações, além de serem expostas as amostras dos corantes após os tratamentos. Foi possível verificar mediante análises dos resultados, que os tratamentos utilizando leveduras são muito eficientes no pH 2,5, chegando a alcançar 90% de remoção dos corantes Acid Orange 7 e Direct Violet 51, e até 80% do Procion Red HE7B, porém, sua capacidade adsorptiva diminui drasticamente em valores de pH menos ácidos. Os tratamentos utilizando-se sementes de *M. oleifera*, tanto em pó quanto o sobrenadante da suspensão do pó, também se mostraram mais eficientes no pH 2,5, porém a capacidade de remoção dos corantes não altera muito com a mudança do pH. Nos testes de fitotoxicidade dos corantes a espécie *L. sativa* apresentou mais sensibilidade à presença dos corantes do que *E. sativa*, e o corante Acid Orange 7 se mostrou o mais tóxico, seguido do Direct Violet 51 e Procion Red

HE7B. De modo geral, a fitotoxicidade das amostras após tratamentos aumentam, devido à ação de enzimas extracelulares que reagem com as moléculas de corante e geram metabolitos tóxicos. Os resultados obtidos através das análises de FTIR realizadas com os corantes antes e depois dos tratamentos confirmaram a produção de subprodutos pela degradação das moléculas.

Palavras-chave: Corantes têxteis. Bioissorção. Coagulação. *Moringa oleifera*. *Saccharomyces cerevisiae*.

ABSTRACT

The textile industry uses large volumes of water and in industrial processes many losses of products like dyes, detergents and gougues occur, so high amounts of effluents loaded with various substances are generated. These effluents bring the dyes as the main contaminating substances. Dyes are stable molecules that are difficult to degrade and have serious harmful consequences for organisms. Due to the great problem caused by these substances, several treatments have been studied, among them alternative treatments that associate low cost, availability and absence of toxic byproducts. Biosorption and flocculation are processes that are increasingly promising in the removal of dyes from textile effluents. Yeast *Saccharomyces cerevisiae* is an efficient adsorbent, however, since the process of adsorption of the dye in the yeast takes place, it needs to undergo some process for it to decant. *Moringa oleifera* is an arboreal species already used in the treatment of clarification of turbid waters, containing in its seed a protein with great coagulation/flocculation potential. Therefore, the present work proposes to evaluate the use of *Moringa oleifera* and *Saccharomyces cerevisiae* in the treatment of Acid Orange 7, Direct Violet 51 and Procion Red HE7B dyes in aqueous solutions, analyzing discoloration, phytotoxicity and possible molecular alterations of the samples. The treatments were done using different amounts of lyophilized yeast, *Moringa oleifera* seed powder and *Moringa oleifera* seed powder suspension supernatant at pH 2.5; 4.5 and 6.5, and the samples were analyzed using UV-VIS spectrophotometry and FTIR. For the phytotoxicity tests the species *Lactuca sativa* and *Eruca sativa* were used as test organisms, the seeds being exposed to solutions of the dyes at different concentrations, besides the dye samples were exposed after the treatments. It was possible to verify through the analysis of the results that the treatments using yeasts are very efficient at pH 2.5, reaching 90% of the Acid Orange 7 and Direct Violet 51 dyes, and up to 80% of the Procion Red HE7B. Its adsorptive capacity decreases dramatically at lower acid pH values. The treatments using *M. oleifera* seeds both powder and supernatant from the powder suspension were also more efficient at pH 2.5, but the dye removal ability does not change much with the pH change. In the tests of phytotoxicity of the dyes the *L. sativa* species presented more sensitivity to the presence of the dyes than *E. sativa*, and the dye Acid Orange 7 proved to be the most toxic, followed by Direct Violet 51 and Procion Red HE7B. In general, the phytotoxicity of the samples after treatments increase due to the action of extracellular enzymes that react with the dye molecules and generate toxic metabolites. The results

obtained through the FTIR analyzes performed with the dyes before and after the treatments confirmed the production of byproducts by the degradation of the molecules.

Key-words: Textile dyes. Biosorption. Coagulation. *Moringa oleifera*. *Saccharomyces cerevisiae*.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivos gerais.....	4
2.2. Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1. A indústria têxtil.....	5
3.2. Corantes têxteis.....	7
3.3. Impactos ambientais dos efluentes têxteis.....	9
3.4. Sistemas de tratamentos de efluentes têxteis.....	11
3.4.1. Processos químicos	11
3.4.2. Processos físico-químicos.....	12
3.4.2.1. Adsorção	13
3.4.2.2. Coagulação/Floculação	14
3.4.3. Processos biológicos	15
3.4.3.1. Biossorção	16
3.4.2.1. Biodegradação	17
3.5. <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	18
3.6. <i>Moringa oleifera</i>	19
3.7. Testes de fitotoxicidade	22
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
4.1. Materiais e equipamentos utilizados.....	24
4.2. Corantes.....	24
4.2.1. Acid Orange 7	25
4.2.2. Direct Violet 51	25
4.2.3. Procion Red HE7B	26
4.3. Soluções dos corantes	26

4.4. Análises qualitativas dos corantes.....	27
4.4.1. Determinação dos comprimentos de onda de máxima absorção.....	27
4.4.2. Teste de estabilidade dos corantes	27
4.5. Análises quantitativas dos corantes.....	27
4.6. Teste de fitotoxicidade dos corantes.....	29
4.7. Preparação das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	31
4.8. Tratamento de bioadsorção com <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	31
4.9. Tratamento de coagulação/floculação com <i>Moringa oleifera</i>	32
4.9.1 Tratamento de coagulação/floculação utilizando sementes <i>Moringa oleifera</i>	32
4.9.2 Tratamento de coagulação/floculação utilizando o sobrenadante da suspensão do pó de sementes de <i>Moringa oleifera</i>	32
4.10. Tratamentos de bioadsorção e coagulação/floculação associados.....	34
4.10.1. Tratamento de bioadsorção associado com coagulação/floculação utilizando pó de sementes de <i>Moringa oleifera</i>	34
4.10.2. Tratamento de bioadsorção associado com coagulação/floculação utilizando o sobrenadante da suspensão do pó de sementes de <i>Moringa oleifera</i>	34
4.11. Teste de fitotoxicidade das amostras após tratamentos.....	36
4.12. Análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1. Análises Qualitativas dos Corantes.....	37
5.1.1. Determinação dos comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$).....	37
5.1.2. Teste de estabilidade dos corantes perante alteração de pH	39
5.2. Análises Quantitativas dos Corantes.....	41
5.3. Teste de fitotoxicidade dos corantes.....	43
5.3.1. Teste de fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	43
5.3.2 Teste de fitotoxicidade com <i>Eruca sativa</i>	49
5.4. Testes de remoção dos corantes.....	53
5.4.1. Tratamentos de bioadsorção com <i>S. cerevisiae</i> e coagulação com <i>M. oleifera</i>	53

5.4.2. Tratamentos associando os processos de bioadsorção e coagulação.....	64
5.5. Testes de fitotoxicidade após tratamentos.....	73
5.5.1 Teste de fitotoxicidade com <i>L. sativa</i> realizado com amostras após tratamentos.....	74
5.5.2. Teste de fitotoxicidade com <i>E. sativa</i> realizado com amostras após tratamentos.....	81
5.6. Análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	88
5.6.1 Corante Acid Orange 7.....	89
5.6.2. Possível via de degradação do corante Acid Orange 7.....	100
5.6.3. Corante Direct Violet 51.....	101
5.6.4. Possível via de degradação do corante Direct Violet 51.....	111
5.6.5. Corante Procion Red HE7B.....	113
5.6.6. Possível via de degradação do corante Procion Red HE7B.....	123
6. CONCLUSÃO.....	125
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128

1. INTRODUÇÃO

No Brasil a indústria têxtil se desenvolveu e se tornou um setor de grande impacto econômico e social. O Brasil exerce um importante papel no setor têxtil mundial, sendo o 6º país com maior produção de fios, filamentos e tecidos planos (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE). Como consequência do grande desenvolvimento da indústria têxtil, a demanda por corantes cresceu significativamente, chegando ao consumo nacional de 20 toneladas de corante anualmente (ASKU, 2005).

Atualmente, sabe-se que existem mais de 10 mil corantes disponíveis industrialmente. Estes compostos são amplamente utilizados, podendo ser aplicados nos mais diversos tipos de produtos, como em materiais têxteis, produtos alimentares, farmacêuticos, couro, plásticos e cosméticos (GUARATINI; ZANONI, 2000; WEBER; STICKNEY, 1993). Os corantes são caracterizados por absorverem luz seletivamente, no comprimento de onda visível (KIMURA et al., 1999). Estas substâncias possuem em sua composição dois grupos, o cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar, e o grupo funcional que promove a fixação no substrato, estes grupos funcionais podem ser de diversos tipos, como nitro, azo e antraquinona (ROSALEN et al., 2004). Atualmente os corantes sintéticos da família azo são os mais amplamente utilizados, representando 60% de todos os corantes. Estes corantes caracterizam-se por apresentarem um ou mais agrupamentos $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos (DURÁN, 2000).

A utilização massiva de corantes nas indústrias têxteis gera um grande volume de efluente, que possuem como principal característica a alta coloração. O descarte inadequado desses efluentes nos corpos d'água pode causar grande prejuízo ao meio ambiente e a sociedade. Uma pequena quantidade de corante tem um grande potencial de coloração, assim a contaminação de rios e lagos por esses efluentes podem ocasionar um grande desequilíbrio ambiental. Este desequilíbrio é causado principalmente pela alteração no processo de fotossíntese dos sistemas aquáticos, sendo dificultada pelo impedimento da penetração da radiação solar. Esses compostos também possuem grande potencial tóxico, principalmente porque essas moléculas são formadas por benzeno e outros compostos aromáticos, os quais podem gerar subprodutos tóxicos e/ou carcinogênicos (CLARKER; ANLIKER, 1980).

Diversas formas de tratamentos de efluentes têxteis vêm sendo estudadas, os tratamentos podem ser biológicos, utilizando seres vivos como fungos e bactérias para degradar moléculas de

corantes (KUNS et al., 2002; VAGHELA et al., 2005), ou físico-químicos, que consiste geralmente em degradar e transformar moléculas de corantes, como é o caso de fotocatalise e processos oxidativos, ou separar as moléculas de corante do solvente, como é o caso da adsorção e da coagulação/floculação (ZANONI; CARNEIRO, 2001). O processo de adsorção consiste na adesão de moléculas presentes em uma solução aquosa, denominadas adsorvatos, a uma superfície sólida adsorvente. Quando a superfície sólida é proveniente de um ser vivo, o processo é denominado biossorção. O processo de adsorção é explicado pela existência de forças de tração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que, dessa forma, passa a apresentar instauração (ORTIZ, 2000). O processo coagulação consiste na neutralização das cargas negativas das partículas, possibilitando que estas se aproximem promovendo sua aglomeração, assim formando partículas maiores, que, por sua vez, apresentam maior velocidade de sedimentação. Este processo tem sido empregado como tratamento em uma ampla variedade de efluentes industriais (WERBERICH, et al., 2016),

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é uma espécie de fungo unicelular, de alto interesse científico. Estas são muito utilizadas, pois são organismos eucariotos, de fácil manipulação sendo consideradas um excelente modelo para o estudo de muitas questões de importância dentro da biologia (BROCK, 1994). As leveduras da espécie *S. cerevisiae* também são amplamente utilizadas nas indústrias de fermentação alimentícia e de bebidas. Nos últimos anos, estudos têm mostrado que esta espécie tem a capacidade de retirar substâncias com potencial tóxico, como metais pesados e corantes, de sistemas aquosos através da biossorção, ou biodegradá-los através de seu arsenal enzimático (WANG; CHEN, 2006; RODRIGUES, 2010; MORÃO, 2014).

A *Moringa oleifera* é uma espécie arbórea de médio porte, pertencente à família Moringaceae (ABALIWANO; GHEBREMICHAEL; AMY, 2008). A utilização de folhas, flores e frutos de *M. oleifera* possui aplicações diversas, suas flores possuem propriedades medicinais, e de suas sementes pode ser extraído um óleo utilizado para produção de sabão e biodiesel (BORBA, 2001). Também pode ser utilizada como fonte de alimento, rica em vitaminas, ferro, cálcio e proteínas, podendo ser consumida como salada, farinha ou refogada (PRICE, 1985). A utilização das sementes de *M. oleifera* como tratamento alternativo para clarificação de águas turvas já é conhecida e utilizada em regiões de diversas partes do mundo, como no Sudão e no nordeste brasileiro (BORBA, 2001). Estudos realizados com a semente de *Moringa oleifera* relatam que o agente floculante é uma proteína catiônica dimérica com alta massa molecular (MARANDI; SEPEHR, 2011).

Tendo em vista os danos ambientais causados devido ao descarte de efluentes têxteis sem tratamento adequado e a necessidade de estudos de métodos e materiais alternativos para o tratamento destes efluentes, o presente trabalho propôs analisar a utilização das espécies *S. cerevisiae* e *M. oleifera* na remoção de corantes em solução aquosa, analisando o potencial de descoloração dos tratamentos e fitotoxicidade das amostras e as possíveis modificações moleculares.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O presente estudo tem como principal objetivo avaliar a remoção dos corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B de soluções aquosas, utilizando as espécies *S. cerevisiae* e *M. oleifera*, realizar testes de fitotoxicidade dos corantes em meio aquoso e das amostras após tratamentos. Além de realizar análises utilizando espectroscopia FTIR para verificar possíveis alterações moleculares que os processos possam causar nos corantes.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar e comparar a remoção dos três corantes em meio aquoso, utilizando pó de sementes de *M. oleifera*, sobrenadante da suspensão do pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae*, como tratamentos individuais, e utilizar *S. cerevisiae* associada com o pó das sementes de *M. oleifera*, e *S. cerevisiae* associada com o sobrenadante de suspensão do pó das sementes, como tratamentos conjuntos das espécies.
- Realizar os experimentos nos valores de pH 2.5, 4.5 e 6.5, a fim de analisar a influência que o pH pode gerar no resultado das porcentagens de corante remanescente das amostras.
- Analisar a toxicidade dos corantes e das amostras depois dos tratamentos através de testes com *Lactuca sativa* e *Eruca sativa*.
- Detectar possíveis alterações moleculares dos corantes em meio aquoso após tratamentos, utilizando FTIR.

3. REVISÃO DA LITERATURA

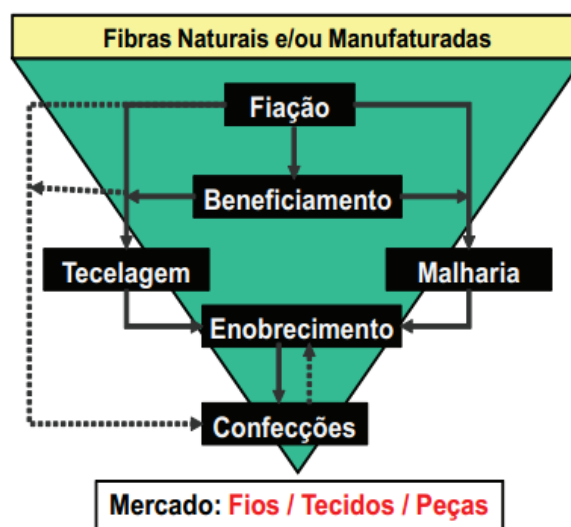
3.1. A indústria Têxtil

A indústria têxtil representa um importante setor da economia, tanto no Brasil como no resto do mundo. Este setor industrial atua basicamente na conversão de fibras naturais ou sintéticas em fios, que são por sua vez transformados em tecidos, a partir dos quais são produzidos diversos produtos, como peças de vestuário, artigos têxteis domésticos e até artigos para aplicações técnicas como filtros, airbags, cintos de segurança e etc. Segundo o Instituto de Estudos e Marketing Industrial (2013), atualmente a maior parte da produção têxtil mundial esta concentrada em países asiáticos, sendo apenas a China, responsável por 50,2% da produção de artigos têxteis mundial, além de representar o maior mercado consumidor desses produtos.

A indústria têxtil é pioneira no Brasil, e segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (2014), a atividade teve inicio no país a mais de 200 anos, e impulsionou o desenvolvimento de muitos outros setores industriais. A indústria têxtil no Brasil exerce um importante papel socioeconômico, oferecendo cerca de 16,7% do total das vagas de emprego no país. O setor é representado atualmente por 33 mil empresas, responsáveis pelo faturamento de US\$ 36,2 bilhões no ultimo ano (TEXBRASIL, 2015). O Brasil ocupa o lugar de quinto maior produtor têxtil e conta com o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo. (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO, 2014).

O processo produtivo têxtil é constituído basicamente de cinco etapas principais, a primeira é a fiação, seguida do beneficiamento, tecelagem/malharia, enobrecimento e confecção. A fiação é a obtenção do fio, tendo como matéria-prima fibras naturais ou manufaturadas. Em sequência, o fio pode ir direto para malharia e/ou tecelagem, ou passar pelo processo de beneficiamento, em que os fios podem ser submetidos a uma série de tratamentos, como por exemplo, tingimento, engomagem e retorção (BASTIAN et al., 2009). Durante as etapas de tecelagem e malharia os fios tingidos ou crus são entrelaçados e transformados em tecidos planos ou tecidos de malha. Em seguida, na etapa de enobrecimento, ocorre a preparação, tingimento, estamparia e acabamento de tecidos, malhas ou artigos confeccionados.

Figura 1. Principais etapas do processo produtivo têxtil.



Fonte: SINDTÊXTIL, 2015.

A indústria têxtil chega a consumir 15% do total de água que se destina para o uso industrial mundial, consumindo até 1000m³ de água por tonelada de tecido produzido (FORGIARINI, 2007). Isso ocorre devido à elevada demanda de água que é necessária durante os processos produtivos têxteis, principalmente nas etapas de beneficiamento e enobrecimento, isso porque a água pode ser utilizada como meio de transporte para produtos químicos que entram nos processos, bem como para a remoção do excesso indesejado dos produtos. Em função disso, elevados volumes de efluentes são gerados contendo contaminantes complexos, quimicamente resistentes e altamente persistentes aos processos de biodegradação (KARCI, 2014).

As características dos efluentes gerados dependem dos métodos utilizados, bem como dos reagentes químicos adicionados ao decorrer dos processos têxteis. Podem estar presentes nos efluentes têxteis compostos orgânicos como aminas, dextrinas, gomas, graxas, pectinas, álcoois, ácido acético, sabões, detergentes e corantes, bem como compostos inorgânicos como hidróxido de sódio, carbonato, sulfato e cloreto, que conferem aos efluentes elevados níveis de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Sólidos em Suspensão Totais (SST) e baixas concentrações de Oxigênio Dissolvido (OD), consequentemente acarretando danos à biota aquática (GUARATINI; ZANONI, 2000). Os efluentes têxteis possuem a característica de apresentarem forte coloração, isso ocorre devido à presença de corantes que não se fixam adequadamente às fibras (LEDAKOWICZ et al., 2001).

3.2. Corantes têxteis

Os corantes e pigmentos, segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2015), podem ser definidos como substâncias orgânicas intensamente coloridas que ao serem aplicadas a um material conferem cor. Estes compostos são utilizados desde a antiguidade, havendo relatos da utilização de corantes no tingimento de tecidos há cerca de 2000 a.C na Índia e a há 3200 a.C. no Egito. Nesta época os corantes utilizados eram de origem natural, extraídos de plantas, animais e minerais (OLIVEIRA, 2005). Um exemplo de um corante que foi muito utilizado na antiguidade pelos egípcios, e é utilizado até os dias de hoje, é o corante índigo, extraído das espécies de plantas *Indigofera tinctoria* e *Isatis tinctoria*. Esses corantes naturais não apresentavam risco algum para o meio ambiente e para a saúde humana, diferente dos corantes sintéticos utilizados nos dias de hoje (OLIVEIRA, 2005).

Os primeiros corantes sintéticos foram produzidos no século XIX, e Willian Henry Perkin em 1856 sintetizou o primeiro corante sintético, a malveína. Assim os corantes sintéticos começaram a ser produzidos em larga escala, devido a grande expansão populacional e demanda industrial. Atualmente a utilização de corantes passou a ser amplamente utilizada por diversos ramos da indústria, sendo aplicados nos mais diversos tipos de produtos, como em materiais têxteis, produtos alimentares, farmacêuticos, couro, plásticos e cosméticos (RANGABHASHIYAM et al., 2013; AKSAKAL; UCUN, 2010)¹¹¹. Hoje em dia estima-se que 200 mil toneladas de corante são utilizadas mundialmente por diversos ramos da indústria. Acredita-se que deste total, 60 mil são usadas apenas pela indústria têxtil (ABIQUIM, 2013).

Atualmente, sabe-se que existem mais de 10 mil corantes disponíveis industrialmente. Estes compostos são amplamente utilizados. A indústria têxtil atualmente possui cerca de 8 mil corantes catalogados. Estes são compostos caracterizados por absorverem luz seletivamente, no comprimento de onda visível (KIMURA et al., 1999). Estas substâncias possuem em sua composição dois grupos, o cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar, e o grupo funcional que promove a fixação no substrato, estes grupos funcionais podem ser de diversos tipos, como nitro, azo e antraquinona (BONANCÊA, 2010; ROSALEN et al., 2004).

Os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com a estrutura química do grupo cromóforo ou pelo modo de fixação a fibra (ISENMANN, 2013). Segundo a diferenciação pela estrutura química pode-se destacar os corantes antraquinônicos (presença de quinonas ou benzoquinonas), índigos (presença de enxofre), ftalocianinos (presença de metais), azocorantes,

entre outros. Atualmente os corantes sintéticos da família azo são os mais amplamente utilizados, representando 60% de todos os corantes. Estes corantes caracterizam-se por apresentarem um ou mais agrupamentos $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos (DURÁN, 2000). Existem diversos tipos de corantes de acordo com a classificação segundo o modo de fixação dos corantes as fibras têxteis. Abaixo segue a descrição de algumas destas classes:

Corantes ácidos: São aniônicos e solúveis na água, aplicados em fibras nitrogenadas tais como: lã, seda, nylon e fibras acrílicas modificadas, de banhos neutros ou ácidos (GUARATINI; ZANONI, 2000). São corantes com um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular. A afinidade entre a fibra e o corante é resultante das ligações iônicas entre a parte sulfônica ácida do corante e os grupos amino básicos presentes nas fibras, que são convertidos em grupos catiônicos pela adição de ácido no processo de tingimento. As cores são, geralmente, brilhantes e o material tingido apresenta resistência de boa a excelente (IMMICH, 2006).

Corantes básicos: São corantes catiônicos e não solúveis em água, sendo as ligações iônicas formadas entre o cátion da molécula do corante, e os sítios aniônicos da fibra. Estes corantes produzem cores brilhantes, boa resistência e são fortemente ligados não migrando facilmente (IMMICH, 2006).

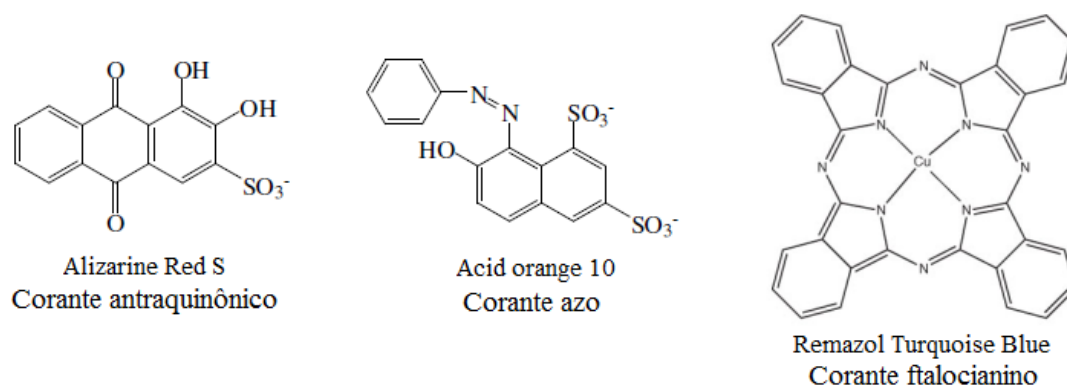
Corantes diretos: São aniônicos e solúveis em água. Estes corantes produzem cores escuras e brilhantes e sua resistência à lavagem é limitada. A estrutura molecular dos corantes diretos é estreita e plana, permitindo que estas moléculas se alinhem com as fibrilas planas da celulose, sendo as moléculas de corante retidas por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio (IMMICH, 2006).

Corantes dispersos: São aniônicos e especialmente estáveis, com moléculas grandes e insolúveis (ISENMANN, 2013). Estes corantes são aplicados como uma dispersão de particulados muito finos no banho. As fibras de poliéster são tingidas quase exclusivamente com corantes dispersos. Também podem ser utilizados para a obtenção de cores claras em poliamidas e acrílicos. Apresentam boa solidez à luz, resistência à transpiração e lavagens a úmida e a seco (IMMICH, 2006).

Corantes reativos: São capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas, isso ocorre devido da presença de um grupo eletrofilico (reativo)

em sua estrutura. Essa família de corantes é a mais moderna e ao mesmo tempo uma das mais resistentes frente à lavagem, devido à ligação covalente forte (ISENMANN, 2013).

Figura 2. Exemplos de corantes classificados de acordo com sua estrutura química.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.3. Impactos ambientais dos efluentes têxteis

A utilização massiva de corantes nas indústrias têxteis gera um grande volume de efluente, que possui como principal característica alta coloração. A cor é principalmente proveniente das moléculas de corantes excedentes que não se fixaram as fibras têxteis, durante os banhos de tingimento (VANHULLE et al., 2008). O descarte inadequado desses efluentes nos corpos d'água pode causar grande prejuízo ao meio ambiente e a sociedade. Uma pequena quantidade de corante tem um grande potencial de coloração, sendo visíveis a olho nu mesmo em concentrações tão baixas quanto 1mg/mL, deste modo esses efluentes podem ocasionar um grande desequilíbrio ambiental (AL-GHOUTI et al., 2009). Este desequilíbrio é causado principalmente pela alteração no processo de fotossíntese dos sistemas aquáticos, sendo dificultada pelo impedimento da penetração da radiação solar, diminuindo a zona fótica. Estes compostos também podem alterar os valores de sólidos em suspensão, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, calor, acidez, basicidade, contaminantes inorgânicos e provocar distúrbios na solubilidade de gases, causando danos ao sistema respiratório de organismos aquático (MATHUR; BHATNAGAR, 2007).

Os azocorantes, que é a classe de corante mais utilizada e presentes em grandes quantidades nos efluentes têxteis, são substâncias que podem apresentar-se como genotóxicas e com potencial mutagênico e cancerígeno. Sua toxicidade potencial varia de acordo com a natureza dos substituintes no anel aromático ligados por um ou mais grupos azo na molécula (UMBUZEIRO, 2005). Comumente, as modificações causadas por reações de redução, oxidação, acetilação ou cloração, formam compostos mutagênicos e danosos ao ambiente e saúde humana.

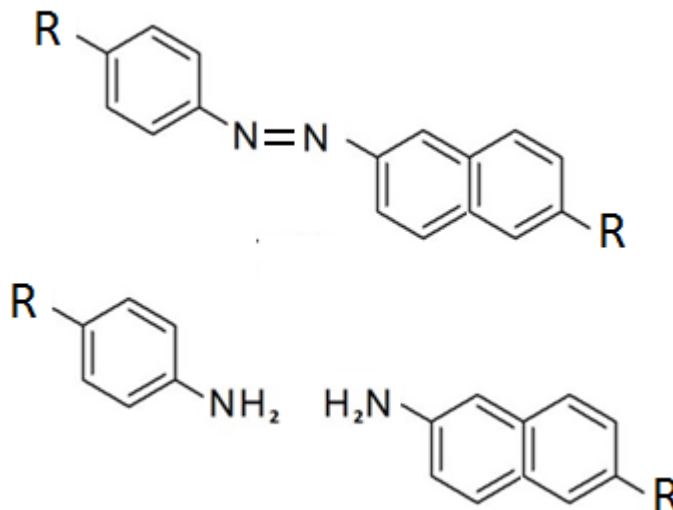
Embora o processo de carcinogênese seja muito complexo sabe-se que os corantes podem gerar subprodutos carcinogênicos capazes de converter uma célula normal em célula maligna quando exposta repetitivamente ao mutágeno (BALMAIN; HARRIS, 2000). A carcinogenicidade também pode ser gerada pela formação de ligações covalentes aos sítios de DNA (WORLD HEALTH ORGANIZATION; INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 1978). Assim, nos últimos anos a consequência da ingestão destes corantes, ou subprodutos dos mesmos, presentes até mesmo em água de abastecimento público é discutida por diversos autores (UMBUZEIRO, 2005). Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos a saúde humana estão relacionados aos processos de biotransformação potencializados pelo modo e tempo de exposição ao homem, como ingestão oral ou contato com a pele. (BALMAIN; HARRIS, 2000)

As aminas aromáticas são subprodutos dos corantes produzidas pela redução da ligação azo (Figura 3) e são conhecidas por serem mutagênicas e carcinogênicas, (CERVANTES; SANTOS, 2011; KHAN et al., 2013; CHENGALROYEN; DABBS, 2013). Dependendo da estrutura do corante azo, as aminas aromáticas liberadas pela degradação anaeróbia podem variar, a partir de anilinas simples a benzidinas. Anilinas são consideradas tóxicas para a vida aquática, e possivelmente cancerígenas, enquanto bezidinas são conhecidas como tóxicas e carcinogênicas para os seres humanos (PINHEIRO *et al.*, 2004).

Estudos de ecotoxicidade são realizados para verificar a susceptibilidade de organismos-testes, como por exemplo, sementes de hortaliças, leveduras e microcrustáceos, em relação à presença de corantes e seus subprodutos (KNIE; LOPEZ, 2004). Em alguns casos tratamentos que envolvam a degradação de azocorantes, podem ocasionar um aumento da toxicidade, principalmente pela geração de aminas primárias e secundárias, que são mais prejudiciais a organismos que a molécula de corante que as originou. Em um estudo realizado com o corante Procion Red MX-5B, um tratamento de biodegradação realizado com a utilização de um fungo filamentosos, chega a aumentar 43 % a inibição de crescimento de sementes de *Lactuca sativa* e

a conduzir uma taxa de mortalidade de 100% entre larvas de microcrustáceos da espécie *Artemia salina* (ALMEIDA; CORSO, 2014).

Figura 3. Clivagem da ligação azo e geração de aminas aromáticas.



Fonte: Adaptado de Dos Santos et al., 2007.

3.4. Sistemas de tratamentos de efluentes têxteis

O descarte dos efluentes têxteis no Brasil deve estar de acordo com às recomendações do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Resolução 430/2011) visando que mesmo os efluentes tratados, não possam causar poluição ou contaminação das águas. Porém, esses corantes possuem uma alta complexidade e estabilidade biológica, devido à exigência de materiais que não desbotem facilmente, tornando-os compostos de difícil degradação pelos sistemas de tratamentos convencionais (FORGACS *et al.*, 2004; ZANONI; CARNEIRO, 2001). Isto implica que as indústrias devem desenvolver um tratamento adequado para seus efluentes antes do despejo nos corpos receptores. Os processos convencionais no tratamento das águas residuais têxteis podem ser químicos, físico-químicos e biológicos.

3.4.1. Processos químicos

Os processos químicos são assim denominados por utilizarem reagentes químicos, tais

como agentes oxidantes. As técnicas químicas são geralmente dispendiosas e embora o corante seja removido, comumente ocorre geração de lodos, que é outro resíduo. Existe também a possibilidade de ocorrer poluição secundária, devido ao uso excessivo de produtos químicos (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Dentre os principais tratamentos químicos utilizados na remoção de corantes, podemos destacar: O processo de oxidação, que é freqüentemente utilizado para remoção de cor devido ao seu manejo simples. A oxidação é um método através do qual as águas residuais são tratadas usando agentes oxidantes. Geralmente, a oxidação química e a oxidação assistida UV usando cloro, peróxido de hidrogênio, reagente fenton, ozônio, ou permanganato de potássio são usadas para tratar efluentes, principalmente aqueles obtidos depois de tratamento primário (MORAES et al., 2000; ARAUJO et al., 2006); Processos de Oxidação Avançada (POAs), estes é um método ambientalmente correto e que envolve a geração *in-situ* de espécies de oxigênio altamente reativas, como os radicais hidroxila (OH) que controlam o mecanismo de degradação. Estas espécies possuem um potencial padrão de redução de 2,8V, muito superior ao dos oxidantes convencionais, por isto reagem com as moléculas orgânicas de forma rápida e indiscriminada, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (PANIZZA; CERISOLA, 2007; MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006; MARTÍNEZHUITLE; BRILLAS, 2009); e os métodos eletroquímicos, em que a descoloração pode ser conseguida quer por eletro-oxidação com ânodos não solúveis ou por eletro-coagulação usando materiais de consumo. Vários materiais de ânodo, como o ferro, um polímero condutor de boro com eletrodo dopado com diamante, etc., com diferentes condições experimentais, têm sido utilizados com sucesso na eletro-degradação de corantes (FAOUZI et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2007; CATANHO et al., 2006).

3.4.2. Processos físico-químicos

Diferentes métodos físico-químicos são amplamente utilizados na remoção da cor, tais como processos de filtração por membrana, que inclui a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Cada membrana é utilizada em função de tratamentos específicos de água; por exemplo, a microfiltração não é muito utilizada para tratamento de águas residuais por causa do tamanho de seus poros. Por outro lado, a ultrafiltração e nanofiltração são técnicas eficazes para a remoção de todas as classes de corantes, porém frequentemente as moléculas de corante podem causar obstrução dos poros da membrana

fazendo com que os sistemas de separação sejam de uso limitado para a indústria têxtil. A osmose reversa é um processo eficaz de descoloração e de dessalinização nos mais diversos tipos de resíduos de corantes, e tem sido utilizada com sucesso para a remoção (GUARATINI; ZANONI, 2000). A maior inconveniência dos processos que envolvam membranas é o custo de instalação do processo e o custo de reposição periódica das membranas, inviabilizando economicamente muitas vezes sua utilização (LORENC-GRABOWSKA et al., 2007). Outros métodos físico-químicos muito utilizados é a adsorção (por suportes inorgânicos ou orgânicos), que consiste na adesão de moléculas em fase gasosa ou presentes em uma solução aquosa (adsorvatos) a uma superfície sólida adsorvente; A coagulação/floculação, em que ocorre a desestabilização dos colóides formando micro flocos, e na sequência ocorre uma aglutinação pelo processo de floculação; e a permuta iônica, apresentando eficiência na descoloração dos rejeitos, mas em contrapartida a formação de lodo a ser descartado torna se uma grande desvantagem para a maioria destes métodos (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

3.4.2.1 Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico que consiste na transferência de componentes em uma fase gasosa ou líquida para uma superfície sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos, e a superfície sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente. (GEADA, 2006; LEAL, 2003; MASEL, 1996). O processo de adsorção é explicado pela existência de forças de tração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que, dessa forma, passa a apresentar instauração (ORTIZ, 2000). Geralmente, o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo, onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. O tempo que moléculas do adsorvato ficam ligadas à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e a

adsorção química (ORTIZ, 2000). A adsorção física é um fenômeno que pode ser caracterizado pela fraca interação das moléculas adsorvidas com a superfície do adsorvente. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals e a entalpia de adsorção está na faixa observada para entalpias de condensação ou evaporação dos gases (0,5 a 5 kcal.mol⁻¹). Essa energia é insuficiente para o rompimento das ligações e as moléculas mantêm, assim, sua identidade. A adsorção física ocorre a temperaturas baixas e, devido à baixa energia de interação com a superfície, atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível (ATKINS; PAULA, 2008; SCHMAL, 2010). A adsorção química é um fenômeno irreversível e envolve ligações químicas fortes. As entalpias de são da ordem de -10 a -100 kcal.mol⁻¹, portanto, da mesma ordem de grandeza que as envolvidas em ligações químicas (ATKINS; PAULA, 2008; SCHMAL, 2010). A adsorção química é chamada de ativada quando a taxa de adsorção varia com a temperatura, contendo uma energia de ativação própria, e é chamada de não ativada quando acontece rapidamente, indicando uma energia de ativação praticamente nula (SCHMAL, 2010).

Uma superfície adsorvente para ser considerada eficiente precisa apresentar certas características, como resistência mecânica, baixas perda de carga, baixo poder de aglomeração, elevada inércia química, alta afinidade com o adsorvato e uma grande área interfacial, que é a área externa mais área dos poros (KUMAR, 2000). O adsorvente pode ser proveniente de diversos materiais, o mais conhecido e comumente utilizado é o carvão ativado. Este, embora muito eficiente, apresenta algumas desvantagens como o custo relativamente alto, falta de seletividade e uma limpeza difícil e cara da sua superfície para posteriores aplicações (KUMAR, 2000). Com isso novos materiais vêm sendo estudados para a utilização como adsorventes alternativos de baixo custo, como restos de frutas, cascas de cereais, resíduos industriais, etc. (MORAIS, 2007).

3.4.2.2. *Coagulação/Floculação*

O processo coagulação consiste no processo pelo qual o agente coagulante é adicionado à água neutralizando as cargas negativas das partículas, possibilitando que estas se aproximem promovendo sua aglomeração, assim formando partículas maiores, que, por sua vez, apresentam maior velocidade de sedimentação (AL MALACK et al., 1999; WERBERICH, et al., 2016). Para que a coagulação aconteça é necessário alterar a força iônica do meio, processo

que é desenvolvido geralmente, pela adição de sais de metálicos, de polímeros sintéticos ou vegetais catiônicos, caracterizando o fenômeno da coagulação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Muitos coagulantes são amplamente utilizados para tratamento de água e de efluentes industriais. Baseado em suas características químicas, os coagulantes podem ser classificados como sintéticos ou naturais. Os coagulantes sintéticos são aqueles produzidos artificialmente, podendo ser orgânicos, como por exemplo, polímeros, ou inorgânicos, como sais trivalentes de ferro e alumínio, que são os mais utilizados principalmente por terem baixo custo e capacidade coagulante já comprovada (MADRONA et al., 2010; BONGIOVANI; VALVERDE; BERGAMASCO, 2013). Os coagulantes naturais são aqueles de origem vegetal, como a proteína coagulante proveniente da espécie *Moringa oleifera*, e o tanino, proveniente da casca do tronco de algumas espécies vegetais, como *Acacia decurrens* (FERRAZ; SILVA, 2015).

Vários estudos vêm sendo desenvolvidos visando à utilização de coagulantes naturais para substituir ou auxiliar os coagulantes convencionais, com o intuito de melhorar a etapa de coagulação/floculação, pelo possível aumento da quantidade e tamanho dos flocos produzidos, e também pela redução ou ausência de metais. A preocupação com a utilização de coagulantes metálicos está associada a impactos ambientais e saúde da população, principalmente em relação ao mal de Alzheimer, mal de Parkinson e esclerose múltipla, que de acordo com estudos realizados, pode ser agravados pelo alumínio (KATAYON et al., 2007; WASANA et al., 2015).

3.4.3. Processos biológicos

Métodos biológicos são os mais comuns e amplamente utilizados no tratamento de águas residuais contendo corante, sendo uma alternativa mais econômica, comparado com métodos químicos e físico-químicos. Um dos principais métodos biológicos que podem ser utilizados no tratamento de efluentes têxteis é a biodegradação, que pode ser realizada por organismos como algas, fungos e bactérias, degradando as moléculas de corantes, podendo, em alguns casos, chegar a mineralização da molécula poluentes (BARRAGAN et al., 2007; DOS SANTOS et al., 2007; MISHRA; MALIK, 2014). A biossorção é outro método que vem se mostrando eficiente na remoção de corantes, e consiste na adesão de moléculas em fase gasosa ou presentes em

uma solução aquosa (adsorvatos) a uma superfície sólida adsorvente que seja proveniente de um ser vivo.

3.4.3.1 *Biossorção*

O termo biossorção se refere ao fenômeno da adsorção quando a superfície sólida adsorvente é proveniente de um ser vivo. Este processo tem se mostrado promissor para o tratamento de diversos efluentes industriais com potencial tóxico, entre eles os têxteis. O processo de biossorção pode ser realizado através inúmeras biomassas. Toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais, podem ser denominadas como biomassa. As biomassas podem ser classificadas como biomassa natural, que é aquela produzida na natureza, sem intervenção humana; biomassa produzida, referente a biomassa cultivada com o propósito de obter um material para transformá-lo em um produto comercializável; e biomassa residual, que é aquela gerada como subproduto de atividades antropogênicas, como, por exemplo, processos da agroindústria (SOUSA, et al., 2007; BONILO; YAMURA, 2005).

O processo de biossorção pode englobar uma série de fenômenos independentes, como adsorção física, adsorção química, interações eletrostáticas, trocas iônicas e complexações (CRINI, 2006). A biossorção ocorre principalmente nas paredes celulares, devido principalmente a sua constituição, que inclui polissacarídeos, proteínas e lipídeos, que conferem diversos grupos funcionais para que haja interações entre corante e biomassa. Em alguns casos onde o processo de biossorção não é o bastante para remoção total da cor, pode se combinar outros tipos de tratamentos, como por exemplo, a coagulação, para potencializar a descoloração e diminuir ainda mais a toxicidade. (CARVALHO, 2010).

Uma série de estudos vem sendo realizados com os mais diversos tipos de biomassas, podendo ser, por exemplo, proveniente de biomassa microbiana de espécies de leveduras como *Saccharomyces cerevisiae* (DILARRI et al., 2016) e de fungos filamentosos como *Aspergillus niger* e *Aspergillus terreus* (ALMEIDA; CORSO, 2016). Muitos produtos residuais industriais e agrícolas também podem ser biossorventes, como, por exemplo, casca de soja (COLOMBO et al., 2015), palha de milho, bainha do palmito pupunha (HONORATO et al., 2015), serragem (MORÃO et al., 2016) e bagaço de cana de açúcar (MITTER; CORSO, 2012).

3.4.3.2 Biodegradação

O número de estudos envolvendo biodegradação é crescente, e tem como principal objetivo encontrar microrganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes à um baixo custo operacional. Mesmo sendo difícil encontrar organismos capazes de degradar corantes com eficiência, principalmente devido a diversidade, toxicidade, concentração e composição destes corantes presentes em cada efluente têxtil, alguns estudos mostram resultados promissores utilizando organismos como algas, fungos, bactérias e leveduras (KUNZ et al., 2002).

A biodegradação pode levar a mudanças relativamente pequenas na molécula original, como a substituição ou a modificação de um grupo funcional, ou chegar a mineralização, que é a completa destruição da molécula, tendo como resultado a sua conversão final em CO₂, H₂O e sais inorgânicos. Uma desvantagem da biodegradação de corantes é que quando ocorre parcialmente pode ocasionar na geração de subprodutos tóxicos, como as aminas, porém existem determinados microorganismos que geram subprodutos não tóxicos ou que tenham a capacidade de mineralizar moléculas de determinados corantes, consequentemente anulando a toxicidade (BURATINI; BERTOLETTI, 2008).

A biodegradação de azocorantes por bactérias pode ocorrer em aerobiose ou anaerobiose. Nos processos aeróbios, o receptor de elétrons é o oxigênio molecular e os principais produtos finais são CO₂ e H₂O. Nos processos anaeróbios ocorre degradação de compostos orgânicos tóxicos principalmente à CO₂ e CH₄, e o oxigênio está ausente, sendo assim algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como receptores de elétrons (KUNZ et al., 2002). Alguns exemplos de gêneros e espécies com capacidade de mineralização total de alguns corantes são as *Xanthomonas*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Vibrio logei* e *P. nitroreducen*. (ADEDAYO et al., 2004; KHANDARE; GOVINDWAR, 2015; PATEL; GUPTE, 2016; PADMANABAN et al., 2016).

Diversos estudos com fungos também vem sendo realizados. Fungos da podridão branca e outros Basidiomicetos possuem grande habilidade de biodegradação de corantes. Esta habilidade está associada à ação de enzimas que agem na lignina como as lacases, lignina peroxidases e manganês peroxidases. Estudos realizados com algumas espécies como *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus*, *Cunninghamella elegans*, *Aspergillus niger* e *Aspergillus oryzae* mostraram resultados promissores na degradação de corantes têxteis (NOVOTNÝ, 2001; HEINFLING et al., 1997; AMBROSIO;

CAMPOS-TAKAKI, 2004; CORSO et al., 2009; SANTOS; CORSO, 2014; MAHAJAN, 2015; ALMEIDA; CORSO, 2016). Fungos unicelulares também podem ser utilizados para biodegradação de azocorantes. As leveduras são organismos considerados bons agentes de biorremediação e algumas espécies têm a capacidade de mineralização de alguns corantes. As leveduras, de modo geral, são organismos resistentes e seu crescimento e viabilidade não são afetados pela presença de corantes e nem de seus metabólitos. Estudos comprovam que espécies como *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida zeylanoides* e *Issatchenkia occidentalis* possuem a capacidade de degradar corantes têxteis (JADHAV, et al., 2007; MAHGOUB et al., 2016).

Embora seja mais raro, algumas espécies de organismos fotossintetizantes, como *Chlorella vulgaris*, *Nostoc linckia*, *Elkatothrix viridis* e *Volvox aureus* também possuem capacidade de degradar corantes. Algumas espécies conseguem a descoloração, mas agem apenas na clivagem de ligações azóicas, e outras possuem a capacidade de chegar a degradar aminas aromáticas (ACUNER; DILEK 2004; EL-SHEEKH et al., 2009; HERNÁNDEZ-ZAMORA, 2015).

3.5. *Saccharomyces cerevisiae*

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é uma espécie de fungo unicelular, de alto interesse industrial e científico. Trata-se de um microorganismo aeróbio facultativo, ou seja, que possui habilidade de se ajustar metabolicamente, tanto em condições de aerobiose como em anaerobiose (DOS SANTOS et al., 2010). O uso de *S. cerevisiae* para mediar reações orgânicas tem sido explorado há aproximadamente um século e têm sido o biocatalisador mais popularmente utilizado na redução de compostos carbonílicos (FABER, 1997; STEWART, 2000). As leveduras da espécie *S. cerevisiae* são amplamente utilizadas pela indústria para diversos fins, como para produção de biomassa, etanol, alimentos, fármacos, vacinas entre outros produtos de interesse comercial (PORRO et al., 1995). A espécie *S. cerevisiae* é o principal microorganismo utilizado para fermentação na indústria alimentícia, sendo responsáveis pela produção de 60 milhões de toneladas de cerveja, 30 milhões de toneladas de vinho, 800.000 toneladas de proteína microbiana (SCP – Single Cell Protein) e 600.000 toneladas de fermento de pão (PRETORIUS et al., 2003).

Esta espécie também é muito utilizada em estudos de diversas áreas, pois são organismos eucariotos e de fácil manipulação sendo considerados um excelente modelo para análise de muitas questões de importância dentro da biologia (BROCK, 1994; SILVA, 2004). As principais características das leveduras, que tornam o seu uso vantajoso, são suas baixas exigências relacionadas à água e área, a alta velocidade de multiplicação, utilização de nutrientes de forma simples, formação de produtos de valor nutritivo e pelo fato de serem consideravelmente seguras para uso de maneira geral (DEL RIO, 2004).

Nos últimos anos, estudos tem mostrado que esta espécie tem capacidade de retirar substâncias com potencial tóxico, como metais pesados e corantes, de sistemas aquosos através da bio sorção e da biodegradação (MITTER; CORSO, 2012; WANG et al., 2006; RODRIGUES, 2010; MORÃO, 2014).

3.6. *Moringa oleifera*

A *Moringa oleifera* é uma espécie arbórea, pertence à família Moringaceae, composta por apenas 1 gênero (*Moringa*) e quatorze espécies, nativa do noroeste indiano e encontrada em vários países dos trópicos (BEZERRA et al., 2004; ABALIWANO; GHEBREMICHAEL; AMY, 2008). A espécie denominada *Moringa oleifera*, conhecida popularmente por "moringa" e "quiabo-dequina", é a mais amplamente distribuída, sendo cultivada e naturalizada em áreas tropicais e subtropicais de todo o mundo. Sua ampla distribuição e propagação esta associada à capacidade de crescer em solo úmido e quente, terras secas e mesmo sobreviver em solos menos férteis e cronicamente afetados pela seca (BARRETO et al., 2009; LEONE et al., 2015).

A *M. oleifera* é uma árvore de grande porte variando em altura entre 5 a 12 m, possui um tronco com diâmetro de 10 a 30 cm e uma cortiça branca avermelhada (Figura 4).

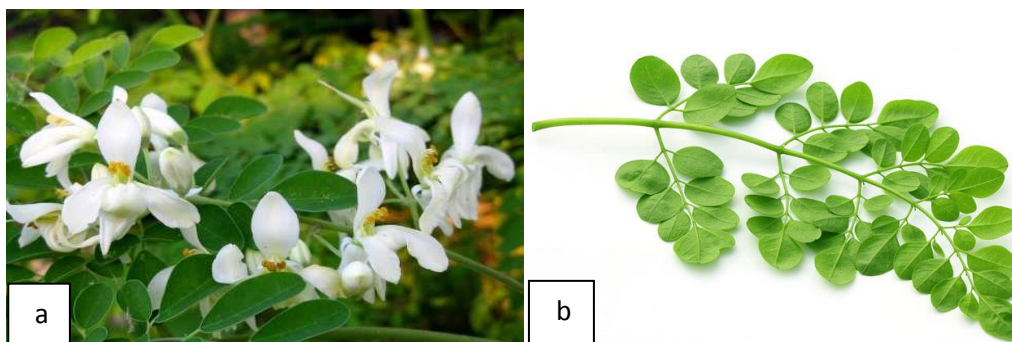
Figura 4. Árvore de *Moringa oleifera*



Fonte: <http://moringaparatodos.wordpress.com>

Dependendo do clima a folhagem pode ser perene, as flores apresentam coloração branca ou creme (Figura 5) e as vagens são inicialmente verdes claras e finas e se tornam mais largas conforme vão evoluindo de coloração verde escura para marrom, quando maturadas fisiologicamente, podem atingir até 120 cm de comprimento.

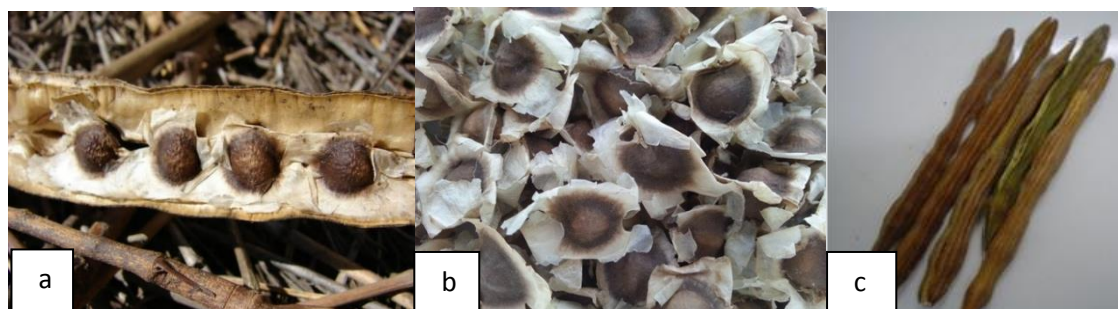
Figura 5. Flores (a) e folhas (b) de *Moringa oleifera*



Fonte: <http://ideiaweb.org/>

As sementes ficam acondicionadas no interior da vagem em conchas fechadas que se abrem quando maduras também possuem crescimento rápido e boa adaptação à seca (Figura 6) (CARDOSO et al., 2008; VERSIANI, 2008).

Figura 6. Vagens com sementes (a), sementes (b) e vagens (c) de *Moringa oleifera*



Fonte: <http://ideiaweb.org/>

A *Moringa oleifera* pode ser utilizada de diversas maneiras e sua área de pesquisa vem se tornando cada vez mais abrangente. Foram relatados em vários estudos que extratos de diversas partes da planta apresentam propriedades farmacológicas, tais como, antimicrobiana, antitripanosoma, hipotensora, anti-úlceras, hipocolesterolêmico, antiespasmódico, antioxidante, anti-inflamatória, diurética e anticâncer. Além de apresentar atividade larvicida contra o mosquito transmissor da dengue e febre amarela. (ALMEIDA, 2014; SREELATHA; JEYACHITRA; PADMA, 2011; AWODELE et al., 2012; SATISH et al., 2013; TILOKE; PHULUKDAREE; CHUTURGOON, 2013; VONGSAK et al., 2013; HANNAN et al., 2014; FERREIRA et al., 2008). É possível extrair um alto teor de óleo das sementes da planta, e a grande quantidade de ácido oléico com baixo teor de insaturação, refletindo diretamente em sua estabilidade à oxidação, indica que o óleo é adequado para obtenção de um biodiesel (SERRA et al., 2007). A *M. oleifera* também possui alto valor nutricional, principalmente em relação às folhas, que são importantes fontes de proteínas, vitamina A (beta-caroteno), vitamina C, vitamina E (a-tocoferol), ferro, cálcio, potássio, além de possuir diversos compostos antioxidantes, tais como, ácido ascórbico, flavonóides, compostos fenólicos (AWODELE et al., 2012; KAYODE; AFOLAYAN, 2015).

Foi constatado, através de avaliação química e estrutural da semente de *Moringa oleifera*, que o composto encontrado em maior quantidade, cerca de 40 %, é a proteína. As sementes desta planta possuem uma proteína catiônica dimérica de alto peso molecular, de cerca de

13kDa, que tem a capacidade de desestabilizar partículas presentes na água e flocular os colóides, através de um processo de neutralização e adsorção, seguido de sedimentação (PRITCHARD et al., 2010; GIDDE; BHALERAO; MALUSARE, 2012).

Devido a esta propriedade floculante das sementes e a capacidade de promover remoção de bactérias acima de 90%, a *Moringa oleifera* tornou se interessante para utilização em sistemas de tratamento de água (GHEBREMICHAEL, 2005; NKURUNZIZA et al., 2009; Nwaiwu; LINGMU, 2011). A utilização das sementes de *M. oleifera* como tratamento alternativo para clarificação de águas turvas, já é conhecida e utilizada em regiões de diversas partes do mundo, como no Sudão e no nordeste brasileiro (SANTOS et al., 2016; BORBA, 2001). A utilização das sementes de *M. oleifera* apresenta várias vantagens em relação aos coagulantes concencionais, uma vez que não altera o pH da água, apresenta boa remoção de cor e turbidez, evita problemas de corrosão e é menos tóxica. (GHEBREMICHAEL, 2005; NKURUNZIZA et al., 2009; Nwaiwu; LINGMU, 2011). Além de todas estas vantagens esta espécie possui características interessantes para seu uso em tratamento de efluentes, como crescimento rápido, produção de sementes durante todos os períodos do ano, tolerância a temperaturas altas e bom crescimento em quase todos os tipos de solo, incluindo solos pobres (MARANDI; SEPEHR, 2011; PAVANKUMAR; SINGH, 2015).

3.7. Testes de fitotoxicidade

Os testes de toxicidade representam uma alternativa para complementar as análises físicas e químicas, demonstrando como substancias podem afetar os organismos e os sistemas biológicos (WILKE ET AL., 2008). Os testes de toxicidade podem ser classificados de acordo com o tempo de exposição, que pode ser agudo, em que se avalia o efeito de determinada substancia em contato com um organismo em um intervalo de tempo relativamente curto, ou pode ser crônico, em que a exposição e os efeitos são avaliados por longo período de tempo. Os testes também podem ser classificados segundo o modo do efeito, podendo ser relacionado com porcentagem de morte, crescimento ou reprodução, ou a resposta do efeito, que pode ser letal ou sub-letal (KAPANEN; ITAVAARA, 2001).

Quando o teste de toxicidade utiliza plantas como organismos testes, denomina se fitotoxicidade. Diversos estudos vêm utilizando plantas superiores para a avaliação e monitoramento da toxicidade de poluentes em mananciais hídricos (FERNANDES et al., 2007;

CZERNIAWSKA-KUSZA; KUSZA, 2011; RONCO et al.). Os testes de fitotoxicidade apresentam algumas vantagens, como a ampla variedade de parâmetros de toxicidade, como taxa de germinação, ganho de biomassa, alongamento de raízes e aspectos bioquímicos, além de apresentarem baixo custo e possibilidade de serem realizados continuamente (ŽALTAUSKAITĖ; ČYPAITĖ, 2008).

As espécies *Lactuca sativa* e *Eruca sativa*, popularmente conhecidas como alface e rúcula, respectivamente, são consideradas bons organismos testes, possuindo um crescimento rápido e necessitando de pouca reserva de energia para germinação. Comumente avalia-se a inibição do processo germinativo e o alongamento das raízes, que ocorre na presença de pequenas concentrações de substâncias tóxicas (DUTKA, 1989).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e equipamentos utilizados

Foram utilizados diversos equipamentos do laboratório, como: Estufa de Secagem Fanem modelo CB2, Câmara de germinação tipo BOD Marconi modelo MA403, Espectrofotômetro IR com transformada de Fourier Shimadzu modelo FTIR – 8300, Espectrofotômetro Shimadzu Ultravioleta - Visível (UVVis) modelo 2401 PC, Refrigerador Cônsul 280 Litros, Balança Analítica modelo ADA 210/L, Centrífuga Centribio modelo 80-2B, Agitador de tubos Phoenix modelo AP56, pHmetro Digimed modelo DMPH-2.

Materiais: Tubos de ensaio, placas de Petri, pistilo, almofariz, béqueres, espátulas, pipetas, balões volumétricos, provetas, buretas, bastão de vidro e outros materiais de uso comum em laboratório.

Superfície adsorvente: Leveduras *S. cerevisiae* obtidas através de fermento biológico

Agente coagulante: sementes de *M. oleifera* em pó.

4.2. Corantes

Foram escolhidos, para a realização do presente estudo, os corante Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B. Os corantes são de tipos diferentes, sendo um ácido, um direto e um reativo, e também variam em seus pesos moleculares. Estes corantes específicos foram utilizados para a realização de comparações relacionadas à toxicidade e ao modo como cada um responde aos tratamentos.

4.2.1. Acid Orange 7

Corante fabricado pela Aldrich Chemical Company, Inc.

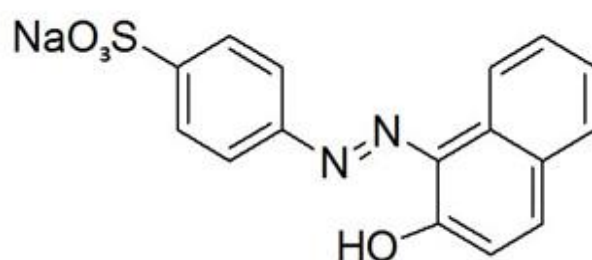
Solubilidade: Solúvel em água

Número CAS: 633-96-5

Peso molecular : 350.33

Corante Ácido

Figura 7 – Estrutura molecular do corante Acid Orange 7



4.2.2. Direct Violet 51

Corante fabricado pela Aldrich Chemical Company, Inc.

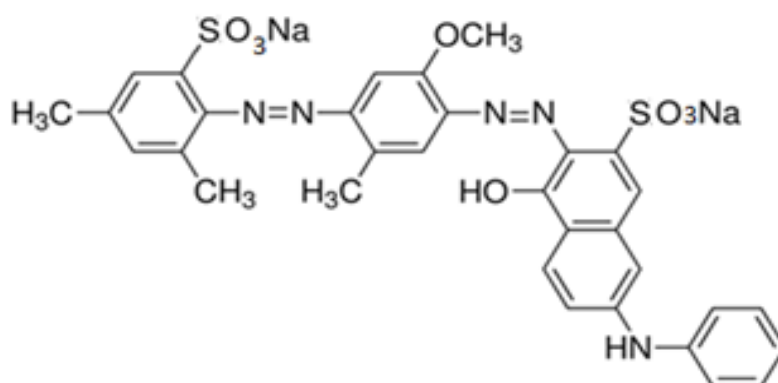
Solubilidade: Solúvel em água

Número CAS: 5489-77-0

Peso molecular : 719.7

Corante Direto

Figura 8 – Estrutura molecular do corante Direct Violet 51



4.2.3. Procion Red HE7B

Corante fabricado pela *Aldrich Chemical Company, Inc.*

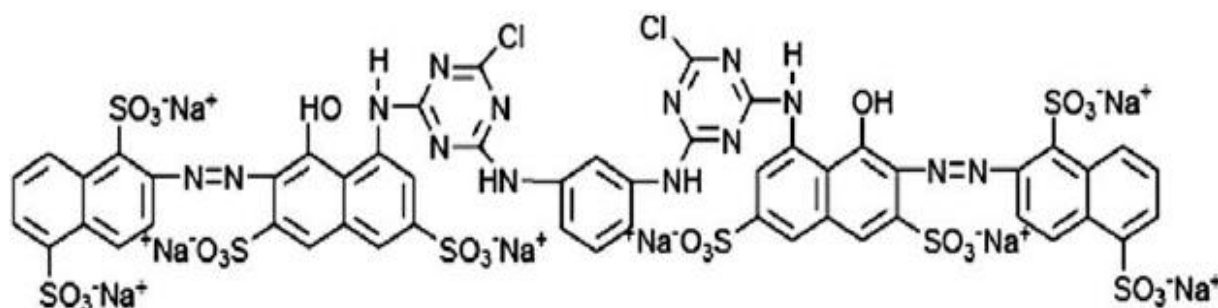
Solubilidade: Solúvel em água

Número CAS: 61931-52-0

Peso molecular : 1774.19

Corante Reativo

Figura 9 – Estrutura molecular do corante Procion Red HE7B



4.3. Soluções dos corantes

Os corantes em pó foram dissolvidos em 200 mL de água destilada para a preparação das soluções estoque. Para os três corantes foram realizadas soluções nas concentrações de 1000 mg/mL, utilizadas nos testes de biossorção, coagulação e nos tratamentos associando as dois processos, e 3000 mg/mL, utilizadas no teste de fitotoxicidade dos corantes e nas análises de FTIR.

Para a preparação das soluções de 1000 mg/mL, diluiu se 0,2 g de corante em 200 mL de água destilada em temperatura ambiente, e para a preparação das soluções de 3000 mg/mL, diluiu se 0,6 g de corante em 200 mL de água destilada.

4.4. Análises qualitativas dos corantes

4.4.1. Determinação dos comprimentos de onda de máxima absorção (λ máx)

Amostras das soluções estoques de 1000 mg/mL de cada corante, foram diluídas em água destilada para se obter soluções de concentração de 100 mg/mL. Estas amostras foram submetidas a análises espectrofotométricas UV-VIS, na região de 350 a 800 nm, em cubeta de quartzo e caminho ótico de 5 mm. Deste modo foi possível definir os comprimentos de onda de absorção máxima (λ máx) dos corantes. A coloração de cada corante é concebida pelos grupos cromóforos presentes em suas moléculas.

4.4.2. Teste de estabilidade dos corantes

O teste de estabilidade é realizado a fim de verificar possíveis alterações espectrais na presença de diferentes concentrações hidrogênionicas nas soluções dos corantes. Para a realização do teste, amostras das soluções estoques de 1000 mg/mL dos corantes, foram diluídas em água destilada e corrigidas para os valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5. Assim obteve se soluções de concentração de 100 mg/mL dos três corantes, nos três valores de pH citados. Estas soluções foram submetidas a análises espectrofotométricas. Quando as varreduras espectrais das soluções de determinado corante em diferentes valores de pH se apresentam sobrepostas significa que o corante é estável, caso as varreduras espectrais apresentem-se de forma irregular, o corante é instável, e neste caso deve se encontrar o ponto isobéptico para realização das análises de descoloração.

4.5. Análises quantitativas dos corantes

Para as análises quantitativas dos corantes, que relaciona a absorbância no comprimento de onda máximo com a quantidade de corante presente nas amostras, foram preparadas, em duplicata, soluções dos corantes em diferentes concentrações, indo de 20 até 100 $\mu\text{g/mL}$. Os valores estão representados na tabela 1.

Tabela 1. Valores de água destilada e solução estoque, colocadas nos tubos de ensaio para realização das análises quantitativas dos corantes.

Tubo	Corante (mL)	Água destilada (mL)	Concentração ($\mu\text{g/mL}$)
1	0	5.0	0
2	0.1	4.9	20
3	0.2	4.8	40
4	0.3	4.7	60
5	0.4	4.6	80
6	0.5	4.5	100

As varreduras espectrais das amostras possibilitaram verificar os valores de absorvância no comprimento de onda máximo de cada concentração. Assim, foi possível estabelecer a reta-padrão, que corresponde à relação gráfica entre os valores de absorvância no λ máx e os de concentração. Com base na análise gráfica é possível verificar a linearidade da relação e através de regressão linear obteve-se a equação da reta (Equação 1). Esta equação possibilita a conversão de dados de valores de absorvância em dados de concentração, assim permite que posteriormente se encontre a concentração de corante remanescente das amostras de soluções de corantes após os tratamentos, através de análises espectrofotométricas (GRANER, 1966).

Equação 1. Equação da reta

$$y = a + b \cdot x$$

Onde:

a= Coeficiente linear

b= Coeficiente angular da reta

x= Concentração em $\mu\text{g/mL}$

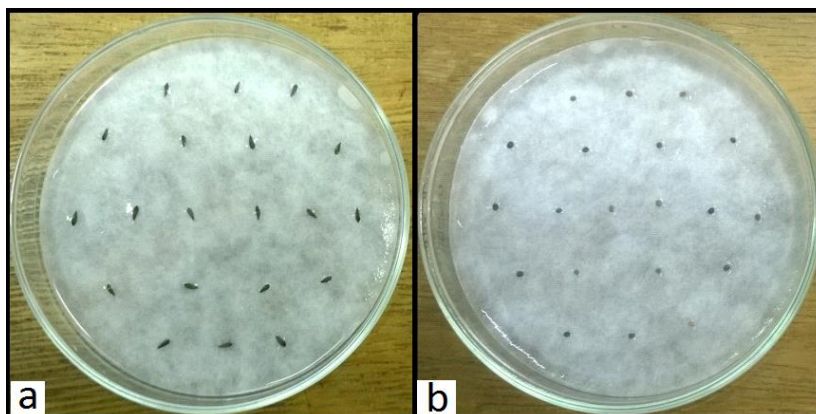
y= Absorvância amostrada

4.6. Teste de fitotoxicidade dos corantes

Para verificar o potencial tóxico de cada corante utilizado no presente estudo, foi feito o teste de fitotoxicidade aguda, ou seja, um bioensaio de toxicidade utilizando vegetais como organismos-teste e realizado em um curto período de tempo. Foram utilizadas sementes da marca ISLA[®], uma vez que esta empresa que não utiliza defensivos, assim não influenciando nos resultados. As variedades utilizadas foram *Lactuca sativa* - Alface grandis crespa - Lote: 34720-S2 e *Eruca sativa* - Rúcula cultivada - lote: 32235-S2.

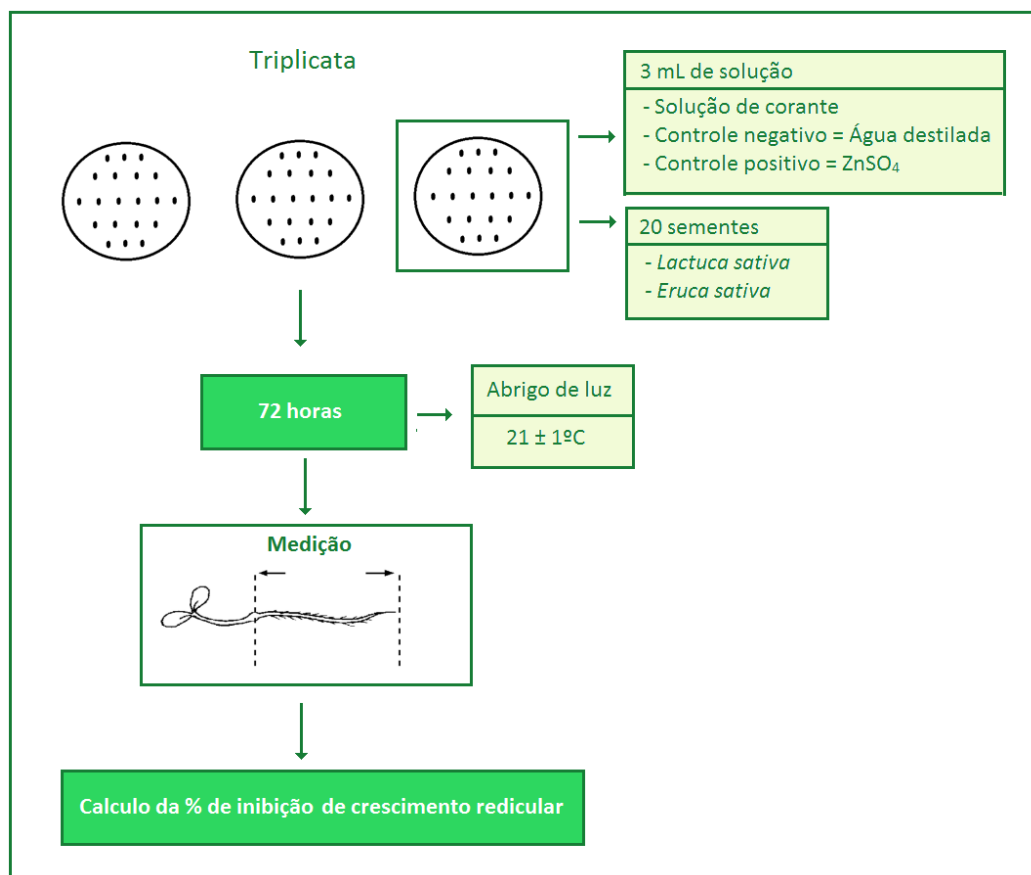
O teste foi realizado com amostras dos corantes a partir de diluições das soluções estoque com concentração de 3000 µg/mL, as concentrações utilizadas foram 100, 300, 600, 900, 1200, 1500, 1800, 2100, 2400, 2700 e 3000 µg/mL. O teste foi realizado em triplicata, assim para cada concentração foram utilizadas três placas de Petri, contendo em cada uma um papel filtro, 20 sementes da variedade em teste e 3,0 mL de solução. Após o preparo as placas foram envoltas individualmente por filme plástico para evitar a evaporação de água, e então foram condicionadas em câmara climática BOD a $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ao abrigo de luz por 72 horas. Para o controle positivo foi utilizado solução de ZnSO_4 a 0,05 N, e para o controle negativo foi utilizado água destilada. Nas figuras abaixo segue o aspecto e a disposição das sementes de *Lactuca sativa* e *Eruca sativa* em placa de Petri com papel filtro (Figura 10) e o esquema de preparação do teste (Figura 11).

Figura 10. Placas de Petri com sementes de *Lactuca sativa* (a) e *Eruca sativa* (b), dispostas em 5 linhas paralelas, contendo 3, 4, 6, 4 e 3 sementes.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 11. Esquema de preparação do teste de fitotoxicidade



Fonte: Elaborado pela autora.

O parâmetro analisado foi o crescimento das radículas das plântulas, tendo como resultado final a % de inibição do crescimento radicular (ICR). Para a obtenção deste resultado as radículas das plântulas que estavam em contato com o controle negativo e com as soluções dos corantes foram medidas, a média das triplicatas foram tiradas e através da equação demonstrada abaixo (Equação 2), foram obtidas as % de inibição de crescimento radicular.

Equação 2. Cálculo da % de inibição de crescimento radicular.

$$\% \text{ ICR} = \frac{(\text{Crescimento radicular controle negativo} - \text{Crescimento radicular amostra})}{(\text{Crescimento radicular controle negativo})} \times 100$$

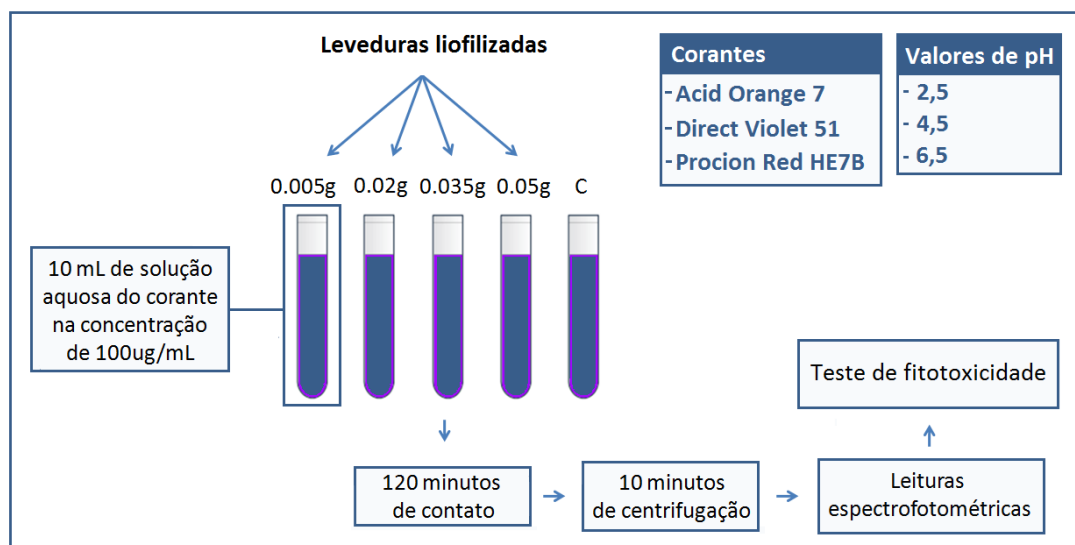
4.7. Preparação das sementes de *Moringa oleifera*

As sementes de *M. oleifera* foram fornecidas pelo INPA . As sementes são constituídas por uma parte externa alada, pelo tegumento e por suas estruturas internas, onde se encontram as proteínas coagulantes em grandes quantidades. Para o preparo das sementes retirou-se a parte alada e o tegumento, e as estruturas internas foram moídas, com a ajuda de almofariz e pistilo. O pó das sementes obtido foi passado por peneiras granulométricas, utilizando-se apenas a granulometria entre 0,25mm e 0,35mm.

4.8. Tratamento de bioissorção com *Saccharomyces cerevisiae*

Para a realização do teste foi adicionado a tubos de ensaio, quantidades de 0.005; 0.02; 0.035 e 0.05g de leveduras liofilizadas da marca Dona Benta. Os tubos foram completados com 10 mL de solução aquosa de corante com concentração inicial de 100 µg /mL, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5, ajustado com H₂SO₄ e NaOH. Os tubos contendo solução de corante e leveduras foram agitados e então mantidos em contato por 120 minutos, para que o processo a bioissorção ocorresse. Após o período de contato as amostras foram centrifugadas por 20 minutos e submetidas a análises espectrofotométricas. Através das varreduras foi verificado o valor de pH que apresentou os melhores resultados de remoção, e então foi realizado o teste de fitotoxicidade apenas com as amostras deste determinado pH.

Figura 12. Esquema de preparação do tratamento de bioissorção.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.9. Tratamentos de coagulação/floculação com *Moringa oleifera*

4.9.1 Tratamento de coagulação/floculação utilizando sementes *Moringa oleifera*

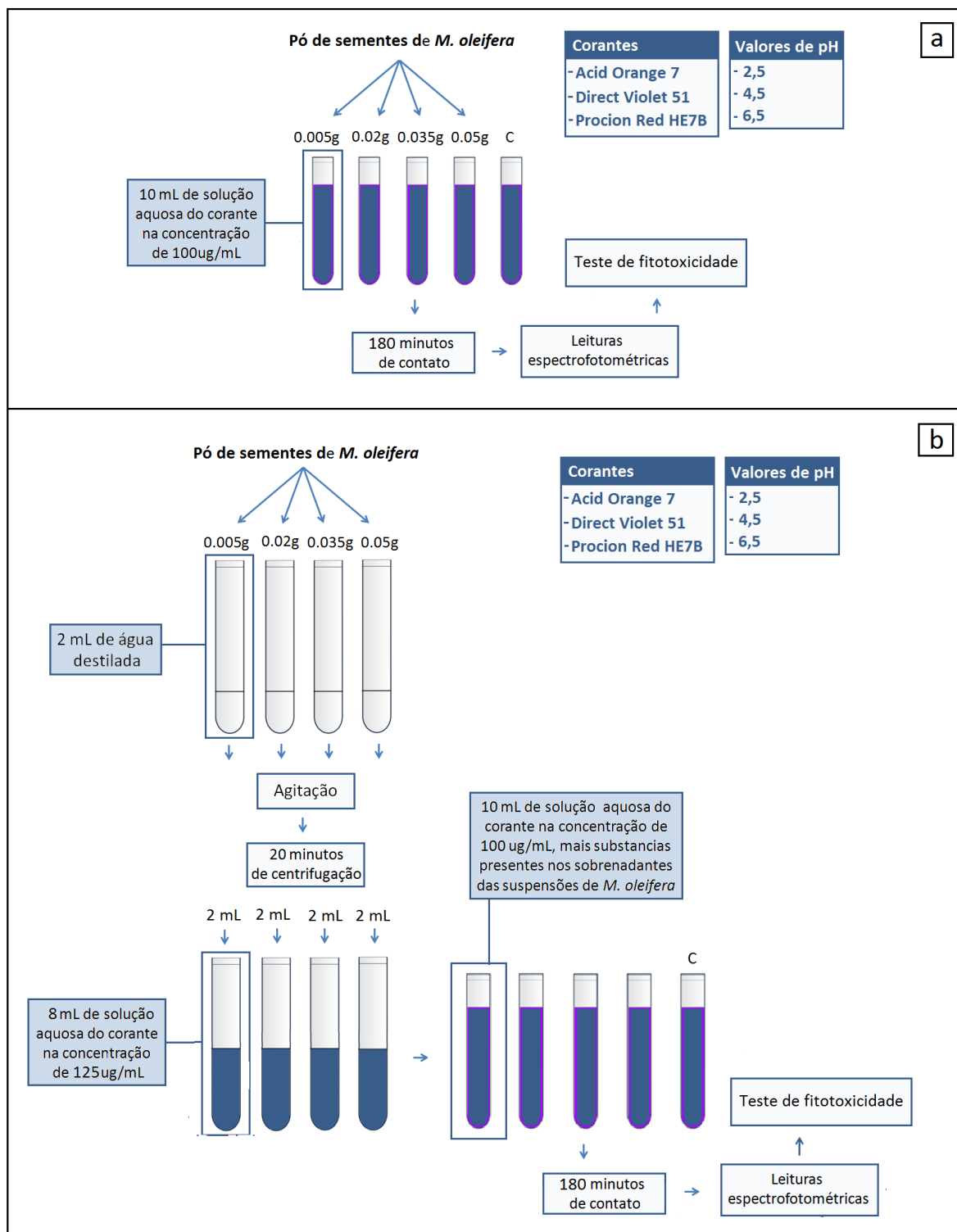
O experimento de coagulação/floculação utilizando sementes de *Moringa oleifera* ocorreu de modo semelhante ao experimento de biossorção descrito anteriormente. Assim, foi colocado em tubos de ensaio as quantidades de 0.005; 0.02; 0.035 e 0.05g do pó das sementes, e adicionado 10 mL de solução aquosa de corante com concentração de 100 µg/mL, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5. As amostras foram agitadas, e mantidas em contato por 180 minutos, para que o processo de coagulação/floculação ocorresse. Após período de contato as amostras foram submetidas a análises espectrofotométricas. Através das varreduras foi verificado o valor de pH que apresentou os melhores resultados de remoção, e então foi realizado o teste de fitotoxicidade apenas com as amostras deste determinado pH.

4.9.2 Tratamento de coagulação/floculação utilizando o sobrenadante da suspensão do pó de sementes de *Moringa oleifera*

O teste com o sobrenadante da suspensão do pó de sementes de *M. oleifera* foi realizado a fim de avaliar a ação dos agentes coagulantes, presentes nas sementes, de forma isolada, sem a interferência do processo de biossorção, que pode vir a ocorrer quando utiliza-se a biomassa das sementes. Deste modo verificou-se possíveis alterações nos resultados de descoloração e toxicidade, comparado com a utilização direta do pó das sementes. Para a realização deste teste, primeiramente foi adicionado a tubos contendo 2 mL de água destilada as quantidades de 0,005, 0,02, 0,035 e 0,05g do pó de sementes de *M. oleifera*. Os tubos foram agitados e centrifugados por 20 minutos a 4000 rpm. Aproveitou-se apenas o sobrenadante de cada suspensão das sementes, e então estes sobrenadantes (2 mL) foram adicionados a tubos de ensaio contendo 8 mL de solução de corante na concentração de 125 µg/mL, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5. Assim quando adicionou-se 2 mL de sobrenadante, proveniente das suspensões de sementes, a soluções aquosas dos corantes, obteve-se 10 mL de solução de corante na concentração de 100 µg/mL, mais as substâncias presentes no sobrenadante da suspensão de uma das pré-determinadas quantidades de *M. oleifera*. Após o período de 180 minutos as amostras foram submetidas a análises espectrofotométricas. Através das varreduras foi

verificado o valor de pH que apresentou os melhores resultados de remoção, e então foi realizado o teste de fitotoxicidade apenas com as amostras deste determinado pH.

Figura 13. Esquema de realização do tratamento de coagulação/floculação utilizando sementes de *M. oleifera* (a) e tratamento de coagulação/floculação utilizando o sobrenadante da suspensão do pó de sementes de *M. oleifera* (b).



Fonte: Elaborado pela autora.

4.10. Tratamentos de bioissorção e coagulação/floculação associados

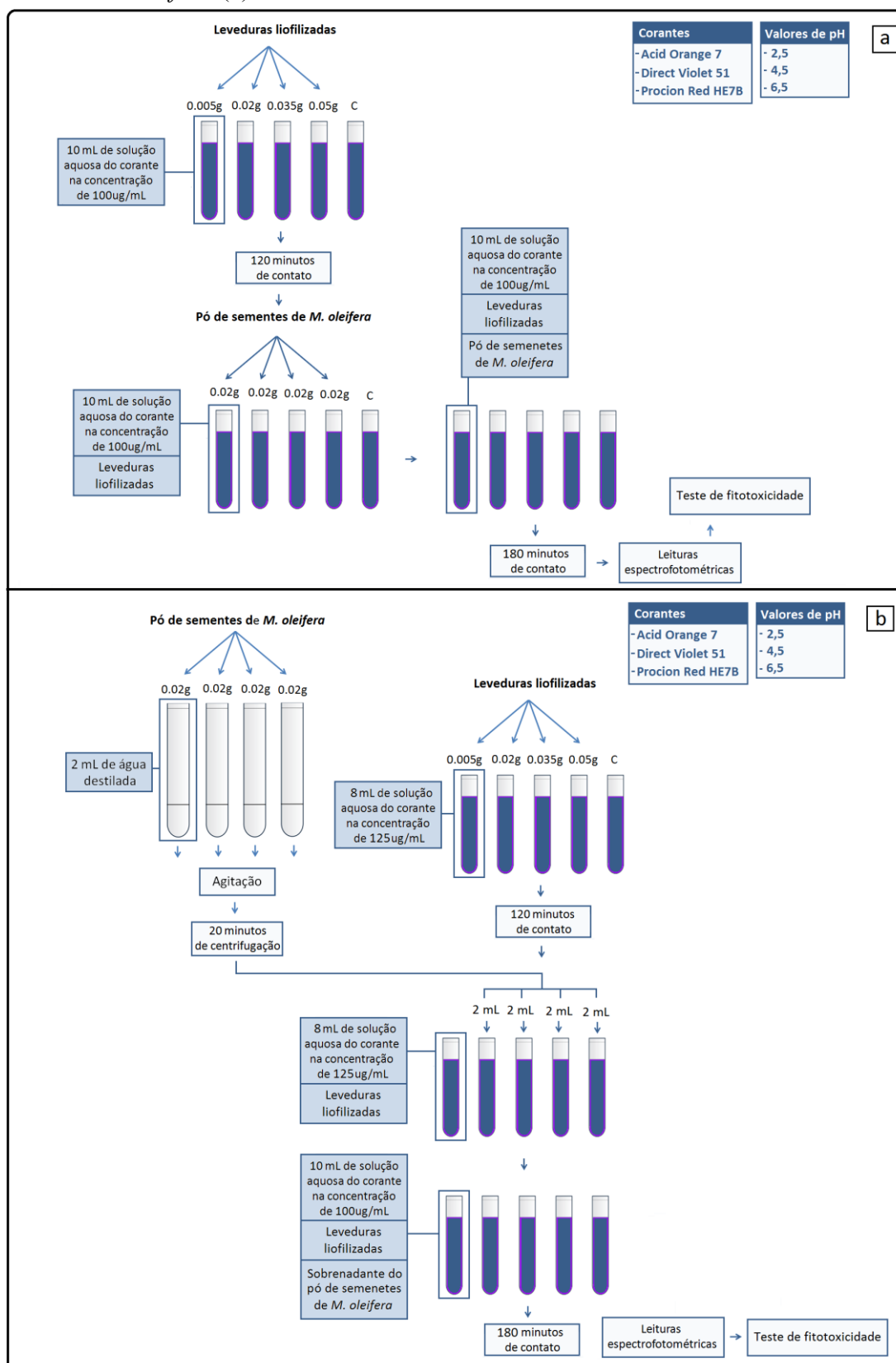
4.10.1. Tratamento de bioissorção associado com coagulação/floculação utilizando pó de sementes de *Moringa oleifera*

Este tratamento teve sua primeira etapa realizada de forma idêntica ao tratamento de bioissorção descrito no item 4.7, adicionando-se a tubos contendo solução do corante na concentração de 100 µg/mL, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5, quantidades de 0.005; 0.02; 0.035 e 0.05 g de leveduras. Em seguida as amostras foram agitadas e mantidas em contato durante 120 minutos, para que o processo de bioissorção ocorresse. Após o período de contato, adicionou-se a cada tubo 0,2 g do pó das sementes de *M. oleifera*, e então as amostras foram brevemente agitadas e mantidas em contato por mais 180 minutos, para que o processo de coagulação ocorresse. Após o período de contato as amostras foram submetidas a análises espectrofotométricas. Através das varreduras foi verificado o valor de pH que apresentou os melhores resultados de remoção, e então foi realizado o teste de fitotoxicidade.

4.10.2. Tratamento de bioissorção associado com coagulação/floculação utilizando o sobrenadante da suspensão do pó de sementes de *Moringa oleifera*

A etapa inicial deste tratamento também foi realizada de forma semelhante ao tratamento de bioissorção, adicionando-se a tubos contendo solução do corante, 0.005; 0.02; 0.035 e 0.05g de leveduras. Porém, a solução aquosa do corante em que as leveduras foram adicionadas continham 8mL, na concentração de 125 µg/mL, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5. As amostras foram mantidas em contato por 120 minutos, para que o processo a bioissorção ocorresse. Na segunda etapa, 0,02g do pó das sementes foram adicionadas em 2 mL de água destilada, e então foram agitadas, centrifugadas e, após o período de contato das leveduras com a solução de corante, apenas o sobrenadante da suspensões das sementes de *M. oleifera* foram adicionados aos tubos. Assim quando 2 mL de sobrenadante da suspensão das sementes foram adicionado as amostras, obteve-se 10 mL de solução do corante na concentração de 100 µg/mL. Para que o processo de coagulação ocorresse, as amostras foram mantidas em contato por mais 180 minutos, e então submetidas a análises espectrofotométricas. Através das varreduras foi verificado o valor de pH que apresentou os melhores resultados de remoção, e então foi realizado o teste de fitotoxicidade apenas com as amostras deste determinado pH.

Figura 14. Esquema de realização do tratamento de biossorção associado com coagulação/floculação utilizando pó de sementes de *M. oleifera* (a) e tratamento de biossorção associado com coagulação/floculação utilizando o sobrenadante da suspensão do pó de sementes de *M. oleifera* (b).



Fonte: Elaborado pela autora.

4.11. Teste de fitotoxicidade das amostras após tratamentos

O teste de fitotoxicidade das soluções após os tratamentos foi realizado com intuito de verificar a eficiência dos métodos não apenas pelo parâmetro de descoloração, mas também, pelo grau de toxicidade das amostras após cada tratamento. Foi realizado o teste apenas com as amostras do pH 2,5 uma vez que tanto o tratamento de biossorção como os de coagulação/floculação, demonstraram um maior potencial de descoloração neste valor de pH. Para que o pH ácido não influenciasse no crescimento radicular das plântulas, o pH das amostras foi corrigido para 7, utilizando-se NaOH. O teste após os tratamentos foi realizado em triplicata com adição do volume de 3,0 mL de solução das amostras por placa, e 20 sementes da variedade em teste. Após o preparo as placas foram envoltas individualmente por filme plástico e então foram condicionadas em câmara climática BOD a $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ao abrigo de luz por 72 horas. Posteriormente foi calculada a % inibição de crescimento radicular das plântulas em contato com as amostras.

4.12. Análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para verificar possíveis alterações nas moléculas de corante após os tratamentos, foram realizadas análises de FTIR. Os espectros obtidos através do Infravermelho com Transformada de Fourier fornecem informações sobre as moléculas presentes na amostra a ser analisada, possibilitando identificar bandas características de cada estrutura presente nos corantes ou em seus subprodutos. Para a realização das análises de FTIR os tratamentos individuais de biossorção, coagulação com sementes de *M. oleifera* e coagulação com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes, foram novamente realizados, porém, utilizando apenas a quantidade de 0,025 g de biomassa e concentração inicial dos corante de 200 $\mu\text{g/mL}$. Os sobrenadantes provenientes de cada tratamento foram divididos pela metade, assim 5 mL de amostra foi direto para a estufa após o tratamento, e os outros 5 mL foram mantidos ao abrigo de luz e a temperatura de $21 \pm 1^\circ\text{C}$ por mais 72 horas para posteriormente serem colocados na estufa. A razão pela qual metade do sobrenadante foi mantido por mais 72 horas esta associada aos resultados obtidos nos testes de fitotoxicidade, sendo mais bem descrito no item 5.5. As amostras dos controles e das soluções de corante após tratamentos foram colocadas em cadinhos previamente identificados e alocados em estufa de secagem a 80°C por 72 horas. Após a secagem das amostras foram feitas as pastilhas, misturando 1 mg de amostra e 149 mg de KBr e mantendo-se em compressão a 40 kN por 5 minutos. Após prontas, cada pastilha foi

colocada em um suporte e levada ao equipamento para a leitura no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , com 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . As linhas de base foram corrigidas em 3 pontos, 4000, 2000 e 400 cm^{-1} , e os espectros foram suavizados e apresentados em termos de absorbância.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises Qualitativas dos Corantes

5.1.1. Determinação dos comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$)

Foi possível determinar os comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) dos corantes através das varreduras espectrais realizada com espectrofotômetro UV-VIS. Os comprimentos de onda de máxima absorção de cada corante correspondem ao grupo cromóforo das moléculas. Para o corante Acid Orange 6 o $\lambda_{\text{máx}}$ foi de 483 nm, para o Direct Violet 51 foi 550 nm e para o Procion Red HE7B foi 543 nm. As Figuras 15, 16 e 17 demonstram, respectivamente, os espectros dos corantes Acid Orange 6, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B em solução aquosa em pH neutro, na concentração de 100 $\mu\text{g/mL}$, em cubeta de quartzo e caminho óptico de 5 mm.

Figura 15. Espectro de absorção do corante Acid Orange 7, com $\lambda_{\text{máx}}$ em 483 nm.

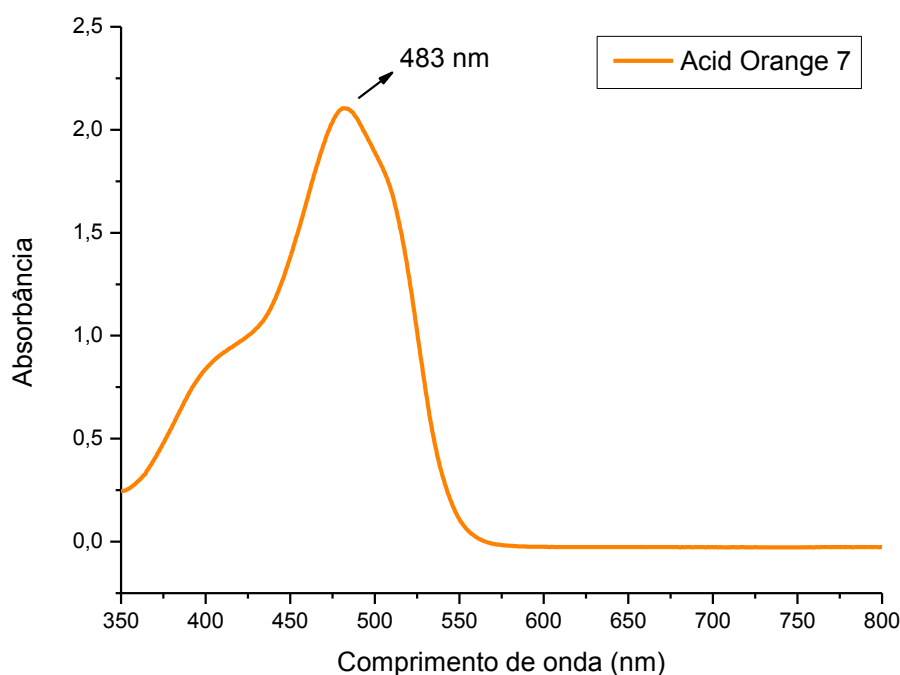


Figura 16. Espectro de absorção do corante Direct Violet 51, com $\lambda_{\text{máx}}$ em 550 nm.

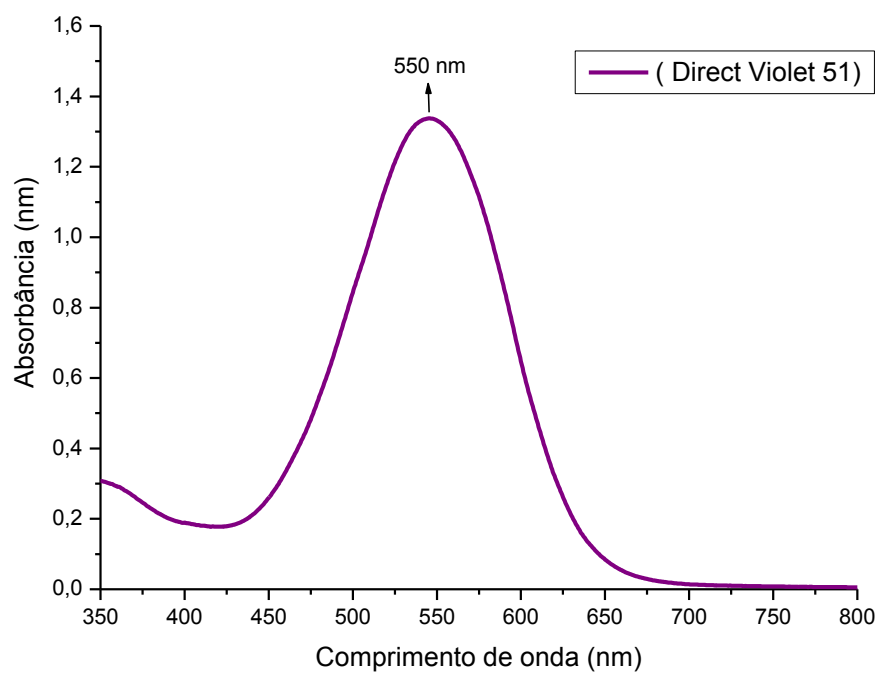
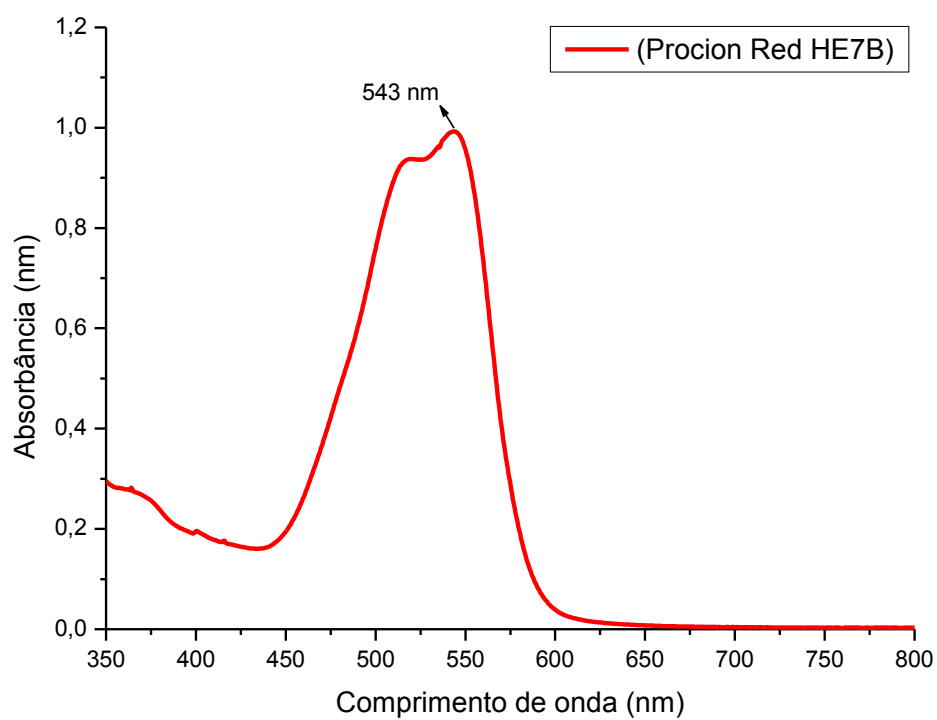


Figura 17. Espectro de absorção do corante Procion Red HE7B, com $\lambda_{\text{máx}}$ em 543 nm.



5.1.2. Teste de estabilidade dos corantes perante alteração de pH

A alteração do potencial hidrogeniônico pode resultar em alterações estruturais nas moléculas de alguns corantes, assim podendo acarretar em variações de coloração. Neste estudo é de suma importância o conhecimento sobre a estabilidade da cor dos corantes em relação à alteração de potencial hidrogeniônico, uma vez que são utilizados para avaliar os tratamentos, parâmetros como, descoloração e concentração de corante remanescente, que são obtidos através dos valores de absorbância no comprimento de onda de absorbância máxima dos corantes. Algumas reações ao decorrer de processos físico-químicos e biológicos podem alterar o pH do meio reacional, e caso o corante seja instável o aumento ou redução de íons H^+ e as consequentes mudanças na estrutura química dos corantes fazem com que as moléculas absorvam luz em comprimentos de onda diferentes ou em diferentes intensidade. Assim a avaliação da real descoloração das amostras ficaria dificultada, por isso o teste de estabilidade é imprescindível antes dos testes de remoção dos corantes.

Abaixo as Figuras 18, 19 e 20 representam, respectivamente, as varreduras espectrais dos corantes Acid Orange 6, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5 e com concentração de 100 $\mu\text{g/mL}$.

Figura 18. Espectro de absorção do corante Acid Orange 6 nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5.

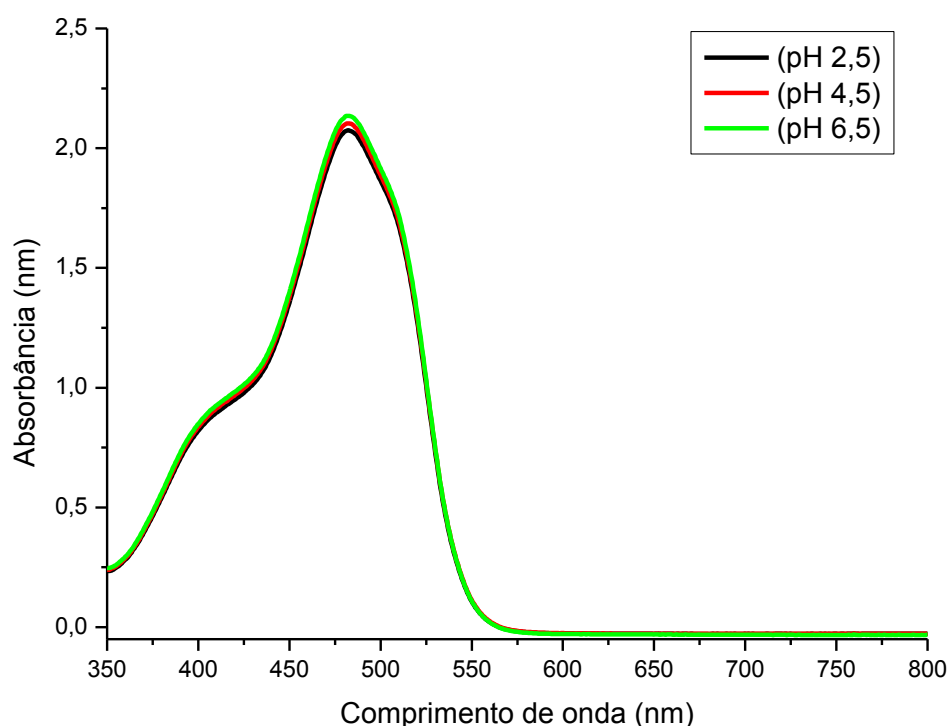


Figura 19. Espectro de absorção do corante Direct Violet 51 nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5.

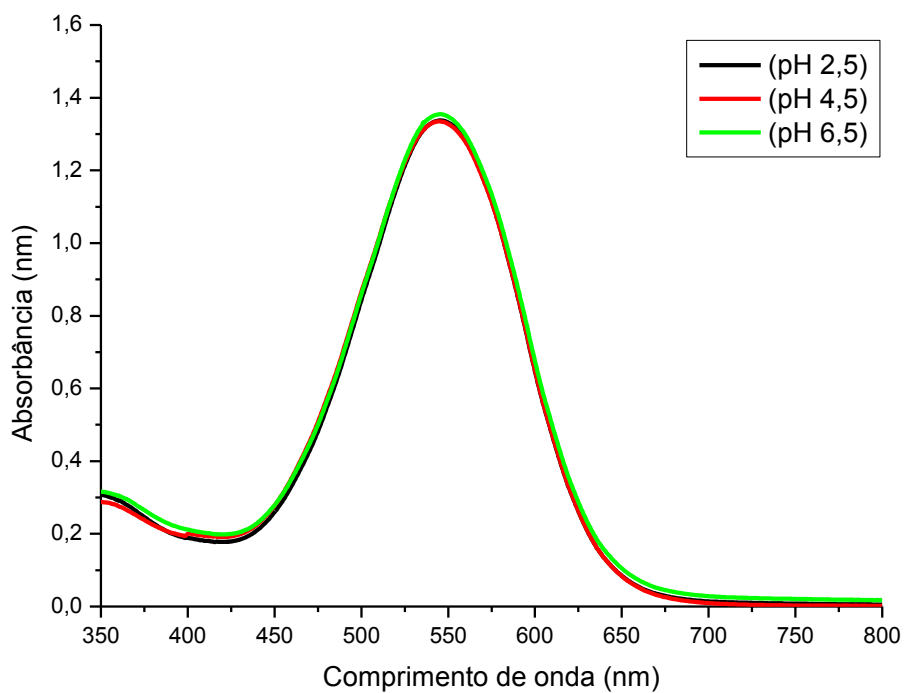
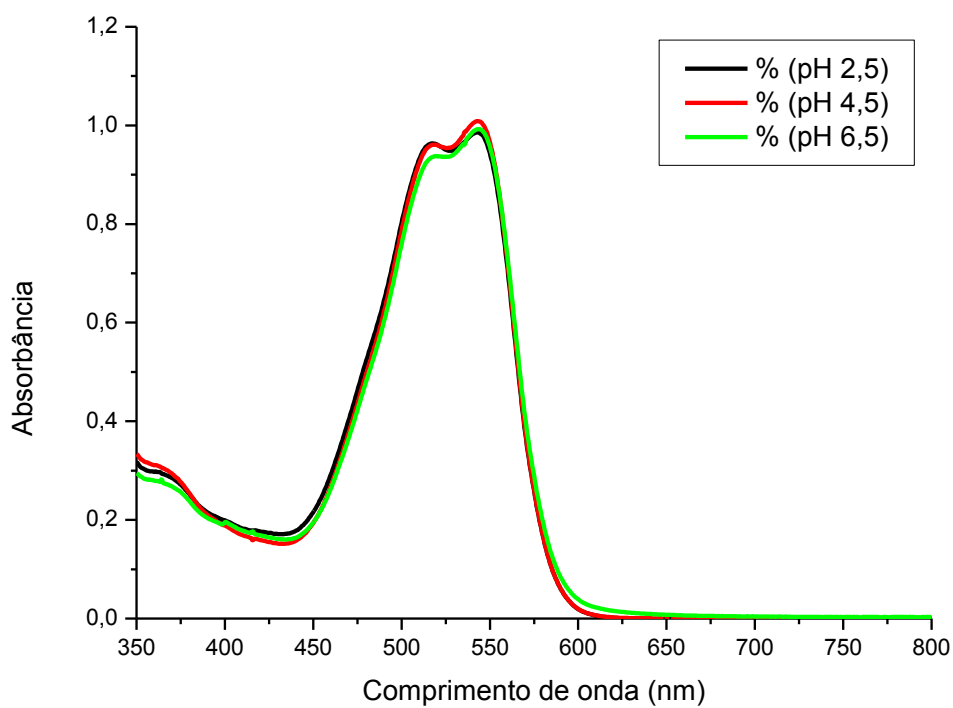


Figura 20. Espectro de absorção do corante Procion Red HE7B nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5.



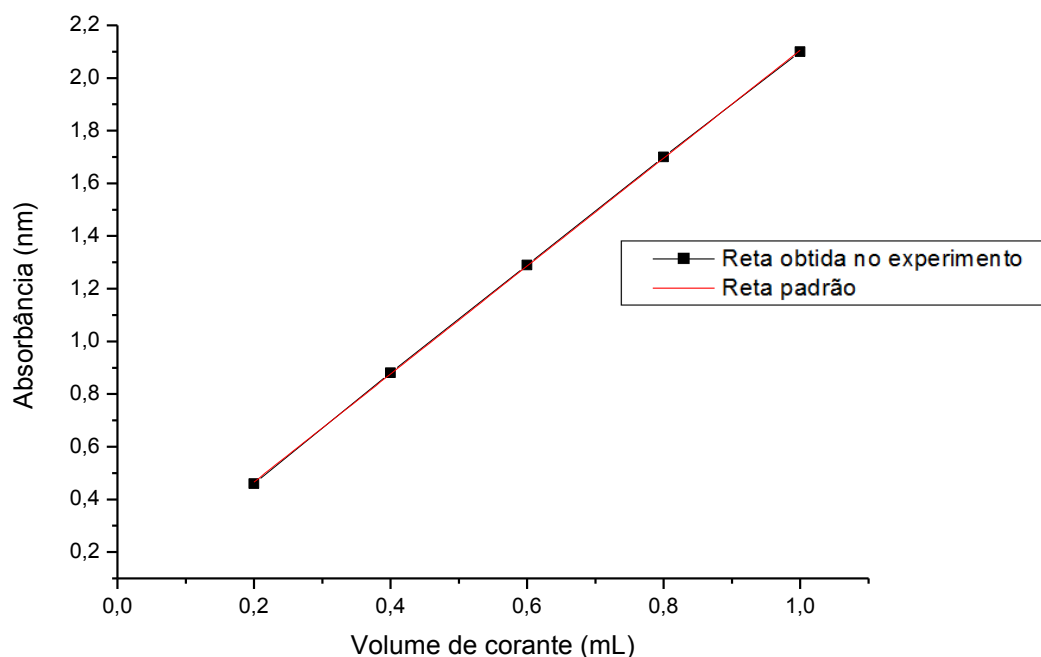
Observando os gráficos é possível notar uma pequena alteração nos espectros dos três corantes em relação ao pH, no entanto, essas alterações não são significativas e não demonstram mudanças notáveis na tonalidade, assim pode se concluir que concentração de íons H⁺ presente na solução não causou alterações na estruturas moleculares dos corantes.

5.2. Análises Quantitativas dos Corantes

Para realizar os posteriores cálculos de corante remanescente e descoloração das amostras após os tratamentos foi necessária a utilização de retas padrões dos corantes. As retas foram realizadas através dos valores de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção dos corantes, nas concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 µg/mL, fornecidos pelas varreduras espectrais das soluções. As retas obtidas referentes aos três corantes apresentaram um coeficiente de correlação (R) muito próximos de 1, indicando alta precisão e confiabilidade das retas.

A reta padrão, equação da reta e o coeficiente de correlação, referentes aos corantes Acid Orange 6, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B estão representados, respectivamente, nas Figuras 21, 22 e 23.

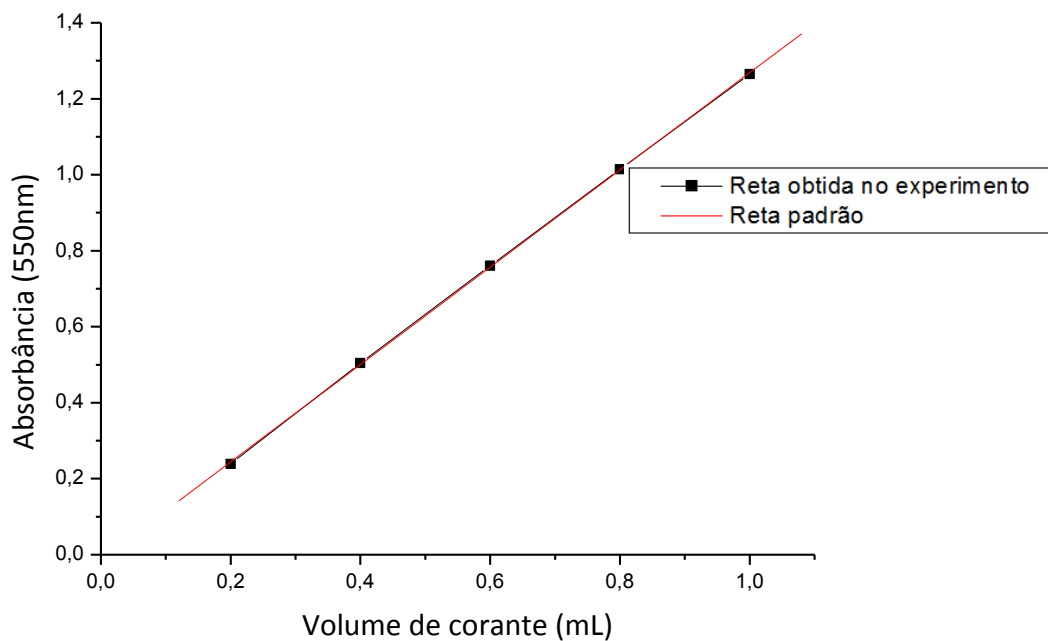
Figura 21. Reta padrão, equação de reta e coeficiente de correlação (R) do corante Acid Orange 6.



$$\text{Absorbância } 483 \text{ nm} = 0,0091 + (0,0212 \times \text{concentração remanescente})$$

$$\text{Coeficiente de correlação (R)} = 0,9998.$$

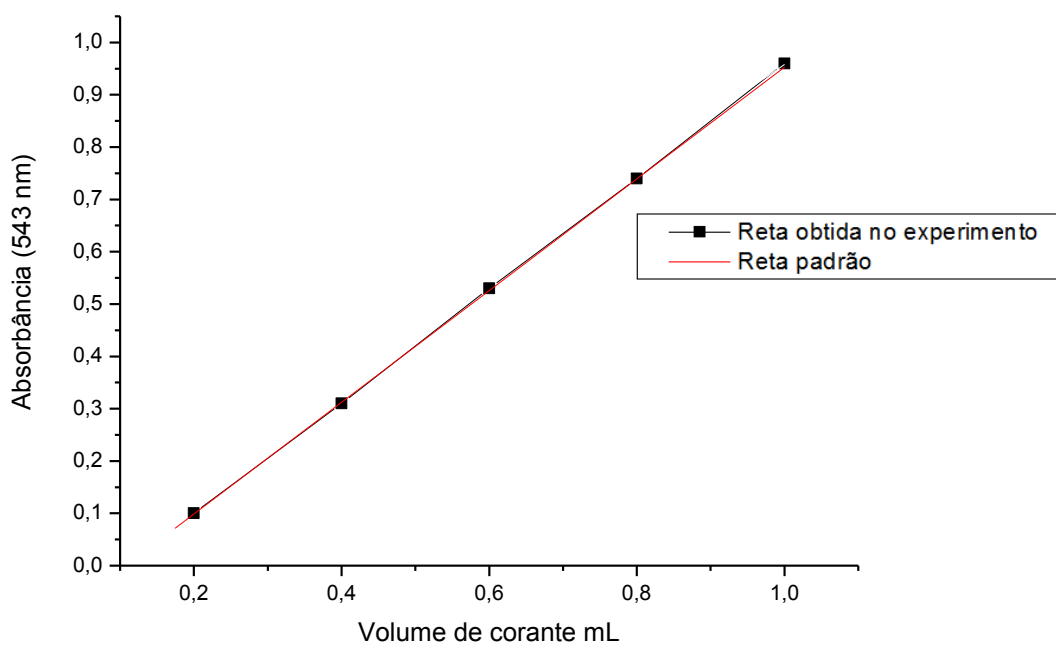
Figura 22. Retra padrão, equação de reta e coeficiente de correlação (R) do corante Direct Violet 51.



$$\text{Absorvância } 550 \text{ nm} = 0,01194 + (1,2808 \times \text{concentração remanescente})$$

$$\text{Coeficiente de correlação (R)} = 0,9995.$$

Figura 23. Retra padrão, equação de reta e coeficiente de correlação (R) do corante Procion Red HE7B.



$$\text{Absorvância } 550 \text{ nm} = 0,00168 + (0,959 \times \text{concentração remanescente})$$

$$\text{Coeficiente de correlação (R)} = 0,999.$$

5.3. Teste de fitotoxicidade dos corantes

O teste de fitotoxicidade dos corantes foi realizado com o intuito de avaliar os efeitos deletérios que estes compostos podem causar em organismos vivos. O parâmetro utilizado foi o crescimento radicular das plântulas utilizadas como organismos testes, tendo em vista que além da disponibilidade, a qualidade da água do meio onde se encontram as sementes é um fator crucial para a germinação das plântulas e desenvolvimento das radículas. As espécies de organismos teste utilizadas foram *Lactuca sativa* e *Eruca sativa*.

Para se obter os resultados, após as 72 horas de exposição das sementes de *L. sativa* e *E. sativa* a diferentes concentrações dos corantes, suas radículas foram medidas. As porcentagens de inibição radicular foram calculadas através das medidas do crescimento médio das três placas referentes às diferentes concentrações de corante e ao controle negativo, contendo apenas água destilada. Através de regressões lineares realizadas com os valores de porcentagem de inibição de crescimento radicular em função da concentração de corante, foi possível calcular as concentrações de inibição de crescimento radicular de 50 % (CICR₅₀). Esta determinada porcentagem de inibição de crescimento radicular foi utilizada como parâmetro de comparação do grau de toxicidade de cada corante e do grau de sensibilidade das espécies *L. sativa* e *E. sativa* aos corantes.

5.3.1. Teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*

Segue abaixo os resultados da toxicidade aguda dos corantes obtidos a partir da exposição das sementes de *L. sativa* a diferentes concentrações das soluções dos corantes. Os resultados estão expressos em % de inibição de crescimento radicular em função da concentração de corante. Os resultados da fitotoxicidade aguda dos corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B podem ser observados, respectivamente, nas Figuras 24, 26 e 28, representados por gráficos de barras, e nas Figuras 25, 27 e 29 representados pelas retas padrões obtidas.

Figura 24. Porcentagem de inibição de crescimento radicular de plântulas de *L. sativa*, em contato com diferentes concentrações do corante Acid Orange 7, por 72 horas.

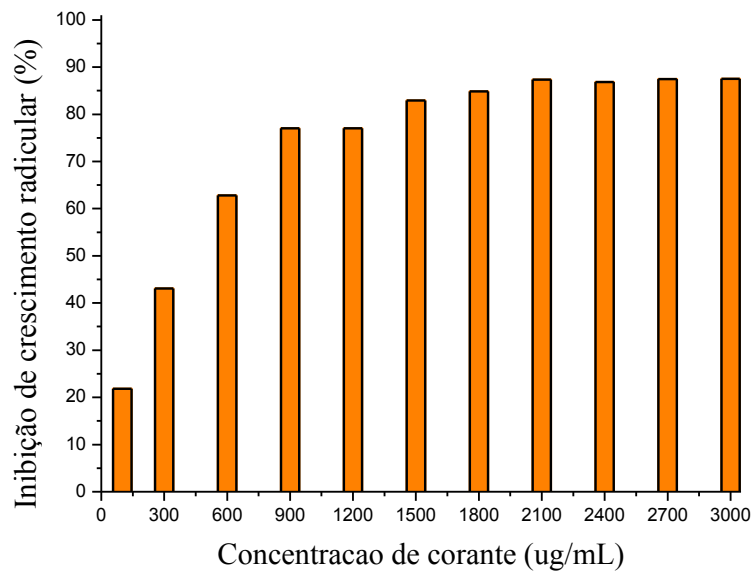
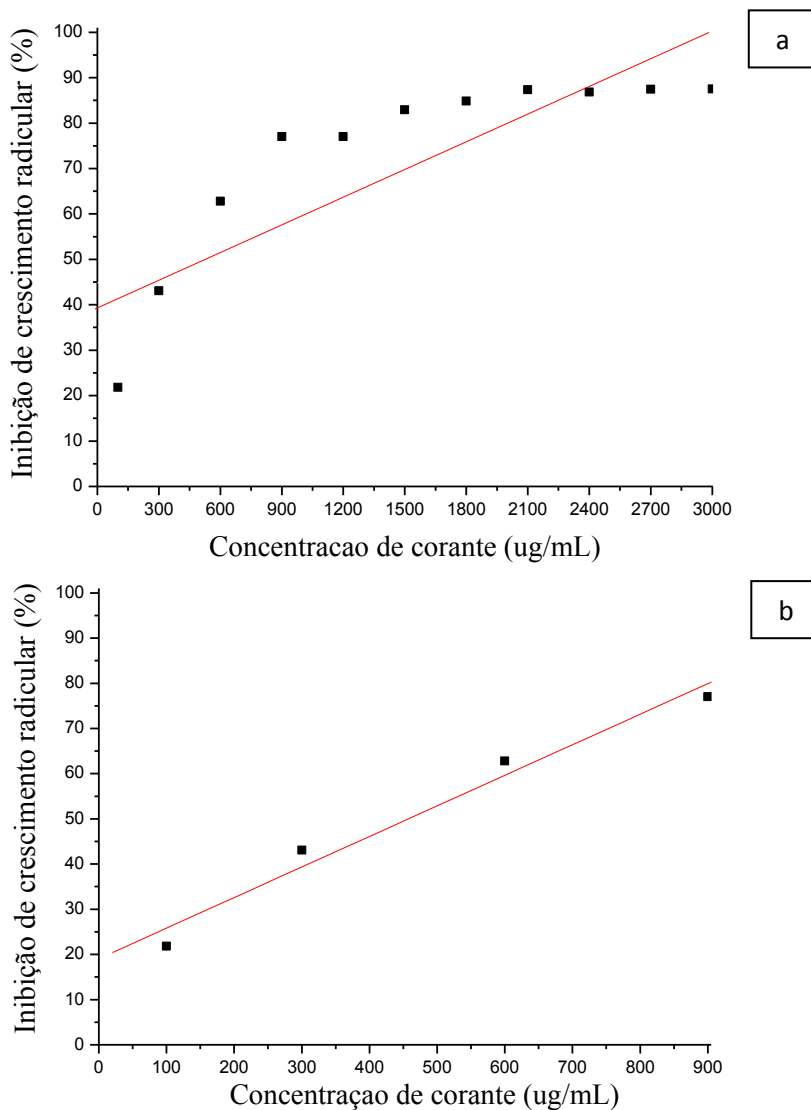


Figura 25. Retas padrão da % de inibição de crescimento radicular de plântulas de *L. sativa*, em contato com corante Acid Orange 7 por 72 horas, em concentrações de 100 até 3000 $\mu\text{g/mL}$. Equação da reta: % de inibição = $37,31235 + 0,02199 \cdot [\text{corante}]$; $\text{CICR}_{50} = 576 \mu\text{g/mL}$ (a). Retas padrão obtidas com os dados de % de inibição de crescimento radicular de plântulas de *L. sativa* considerando as concentrações de 100 a 900 $\mu\text{g/mL}$. Equação da reta: % de inibição = $19,06595 + 0,06762 \cdot [\text{corante}]$; $R = 0,9859$; $\text{CICR}_{50} = 457 \mu\text{g/mL}$ (b).



É possível observar nos resultados mostrados acima, que a % de inibição de crescimento radicular das plântulas de *L. sativa* segue um modelo crescente linear até a concentração de 900 $\mu\text{g/mL}$. A partir desta concentração a porcentagem de inibição de crescimento radicular estabiliza, mantendo-se em torno de 80 a 85%. A CICR_{50} calculada considerando a reta padrão obtida incluindo todos os pontos de concentração é de 576 $\mu\text{g/mL}$, porém, como a CICR_{50} encontra-se antes da concentração de 900 $\mu\text{g/mL}$, torna-se mais representativo considerar uma CICR_{50} calculada através de uma reta padrão que considera apenas os quatro primeiros pontos, referentes às concentrações de 100 a 900 $\mu\text{g/mL}$. Assim, realizando o cálculo

considerando a reta padrão das concentrações de 100 a 900 $\mu\text{g/mL}$, obtemos a CICR50 na concentração de 457 $\mu\text{g/mL}$.

Figura 26. Porcentagem de inibição de crescimento radicular de plântulas de *L. sativa*, em contato com diferentes concentrações do corante Direct Violet 51, por 72 horas.

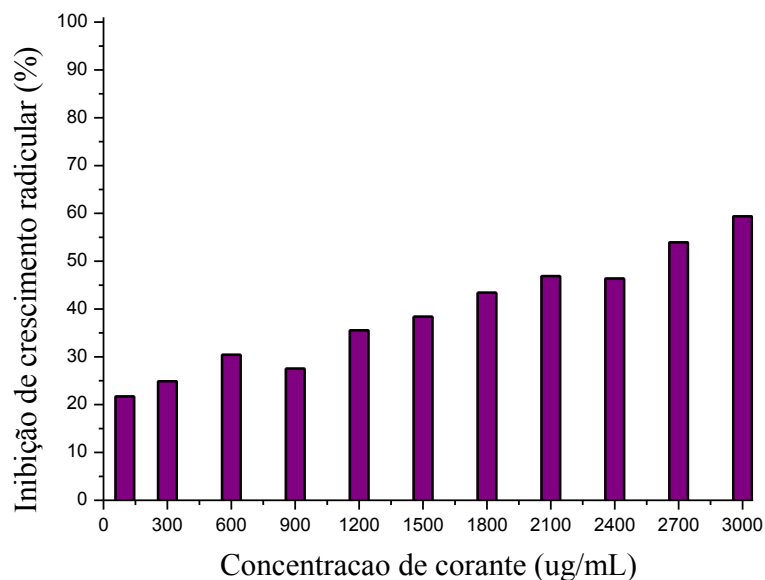
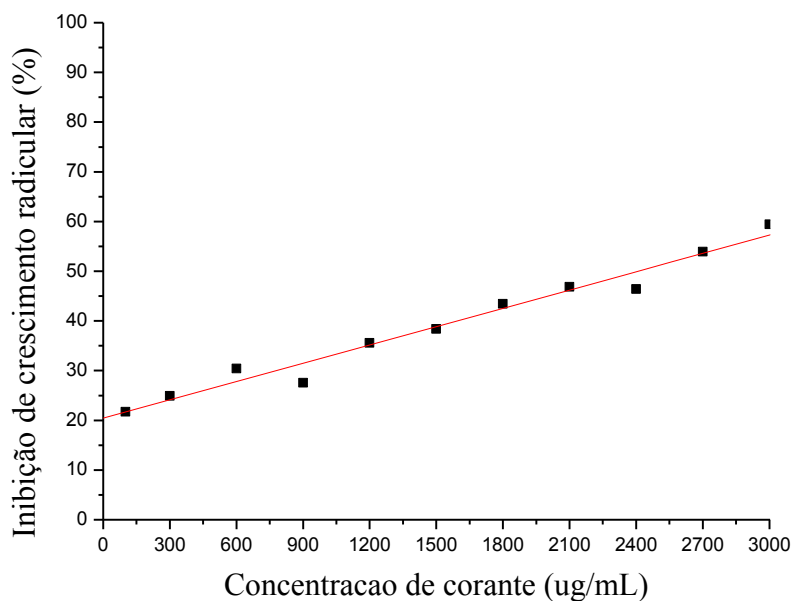


Figura 27. Reta padrão da % de inibição de crescimento radicular das plântulas de *L. sativa* em contato com o corante Direct Violet 51. Equação da reta: % de inibição = $20,4276 + 0,01228 \cdot [\text{corante}]$; $R = 0,98595$; $\text{CICR50} = 2408 \mu\text{g/mL}$



Analisando as Figuras 26 e 27, nota-se que a relação da % de inibição de crescimento radicular pela concentração do corante Direct Violet 51 é crescente, e vai de 22 a 60 % de inibição de crescimento radicular, referentes às concentrações de 100 µg/mL a 3000 µg/mL. O resultado de CICR50 obtido para o corante Direct Violet 51 foi de 2408 µg/mL.

Figura 28. Porcentagem de inibição de crescimento radicular de plântulas de *L. sativa*, em contato com diferentes concentrações do corante Procion Red HE7B, por 72 horas.

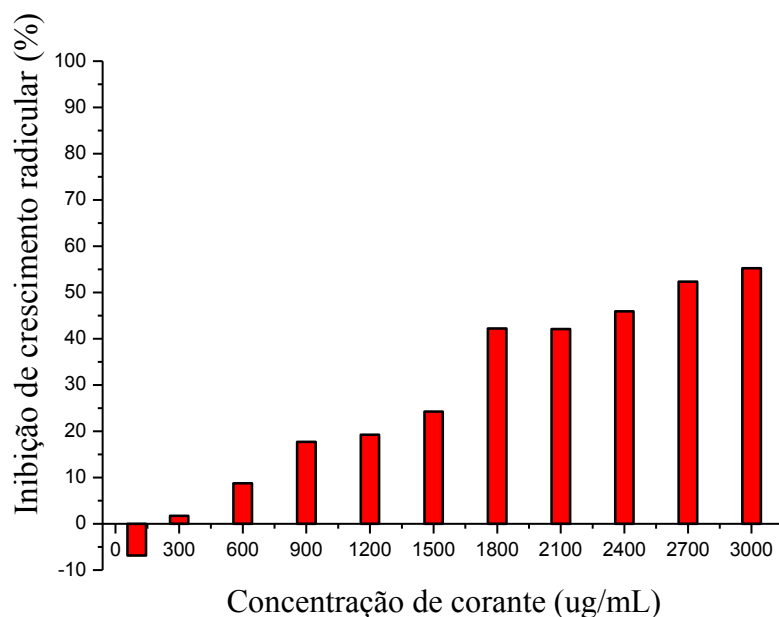
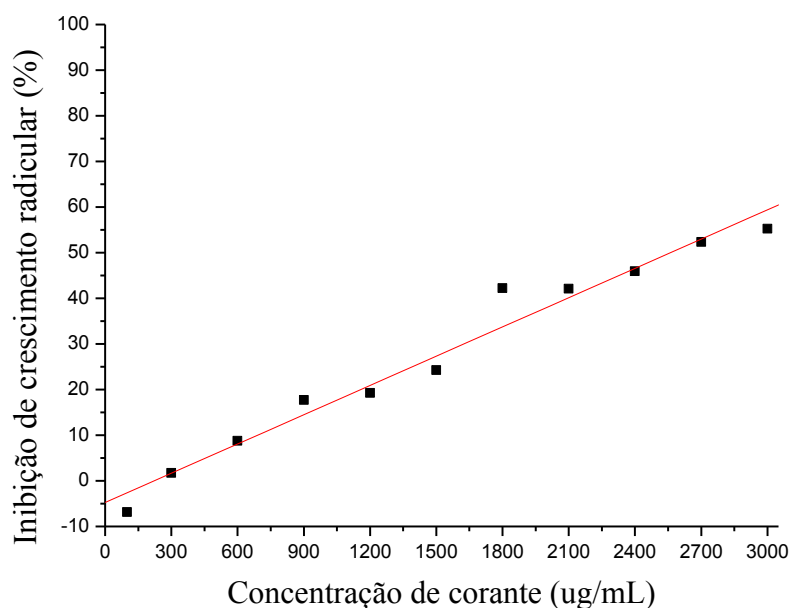


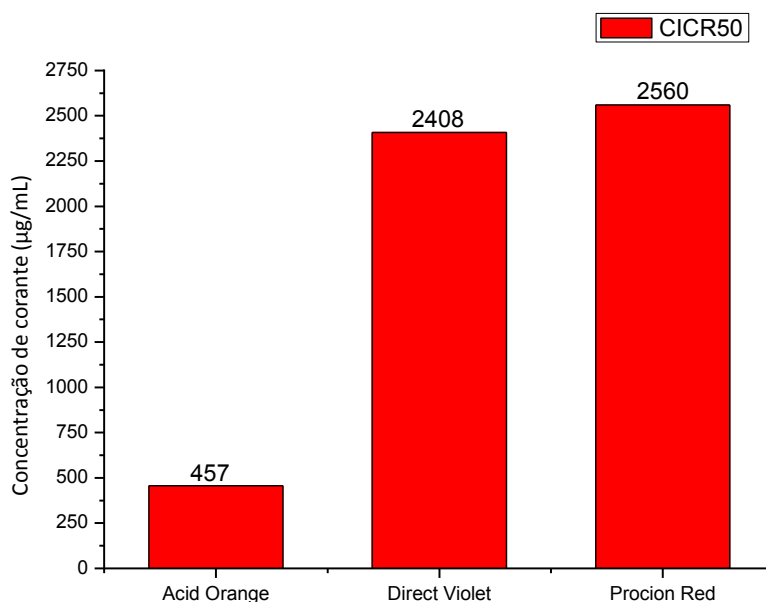
Figura 29. Retra padrão da % de inibição de crescimento radicular das plântulas de *L. sativa* em contato com o corante Procion Red HE7B. Equação da reta: % de inibição = $-4,75067 + 0,02138 \cdot [\text{corante}]$; $R = 0,98507$; $\text{CICR}_{50} = 2560 \mu\text{g/mL}$.



Os gráficos demonstrados nas Figuras 28 e 29, também seguem um padrão crescente, que vai de -6 até 54 % de inibição de crescimento radicular, tendo sua CICR50 na concentração de 2560 $\mu\text{g/mL}$. Como citado anteriormente, pode se observar que na concentração mínima, de 100 $\mu\text{g/mL}$, a porcentagem de inibição de crescimento radicular é negativa, ou seja, as plântulas mantidas em contato com a solução do corante Procion Red HE7B, por 72 horas, desenvolveram mais as suas radículas do que as plântulas do controle negativo, que permaneceram em contato com água destilada. Isso pode ter ocorrido, pois a maioria dos corantes não tem 100 % de pureza, assim possuindo pequenas quantidades de outros compostos em sua composição, como sais. Uma vez que este fenômeno só ocorreu na concentração mínima do corante, pode se presumir que nesta concentração o corante não possui efeito tóxico enquanto os outros compostos, mesmo em pequena quantidade, podem exercer um efeito positivo no desenvolvimento das radículas. Porém, com o aumento da concentração, o efeito negativo do corante se sobrepõe aos efeitos positivos dos demais compostos.

Comparando os resultados de CICR50 obtidos para os corantes, pode se concluir que o Acid Orange 7 foi o mais tóxico para as plântulas de *L. sativa*, apresentando uma CICR50 de 457 $\mu\text{g/mL}$, sendo a menor concentração, entre os três corantes, capaz de inibir o crescimento radicular das plântulas em 50 %. O corante Direct Violet 51, apresentou uma CICR50 de 2408 $\mu\text{g/mL}$, sendo cerca de cinco vezes maior que a encontrada para o Acid Orange 6. O Procion Red HE7B foi o corante que se mostrou menos tóxico, com uma CICR50 de 2560 $\mu\text{g/mL}$, sendo a maior entre os três. Na Figura 30 estão representadas as CICR50 referentes a cada corante.

Figura 30. Concentração dos corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B, responsável por causar 50 % de inibição no crescimento radicular (CICR50) das plântulas de *L. sativa*.



5.3.2. Teste de fitotoxicidade com *Eruca sativa*

Segue abaixo os resultados da fitotoxicidade aguda dos corantes em contato com as sementes de *Eruca sativa*, por 72 horas. As Figuras 31, 33 e 35 ilustram, respectivamente, os gráficos de barras dos corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B, e as Figuras 32, 34 e 36 ilustram as respectivas retas padrões.

Figura 31. Porcentagem de inibição de crescimento radicular de plantulas de *E. sativa*, em contato com diferentes concentrações do corante Acid Orange 7, por 72 horas.

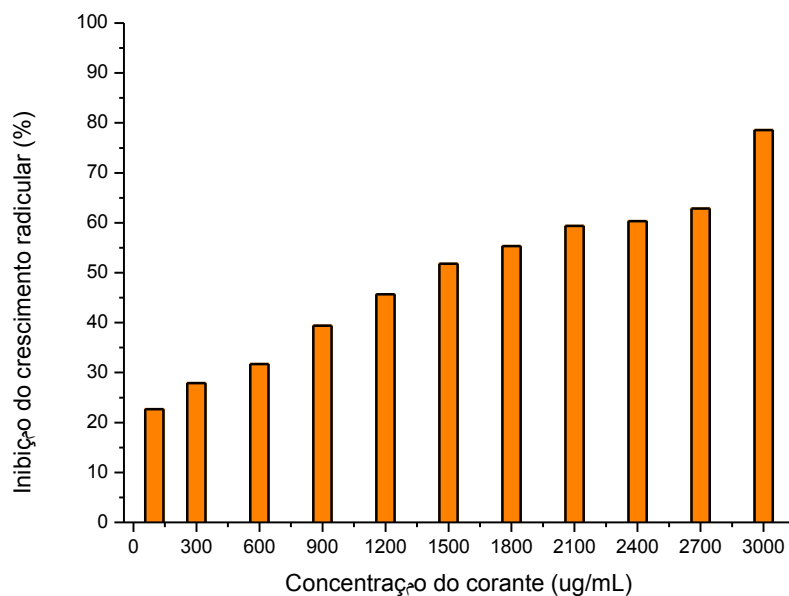
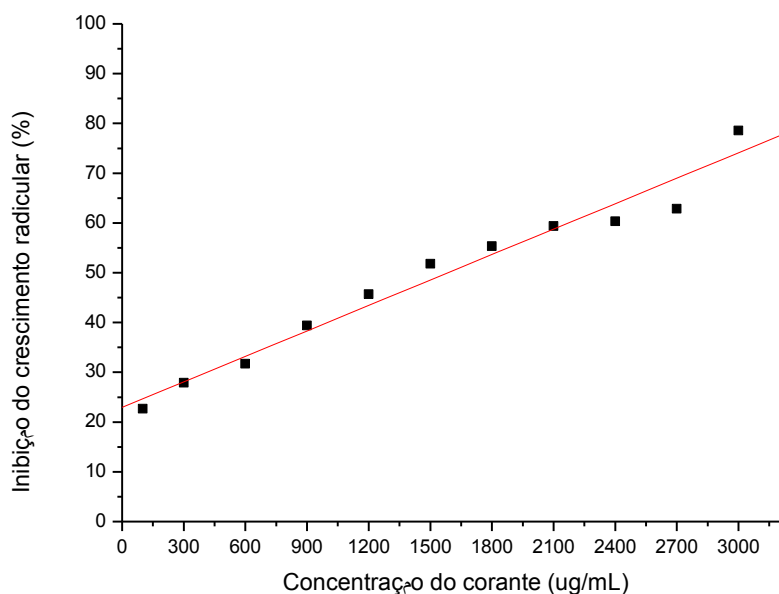


Figura 32. Reta padrão da % de inibição de crescimento radicular de plantulas de *E. sativa*, em contato com o corante Acid Orange 7, por 72 horas. Equação da reta: % de inibição= $22,96271 + 0,01705 \cdot [\text{corante}]$; $R = 0,98317$; CIR50=1585µg/mL.



As porcentagens de inibição de crescimento radicular, das plântulas de *E. sativa* em contato com o corante Acid Orange 7, seguiram um padrão crescente. A mínima e máxima concentração do corante Acid Orange 7 exerceram sobre as sementes uma inibição de crescimento radicular de aproximadamente 22 e 79 %, respectivamente. A CICR50 obtida foi de 1585 $\mu\text{g/mL}$.

Figura 33. Porcentagem de inibição de crescimento radicular de plântulas de *E. sativa*, em contato com diferentes concentrações do corante Direct Violet 51, por 72 horas.

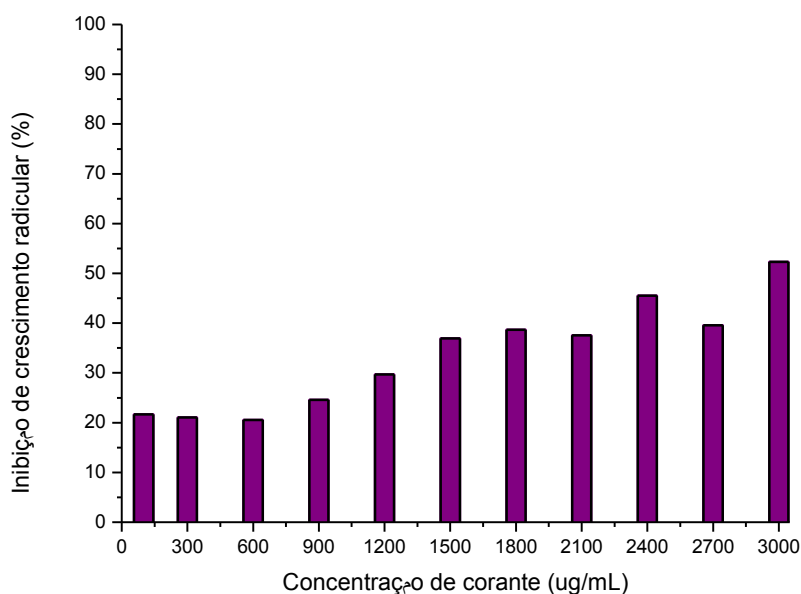
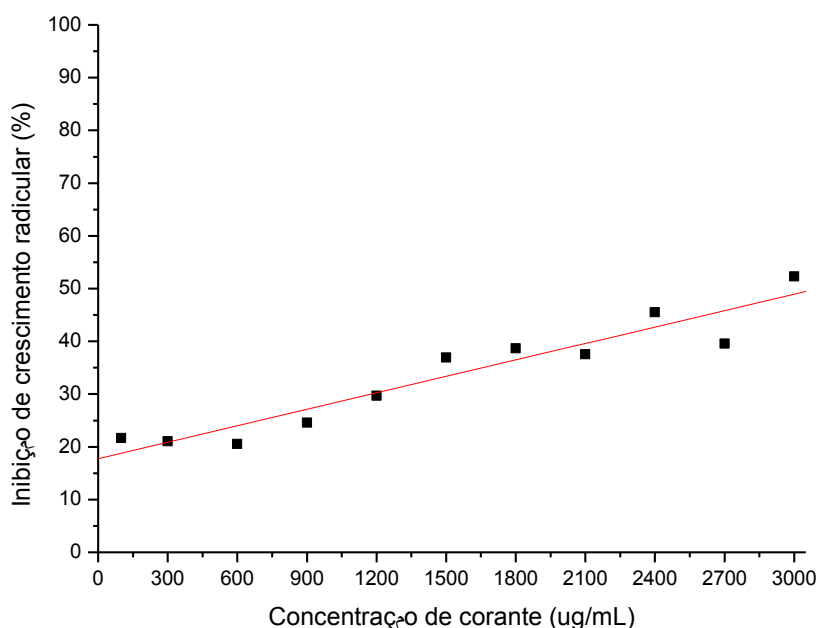


Figura 34. Retra padrão da % de inibição de crescimento radicular de plântulas de *E. sativa*, em contato com o corante Direct Violet 51, por 72 horas. Equação da reta: % de inibição= $17,76087 + 0,0104 * [\text{corante}]$; $R = 0,95221$; $\text{CIR}50 = 3100 \mu\text{g/mL}$.



O resultado da CICR50 calculada para o corante Direct Violet foi de 3100 $\mu\text{g/mL}$, ultrapassando a concentração máxima utilizado no experimento, de 3000 $\mu\text{g/mL}$.

Figura 35. Porcentagem de inibição de crescimento radicular de plantas de *E. sativa*, em contato com diferentes concentrações do corante Procion Red HE7B, por 72 horas.

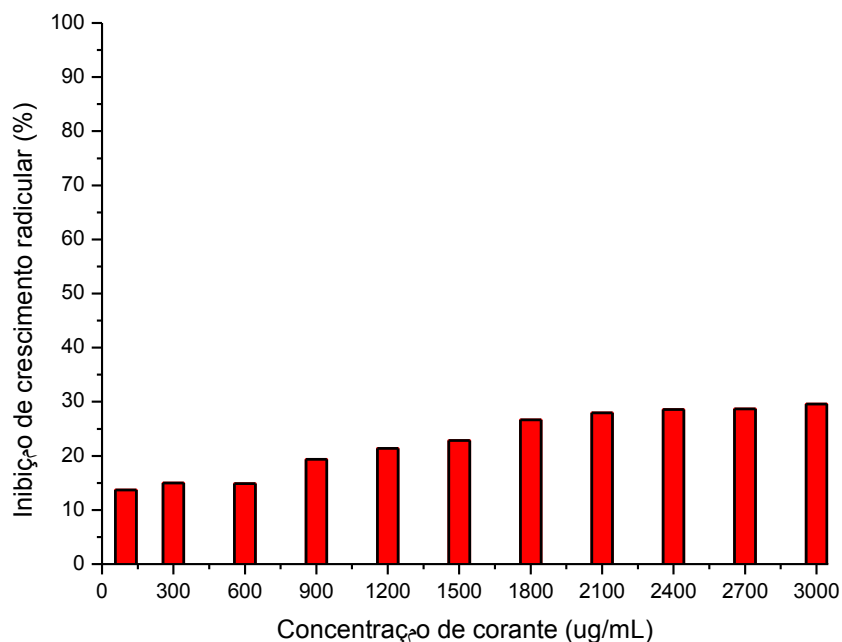
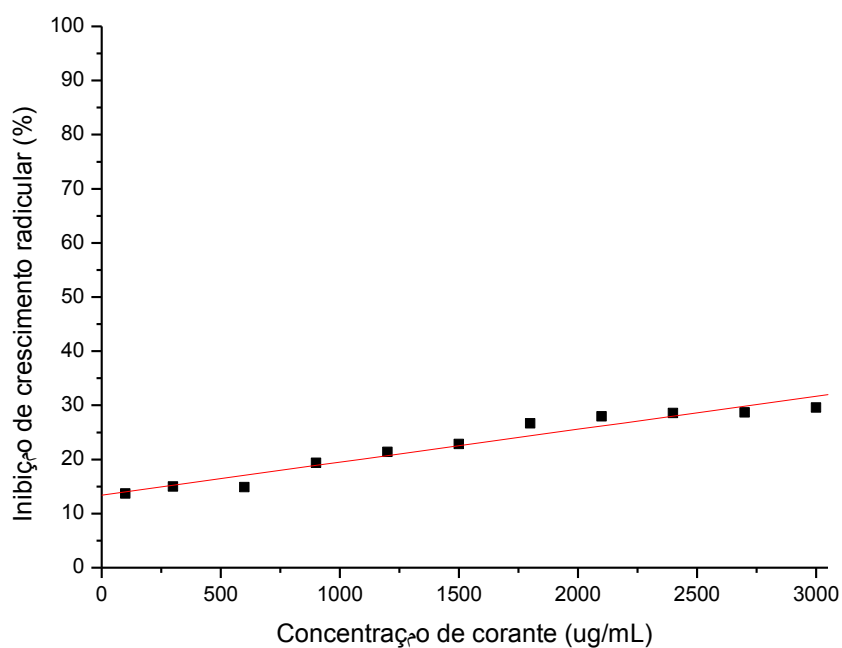


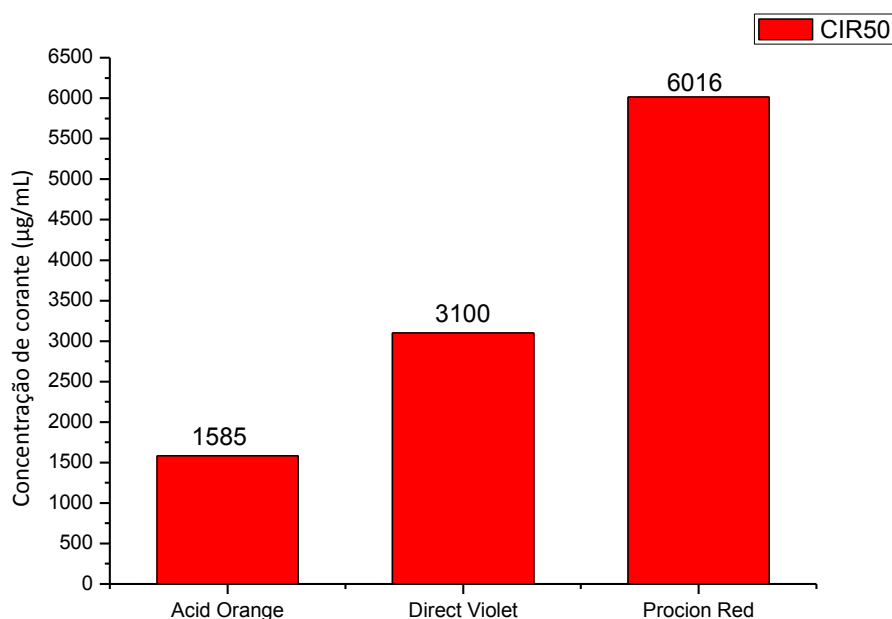
Figura 36. Reto padrão da % de inibição de crescimento radicular de plantas de *E. sativa*, em contato com o corante Procion Red HE7B, por 72 horas. Equação da reta: % de inibição= $13,42074 + 1,49493 \cdot [\text{corante}]$; $R = 0,9939$; $\text{CICR}_{50} = 6016 \mu\text{g/mL}$.



A menor concentração, de 100 µg/mL, do corante Procion Red HE7B utilizada no experimento, provocou uma inibição de crescimento radicular de 14 %, e a máxima concentração utilizada, de 3000 µg/mL, gerou uma inibição radicular de aproximadamente 27%. A CICR50 calculada foi de 6016 µg/mL. Estas porcentagens de inibição de crescimento radicular obtidas para este corante mostram se muito baixas comparadas aos outros dois corantes.

Analisando-se os resultados obtidos no teste de fitotoxicidade utilizando a espécie *E. sativa* como organismo-teste é possível observar que o corantes mais tóxico é o Acid Orange 7, apresentando a CICR50 de 1585 µg/mL, seguido do Direct Violet 51, cuja a CICR50 obtida foi de 3100 µg/mL, e por ultimo, se mostrando o menos tóxico, o Procion Red HE7B, com a CICR50 de 6016 µg/mL. A Figura 37 apresenta as CICR50 obtidas para os três corantes.

Figura 37. Concentração dos corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B, responsável por causar 50 % de inibição no crescimento radicular (CICR₅₀) das plântulas de *E. sativa*.



Comparando os resultados obtidos no teste de fitotoxicidade realizados com *L. sativa* e *E. sativa*, pode se observar que, para ambas espécies, o corante mais tóxico para as plântulas, considerando a inibição de crescimento de radicular, foi o Acid Orange 7, seguido do Direct Violet 51 e, por ultimo, Procion Red HE7B. Porém é possível notar que a espécie *L. sativa* apresenta menores valores de CICR₅₀, comparado com os valores de CICR₅₀ obtidos para cada

corante no teste com *E. sativa*, assim pode se concluir que a espécie *L. sativa* é mais sensível a presença dos corantes do que *E. sativa*.

5.4. Testes de remoção dos corantes

5.4.1. Tratamentos de bioadsorção com *S. cerevisiae* e coagulação com *M. oleifera*

As análises espectrofotométricas das amostras de corante após os tratamentos possibilitaram mensurar a concentração de corante remanescente e a porcentagem de descoloração, através dos valores absorvância no comprimento de onda de máxima absorção dos corantes. A concentração de corante remanescente indica a quantidade de corante que não foi adsorvida ou que não foi coagulada e precipitada, permanecendo, portanto, dissolvida na água. A porcentagem de descoloração é o quanto a cor da amostra perdeu intensidade e é expressa pela relação:

$$\% \text{ de Descoloração} = \frac{(\text{Absorbância inicial} - \text{Absorbância final}) \times 100}{\text{Absorbância inicial}}$$

As Figuras de 38 a 46, ilustram a correlação entre a concentração de corante remanescente e as quantidades de biomassa utilizadas nos tratamentos de bioadsorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5.

Os valores de porcentagem de descoloração e de concentração de corante remanescente das amostras dos tratamentos de bioadsorção e coagulação, realizados com os corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B, estão representados respectivamente, nas tabelas 2, 3 e 4.

Segue abaixo os gráficos referentes ao corante Acid Orange 7 (Figuras 38, 39 e 40).

Figura 38. Concentração do corante Acid Orange 7 remanescente dos tratamentos de biossorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, em pH 2,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 483nm=0,0091+(0,0212* conc. do corante).

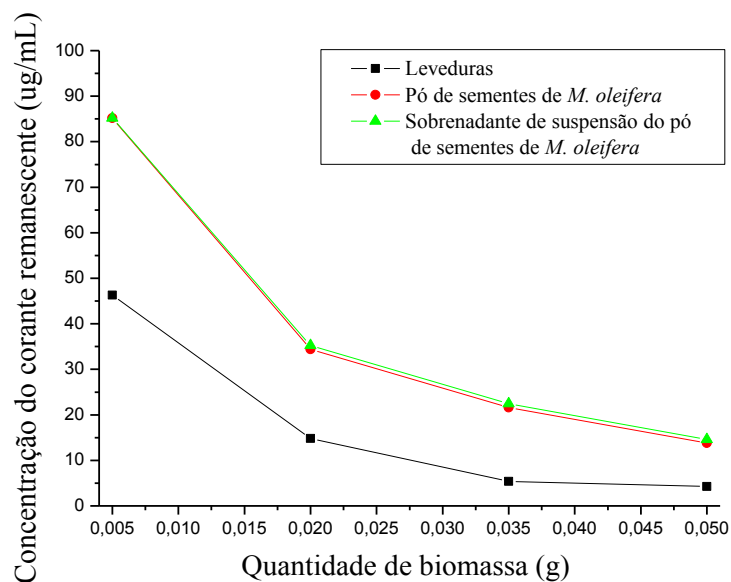


Figura 39. Concentração do corante Acid Orange 7 remanescente dos tratamentos de biossorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, em pH 4,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 483nm=0,0091+(0,0212* conc. do corante).

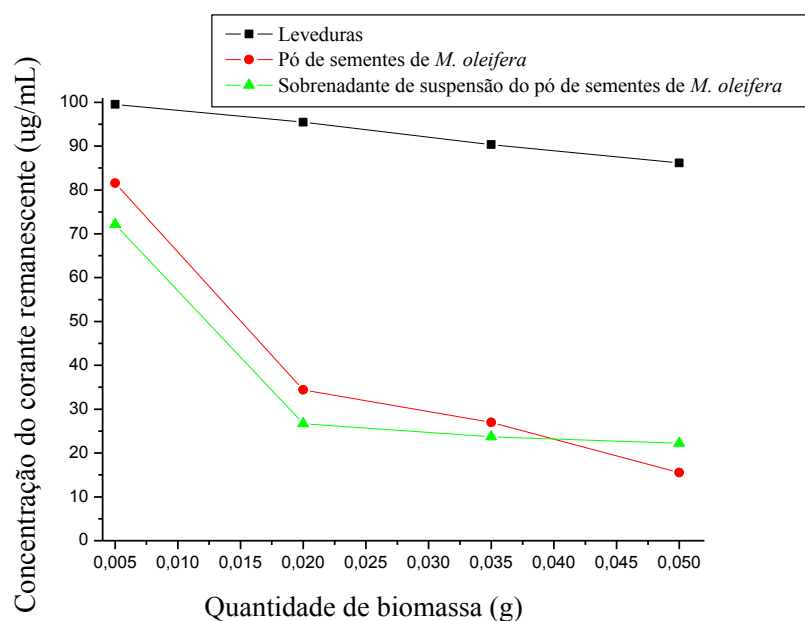


Figura 40. Concentração do corante Acid Orange 7 remanescente dos tratamentos de biossorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, em pH 6,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 483nm=0,0091+(0,0212* conc. do corante).

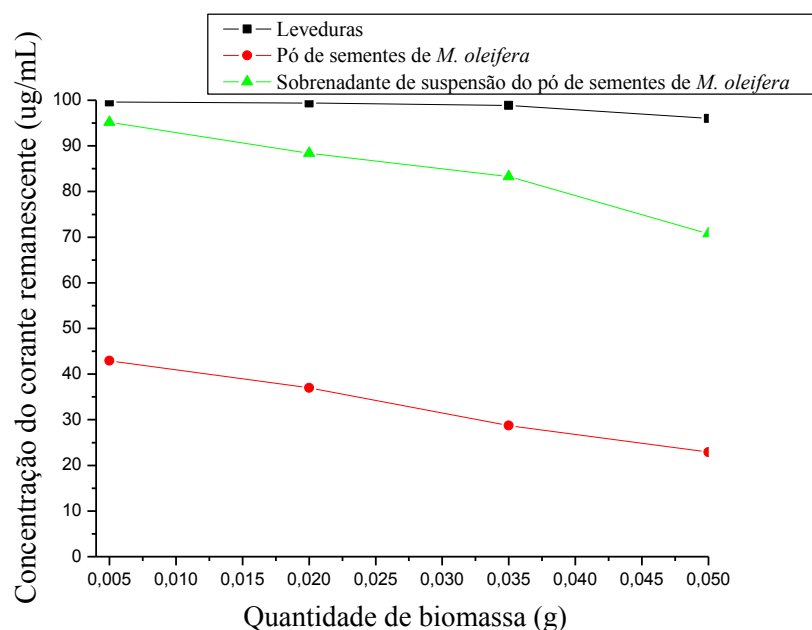


Tabela 2. Porcentagem de descoloração e concentração do corante Acid Orange 7 remanescente dos tratamentos de biossorção, realizado com *S. cerevisiae*; e coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5.

pH	Biomassa (g)	<i>S. cerevisiae</i>		Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>		Sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	
		Corante Remanescente (µg/mL)	% de Descoloração	Corante Remanescente (µg/mL)	% de Descoloração	Corante Remanescente (µg/mL)	% de Descoloração
2,5	0,005	46,30	52,60	85,21	14,76	85,21	15,00
	0,020	14,80	84,80	34,39	65,50	35,25	65,30
	0,035	5,380	94,20	21,58	78,10	22,42	78,10
	0,050	4,29	95,20	13,80	85,70	14,58	85,90
4,5	0,005	99,50	0,30	81,57	18,30	72,14	28,60
	0,020	95,45	4,15	34,39	62,60	26,70	73,80
	0,035	90,33	9,60	26,98	72,71	23,70	76,75
	0,050	86,15	13,80	15,55	84,10	22,19	78,40
6,5	0,005	99,60	0,30	42,93	56,90	95,15	5,70
	0,020	99,40	0,50	37,00	63,30	88,37	12,4
	0,035	98,90	0,90	28,73	70,97	83,30	17,5
	0,050	96,00	3,20	22,91	76,80	70,78	30,00

Observando-se a Tabela 2 e as Figuras 38, 39 e 40, é possível notar que tanto para o teste de bioadsorção como para os testes de coagulação, quanto maior a quantidade de biomassa utilizada, menor a concentração de corante remanescente, conseqüentemente, maior a descoloração. Isto pode ser considerado natural, pois quanto maior a quantidade de adsorvente maior a quantidade de sítios de ligação onde as moléculas de corante ligam-se, e quanto maior quantidade de agente coagulante, maior a capacidade de coagulação do corante. Porém, o quanto a capacidade de remoção do corante aumenta em relação ao aumento da biomassa depende do tratamento e do pH.

É possível observar que para todos os tratamentos o meio mais ácido, igual a pH 2,5, é o que possibilita as maiores porcentagens de descoloração, chegando a 95,2 % para o teste de bioadsorção, 85,7 % para o teste de coagulação com o pó das sementes de *M. oleifera* e 85,9 % para o teste de coagulação com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes. Porém, pode-se notar que o pH exerce efeitos diferentes em cada tratamento, sendo o tratamento de bioadsorção o mais influenciado, diminuindo drasticamente sua capacidade adsorptiva, chegando ao máximo de descoloração de apenas 13,8 % no pH 4,5, e 3,2 % no pH 6,5. Por outro lado, os tratamentos de coagulação mantêm sua capacidade de coagulação no pH 4,5 alcançando 84,1 % de descoloração no tratamento utilizando pó das sementes e 78,4 % no tratamento com o sobrenadante do pó das sementes. No pH 6,5 o tratamento utilizando pó das sementes reduz ligeiramente a porcentagem máxima de descoloração, que foi igual a 76,8 %, mas é possível notar, neste tratamento, que para as menores quantidades de biomassa utilizadas este pH foi o que apresentou os melhores resultados de descoloração, chegando a 56,9 % de descoloração com apenas 0,005g do pó das sementes. O tratamento de bioadsorção com o sobrenadante do pó das sementes foi mais afetado pelo pH 6,5 do que o outro tratamento de coagulação, reduzindo sua capacidade de coagulação em mais que a metade, comparado com o pH 4,5.

Abaixo, nas Figuras 41, 42 e 43 esta representada a correlação entre quantidade de biomassa e a concentração de corante remanescente, referente ao corante Direct Violet 51.

Figura 41. Concentração do corante Direct Violet 51 remanescente dos tratamentos de biossorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, em pH 2,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 550nm=-0,01194+(1,2808* conc. do corante).

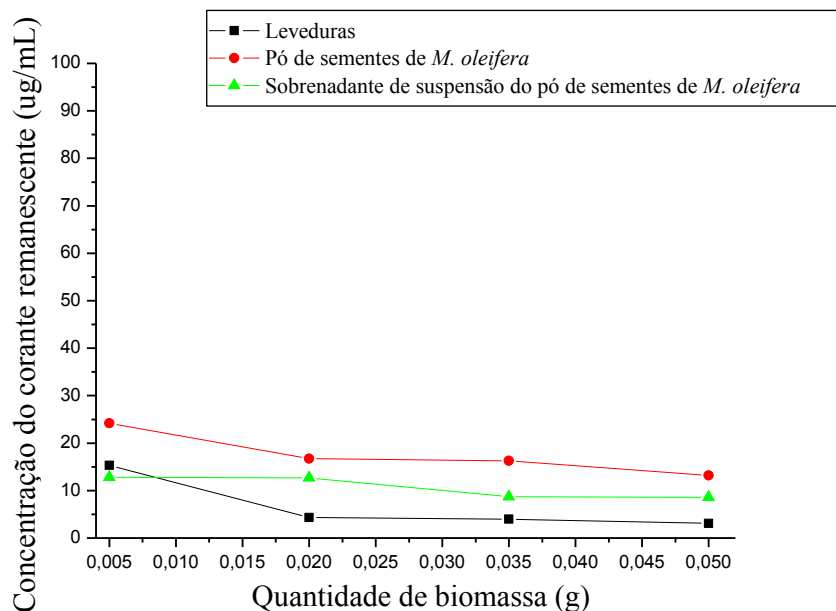


Figura 42. Concentração do corante Direct Violet 51 remanescente dos tratamentos de biossorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, em pH 4,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 550nm=-0,01194+(1,2808* conc. do corante).

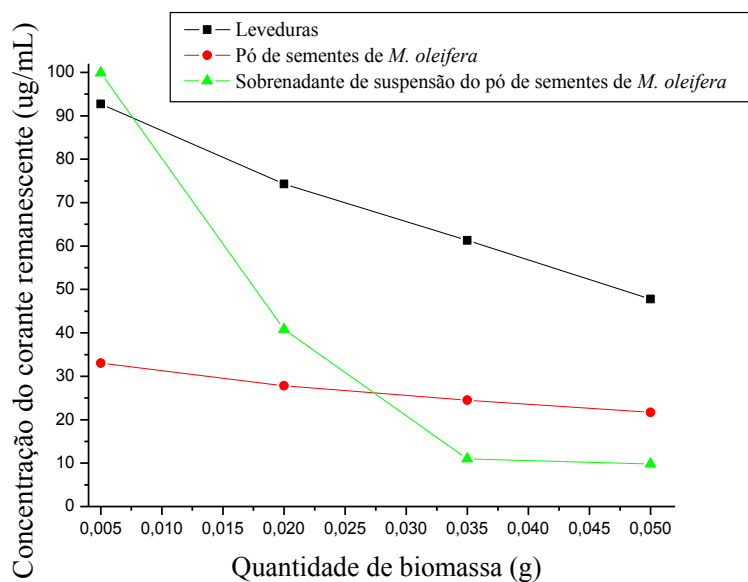


Figura 43. Concentração do corante Direct Violet 51 remanescente dos tratamentos de bioissorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, em pH 6,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 550nm = -0,01194 + (1,2808 * conc. do corante).

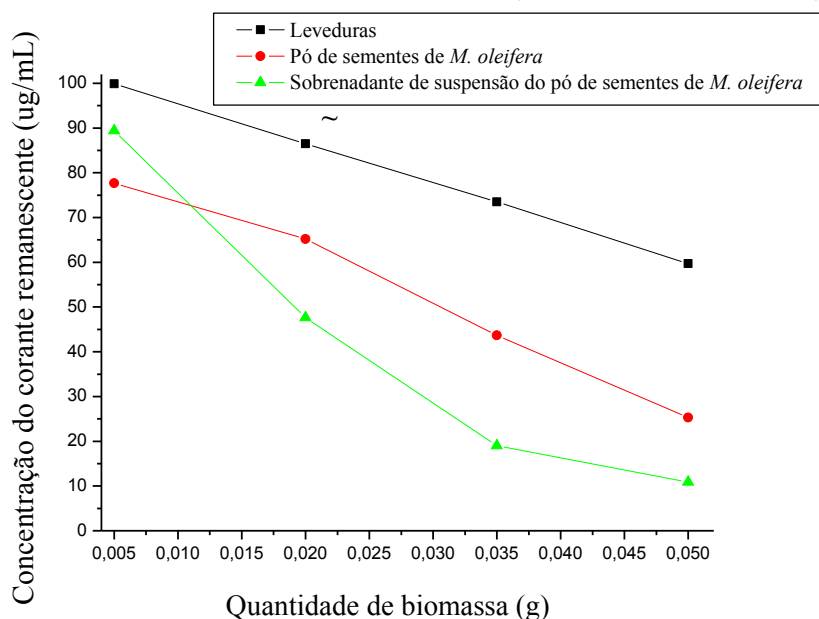


Tabela 3. Porcentagem de descoloração e concentração do corante Direct Violet 51 remanescente dos tratamentos de bioissorção, realizado com *S. cerevisiae*; e coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5.

pH	Biomassa (g)	<i>S. cerevisiae</i>		Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>		Sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	
		Corante Remanescente (ug/mL)	% de Descoloração	Corante Remanescente (ug/mL)	% de Descoloração	Corante Remanescente (ug/mL)	% de Descoloração
2,5	0,005	15,3	85,7	24,2	77,0	12,8	88,2
	0,020	4,3	96,6	16,7	84,6	12,7	91,7
	0,035	4,0	97,5	16,3	85,3	8,7	91,9
	0,050	3,1	97,0	13,2	88,4	8,6	92,2
4,5	0,005	92,0	10,0	33,0	68,4	99,9	0,0
	0,020	74,3	27,6	27,8	73,8	40,8	60,6
	0,035	61,3	40,7	24,5	76,9	11,0	89,4
	0,050	47,8	53,8	21,7	79,5	9,8	91,2
6,5	0,005	99,9	0,7	77,7	24,6	89,4	13,0
	0,020	86,5	16,1	65,2	36,6	47,6	54,0
	0,035	73,5	28,4	43,7	58,4	19,0	82,1
	0,050	59,7	42,3	25,3	76,0	10,9	90,1

Analisando os dados de remoção do corante Direct Violet 51 pode-se verificar que novamente o pH 2,5 é o que apresentou os melhores resultados de descoloração, sendo eficiente até mesmo nas menores quantidade de biomassa, alcançando respectivamente 85,7, 77,0 e 88,2 % de descoloração para os tratamentos de bioissorção, coagulação com sementes de *M. oleifera* e com sobrenadante da suspensão das sementes respectivamente, utilizando apenas 0,005g de biomassa. Para a quantidade máxima de biomassa, igual a 0,05g, as porcentagens de descoloração obtidas nos tratamentos de bioissorção, coagulação com sementes de *M. oleifera* e com sobrenadante das sementes, para o pH 2,5, foram de 97,0, 88,4 e 92,2 %, respectivamente.

O tratamento de bioissorção nos valores de pH 4,5 e 6,5 diminui parcialmente sua capacidade de descoloração chegando a 53,2 e 42,2 % para o pH 4,5 e 6,5, respectivamente. O tratamento de coagulação com pó das sementes de *M. oleifera* diminui ligeiramente a capacidade de coagulação à medida que o ph do meio aumenta, obtendo o máximo de 79,5% de descoloração para o pH 4,5 e 76 % para o pH 6,5. O tratamento de coagulação com o sobrenadante da suspensão das sementes foi, no caso do corante Direct Violet 51, o que menos alterou sua capacidade de descoloração em função do pH, atingindo entre os demais tratamentos as menores concentrações de corante remanescente nos valores de pH 4,5 e 6,5, mantendo a descoloração acima de 95 % em todos os valores de pH.

As Figuras 44, 45 e 46 apresentam a correlação entre a quantidade de biomassa e a concentração remanescente do corante Procion Red HE7B em solução aquosa, nos valores de pH 2.5, 4.5 e 6.5, respectivamente.

Figura 44. Concentração do corante Procion Red HE7B remanescente dos tratamentos de bioadsorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, em pH 2,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 543nm=-0,001+(0,959* conc. do corante).

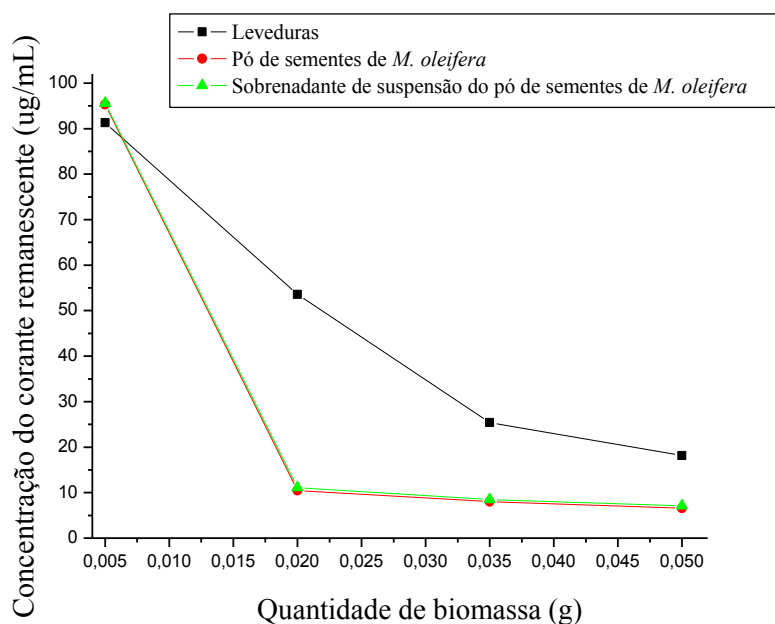


Figura 45. Concentração do corante Procion Red HE7B remanescente dos tratamentos de bioadsorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, em pH 4,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 543nm=-0,001+(0,959* conc. do corante).

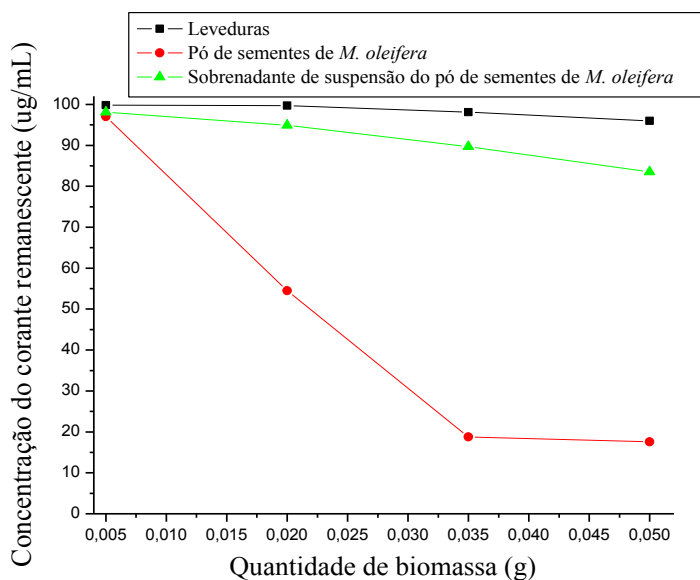


Figura 46. Concentração do corante Procion Red HE7B remanescente dos tratamentos de bioadsorção, realizado com *S. cerevisiae*; e coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, em pH 6,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 543nm = -0,001 + (0,959 * conc. do corante).

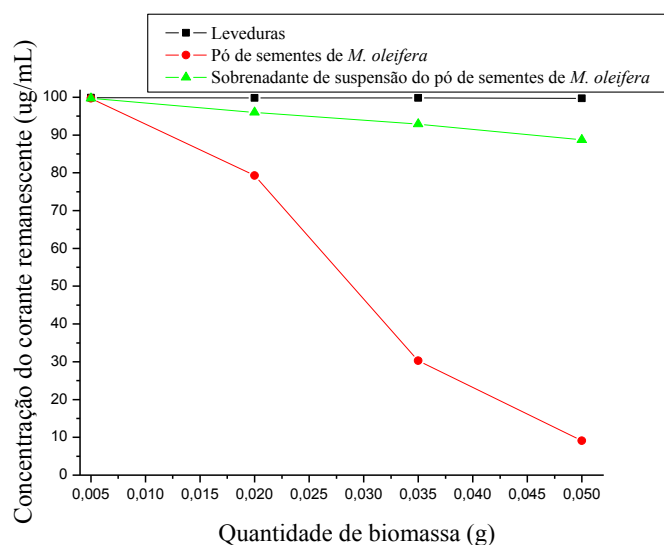


Tabela 4. Porcentagem de descoloração e concentração do corante Procion Red HE7B remanescente dos tratamentos de bioadsorção, realizado com *S. cerevisiae*; e coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5.

pH	Biomassa (g)	<i>S. cerevisiae</i>		Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>		Sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	
		Corante Remanescente (µg/mL)	% de descoloração	Corante Remanescente (µg/mL)	% de descoloração	Corante Remanescente (µg/mL)	% de descoloração
2,5	0,005	91,30	13,0	95,30	9,0	95,60	9,0
	0,020	53,55	49,0	10,50	90,0	11,10	90,0
	0,035	25,40	76,0	8,00	93,0	8,50	92,0
	0,050	18,13	83,0	6,56	94,3	7,10	94,0
4,5	0,005	99,80	1,9	97,00	7,0	98,10	6,0
	0,020	99,70	2,9	54,50	47,8	94,90	9,0
	0,035	98,10	6,0	18,80	82,0	89,70	14,0
	0,050	96,00	9,0	17,60	83,2	83,50	20,0
6,5	0,005	99,90	0	99,70	3,0	99,70	3,0
	0,020	99,80	0,4	79,30	24,0	96,00	80,
	0,035	99,80	0,9	30,30	71,0	92,90	11,0
	0,050	99,70	6,0	9,10	91,3	88,70	15,0

Analisando os resultados obtidos para Procion Red HE7B é possível verificar que este foi o único corante em que os tratamentos de coagulação obtiveram maiores valores de descoloração que o tratamento de biossorção no pH 2,5, demonstrando a maior eficiência dos tratamentos de coagulação para este determinado corante. As porcentagens de descoloração obtidas no pH 2,5 foram de respectivamente 83, 94,3 e 94 % para os tratamentos de biossorção, de coagulação com pó das sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante das sementes. Da mesma maneira como ocorreu com os outros corantes, o tratamento de biossorção perde consideravelmente sua capacidade adsorptiva à medida que a acidez do meio diminui. Os valores de descoloração obtidos para o corante Procion Red HE7B, no tratamento de biossorção, decaíram de 83 %, no pH 2,5, para 9 e 6 % nos valores de pH 4,5 e 6,5 respectivamente, utilizando a máxima quantidade de biomassa. A capacidade de coagulação do tratamento com o sobrenadante do pó das sementes também se mostrou afetado pela diminuição da acidez do meio, decaindo de 94 % de descoloração, no pH 2,5, para 20 %, no pH 4,5, e 15 % no pH 6,5. Do mesmo modo como ocorreu com o corante Acid Orange 7 (Figuras 38, 39 e 40), o tratamento de coagulação com o pó das sementes de *M. oleifera* foi o que menos alterou a capacidade de remoção do corante em função da mudança de pH atingindo 94,3, 83,2 e 91,3 % de descoloração, para os valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5, respectivamente.

Considerando os resultados dos tratamentos de biossorção, coagulação com o pó das sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante do pó das sementes, realizados com os três corantes, podemos concluir que o processo de biossorção é muito eficiente em pH 2,5 alcançando maiores porcentagens de descoloração que os tratamentos de coagulação, com exceção do corante Procion Red HE7B, porém a medida que o meio se torna menos ácido a capacidade adsorptiva é drasticamente reduzida.

Resultados semelhantes relacionados a influencia do pH no processo de adsorção foram obtidos por Foletto (2015) e por Santos (2011), que avaliou a remoção do corante Direct Blue 71 utilizando como superfície adsorvente os fungos *Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus oryza*. A capacidade de adsorção dos fungos se mostrou elevada em pH 2,5, e a medida que a acidez do meio diminuiu, a capacidade adsorptiva também foi reduzida drasticamente. Esta relação entre a capacidade de adsorção dos corantes e o pH do meio pode ser explicada pelo fato de que a alteração da concentração de íons H^+ pode causar dissociação de grupos funcionais nos sítios ativos da superfície adsorvente e também nas moléculas de corante. Em baixos valores de pH a superfície adsorvente adquire carga positiva e as moléculas de corante tem seus grupos sulfônicos dissociados em SO_3^- e Na^+ (RODRIGUES et al., 2011;

MALL et al., 2006). Desta forma ocorre uma forte atração eletrostática entre a superfície do adsorvente carregada positivamente e a molécula de corante aniônico (SO_3^-). Assim em valores de pH menos ácidos, como 4,5 e 6,5, a quantidade de sítios carregados negativamente na superfície do adsorvente aumenta, o que provoca repulsão das moléculas de corante.

Os tratamentos de coagulação de maneira geral não são tão influenciados pela alteração do pH como o tratamento de biossorção. Comparando os tratamentos de coagulação com o pó das sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante do pó das sementes, podemos notar que o primeiro citado tende a ser mais estável às mudanças de pH do que o segundo, tendo para todos os corantes e em todos os valores de pH, uma descoloração superior a 75 %, utilizando a máxima quantidade de biomassa. Assim embora em valores de pH menos ácidos diminua ligeiramente a capacidade de coagulação, o tratamento continua agindo na coagulação da maior parte das moléculas de corante. O tratamento realizado com o sobrenadante das sementes apresenta no pH 2,5 uma eficiência similar ao realizado com o pó das sementes, porém nos valores de pH 4,5 e 6,5 sua eficiência diminui consideravelmente, com exceção do corante Direct Violet 51, em que este tratamento apresentou as melhores porcentagens de descoloração em todos os valores de pH.

Em outros estudos realizados utilizando as sementes de *M. oleifera* para coagulação de corantes, os resultados demonstram de nula a média variação na capacidade de remoção de corante em função da alteração de pH dos sistemas. Quando ocorre variação, a capacidade de coagulação tende a aumentar em meios mais ácidos. No estudo realizado por Tie (2015), a remoção do corante Direct Black 19 tem sua eficiência reduzida em pH alcalino, e a medida que o pH diminui a eficiência aumenta consideravelmente. Já no estudo realizado por Vilaseca (2014) o tratamento de coagulação, realizado com as sementes de *M. oleifera* na remoção de corantes reativos, praticamente não sofre influência da alteração do pH. Assim pode-se presumir que o pH exercer maior ou menor influência sobre a eficiência da coagulação segundo a natureza química do corante.

O modo como o fator pH pode atuar em tratamentos de coagulação de corantes têxteis, é através da alteração da carga superficial de agentes coagulantes e também na interferência da estabilização do sistema. Em pH baixo as aminas das proteínas de *M. oleifera*, que atuam como agente coagulante, são protonadas, tornando-se carregadas positivamente (OKUDA et al. 1999; MUYIBI; ALFUGARA, 2003) . Uma vez que em pH ácido as moléculas de corante tornam-se aniônicas, ocorre uma atração entre as proteínas das sementes e as moléculas de corante, podendo facilitar a coagulação e floculação.

5.4.2. Tratamentos associando os processos de biossorção e coagulação

Os corantes são compostos que possuem uma alta complexidade e estabilidade biológica o que os tornam de difícil degradação por sistemas de tratamentos convencionais (FORGACS *et al.*, 2004). Comumente é necessária a utilização de dois ou mais processos para que os afluentes têxteis sejam adequadamente tratados.

Este experimento teve como objetivo avaliar a associação dos processos de biossorção e de coagulação, para utilização como tratamento de efluentes têxteis. Foi analisada a concentração de corante remanescente, a porcentagem de descoloração e a fitotoxicidade após tratamentos, sendo estes os mesmos parâmetros utilizados para analisar os tratamentos realizados individualmente. Os testes foram desempenhados utilizando leveduras da espécie *S. cerevisiae* associadas ao pó das sementes de *M. oleifera* e leveduras associadas ao sobrenadante da suspensão aquosa do pó das sementes de *M. oleifera*.

Nas Figuras de 47 a 55, estão representadas as correlações entre a concentração de corante remanescente e a quantidade de biomassa utilizada. Os valores de porcentagem de descoloração e de concentração de corante remanescente das amostras dos tratamentos, realizados com os corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B, estão representados respectivamente, nas tabelas 5, 6 e 7.

As Figuras 47, 48 e 49 são referentes aos tratamentos associados realizados com o corante Acid Orange 7, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5.

Figura 47. Concentração do corante Acid Orange 7 remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra, em pH 2,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 483nm=0,0091+(0,0212* conc. do corante).

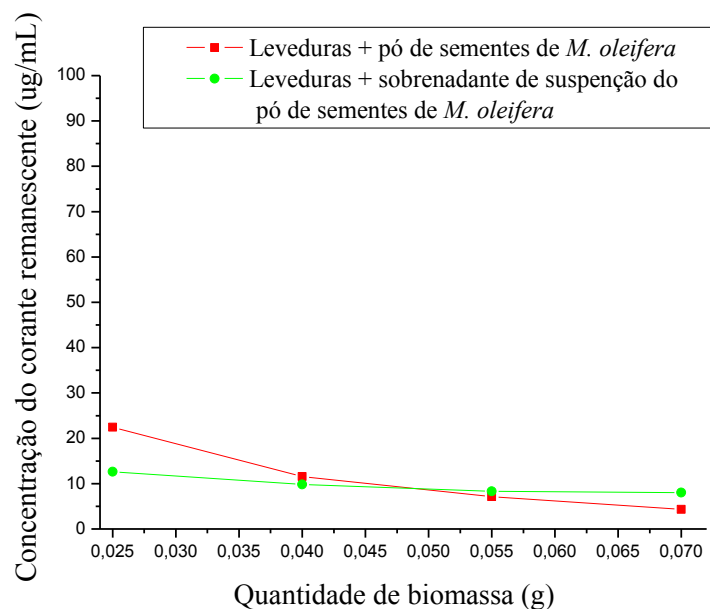


Figura 48. Concentração do corante Acid Orange 7 remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra, em pH 4,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 483nm=0,0091+(0,0212* conc. do corante).

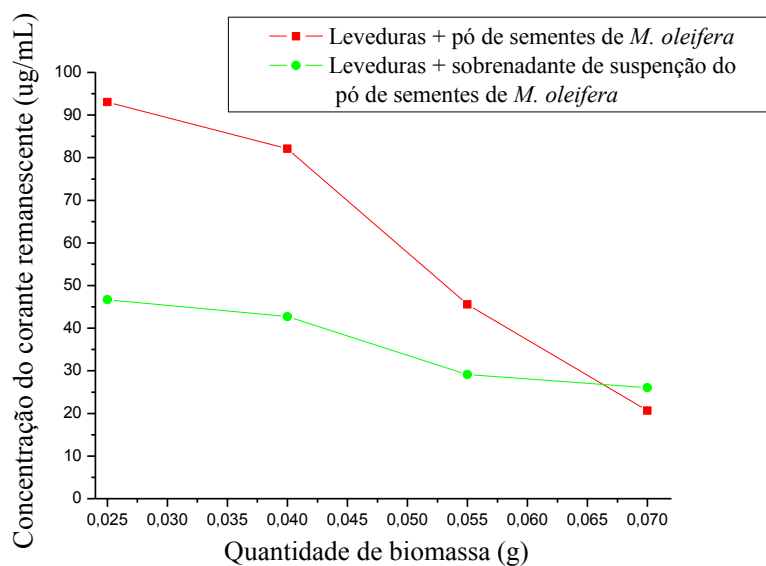


Figura 49. Concentração do corante Acid Orange 7 remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra, em pH 6,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 483nm=0,0091+(0,0212* conc. do corante).

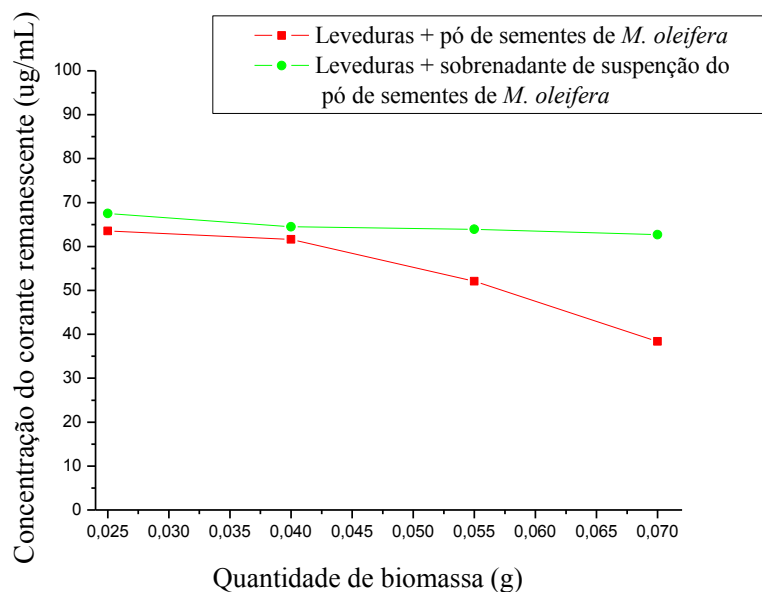


Tabela 5. Porcentagem de descoloração e concentração do corante Acid Orange 7 remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

pH	Biomassa (g)	<i>S. cerevisiae</i> + Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>		<i>S. cerevisiae</i> + Sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	
		Corante Remanescente (µg/mL)	% de descoloração	Corante Remanescente (µg/mL)	% de descoloração
2,5	0,025	22,47	77,20	12,60	87,70
	0,040	11,55	88,70	9,80	90,60
	0,055	7,11	92,50	8,30	92,10
	0,070	4,30	95,20	8,00	92,30
4,5	0,025	93,05	6,90	46,68	53,90
	0,040	82,08	17,86	42,70	58,20
	0,055	45,56	54,22	29,13	71,40
	0,070	20,65	79,00	26,04	74,60
6,5	0,025	63,52	36,30	67,51	33,20
	0,040	61,60	38,20	64,50	35,90
	0,055	52,10	47,70	63,90	36,14
	0,070	38,36	61,70	62,70	37,90

Analisando os resultados referentes ao corante Acid Orange 7 após os tratamentos associados, pode se observar o pH 2,5 foi o que apresentou as menores concentrações de corante remanescente, atingindo mais de 75 % de descoloração mesmo utilizando a menor quantidade de biomassa. No pH 2,5 foi possível obter após os tratamentos com leveduras associadas ao pó das sementes de *M. oleifera* e leveduras associadas ao sobrenadante da suspensão do pó das sementes, respectivamente, 77,20 e 87,70 % de descoloração, utilizando a menor quantidade de biomassa, e 95,20 e 92,30 % utilizando a maior quantidade de biomassa. Em valores de pH menos ácidos a eficiência dos tratamentos diminui, o que é de se esperar, uma vez que o processo de biossorção é intensamente afetado pela elevação do pH. Foi obtido para os tratamentos utilizando leveduras associadas ao pó das sementes de *M. oleifera* e leveduras associadas ao sobrenadante do pó das sementes uma descoloração de respectivamente 79,00 e 74,60 %, no pH 4,5 e 61,70 e 37,90 %, no pH 6,5, utilizando a maior quantidade de biomassa. É possível observar que os tratamentos associados seguem o mesmo padrão dos tratamentos individuais (Figuras 38, 39 e 40), ou seja, o tratamento utilizando leveduras associadas ao pó de *M. oleifera*, obtém maiores valores máximos de descoloração que o tratamento com leveduras associadas ao sobrenadante do pó das sementes, nos valores de pH 4,5 e 6,5, como ocorre nos tratamentos individuais com o pó das sementes e com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes.

Segue abaixo as figuras referentes aos resultados obtidos nos tratamentos associando biossorção e coagulação, realizados com o corante Direct Violet 51 (Figuras 50, 51 e 52).

Figura 50. Concentração do corante Direct Violet 51 remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra, em pH 2,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 483nm=0,0091+(0,0212* conc. do corante).

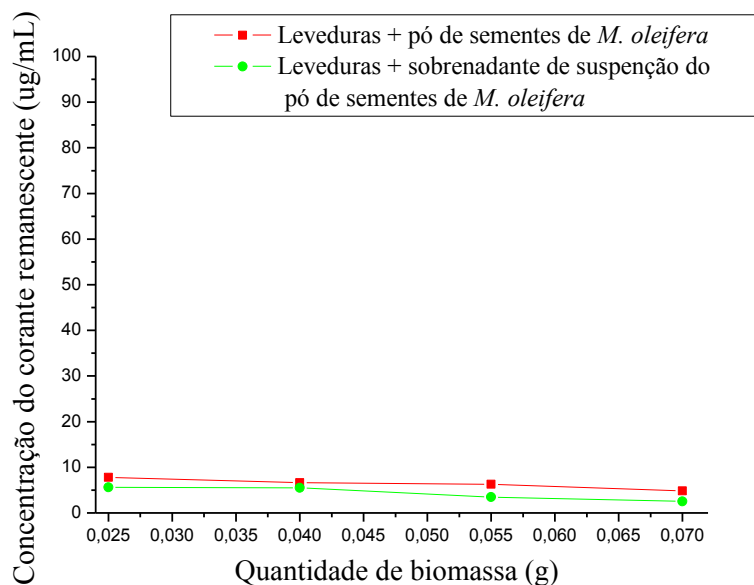


Figura 51. Concentração do corante Direct Violet 51 remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra, em pH 4,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 483nm=0,0091+(0,0212* conc. do corante).

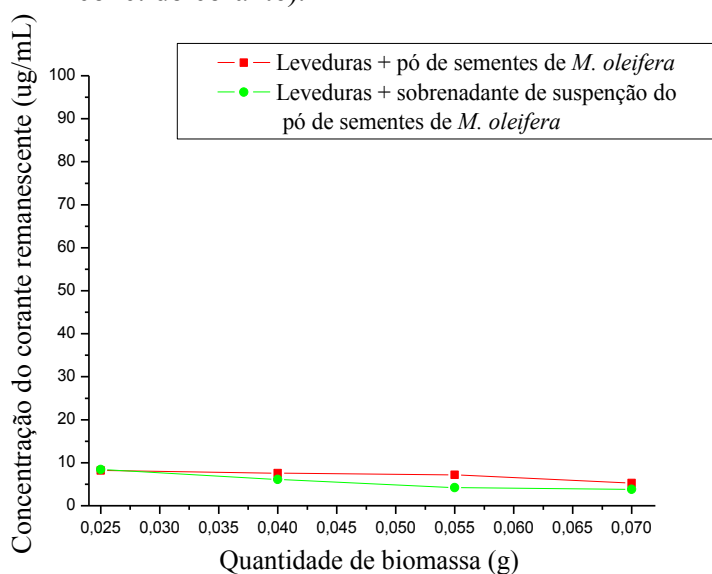


Figura 52. Concentração do corante Direct Violet 51 remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra, em pH 6,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 483nm=0,0091+(0,0212* conc. do corante).

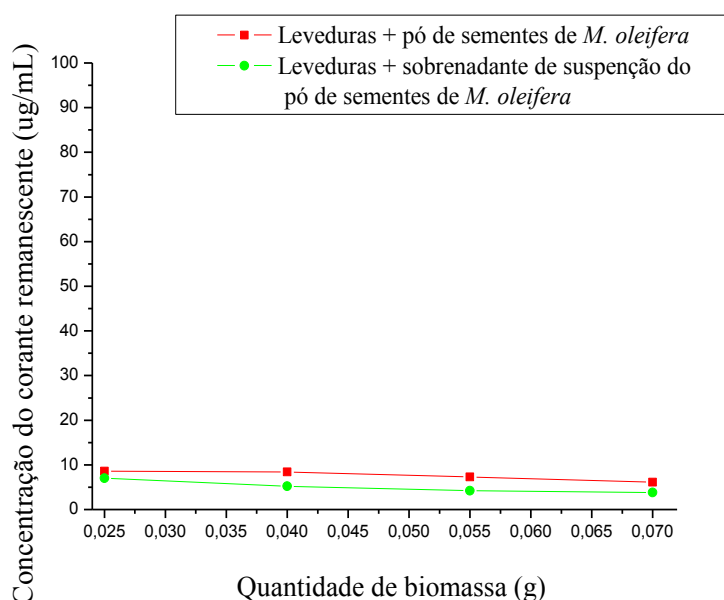


Tabela 6. Porcentagem de descoloração e concentração do corante Direct Violet 51 remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

pH	Biomassa (g)	<i>S. cerevisiae</i> + Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>		<i>S. cerevisiae</i> + Sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	
		Corante Remanescente (µg/mL)	% de descoloração	Corante Remanescente (µg/mL)	% de descoloração
pH 2,5	0,025	7,80	93,10	5,60	94,90
	0,040	6,60	94,30	5,50	95,30
pH 4,5	0,055	6,30	94,80	3,50	97,40
	0,070	4,80	96,15	2,50	97,70
pH 6,5	0,025	8,20	92,20	8,40	92,50
	0,040	7,60	93,20	6,10	94,80
pH 6,5	0,055	7,20	93,50	4,20	96,70
	0,070	5,30	95,60	3,80	97,60
pH 6,5	0,025	8,60	92,40	7,00	94,00
	0,040	8,40	92,30	5,20	95,70
pH 6,5	0,055	7,30	93,60	4,20	96,70
	0,070	6,10	94,80	3,80	97,60

Os tratamentos associando os processos de bioadsorção e coagulação realizados com o corante Direct Violet 51 se mostraram muito eficientes nos três valores de pH, atingindo valores superiores a 90 % de descoloração até mesmo utilizando-se as menores quantidades de biomassa. Analisando a Tabela 6 e as Figuras 50, 51 e 52, é possível verificar que os tratamentos praticamente não tiveram a capacidade de remoção do corante afetada pela elevação do pH. Os resultados, expressos em descoloração, obtidos para o tratamento com leveduras associadas ao pó das sementes de *M. oleifera* foram de 96,15, 95,6 e 94,8 % para os valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5, respectivamente, utilizando a maior quantidade de biomassa. No tratamento com leveduras associadas ao sobrenadante da suspensão do pó das sementes, os resultados obtidos para a maior quantidade de biomassa, foram de 97,7, 97,6 e 97,6 % de descoloração, para os valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5, respectivamente. A razão de estes tratamentos terem eficiência elevada na remoção do corante Direct Violet 51 pode estar relacionada ao fato de que a eficiência do processo de bioadsorção com este corante também se mostra elevada. Analisando os resultados obtidos para o tratamento individual de bioadsorção é possível observar que os valores de remoção do corante Direct Violet 51 (Figuras 41, 42 e 43), comparado aos outros corantes (Figuras 38, 39 e 40, referentes ao Acid Orange, e 44, 45 e 46, referentes ao Procion Red HE7B) é o que apresenta as maiores porcentagens de descoloração nos três valores de pH. Assim quando o processo de bioadsorção, que já tem uma maior eficiência para este corante, é associado ao de coagulação os tratamentos têm a sua capacidade de remoção do corante potencializada.

As Figuras 53, 54 e 55 apresentam a correlação entre a quantidade de biomassa e a concentração remanescente do corante Procion Red HE7B após tratamentos associados, nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5, respectivamente.

Figura 53. Concentração do corante Procion Red HE7B remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra, em pH 2,5. Concentração inicial de 100 $\mu\text{g/mL}$ de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância $483\text{nm}=0,0091+(0,0212*\text{conc. do corante})$.

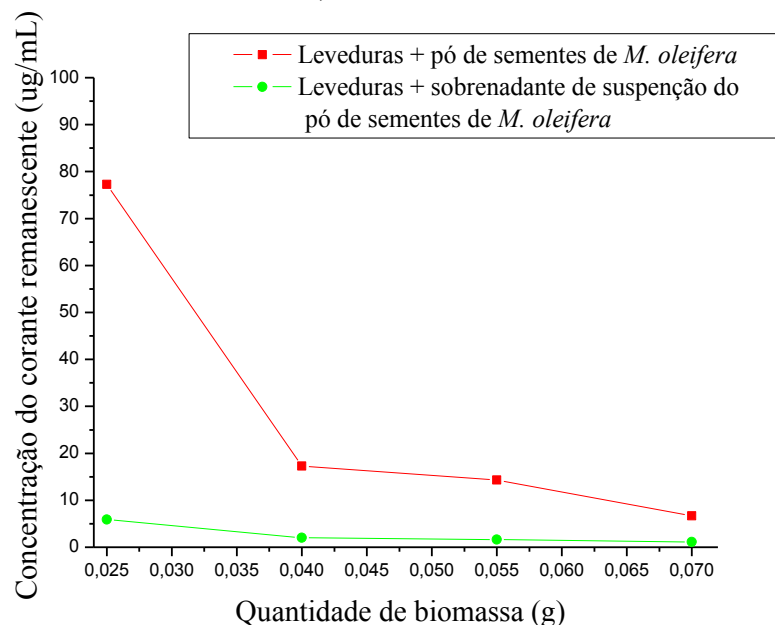


Figura 54. Concentração do corante Procion Red HE7B remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra, em pH 4,5. Concentração inicial de 100 $\mu\text{g/mL}$ de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância $483\text{nm}=0,0091+(0,0212*\text{conc. do corante})$.

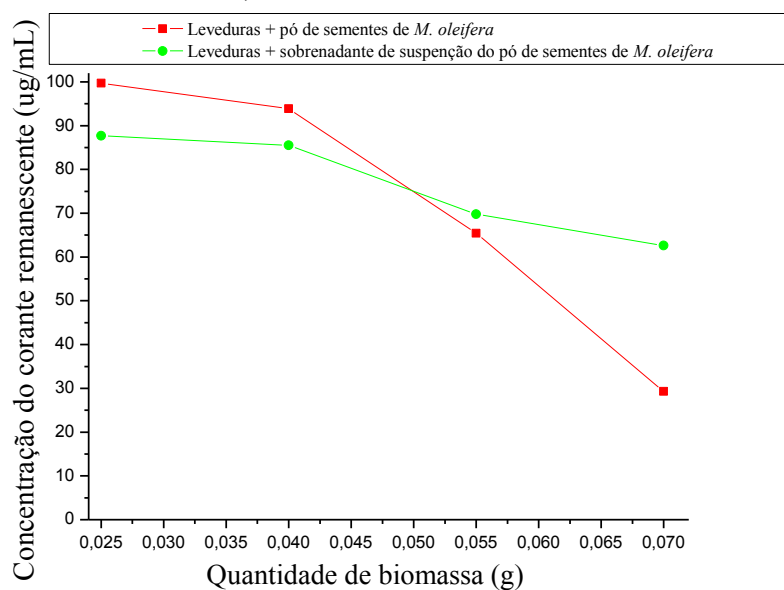


Figura 55. Concentração do corante Procion Red HE7B remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra, em pH 6,5. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante. Valores obtidos através do cálculo: Absorbância 483nm=0,0091+(0,0212* conc. do corante).

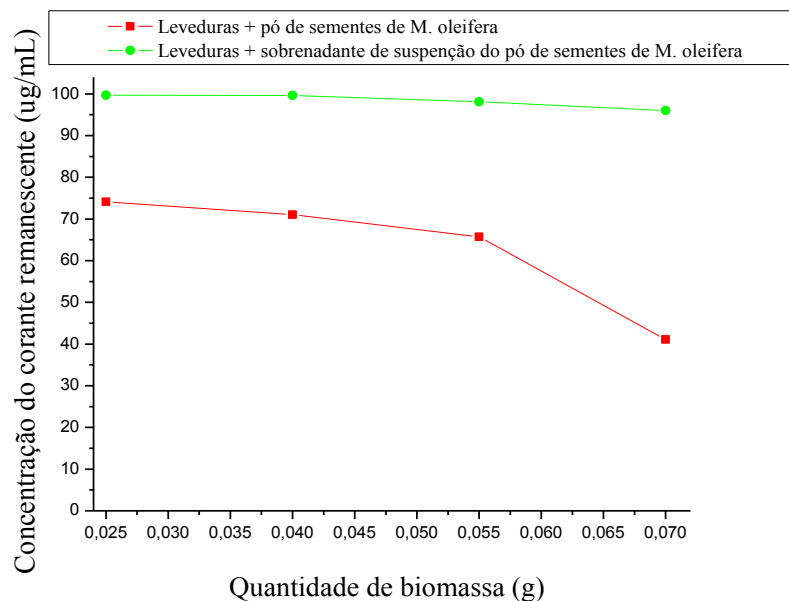


Tabela 7. Porcentagem de descoloração e concentração do corante Procion Red HE7B remanescente dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de leveduras liofilizadas, mais 0,02g de *M. oleifera* em cada amostra. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

pH	Biomassa (g)	<i>S. cerevisiae</i> + Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>		<i>S. cerevisiae</i> + Sobrenadante de suspensão pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	
		Corante Remanescente (ug/mL)	% de descoloração	Corante Remanescente (ug/mL)	% de descoloração
2,5	0,025	77,30	26,00	5,90	95,00
	0,040	17,30	83,50	2,00	98,00
	0,055	14,30	86,30	1,60	98,40
	0,070	6,70	93,40	1,14	98,60
4,5	0,025	99,70	2,50	87,70	16,00
	0,040	93,90	10,00	85,50	19,00
	0,055	65,40	38,00	69,80	34,00
	0,070	29,30	72,00	62,60	40,00
6,5	0,025	74,10	29,00	99,70	3,00
	0,040	71,00	32,00	99,60	4,00
	0,055	65,70	37,00	98,10	6,00
	0,070	41,10	60,00	96,00	8,00

Observando a Tabela 6 e as Figuras 53, 54 e 55 é possível notar que o pH 2,5 foi o que apresentou melhores resultados de remoção do corante Procion Red HE7B para ambos tratamentos. Em valores de pH menos ácidos a eficiência dos tratamentos foi reduzida. Os valores de descoloração obtidos após o tratamento com leveduras associadas ao pó de sementes foi de 93,4, 72 e 60 % de descoloração nos valores de pH 2,5; 4,5 e 6,5, respectivamente, utilizando a maior quantidade de biomassa. Para o tratamento com leveduras associadas ao sobrenadante da suspensão do pó de sementes foi obtido 93,4 % de descoloração no pH 2,5, e decaiu para 40 e 8 % nos valores de pH 4,5 e 6,5, respectivamente, utilizando a maior quantidade de biomassa. Novamente é possível notar que os tratamentos associados seguem o padrão dos tratamentos individuais, ou seja, o tratamento com leveduras associadas ao pó de sementes se mostra mais eficiente na remoção do Procion Red que o tratamento com leveduras associadas ao sobrenadante da suspensão do pó de sementes, do mesmo modo como o tratamento individual com o pó das sementes se mostra mais eficiente que o tratamento com o sobrenadante da suspensão das sementes.

Os tratamentos associando os processos de bioadsorção e coagulação se mostraram eficientes, potencializando a remoção dos corantes, principalmente no pH 2,5 onde as leveduras apresentam maior capacidade adsorptiva. As leveduras da espécie *S. cerevisiae* são boas superfícies adsorventes de corantes, em pH ácido, porém uma parcela das leveduras tendem a ficar em suspensão, necessitando de um processo para que decantem. No tratamento individual de bioadsorção o processo utilizado para decantação total das leveduras foi a centrifugação, no entanto pensando na aplicação do tratamento em escala industrial, levando em consideração os volumes de efluente gerado por hora, a necessidade da centrifugação poderia tornar o tratamento inviável. Assim a associação dos dois processos, além de potencializar a capacidade de remoção dos corantes, inclui a vantagem de não necessitar do processo de centrifugação, uma vez que o agente coagulante de *M. oleifera* promove a decantação não só dos corantes mas também das leveduras.

5.5. Testes de fitotoxicidade após tratamentos

Mesmo após tratamentos, os efluentes das indústrias têxteis podem permanecer tóxicos e mutagênicos, devido a subprodutos gerados ou a própria toxicidade de substâncias adicionadas ao efluente para o seu tratamento. Os bioensaios vegetais têm sido utilizados para estabelecer

os níveis de toxicidade de corantes, efluentes e seus produtos após tratamentos utilizando culturas agrícolas comuns.

Neste estudo foram utilizadas as espécies *Lactuca sativa* e *Eruca sativa* como organismos testes. As amostras provenientes dos tratamentos realizados com os corantes no pH 2,5 foram submetidas a testes de fitotoxicidade. Este valor de pH foi o único utilizado pois, como já discutido nos itens 5.4.1 e 5.4.2, foi o que apresentou os melhores resultados de remoção dos corantes. Assim o pH das amostras após tratamentos foram corrigidos para neutro e o teste procedeu mantendo as sementes de *L. sativa* e *E. sativa* em contato com as amostras por 72 horas e então suas radículas foram medidas. As porcentagens de inibição radicular foram calculadas através das médias das medidas de crescimento radicular das plântulas que permaneceram em contato com as amostras após tratamentos e com os controles negativo, contendo apenas água destilada.

5.5.1 Teste de fitotoxicidade com *L. sativa* realizado com amostras após tratamentos

Os resultados dos testes de fitotoxicidade, utilizando *L. sativa* como organismo teste, realizados com os sobrenadantes resultantes das soluções dos corantes tratadas com os processos de bioadsorção e coagulação realizados individualmente e associados, estão representados nas Figuras de 56 a 61 e nas Tabelas 7 e 8.

A correlação entre a porcentagem de inibição de crescimento radicular e a quantidade de biomassa utilizada nos tratamentos de bioadsorção com *S. cerevisiae* e de coagulação com pó de sementes de *M. oleifera* e sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, referentes aos corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B, estão representados nas Figuras 56, 57 e 58, respectivamente.

Na Tabela 7 estão expressos os valores das porcentagens de inibição radicular das plântulas de *L. sativa* expostas às amostras de soluções dos corantes antes e depois dos tratamentos individuais de bioadsorção e coagulação.

Figura 56. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *L. sativa* em exposição às amostras de soluções dos corantes Acid Orange 7 após tratamentos de bioissorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

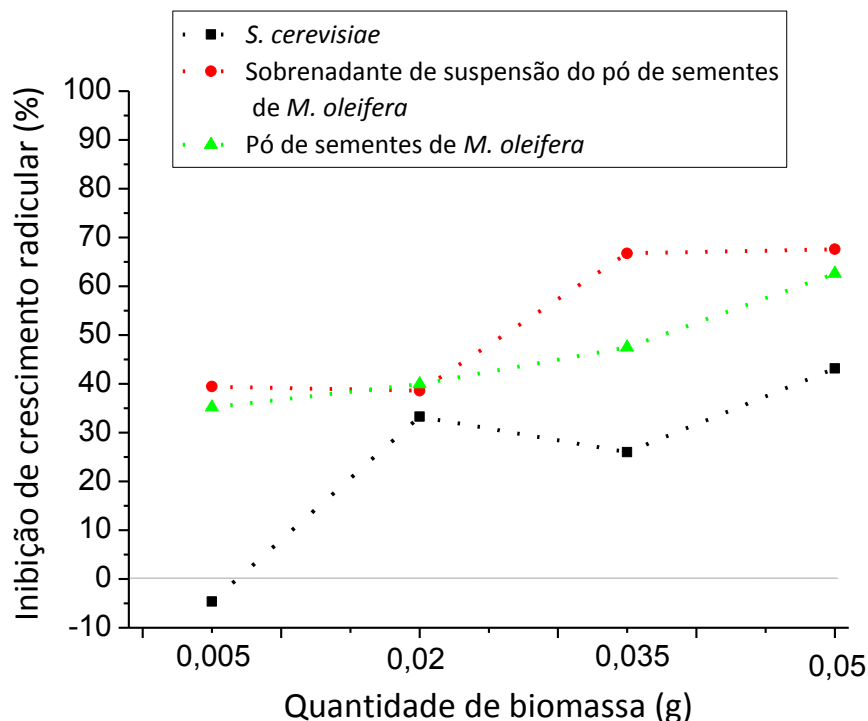


Figura 57. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *L. sativa* em exposição às amostras de soluções dos corantes Direct Violet 51 após tratamentos de bioissorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

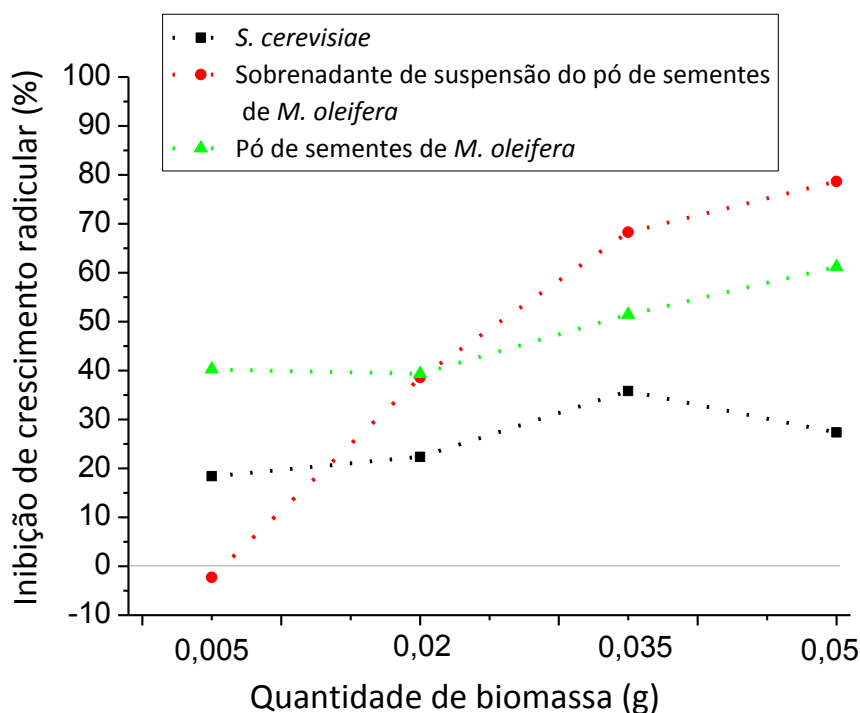


Figura 58. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *L. sativa* em exposição as amostras de soluções dos corantes Procion Red HE7B após tratamentos de bioissorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

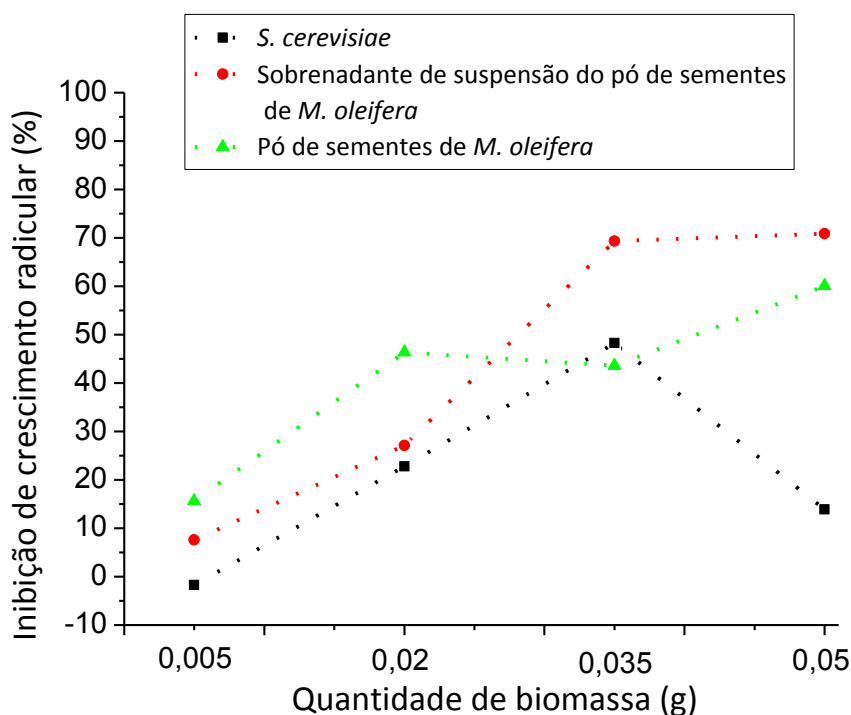


Tabela 8. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *L. sativa* em exposição as amostras de soluções dos corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B no pH 2,5, antes e depois dos tratamentos de bioissorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

		Inibição de Crescimento Radicular (%)				
Corante	Tratamento	Quantidade de biomassa utilizada (g)				
		0,000	0,005	0,020	0,035	0,050
Acid Orange 6	<i>S. cerevisiae</i>	21,82	0,00	33,25	25,99	43,15
	Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	21,82	35,18	39,92	47,48	62,61
	Sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	21,82	39,46	38,58	66,72	67,6
Direct Violet 51	<i>S. cerevisiae</i>	21,72	18,40	22,36	35,80	27,36
	Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	21,72	40,22	39,31	51,44	61,18
	Sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	21,72	0,00	38,58	68,29	78,65
Procion Red	<i>S. cerevisiae</i>	0,00	0,00	22,75	48,25	13,87
	Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	0,00	15,63	46,36	43,56	60,08
	Sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	0,00	7,61	27,12	69,29	70,88

Analisando os resultados dos bioensaios realizados com as amostras de corantes, antes e depois dos tratamentos, utilizando sementes de *L. sativa*, podemos observar que de modo geral as toxicidades das amostras aumentaram após os tratamentos. O corante Acid Orange 7 obteve uma inibição de crescimento radicular antes dos tratamentos de 21,82 %, e após os tratamentos de bioissorção com *S. cerevisiae* e coagulação com o pó das sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes, a inibição radicular aumentou para 43,15, 62,61 e 67,6 %, respectivamente, considerando as maiores quantidades de biomassa. Para o corante Direct Violet 51 a inibição de crescimento radicular aumentou de 21,72 % antes dos tratamentos, para 27,36, 61,18 e 78,65 % depois dos tratamentos de bioissorção, coagulação com o pó das sementes e coagulação com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes, respectivamente, considerando as maiores quantidades de biomassa. O Procion Red que não apresentava inibição de crescimento radicular na concentração de 100 µg/mL obteve 27,36, 61,18 e 78,65 % de inibição de crescimento radicular para os tratamentos de bioissorção e coagulação com o pó das sementes e com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes, respectivamente, considerando as maiores quantidades de biomassa.

Este aumento na toxicidade das amostras observado pode estar relacionado à presença de enzimas extracelulares provenientes das leveduras e das sementes de *M. oleifera*. Embora as biomassas tenham sido separadas dos sobrenadantes utilizados para realização do teste de fitotoxicidade, as enzimas extracelulares provavelmente continuaram presentes nos sobrenadantes, sendo assim, mantidas em contato com as moléculas de corante não só durante o período dos tratamentos, mas também ao longo das 72 horas de exposição das amostras as sementes de *L. sativa*. Durante este tempo as reações entre as enzimas e os corantes podem ter gerado diversos metabolitos tóxicos que ocasionaram no aumento da porcentagem de inibição radicular das plântulas.

Os resultados dos bioensaios realizados após tratamentos dos corantes Direct Violet 51 e Procion Red com *S. cerevisiae*, apresentaram um aumento da toxicidade relacionado com o aumento da quantidade de biomassa, porém, na maior quantidade utilizada, de 0,05g, a toxicidade diminuiu. Isso pode ocorrer devido ao fato de que a presença de uma maior quantidade de enzimas extracelulares na amostra possibilitam a quebra dos metabolitos gerados, dando origem a subprodutos menos tóxicos.

É possível notar que as amostras tratadas com o pó das sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes de *M. oleifera* obtiveram maiores porcentagens de inibição de crescimento radicular do que as amostras tratadas com leveduras. Além dos

metabólitos tóxicos que podem ter sido gerados através da reação de enzimas extracelular proveniente das sementes de *M. oleifera* com as moléculas dos corantes, outras substâncias presentes nas sementes podem ter potencializado a toxicidade. Diversos estudos realizados com as sementes de *M. oleifera* relatam a presença substâncias com ação antimicrobiana em suas sementes. No estudo realizado por Bukar (2010) revela-se que a ação inibitória de extrato etanólico de sementes de *M. oleifera* em *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*. A atividade antimicrobiana in vitro de sementes de *M. oleifera* também foi observada quando utilizado extrato aquoso (VIEIRA et al., 2010; SAADABI; ZAID, 2011). Segundo Gallão et al. (2006), na massa interior das sementes de *M. oleifera*, pode-se detectar substâncias antimicrobianas, tais como glicosídeos moringina, 4-(α -L-ramnosilori)- isotiocianato de benzila e 4-(α -L-ramnosilori) -fenil-acetonitrila. O isotiocianato de benzila, presente nas sementes de *M. oleifera*, é considerada uma substancia potencialmente tóxica para alguns organismos (STOEWSAND, 1995; PINTÃO et al., 1995). A espécie *L. sativa* pode ter sensibilidade à presença de alguma das substancias presentes nas sementes de *M. oleifera* e isso pode ter contribuído para o aumento da toxicidade dos tratamentos utilizando suas sementes.

Analisando os resultados obtidos também é possível verificar que entre os tratamentos individuais utilizando sementes de *M. oleifera*, o tratamento com sobrenadante da suspensão do pó das sementes foi o mais tóxico. Isso possivelmente pode ocorrer devido à ação do empuxo causado pela centrifuga na hora de separar o sobrenadante da biomassa. Assim as substâncias presentes são intensamente extraídas do pó das sementes, ficando contidas no sobrenadante, e agindo de forma mais direta.

Pode-se verificar abaixo, na tabela 8 e nas Figuras 59, 60 e 61, os resultados dos testes de fitotoxicidade após tratamentos de bioissorção com leveduras associado a coagulação com pó de sementes de *M. oleifera* e bioissorção associado a coagulação com sobrenadante da suspensão das sementes de *M. oleifera*, obtidos para os corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B.

Figura 59. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *L. sativa* em exposição as amostras de soluções do corante Acid Orange 7 após tratamentos com *S. cerevisiae* associada ao pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* associada ao sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

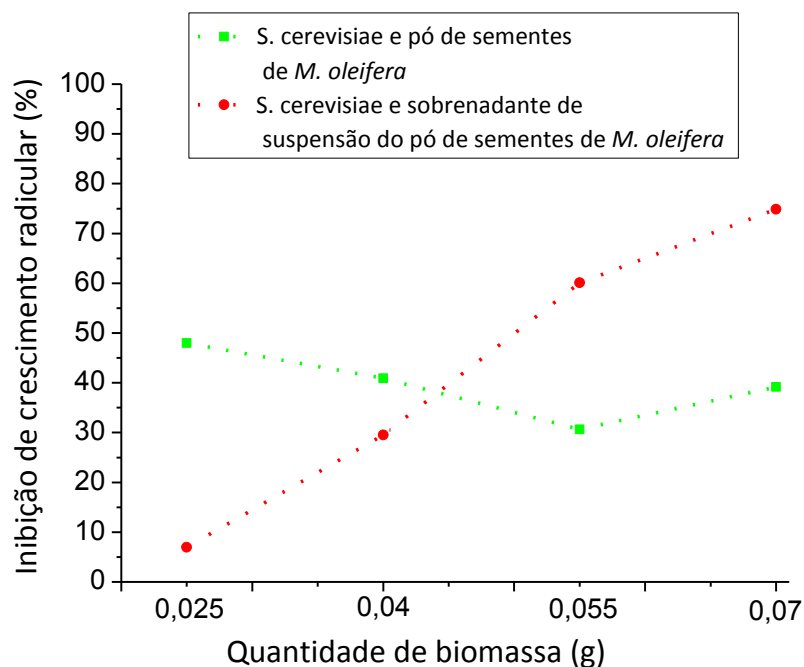


Figura 60. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *L. sativa* em exposição as amostras de soluções do corante Direct Violet 51 após tratamentos com *S. cerevisiae* associada ao pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* associada ao sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

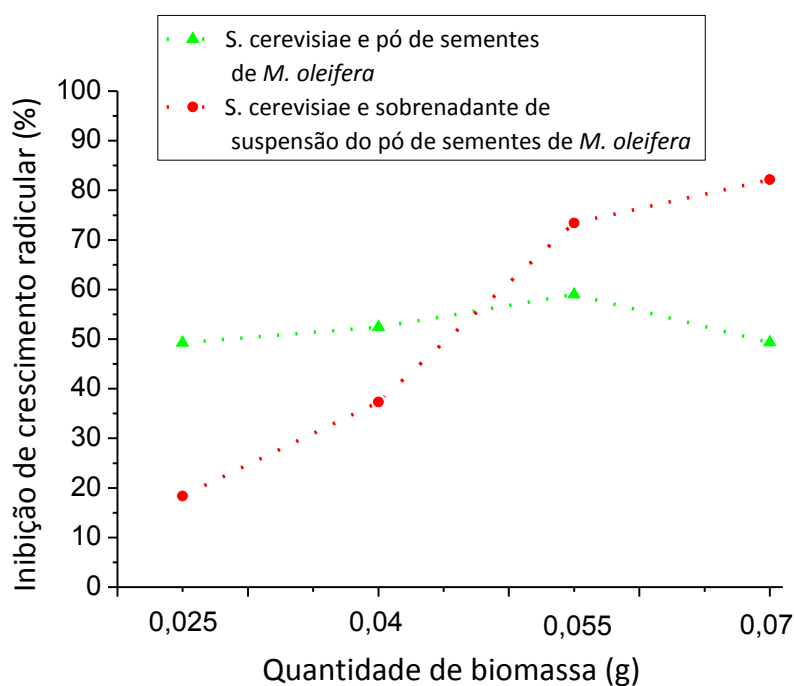


Figura 61. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *L. sativa* em exposição as amostras de soluções do corante Procion Red HE7B após tratamentos com *S. cerevisiae* associada ao pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* associada ao sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

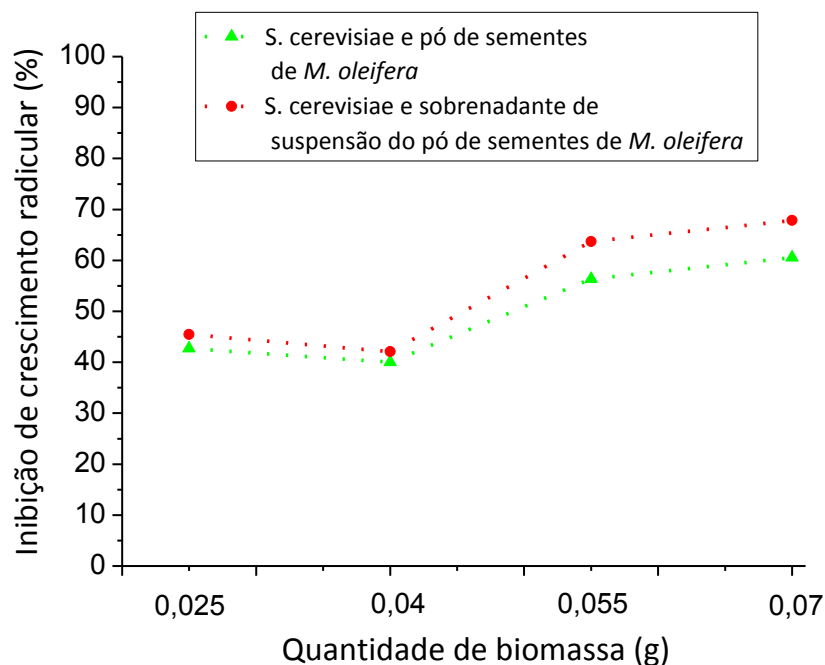


Tabela 9. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *L. sativa* em exposição as amostras de soluções dos corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B no pH 2,5, antes e depois dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

		Inibição de Crescimento Radicular (%)				
Corante	Tratamento	Quantidade de biomassa utilizada (g)				
		0,000	0,025	0,040	0,055	0,070
Acid Orange 7	<i>S. cerevisiae</i> e pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	21,82	47,97	40,88	30,63	39,14
	<i>S. cerevisiae</i> e sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i> .	21,82	6,98	29,50	60,08	74,88
Direct Violet 51	<i>S. cerevisiae</i> e pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	21,72	49,27	52,39	58,97	49,33
	<i>S. cerevisiae</i> e sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i> .	21,72	18,35	37,34	73,42	82,13
Procion Red	<i>S. cerevisiae</i> e pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	0,00	42,60	39,90	56,32	60,54
	<i>S. cerevisiae</i> e sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i> .	0,00	45,46	42,10	63,68	67,84

Nos resultados de fitotoxicidade obtidos para os tratamentos associando os processos de bioadsorção e coagulação pode-se verificar que novamente ocorreu aumento da fitotoxicidade das amostras. Para o corante Acid Orange 7 a inibição de crescimento radicular aumentou de 21,82 % antes dos tratamentos, para 39,14 e 74,88 % depois dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, respectivamente, considerando as maiores quantidades de biomassa. O corante Direct Violet 51 obteve uma inibição de crescimento radicular antes dos tratamentos de 21,72 %, e após os tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, as inibições de crescimento radicular obtidas foram de 49,33 e 82,73 %, respectivamente, considerando as maiores quantidades de biomassa. O Procion Red HE7B que não apresentava inibição de crescimento radicular obteve 60,54 e 67,84 % de inibição para os tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*.

É possível observar que o tratamento com *S. cerevisiae* associada ao sobrenadante da suspensão do pó das sementes de *M. oleifera* foi mais tóxico para todos os corantes, seguindo o padrão dos resultados obtidos para os tratamentos individuais, em que o tratamento com sobrenadante da suspensão do pó das sementes se mostrou o mais tóxico.

5.5.2. Teste de fitotoxicidade com *E. sativa* realizado com amostras após tratamentos

Os resultados dos testes de fitotoxicidade realizados com a espécie *E. sativa*, referentes as amostras das soluções dos corantes tratadas com os processos de bioadsorção e coagulação realizados individualmente e associados, estão representados nas Figuras de 62 a 67 e nas Tabelas 9 e 10.

Observando as Figuras 62, 63 e 64 é possível visualizar as porcentagem de inibição de crescimento radicular obtidas para os corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B respectivamente, após os tratamentos individuais de bioadsorção, coagulação com o pó das sementes de *M. oleifera* e coagulação com sobrenadante da suspensão do pó das sementes. Na Tabela 9 estão apresentados os valores de porcentagem de inibição de crescimento radicular dos três corantes antes e depois dos tratamentos.

Figura 62. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *E. sativa* em exposição às amostras de soluções dos corantes Acid Orange 7 após tratamentos individuais de bioadsorção com *S. cerevisiae* e de coagulação realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 $\mu\text{g/mL}$ de corante nas soluções.

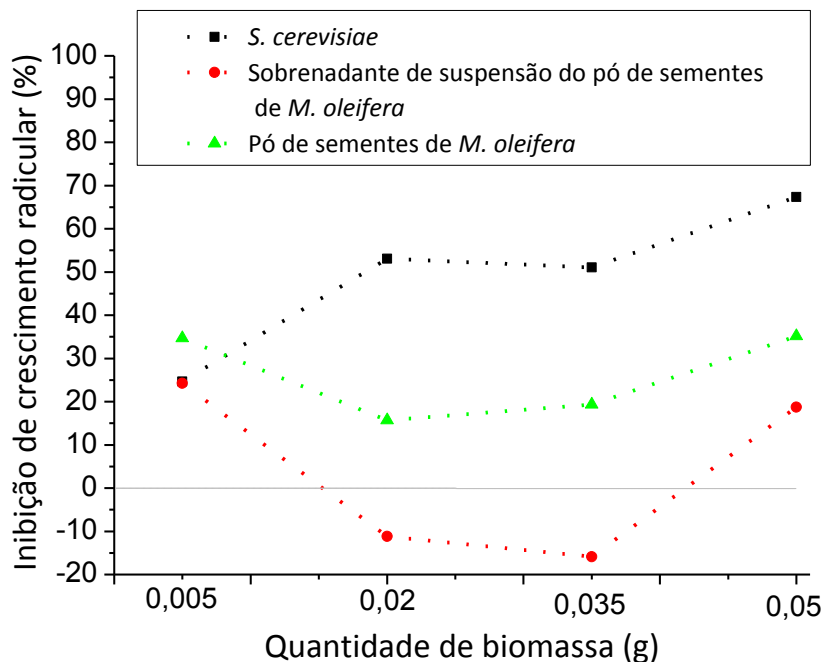


Figura 63. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *E. sativa* em exposição às amostras de soluções dos corantes Direct Violet 51 após tratamentos de bioadsorção com *S. cerevisiae* e de coagulação realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 $\mu\text{g/mL}$ de corante nas soluções.

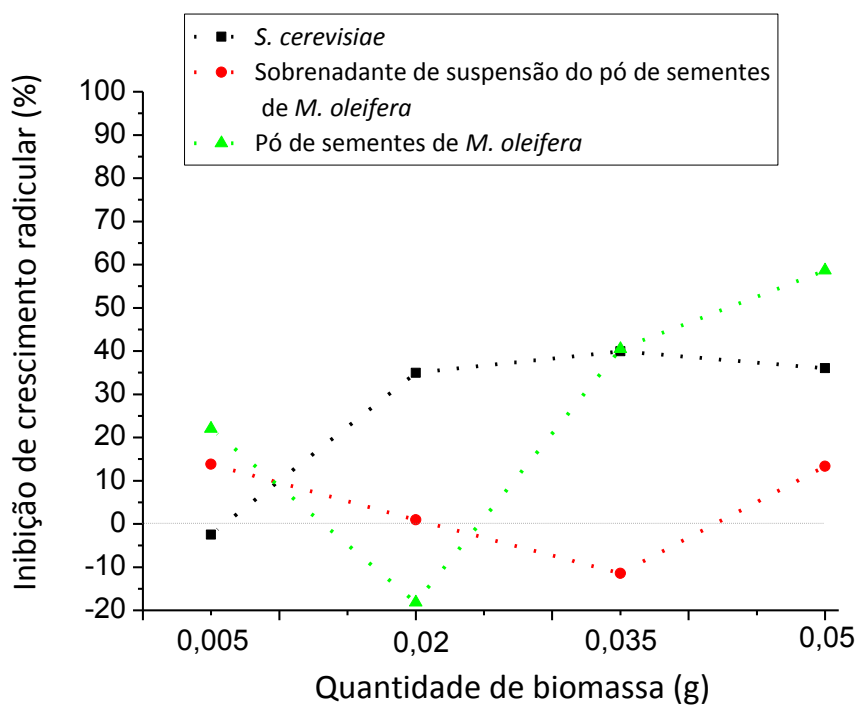


Figura 64. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *E. sativa* em exposição as amostras de soluções dos corantes Procion Red HE7B após tratamentos individuais de bioissorção com *S. cerevisiae* e de coagulação, realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

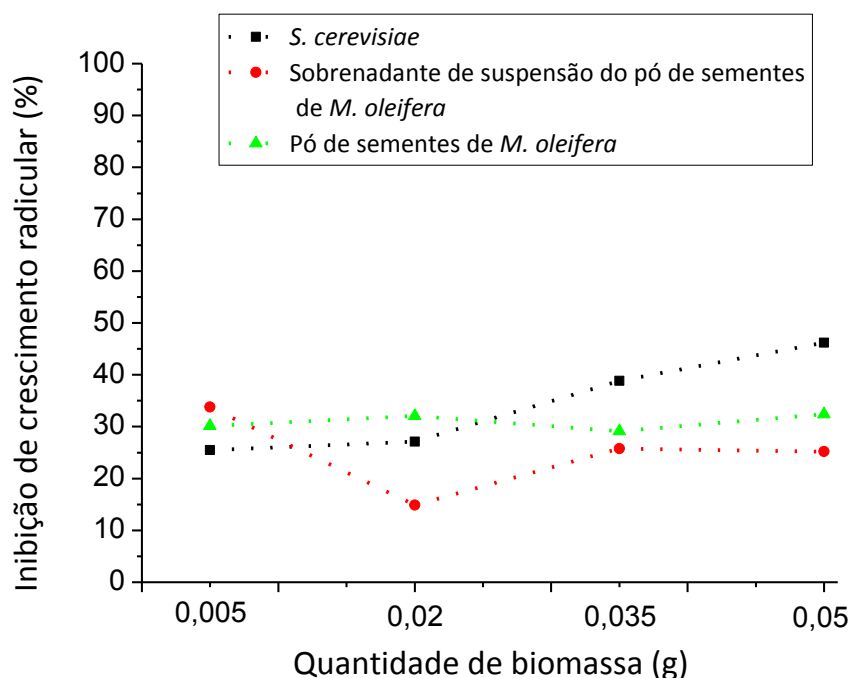


Tabela 10. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *E. sativa* em exposição as amostras de soluções dos corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B no pH 2,5, antes e depois dos tratamentos individuais de bioissorção com *S. cerevisiae* e de coagulação realizados com pó de sementes de *M. oleifera* e com o sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

		Inibição de Crescimento Radicular (%)				
Corante	Tratamento	Quantidade de biomassa utilizada (g)				
		0,0	0,005	0,020	0,035	0,050
Acid Orange 7	<i>S. cerevisiae</i>	22,69	24,60	53,00	51,00	67,30
	Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	22,69	34,60	15,60	19,30	35,10
	Sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	22,69	24,20	0,00	0,00	18,70
Direct Violet 51	<i>S. cerevisiae</i>	21,60	0,00	34,90	39,90	36,00
	Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	21,60	22,00	0,00	40,40	58,60
	Sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	21,60	13,70	0,91	0,00	13,30
Procion Red	<i>S. cerevisiae</i>	13,60	25,40	27,10	38,80	46,10
	Pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	13,60	30,10	32,00	29,10	32,30
	Sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	13,60	33,70	14,80	25,70	25,10

Nos resultados dos bioensaios realizados com *E. sativa* podemos observar que novamente a fitotoxicidade das amostras após os tratamentos tendem a aumentar. Para o corante Direct Violet 51 o tratamento mais tóxico foi o realizado com o pó das sementes de *M. oleifera*, elevando a inibição de crescimento radicular de 22,69 % antes do tratamento com o corante, para 58,60 % depois do tratamento. Para os corantes Acid Orange 7 e Procion Red HE7B, o tratamento mais tóxico foi o realizado com as leveduras, aumentando a inibição de crescimento radicular de 22,69 e 13,60 % respectivamente, para 67,30 e 46,10 % após o tratamento. Diversos estudos relatam o aumento da toxicidade de amostras de corantes após tratamentos com leveduras, fungos filamentosos e bactérias, devido à presença de metabolitos que se mostram mais tóxico do que as próprias moléculas de corante. No estudo realizado por Bergsten-Torrallba (2009) os valores de EC50 (concentração que provoca mortalidade e imobilidade em 50% dos indivíduos) obtidos para *Daphnia pulex* referente ao corante Reactive Red 198 antes de tratamento fungico foi de 30,8 %, após o tratamento realizado com a espécie *P. simplicissimum* o valor de EC50 obtido foi de 9,5 %. No estudo realizado por Almeida (2014) a toxicidade do corante Procion Red MX-5B obtida para sementes de *L. sativa* foi de 5 % de inibição de crescimento radicular e após o tratamento de biodegradação com os fungos *Aspergillus niger* e *Aspergillus terreus* a inibição de crescimento radicular aumentou para 43 %. Embora no presente estudo o tratamento realizado com as leveduras foi de bioadsorção, a possível explicação para o aumento da toxicidade obtida esta associada a presença de enzimas extracelulares nas amostras, como já citado no item 5.2.1

Para todos os corantes testados o tratamento utilizando sobrenadante da suspensão do pó das sementes de *M. oleifera* se mostrou o menos tóxico para as plântulas, isso pode indicar que a espécie *E. sativa* não apresenta alta sensibilidade as substancias com propriedades antimicrobianas presentes nas sementes de *M. oleifera*.

É possível verificar abaixo, na Tabela 10 e nas Figuras 65, 66 e 67, os resultados dos testes de fitotoxicidade com *E. sativa* obtidos após tratamentos associando *S. cerevisiae* ao pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* ao sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, obtidos para os corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B.

Figura 65. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *E. sativa* em exposição as amostras de soluções do corante Acid Orange 7 após tratamentos com *S. cerevisiae* associada ao pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* associada ao sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

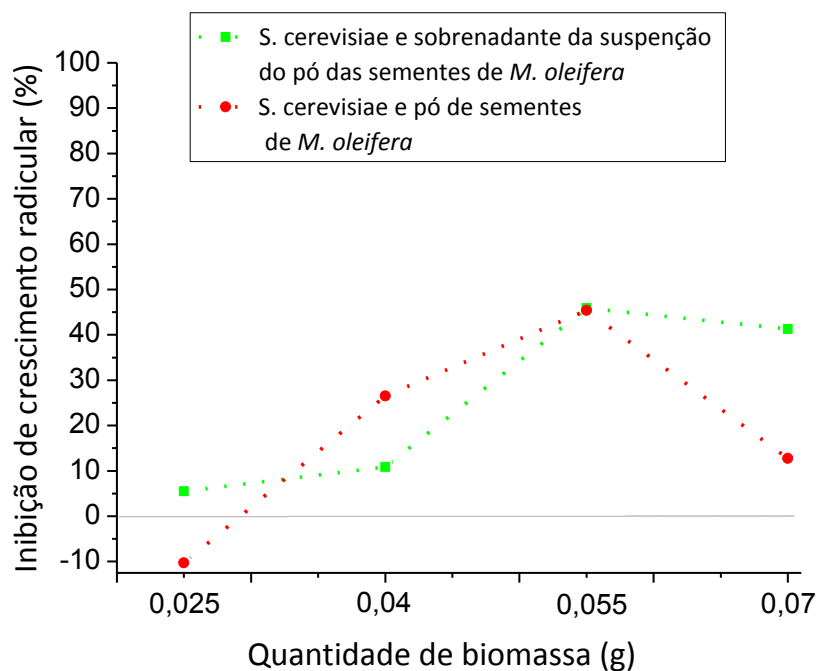


Figura 66. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *E. sativa* em exposição as amostras de soluções do corante Direct Violet 51 após tratamentos com *S. cerevisiae* associada ao pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* associada ao sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

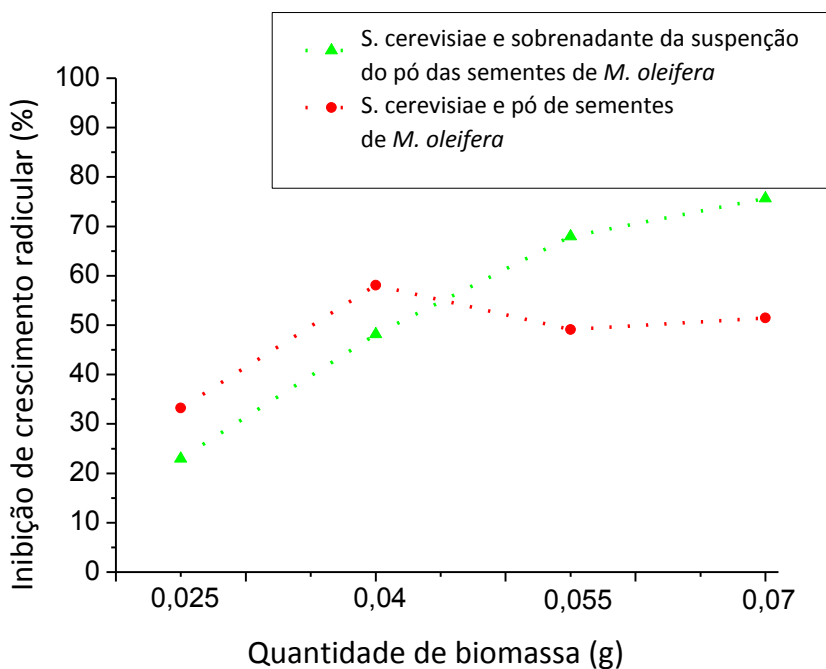


Figura 67. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *E. sativa* em exposição as amostras de soluções do corante Procion Red HE7B após tratamentos com *S. cerevisiae* associada ao pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* associada ao sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções

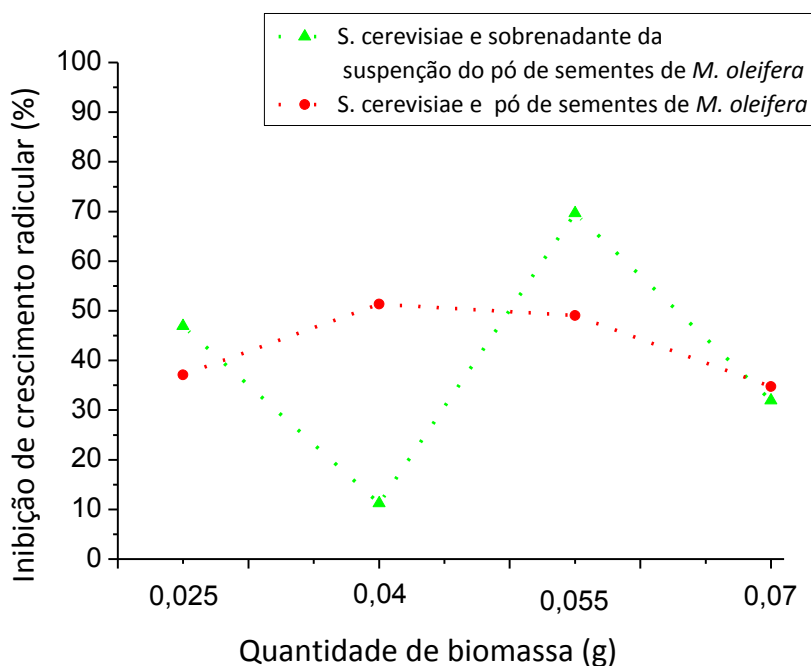


Tabela 11. Porcentagem de inibição radicular das plântulas de *E. sativa* em exposição as amostras de soluções dos corantes Acid Orange 7, Direct Violet 51 e Procion Red HE7B no pH 2,5, antes e depois dos tratamentos associando *S. cerevisiae* com o pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* com sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando diferentes quantidades de biomassa. Concentração inicial de 100 µg/mL de corante nas soluções.

		Inibição de Crescimento Radicular (%)				
Corante	Tratamento	Quantidade de biomassa utilizada (g)				
		0,00	0,025	0,040	0,055	0,070
Acid Orange 6	<i>S. cerevisiae</i> e pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	22,69	0,00	26,50	45,30	12,70
	<i>S. cerevisiae</i> e sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i> .	22,69	5,48	10,80	45,80	41,20
Direct Violet 51	<i>S. cerevisiae</i> e pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	21,60	33,20	58,00	49,00	51,40
	<i>S. cerevisiae</i> e sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i> .	21,60	22,90	48,10	67,90	75,60
Procion Red	<i>S. cerevisiae</i> e pó de sementes de <i>M. oleifera</i>	13,60	37,00	51,30	49,00	34,70
	<i>S. cerevisiae</i> e sobrenadante de suspensão do pó de sementes de <i>M. oleifera</i> .	13,60	46,90	11,20	69,60	31,90

Nos resultados de fitotoxicidade das amostras após tratamentos associando os processos de biossorção e coagulação realizados com o corante Acid Orange 7 pode-se notar que houve um aumento da inibição de crescimento radicular relacionado ao aumento da quantidade de biomassa, porém na maior quantidade de biomassa utilizada, de 0,05g, a toxicidade diminuiu.

Para o corante Acid Orange 7 a inibição de crescimento radicular antes dos tratamentos obtida foi de 22,69 %, depois dos tratamentos associando *S. cerevisiae* ao pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* ao sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, utilizando, 0,055 g de biomassa, a inibição aumentou para respectivamente para 45,30 e 45,80 %, e para a quantidade de 0,07 g de biomassa, a inibição diminuiu para 12,70 e 41,20 %. A toxicidade das amostras do corante Direct Violet 51 aumentaram de 21,60 % de inibição de crescimento radicular antes dos tratamentos, para 51,40 e 75,60 % após tratamentos associando *S. cerevisiae* ao pó de sementes de *M. oleifera* e *S. cerevisiae* ao sobrenadante de suspensão do pó de sementes de *M. oleifera*, respectivamente, para a maior quantidade de biomassa utilizada.

Para o Procion Red HE7B a maior inibição de crescimento radicular referente ao tratamento com *S. cerevisiae* associada ao sobrenadante de suspensão do pó das sementes de *M. oleifera* foi obtida para a amostra tratada com 0,055 g de biomassa, e foi igual a 69,60 %, e a menor inibição foi obtida para a amostra utilizando 0,04 g de biomassa, e foi igual a 11,20 %. Os resultados obtidos para o Procion Red HE7B referentes ao tratamento com *S. cerevisiae* associada ao pó das sementes de *M. oleifera* indicaram que a maior inibição de crescimento radicular obtida foi de 51,30 %, para a amostra tratada com 0,04 g de biomassa, e a menor foi de 34,70, para a quantidade de biomassa de 0,07 g.

Analisando os resultados obtidos para os testes de fitotoxicidade das amostras antes e depois dos tratamentos utilizando como organismo-teste as espécies *Lactuca sativa* e *Eruca sativa*, é possível constatar que houve de modo geral um aumento da fitotoxicidade das amostras após tratamentos tanto individuais como associados utilizando os processos de biossorção e coagulação. As plântulas da espécie *L. sativa* demonstraram maior sensibilidade aos tratamentos utilizando as sementes de *M. oleifera*, ao contrário da espécie *E. sativa*, que demonstrou maior fitotoxicidade para a maioria das amostras tratadas com leveduras. É possível se presumir que subprodutos tóxicos foram gerados pela ação de enzimas extracelulares provenientes das leveduras e das sementes de *M. oleifera*. Estas enzimas provavelmente continuaram presentes nos sobrenadantes das amostras, e assim mantidas em contato com as moléculas de corante não só durante o período dos tratamentos, mas também ao longo das 72 horas de exposição das amostras as plântulas. A fitotoxicidade relacionada às

sementes de *M. oleifera* pode ter sido potencializada devido à presença de substâncias com propriedade antimicrobianas, que podem ter exercido um efeito de inibição no crescimento radicular das plântulas.

5.6. Análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, e portanto é utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A energia infravermelha corresponde à região do espectro situada na faixa em números de ondas entre 14290 e 200 cm^{-1} , sendo a região situada entre 4000 – 400 cm^{-1} a mais importante para a análise de compostos orgânicos (SILVERSTEIN et al., 1994). Cada grupo funcional possui vibrações de frequências características, que podem ser visualizadas mediante bandas presentes no espectro de determinada amostra, sendo assim é possível propor por meio desta análise a identificação dos grupos que fazem parte de cada corante.

A fim de investigar o aumento da fitotoxicidade das amostras após os tratamentos, análises de FTIR foram realizadas para identificação de possíveis modificações nas estruturas moleculares dos corantes e presença de subprodutos potencialmente tóxicos, que possam ter sido gerados durante o período dos tratamentos ou nas posteriores 72 horas. Assim, para realização das análises, metade do sobrenadante das amostras foram secos logo após a realização dos tratamentos e a outra metade foram retidos por 72 horas, para depois serem colocados para secar. Isto foi feito no intuito de avaliar se a inibição de crescimento radicular elevada esta relacionada à reação de enzimas extracelulares que poderiam ter ficado durante as 72 horas do experimento de fitotoxicidade em contato com as moléculas de corante.

Observando os espectros obtidos pode-se identificar as regiões espectrais que sofreram alterações após os tratamentos de bioadsorção e coagulação. Mediante estes resultados foi possível presumir quais compostos foram gerados a partir das moléculas dos corantes em contato com *S. cerevisiae* e sementes de *M. oleifera*. As modificações que se mostraram mais pronunciadas tiveram suas bandas destacadas e descritas com auxílio da literatura.

Abaixo estão apresentados os resultados obtidos para cada um dos corantes após os tratamentos.

5.6.1 Corante Acid Orange 7

Os espectros de FTIR da solução controle do corante Acid Orange 7 e dos sobrenadantes secos logo após a realização dos tratamentos e com período de retenção de 72 horas, obtidos após tratamentos de bioissorção com *S. cerevisiae*, de coagulação com pó das sementes de *M. oleifera* e coagulação com sobrenadantes da suspensão do pó das sementes, no pH 2,5 estão representados nas Figuras 68 e 69, respectivamente.

Figura 68. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} referentes à solução controle do corante Acid Orange 7 e aos sobrenadantes com a secagem iniciada imediatamente após o termino dos tratamentos. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.

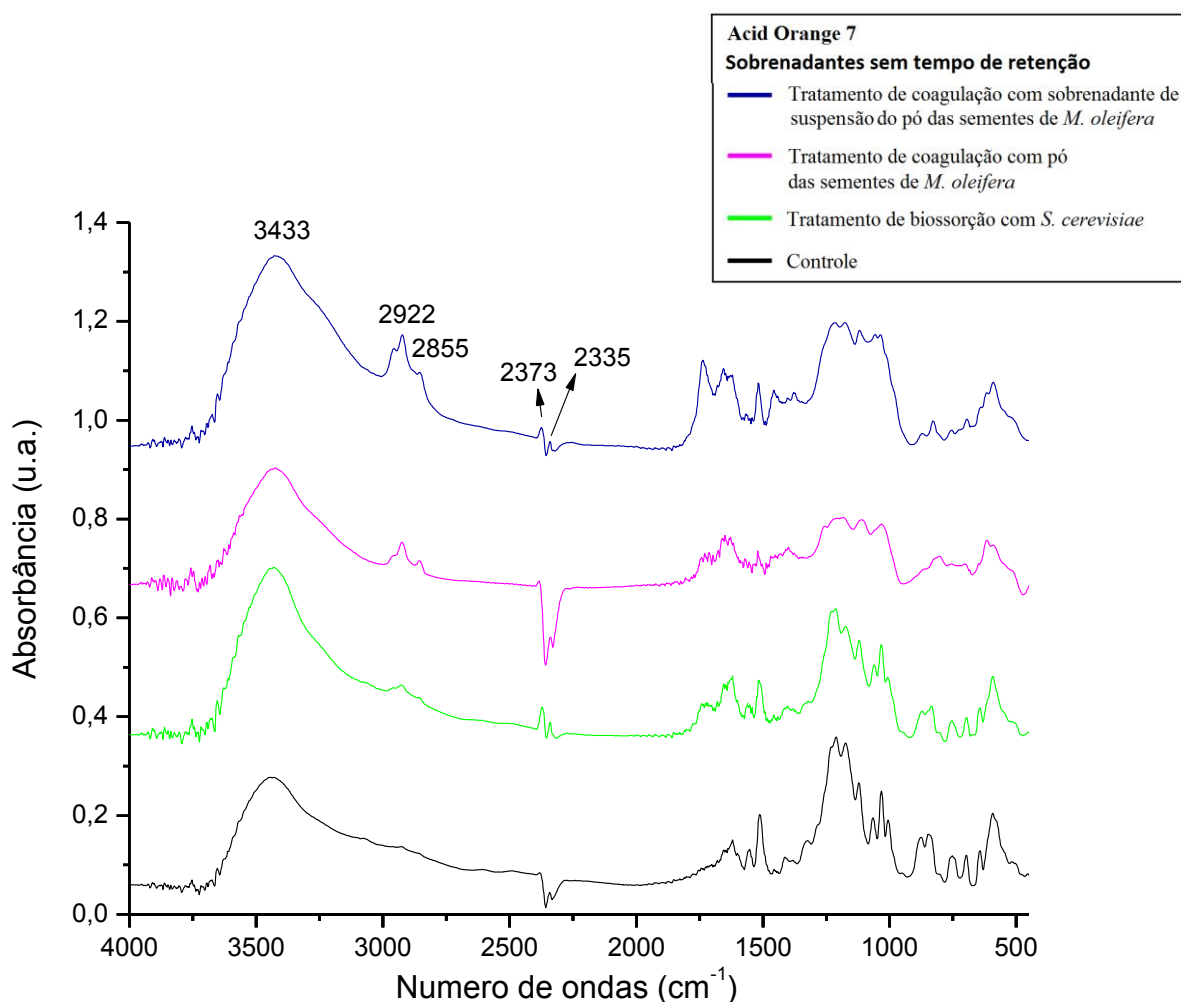
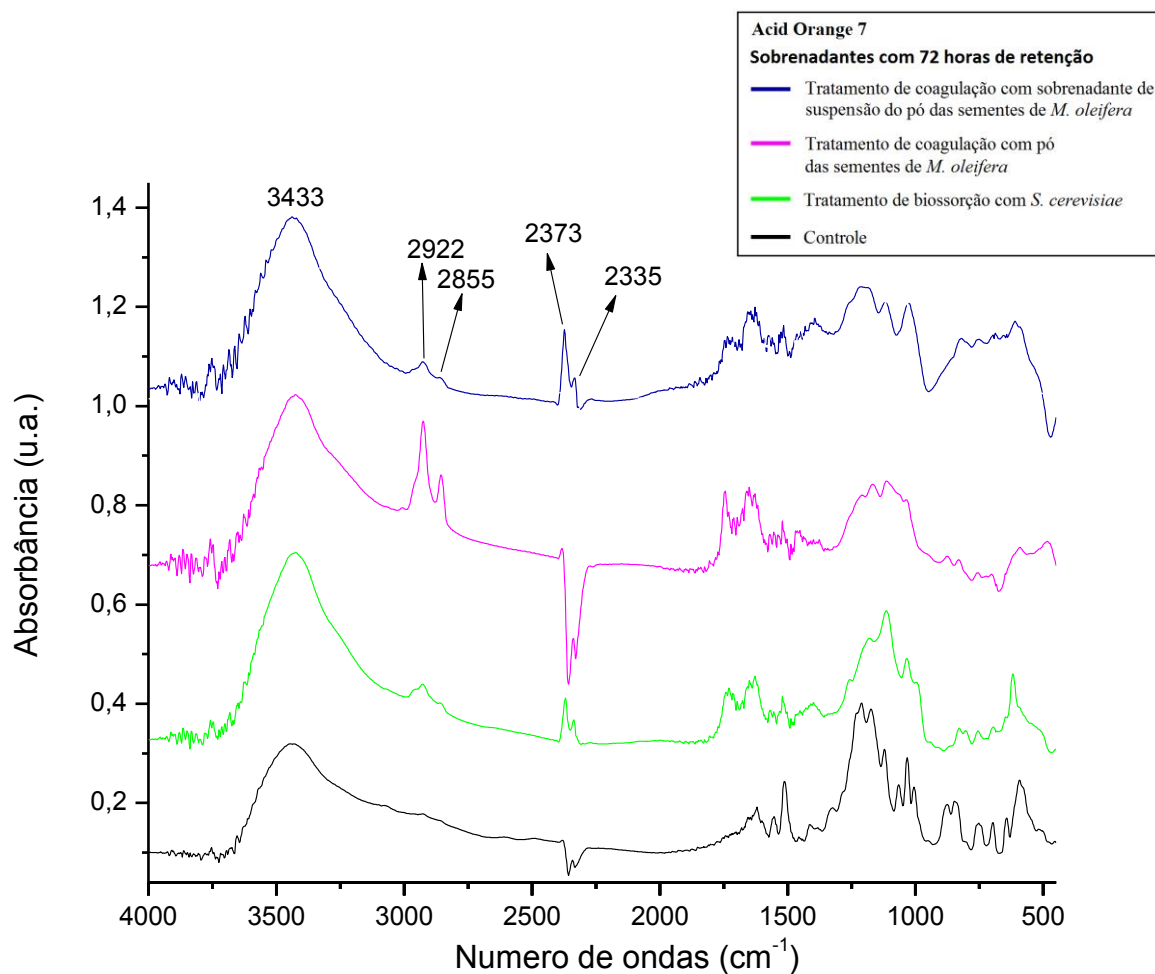


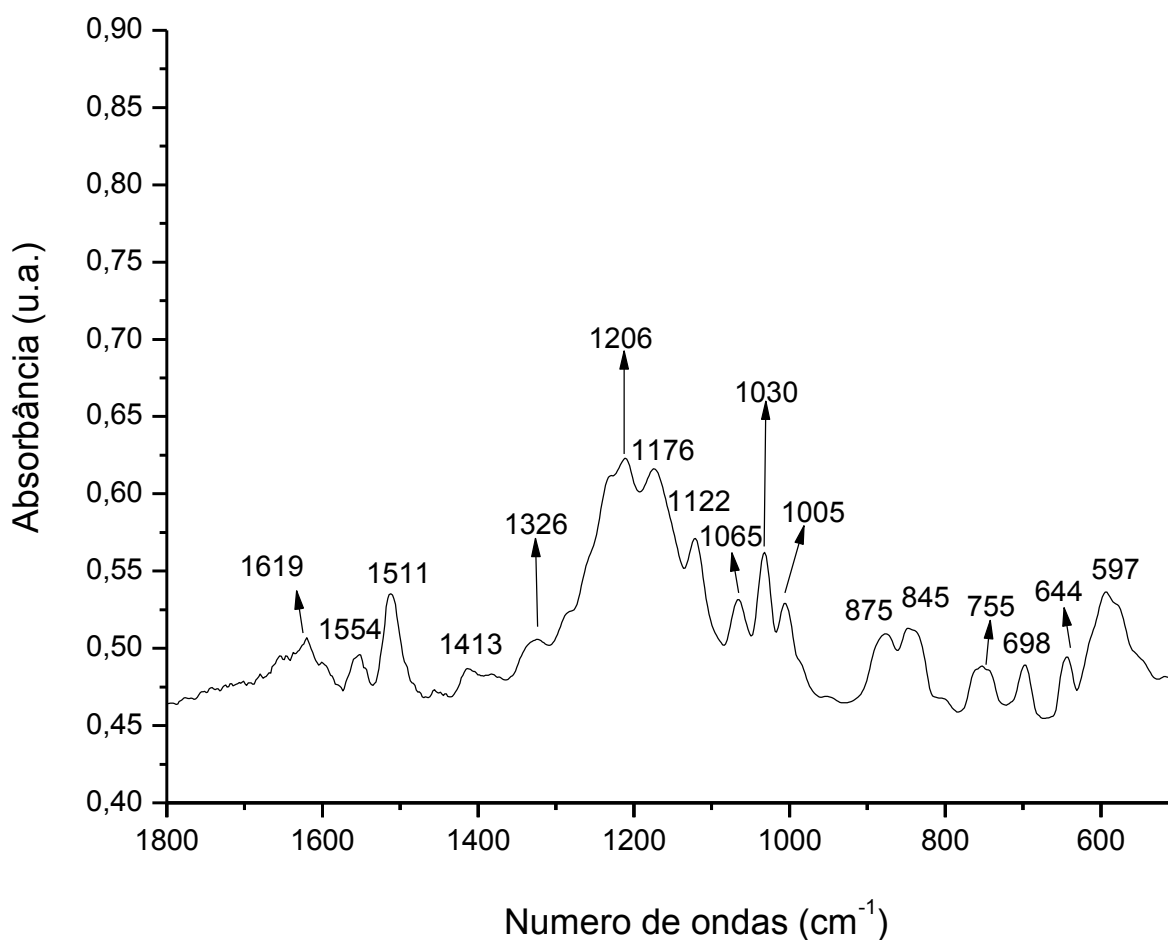
Figura 69. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} , referentes à solução controle do corante Acid Orange 7 e aos sobrenadantes com a secagem iniciada 72 horas após o término dos tratamentos. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



É possível observar nas Figuras 68 e 69 que a banda presente no controle em 3433 cm^{-1} aumenta após todos os tratamentos. Esta banda está relacionada ao estiramento de OH (FRANCISCON et al., 2009; SCIAMARELI et al., 2009; OWALUDE e TELLA, 2008; BARBOSA, 2007; DAVIDSON, 2003, SAKKA, 2003), aminas primárias e secundárias (ALPTÜZÜN et al., 2009). Ocorreu também o aparecimento de bandas em 2922 e 2855 cm^{-1} nos espectros referentes a todos os tratamentos. No entanto, estas bandas se mostraram mais acentuadas no sobrenadante sem tempo de retenção referente ao tratamento com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes de *M. oleifera* e no sobrenadante com retenção de 72 horas referente ao tratamento com o pó das sementes de *M. oleifera*. A região destas bandas é característica de anéis aromáticos (MANE et al., 2008) e aminas aromáticas primárias (SILVERSTEIN et al., 1994; AYED et al., 2010).

É possível notar que o maior número de bandas se encontram na região entre 1800 a 550 cm^{-1} , assim para se obter uma visualização mais detalhada as Figuras 70 a 73 apresentam os espectros desta região referentes à solução controle do corante Acid Orange 7 e dos sobrenadantes após tratamentos.

Figura 70. Espectro de FTIR na região 1800 a 550 cm^{-1} d solução controle do corante Acid Orange 7, em pH 2,5 e concentração de 200 $\mu\text{g/mL}$. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



Através da Figura 70 é possível identificar as bandas de maior relevância referentes ao corante Acid Orange 7. A tabela 11 expressa as estruturas referentes às principais bandas do espectro.

Tabela 12. Bandas originais da solução controle do corante Acid Orange 7 e suas estruturas correspondentes de acordo com a literaturas.

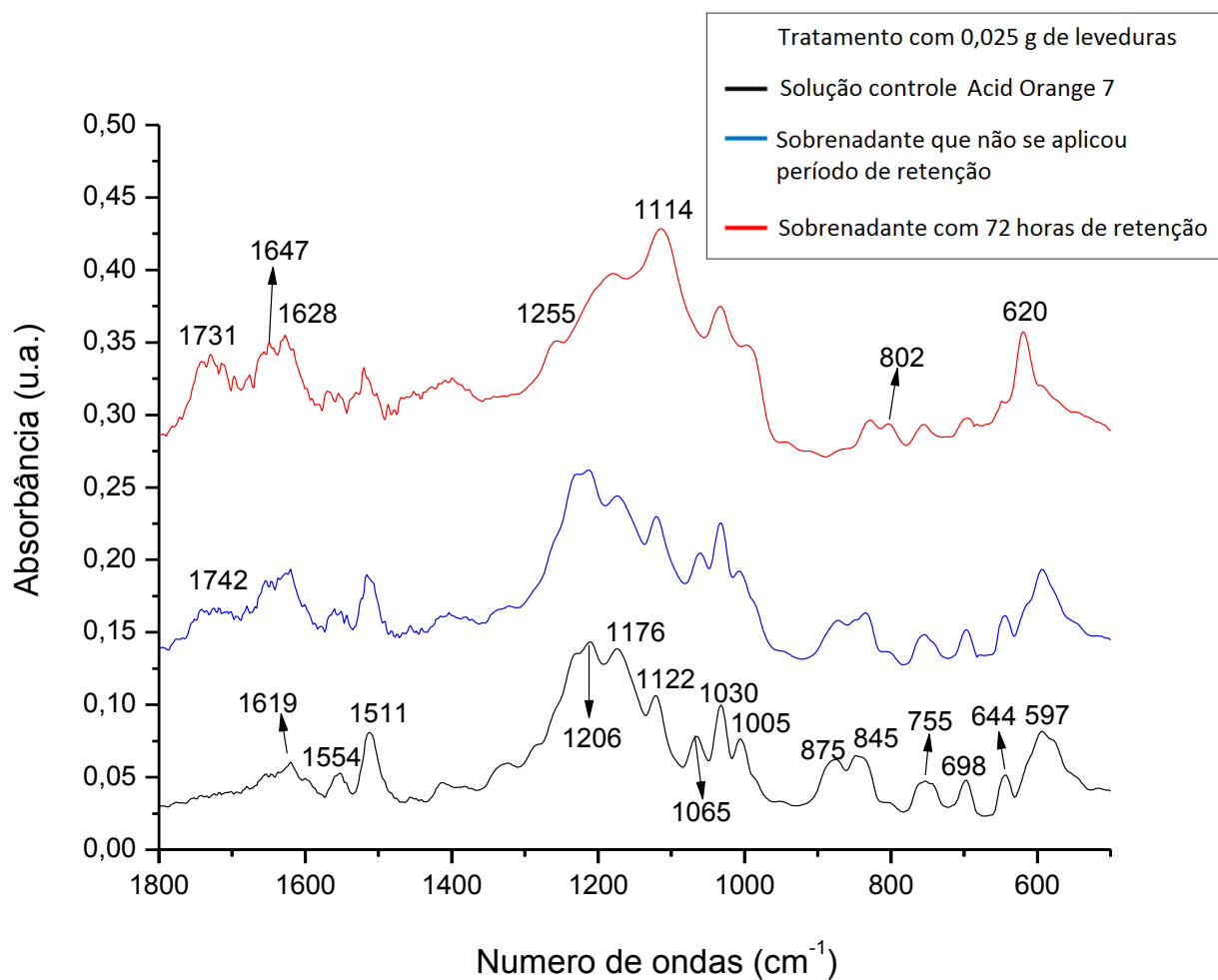
Bandas originais do Acid Orange 7	Estruturas correspondentes
3433 cm⁻¹	Aminas primárias e secundárias (ALPTÜZÜN et al., 2009); NH aromático (YILDIZ e BOZOK, 2008); estiramento de NH e OH (FRANCISCON et al., 2009; SCIAMARELI et al., 2009; OWALUDE e TELLA, 2008; BARBOSA, 2007; DAVIDSON, 2003, SAKKA, 2003)
2373 e 2335 cm⁻¹	CO ₂ residual (BARBOSA, 2007)
1619 cm⁻¹	Região característica de agrupamentos azo (-N=N-) (DYER, 1969; SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007; GUP et al. 2007; KALME et al., 2007; PACHHADE et al., 2009)
1554 cm⁻¹	Estiramento C=C (ARJUNAN, 2004) estiramento C-N e dobramento aminas secundárias (STUART, 2004)
1511 cm⁻¹	Região característica de agrupamentos azo (-N=N-) (DYER, 1969; SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007; GUP et al. 2007; KALME et al., 2007; PACHHADE et al., 2009)
1413 cm⁻¹	Estiramento de derivados do naftaleno (BARBOSA, 2007); Estiramento de N=N (CERVANTES et al., 2009; FRANCISCON et al., 2009)
1326 cm⁻¹	Amino benzeno (SILVERSTEIN et al., 1994); estiramento de C-N (BARBOSA, 2007)

1206 cm⁻¹	CH aromático (POLJANSEK e KRAJNC, 2005); estiramento de SO ₃ (DRAGAN e DINU, 2008); deformação axial do grupo fenol (SILVERSTEIN et al., 1994)
1176 cm⁻¹	Estiramento da ligação C-N (BARBOSA, 2007; YADAV et al., 2007; ROMÃO et al., 2003).
1122 cm⁻¹	Esta região é característica de grupos amins (FANCHIANG; TSENG, 2009; JUARÉZ-HERNANDES et al., 2008).
1065 cm⁻¹	Deformação axial de S=O de sulfonatos (DHANVE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994); estiramento C-O do naftol (ALIPRANDINI, 2010)
1030 cm⁻¹	Características da ligação C-NH ₂ , segundo Fanchiang e Tseng (2009)
1005 cm⁻¹	Estiramento S=O de SO ₃ (ALVARES et al., 2006)
875 e 845 cm⁻¹	Deformação CH de anel aromático (EL-KABBANY et al., 2010; POLUNIN et al., 2008; BARBOSA, 2007)
755 cm⁻¹	Torção de NH ₂ (STUART, 2004)
698 cm⁻¹	Vibração de C=C de anel aromático (SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007)
644 cm⁻¹	Presença de grupos fenólicos (SILVERSTEIN et al., 1994)
597 cm⁻¹	Região de deformação da ligação C-H de anel aromático (POLUNIN et al., 2008)

Os espectros referentes aos sobrenadantes sem período de retenção e com 72 horas, obtidos para os tratamentos de bio sorção, coagulação com o pó das sementes de *M. oleifera*, e

coagulação com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes, estão representados respectivamente nas Figuras 71, 72 e 73.

Figura 71. Espectros de FTIR na região de 1800 a 550 cm^{-1} , referentes ao sobrenadante colocado para secar logo após o término do processo e colocado para secar depois de 72 horas, obtidos para o tratamento de bioadsorção realizado com o corante Acid Orange 7 utilizando a espécie *S. cerevisiae*. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



Analisando a figura acima, referente ao tratamento de bioadsorção, é possível verificar que o espectro do sobrenadante em que não se aplicou período de retenção não apresentou muitas modificações, sendo possível apenas destacar uma sutil intensificação das bandas em 1619 e 1206 cm^{-1} e o surgimento de uma em 1742 cm^{-1} . A banda 1619 cm^{-1} é uma região característica de agrupamentos azo, mas também pode estar associada à deformação angular de NH_2 (DYER, 1969; KALME et al., 2007; PACHHADE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007). A banda 1206 cm^{-1} pode estar associada a vibrações da ligação de CH aromático,

estiramento de SO_3 e deformação axial do grupo fenólico (POLJANSEK e KRAJNC, 2005; DRAGAN e DINU, 2008). Baseando-se nas bandas que se intensificaram é possível presumir que pode ter ocorrido a clivagem de algumas moléculas de corante gerando aminas e intensificando a vibração de grupos sulfônicos e fenólicos. A banda 1742 cm^{-1} que não existia no controle, apareceu no espectro do sobrenadante colocado para secar logo após o término do tratamento, a região onde está situada a banda corresponde às proteínas, mais precisamente ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ de amida I da ligação peptídica. O surgimento desta banda provavelmente está associado a enzimas produzidas por *S. cerevisiae* (WHARFE et al., 2010; FORATO et al., 1998).

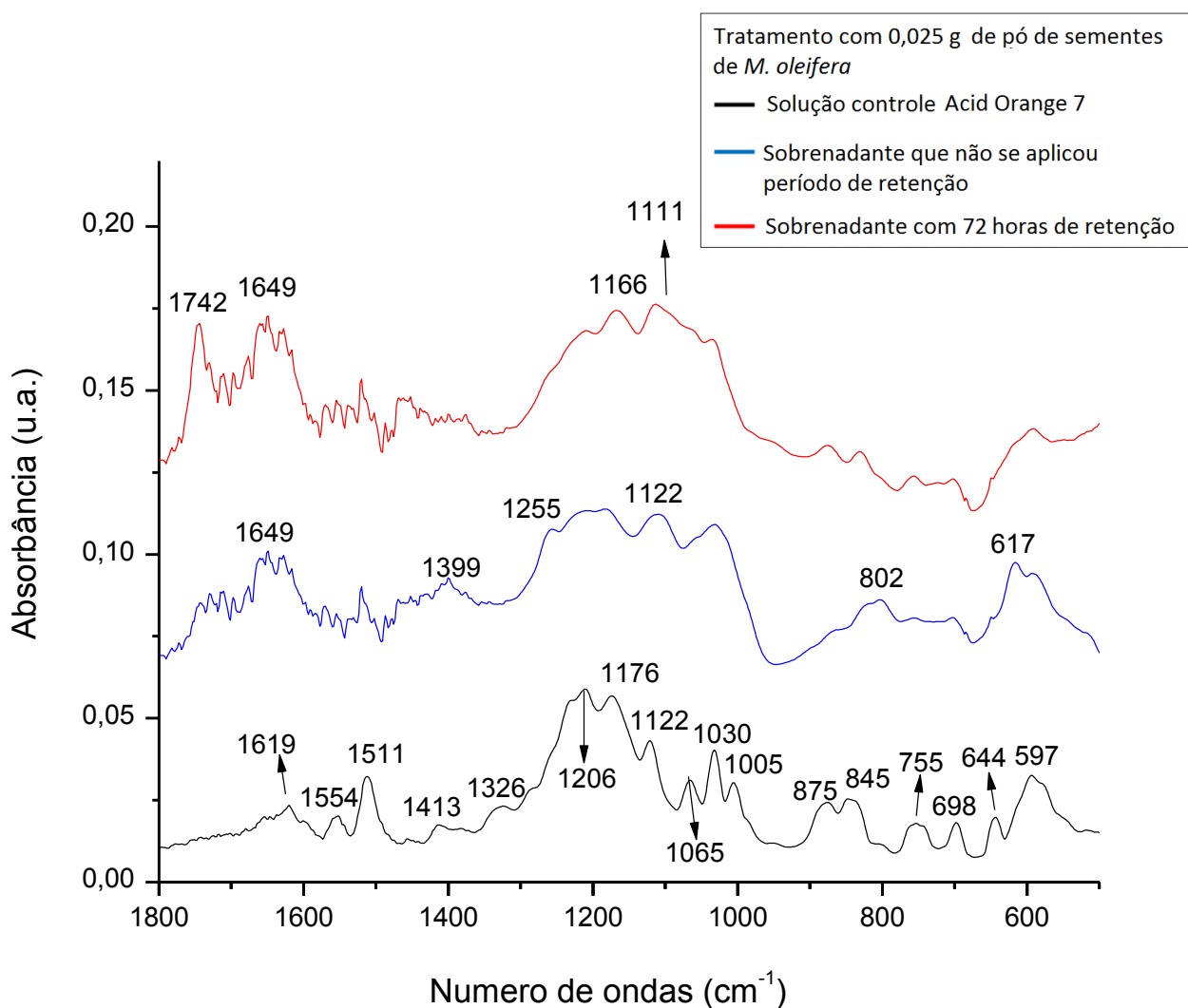
No espectro referente ao sobrenadante com tempo de retenção de 72 horas é possível observar modificações mais significativas. Pode-se verificar o surgimento de uma banda em 620 cm^{-1} , associada à vibração de grupos sulfônicos (DHANVE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994). Ocorre também o aparecimento de bandas em 802 , 1114 e 1255 cm^{-1} , sendo a segunda bastante acentuada. As bandas citadas se encontram em regiões associadas à presença de aminas primárias (BARBOSA, 2007; STUART, 2004; FANCHIANG; TSENG, 2009; JUARÉZ-HERNANDES et al., 2008). A banda em 1511 cm^{-1} presente no espectro do controle tem a sua intensidade reduzida, o que pode indicar a clivagem de ligações azo, uma vez que esta região é associada a estas ligações (DYER, 1969; SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007; GUP et al. 2007; KALME et al., 2007; PACHHADE et al., 2009). As bandas que surgiram em 1628 e 1647 cm^{-1} são referentes à deformação angular de NH_2 (SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007). Surgiu também uma banda em 1731 cm^{-1} que é associada à presença de proteínas, como já citado anteriormente.

Observando-se os espectros da solução controle e do sobrenadante colocado para secar após 72 horas é possível presumir que houve biodegradação do corante. Este fato é justificado pelo surgimento das bandas relacionadas à presença de aminas primárias assim como a diminuição da intensidade da banda referente à ligação azo, uma vez que aminas podem ser geradas pela clivagem destas ligações. A acentuação das bandas referentes a vibrações de grupos sulfônicos e hidroxilas também podem indicar quebra das moléculas, uma vez que quando ligados a moléculas menores estes grupos podem vibrar com maior intensidade.

Comparando o espectro referente à solução controle ao do sobrenadante colocado para secar logo após o término do tratamento e o colocado para secar após 72 horas, pode-se verificar que o primeiro sobrenadante citado quase não apresenta modificações, enquanto no segundo ocorreu o surgimento, intensificação e diminuição de diversas bandas. O que pode se

concluir é que durante o processo de bioadsorção quase não ocorre a geração de metabolitos, o que é de se esperar, uma vez que o processo de adsorção não envolve alterações na estrutura molecular dos corantes. Porém, após 72 horas, mesmo separando as leveduras do sobrenadante, as enzimas extracelulares oriundas de *S. cerevisiae* são capazes de degradar o corante.

Figura 72. Espectros de FTIR na região de 1800 a 550 cm^{-1} , referentes ao sobrenadante colocado para secar logo após o término do processo e colocado para secar depois de 72 horas, obtidos para o tratamento de coagulação realizado com o corante Acid Orange 7, utilizando pó das sementes de *M. oleifera*. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



Observando a Figura 72, referente ao tratamento de coagulação com o pó das sementes de *M. oleifera* é possível notar que tanto o sobrenadante colocado para secar logo após o

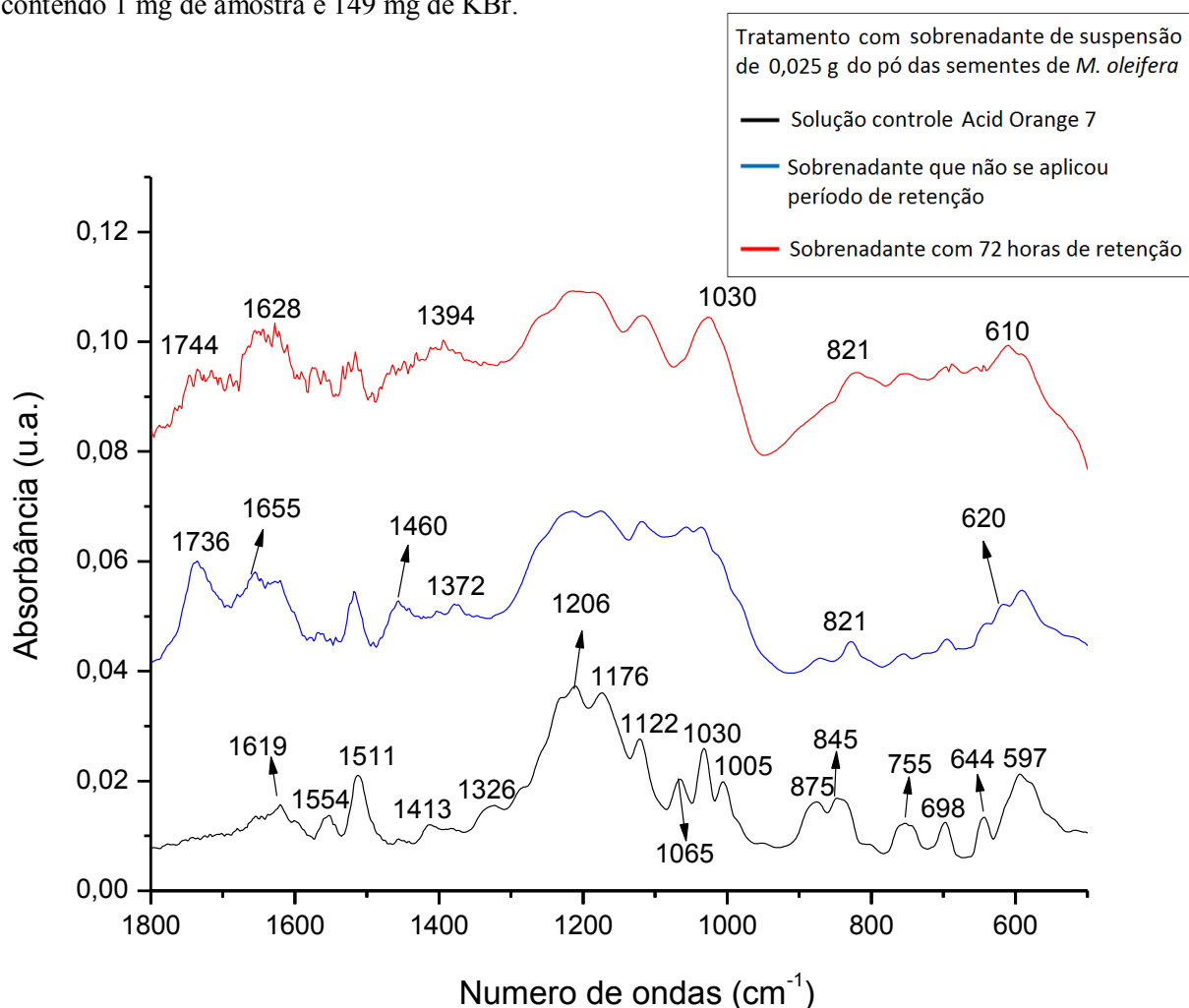
termino do tratamento quanto o colocado para secar após 72 horas, geraram alterações no espectro de FTIR quando comparados ao espectro da solução controle.

No sobrenadante colocado para secar logo após o termino do tratamento, ocorre o surgimento de algumas bandas relevantes. Apareceu uma banda em 617 cm^{-1} , que indica vibrações de grupos sulfônicos (DHANVE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994). Também apareceram bandas em 802, 1122, 1255 e 1649 cm^{-1} , estas bandas estão situadas em regiões associadas à presença de amins primárias e a banda que surgiu em 1399 cm^{-1} pode indicar o estiramento de derivados do naftaleno, presença de amins livres e de grupo sulfônicos (BARBOSA, 2007; CERVANTES et al., 2009; FRANCISCON et al., 2009; WHARFE et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 1994).

Observando o espectro do sobrenadante com tempo de retenção de 72 horas, pode-se notar o aparecimento de bandas em 1111, 1166 e 1649 cm^{-1} , indicando presença de amins primárias (BARBOSA, 2007; STUART, 2004; FANCHIANG; TSENG, 2009; JUARÉZ-HERNANDES et al., 2008). É possível também observar alterações espectrais situadas entre 1380 a 1470 cm^{-1} , esta região esta associada à deformação da ligação hidroxila, presença de amins livres e grupo sulfônicos (BARBOSA, 2007; WHARFE et al., 2010; (BARBOSA, 2007; SILVERSTEIN et al., 1994).

Analisando os resultados obtidos para os sobrenadantes com tempo de retenção de 0 e 72 horas pode-se presumir que o tratamento com o pó das sementes de *M. oleifera* pode modificar a estrutura do corante e gerar subprodutos, mesmo considerando a amostra do sobrenadante sem tempo de retenção.

Figura 73. Espectros de FTIR na região de 1800 a 550 cm^{-1} , referentes ao sobrenadante colocado para secar logo após o término do processo e colocado para secar depois de 72 horas, obtidos para o tratamento de coagulação realizado com o corante Acid Orange 7, utilizando o sobrenadante da suspensão do pó das sementes de *M. oleifera*. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



Nos espectros obtidos para o tratamento de coagulação realizado com sobrenadante da suspensão do pó das sementes de *M. oleifera*, é possível notar alterações relacionadas tanto ao sobrenadante que não se aplicou período de retenção, quanto para o com tempo de retenção igual a 72 horas.

Observando a Figura 73 é possível notar o aparecimento de uma banda em 620 cm^{-1} no espectro do sobrenadante sem tempo de retenção, e uma em 610 cm^{-1} no espectro do sobrenadante com tempo de retenção de 72 horas. Estas bandas estão associadas a vibrações de grupos sulfônicos. Comparando os espectros pode-se observar que a banda em 875 cm^{-1} esta presente no espectro da solução controle e diminui de intensidade nos espectros dos sobrenadantes. Esta banda é referente à deformação CH do anel aromático (EL-KABBANY et

al., 2010; POLUNIN et al., 2008; BARBOSA, 2007) e devido a sua diminuição pode indicar a quebra de anéis aromáticos. A banda em 1030 cm^{-1} esta presente nos três espectros, mas se mostra mais acentuada nos espectros referentes aos sobrenadantes provenientes do tratamento. Esta banda esta associada ao estiramento da ligação S=O do grupo sulfônico (STUART, 2004; SILVERSTEIN et al., 1994) e a ligação C-NH₂ segundo Fanchiang e Tseng (2009).

É possível notar o aparecimento de bandas em 1372 e 1460 cm^{-1} no espectro do sobrenadante em que não se aplicou tempo de retenção. A primeira esta situada em uma região característica da presença de aminas secundárias (BARBOSA, 2007) e grupos sulfônicos (SILVERSTEIN et al., 1994) e a segunda esta relacionada a deformação angular de aminas primárias (SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007).

No espectro do sobrenadante com tempo de retenção de 72 horas, pode-se verificar uma alteração espectral na região de 1394 cm^{-1} e a diminuição de uma banda situada em 1511 cm^{-1} . A primeira banda esta associada a grupos sulfônicos (BARBOSA, 2007), aminas (WHARFE et al., 2010) e a deformação da ligação do grupo hidroxila (ABBAS et al., 2008; DHANVE et al., 2009). A segunda banda encontra-se em uma região característica de agrupamentos azo, indicando que pode ter ocorrido a clivagem destas (DYER, 1969; SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007; GUP et al. 2007; KALME et al., 2007; PACHHADE et al., 2009).

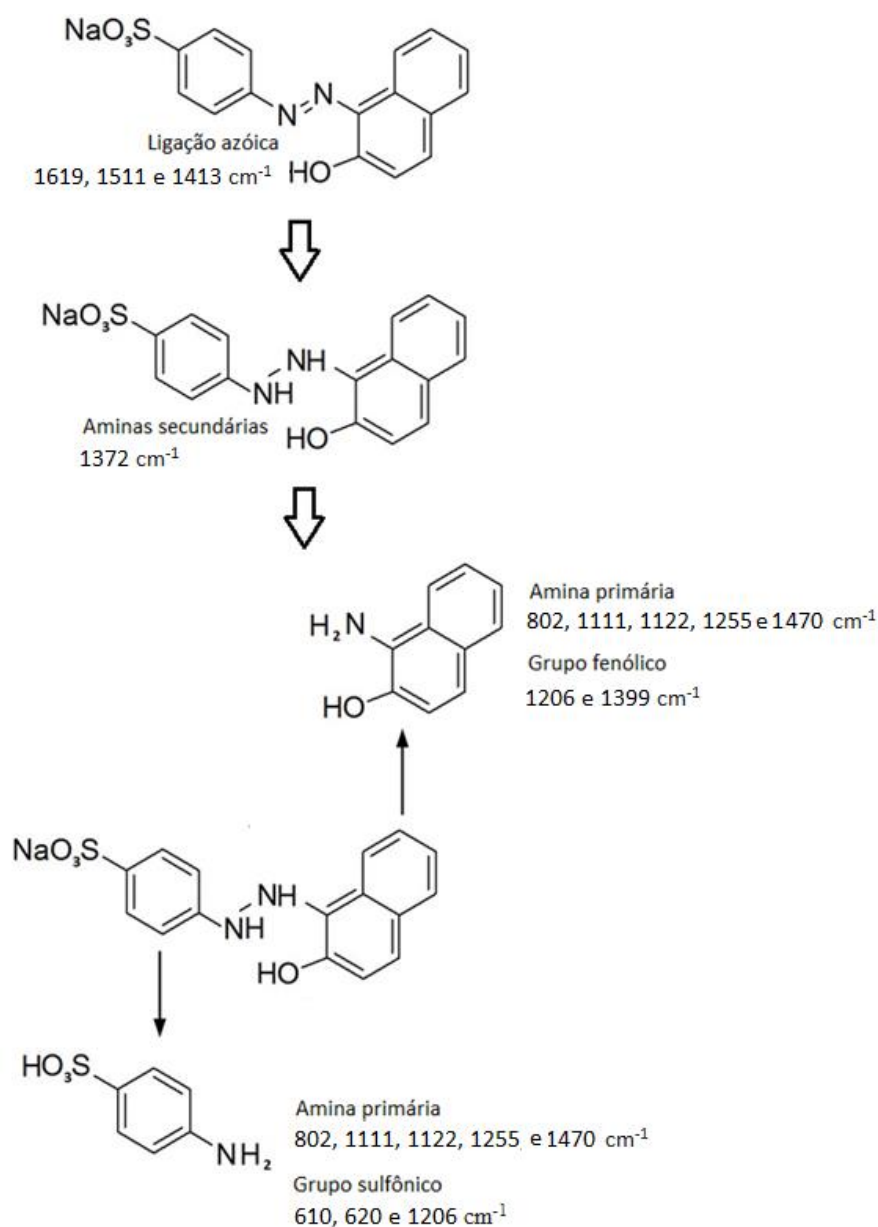
Na região entre 1620 a 1675 cm^{-1} é possível observar alterações espectrais referentes a ambos sobrenadantes. Esta região é característica de agrupamentos azo (-N=N-) (DYER, 1969; SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007; GUP et al. 2007; KALME et al., 2007; PACHHADE et al., 2009) e da deformação angular de NH₂ (SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007). Ocorre também o aparecimento de bandas em 1736 e 1744 cm^{-1} nos espectro dos sobrenadantes. Esta região esta relacionada à presença de proteínas, mais precisamente ao estiramento da ligação C=O de amida I da ligação peptídica. O surgimento destas bandas provavelmente está associado a enzimas provenientes das sementes de *M. oleifera* (WHARFE et al., 2010; FORATO et al., 1998).

Analisando os espectros obtidos para os sobrenadantes referentes tanto ao tratamento com o pó das sementes de *M. oleifera* quanto aos da suspensão do pó das sementes, pode-se observar que o tempo de retenção não provoca diferenças gritantes, uma vez que ambos sobrenadantes geraram espectros demonstrando presença de aminas, diminuição de ligações azo e intensificação de bandas referentes a grupos sulfônicos e hidroxilas, indicando quebra das moléculas de corante.

5.6.2. Possível via de degradação do corante Acid Orange 7

Mediante as análises dos espectros de FTIR obtidos para soluções do corante Acid Orange 7 antes e depois dos tratamentos, foi possível concluir que as enzimas provenientes das leveduras e das sementes de *M. oleifera* são capazes de gerar alterações nas moléculas de corante. Assim, a partir da estrutura molecular do corante e das alterações espectrais observadas após os tratamentos, foi possível presumir a formação dos subprodutos gerados no processo degradativo. A Figura 74 representa a molécula do corante Acid Orange 7 e os prováveis moléculas formadas após tratamentos.

Figura 74. Possíveis moléculas geradas a partir da degradação do corante Acid Orange 7



5.6.3. Corante Direct Violet 51

As Figuras 75 e 76 ilustram os espectros de FTIR obtidos respectivamente, para os sobrenadantes sem aplicar tempo de retenção e com 72 horas de retenção, provenientes de soluções do corante Direct Violet 51 com pH 2,5, após tratamentos de bioissorção, coagulação com pó das sementes de *M. oleifera* e coagulação com sobrenadante do pó das sementes.

Figura 75. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} referentes à solução controle do corante Direct Violet 51 e aos sobrenadantes com a secagem iniciada imediatamente após o término dos tratamentos. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.

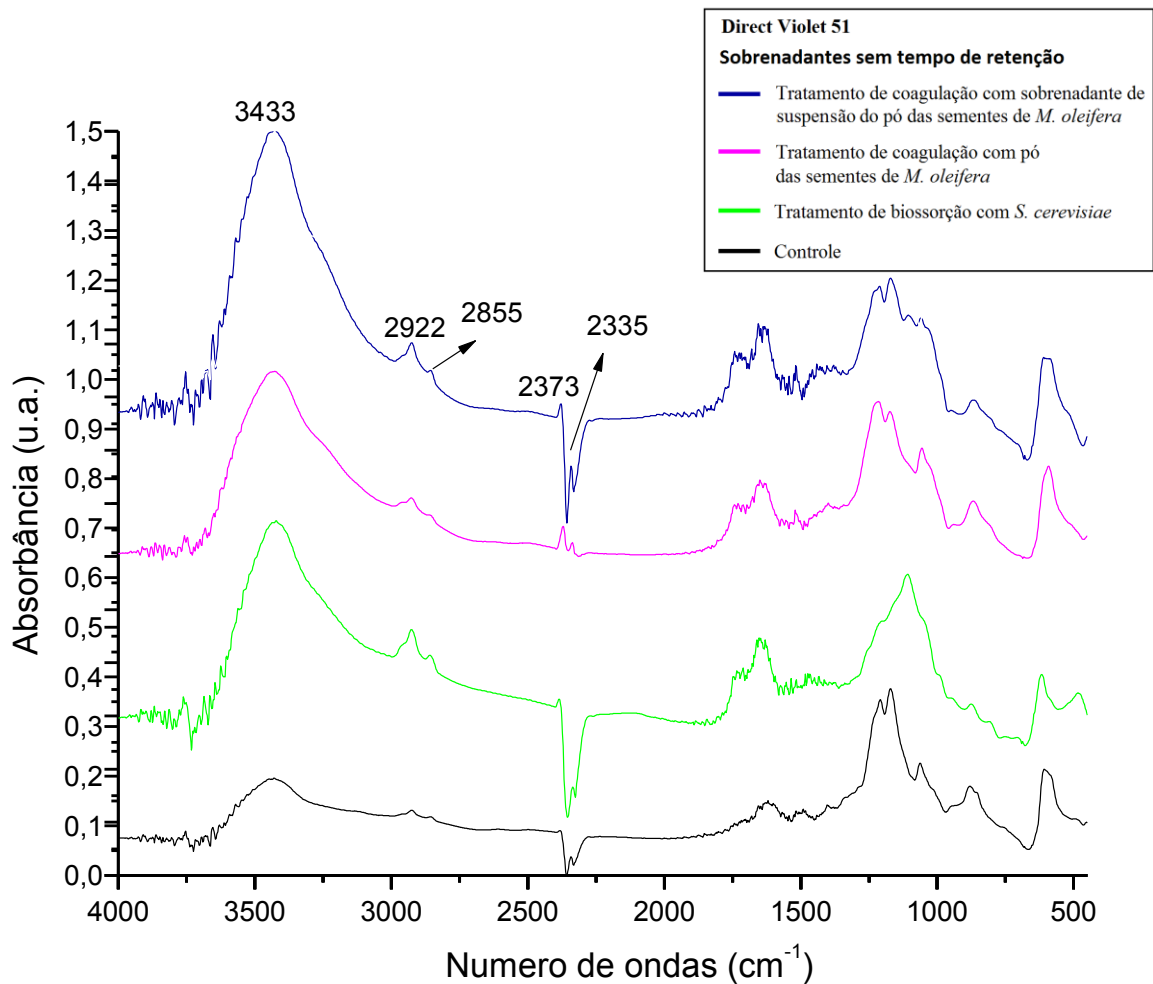
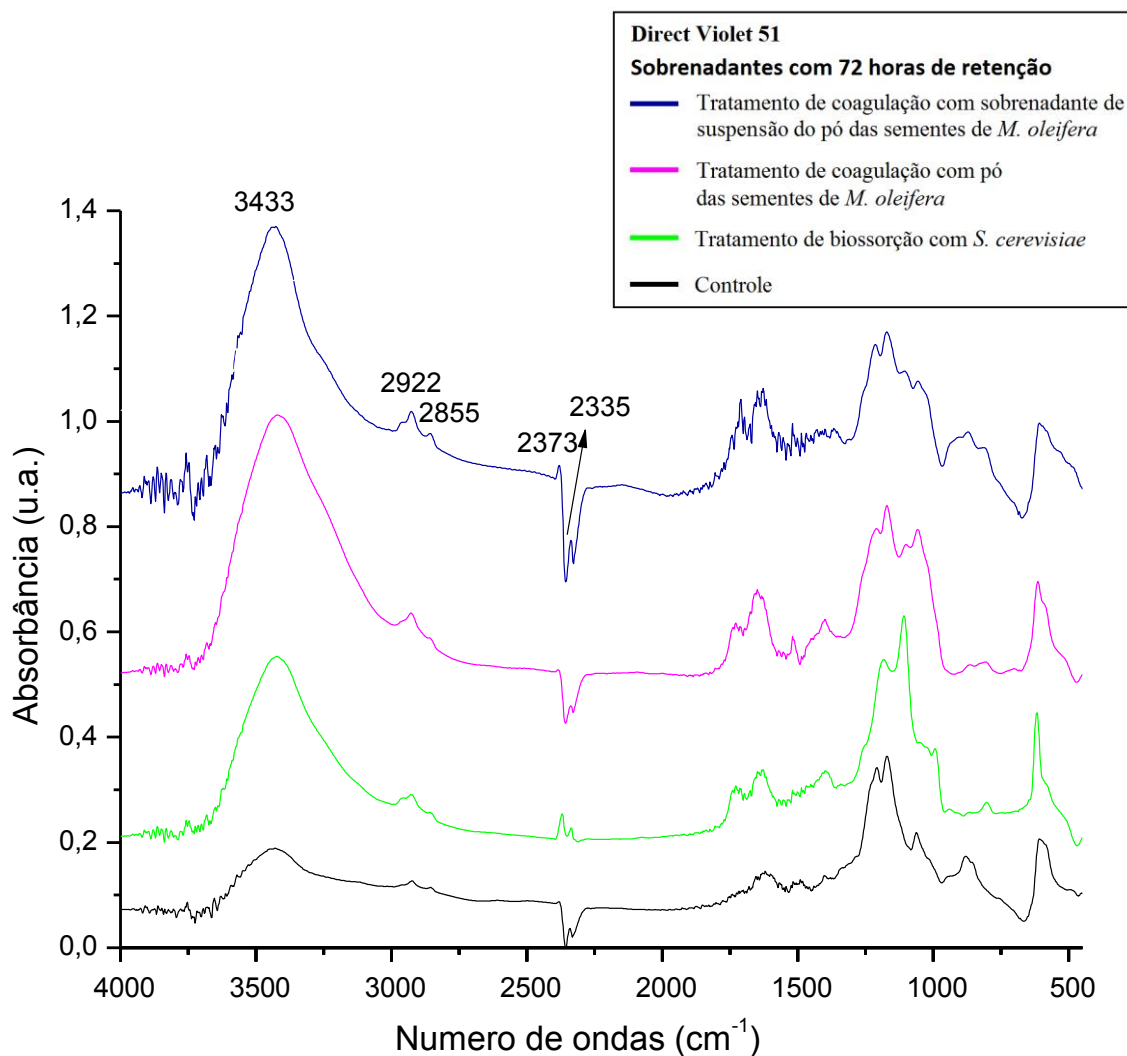


Figura 76. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} , referentes à solução controle do corante Direct Violet 51 e aos sobrenadantes com a secagem iniciada 72 horas após o termino dos tratamentos. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.

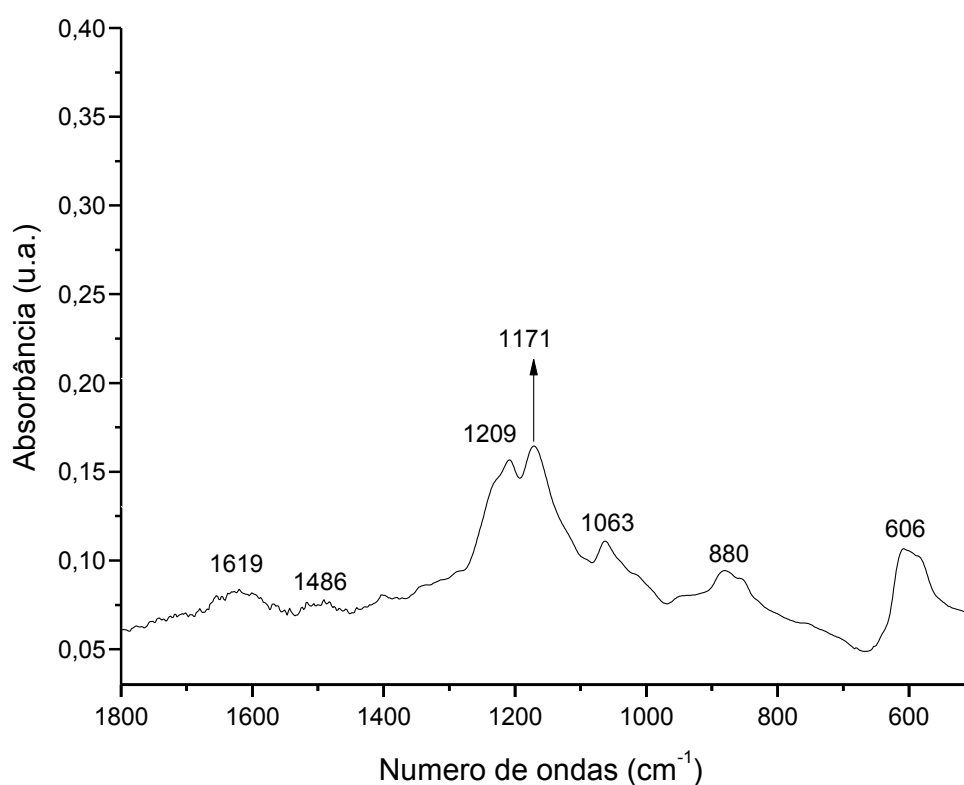


Observando as Figuras 75 e 76 pode-se notar que após os tratamentos ocorreu uma intensificação da banda situada em 3433 cm^{-1} . Os aumentos mais acentuados podem ser notados nos espectros dos sobrenadantes do tratamento de coagulação com sobrenadante da suspensão do pó das sementes de *M. oleifera* e no sobrenadante com retenção de 72 horas referente ao tratamento de coagulação com pó das sementes. Esta banda está relacionada a estiramento de OH (FRANCISCON et al., 2009; SCIAMARELI et al., 2009; OWALUDE e TELLA, 2008; BARBOSA, 2007; DAVIDSON, 2003, SAKKA, 2003), aminas primárias e secundárias (ALPTÜZÜN et al., 2009).

As bandas em 2922 e 2855 cm^{-1} também foram acentuadas em todos os tratamentos. A região destas bandas é característica de anéis aromáticos (MANE et al., 2008) e aminas aromáticas primárias (SILVERSTEIN et al., 1994; AYED et al., 2010).

A Figura 77 representa o espectro de FTIR da solução controle do corante Direct Violet 51 em pH 2.5 e com concentração de 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Figura 77. Espectro de FTIR na região 1800 a 550 cm^{-1} d solução controle do corante Direct Violet 51, em pH 2,5 e concentração de 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



Mediante o espectro do corante Direct Violet 51, representado nas Figuras 75 e 77 nas regiões de 4000 a 400 cm^{-1} e 1800 a 550 cm^{-1} , respectivamente, é possível visualizar as bandas de maior relevância. Na tabela 12 estão expressas as estruturas referentes a cada uma delas.

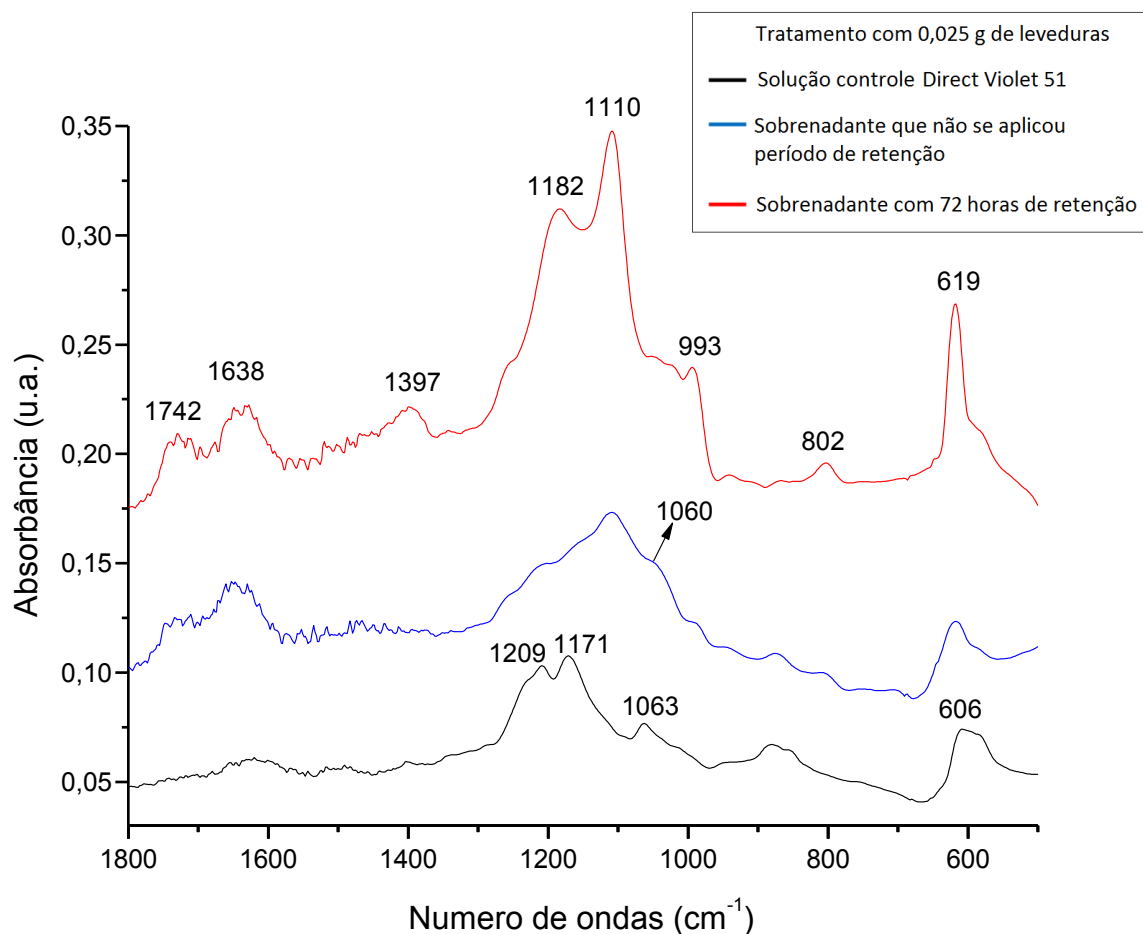
Tabela 13. Bandas originais da solução controle do corante Direct Violet 51 e suas estruturas correspondentes de acordo com a literatura.

Bandas originais do Direct Violet 51	Estruturas correspondentes
3433 cm⁻¹	Aminas primárias e secundárias (ALPTÜZÜN et al., 2009); NH aromático (YILDIZ e BOZOK, 2008); estiramento de NH e OH (FRANCISCON et al., 2009; SCIAMARELI et al., 2009; OWALUDE e TELLA, 2008; BARBOSA, 2007; DAVIDSON, 2003, SAKKA, 2003)
2922 e 2855 cm⁻¹	Região característica de anéis aromáticos (MANE et al., 2008); aminas aromáticas primárias, deformações angulares de N-H (SILVERSTEIN et al., 1994; AYED et al., 2010)
2373 e 2335 cm⁻¹	CO ₂ residual (BARBOSA, 2007)
1619 cm⁻¹	Região referente a grupos sulfônicos (DHANVE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994)
1486 cm⁻¹	Região característica de agrupamentos azo (-N=N-) (DYER, 1969; SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007; GUP et al. 2007; KALME et al., 2007; PACHHADE et al., 2009)
1209 cm⁻¹	CH aromático (POLJANSEK e KRAJNC, 2005); estiramento de SO ₃ (DRAGAN e DINU, 2008); deformação axial do grupo fenol (SILVERSTEIN et al., 1994); estiramento de CN (BARBOSA, 2007)

1171 cm⁻¹	Estiramento da ligação C-N (BARBOSA, 2007; YADAV et al., 2007; ROMÃO et al., 2003).
1063 cm⁻¹	Deformação axial da ligação S=O de sulfonatos (DHANVE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994); vibração de CH no plano (EHRENDORFER et al., 1993); Estiramento C-O do naftol (ALIPRANDINI, 2010)
880 cm⁻¹	Deformação CH de anel aromático (EL-KABBANY et al., 2010; POLUNIN et al., 2008; BARBOSA, 2007)
606 cm⁻¹	Grupo sulfônico (DHANVE et al., 2009; SILVERSEIN et al., 1994)

As Figuras 78, 79 e 80 apresentam os espectros referentes aos sobrenadantes sem tempo de retenção e com 72 horas de retenção, obtidos para os tratamentos de bioissorção, coagulação com o pó das sementes de *M. oleifera* e coagulação com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes.

Figura 78. Espectros de FTIR na região de 1800 a 550 cm^{-1} , referentes ao sobrenadante colocado para secar logo após o término do processo e colocado para secar depois de 72 horas, obtidos para o tratamento de biossorção realizado com o corante Direct Violet 51 utilizando a espécie *S. cerevisiae*. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



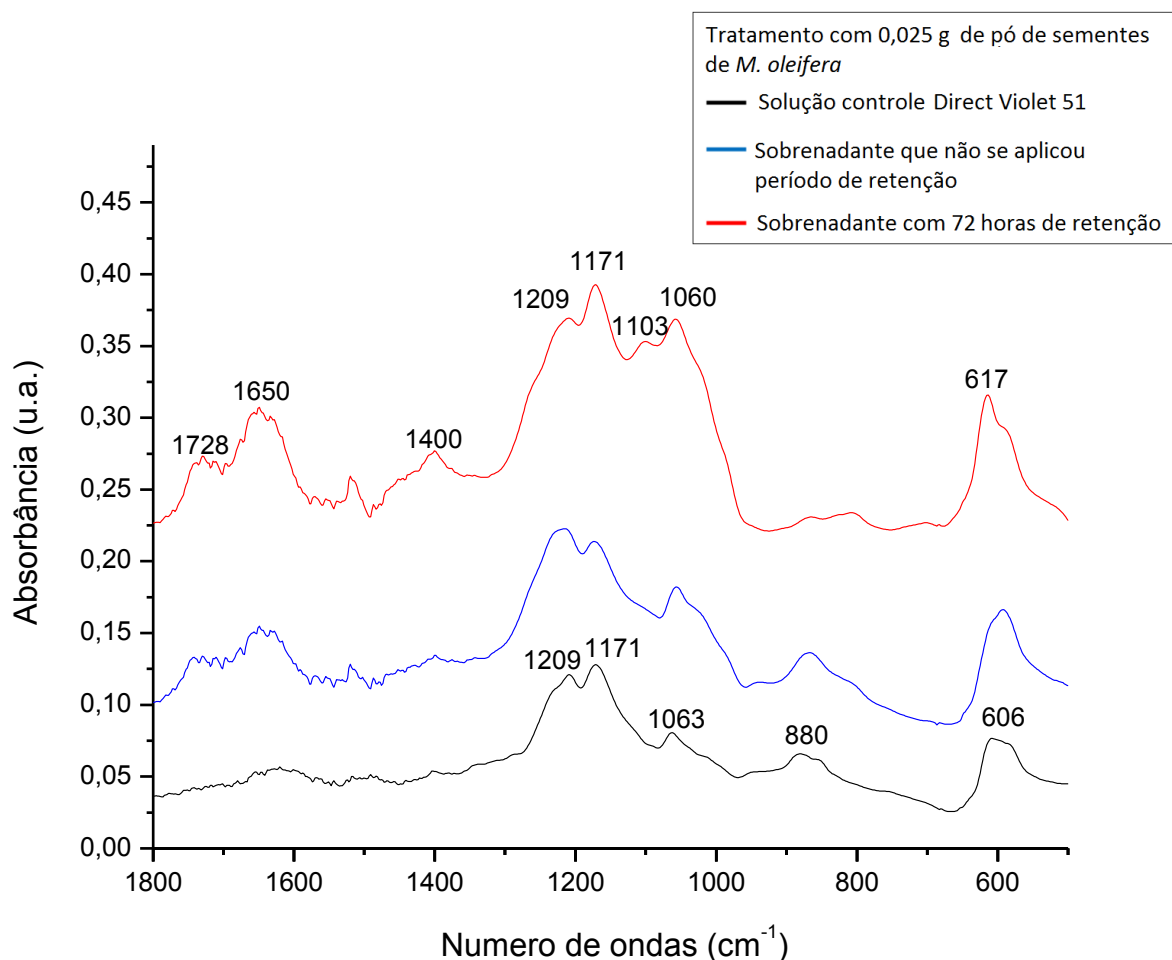
No espectro referente ao sobrenadante do tratamento de biossorção que não foi aplicado tempo de retenção (Figura 78) é possível observar algumas alterações espectrais. A banda em 1063 cm^{-1} presente no espectro do controle aparece intensificada em 1060 cm^{-1} após o tratamento de biossorção. Esta banda está associada à deformação axial da ligação S=O de grupos sulfonatos (DHANVE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994), vibração de CH de anéis aromáticos (EHRENDORFER et al., 1993) e estiramento C-O do naftol (ALIPRANDINI, 2010). Também é possível verificar no espectro do sobrenadante em que não foi aplicado tempo de retenção o aparecimento de uma banda em 1110 cm^{-1} . Esta região é característica de aminas primárias (FANCHIANG; TSENG, 2009). Ocorre também o aparecimento de bandas em 1638 e 1742 cm^{-1} nos espectros dos dois sobrenadantes. A banda em 1638 cm^{-1} é associada à deformação angular de aminas primárias (BARBOSA, 2007; SILVERSTEIN et al. 1994) e a

banda em 1724 cm^{-1} segundo Wharfe et al. (2010) e Forato et al. (1998) situa-se em uma região relacionada a presença de proteínas.

O sobrenadante com retenção de 72 horas apresenta alterações espectrais mais significativas (Figura 78). É possível notar o surgimento de uma banda intensa em 619 cm^{-1} . Esta região é associada a vibrações de grupos sulfônicos (DHANVE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994). Na região de 993 cm^{-1} também ocorre o aparecimento uma banda. Esta banda esta relacionada à deformação do grupo hidroxila (ROBERT et al., 2005). A banda que se mostrou mais pronunciada no espectro do sobrenadante com retenção de 72 horas surgiu em 1110 cm^{-1} . Esta é uma região característica da ligação de amins primarias, segundo Fanchiang e Tseng (2009). Em 1182 e 1397 cm^{-1} também surgiram bandas. A primeira corresponde ao estiramento da ligação C-N de amins aromáticas (BARBOSA, 2007; YADAV et al., 2007; ROMÃO et al., 2003) e a segunda esta relacionada ao estiramento de derivados do naftaleno (BARBOSA, 2007), amins livres (WHARFE et al., 2010) e presença de grupo sulfônicos (Silverstain at al., 1994).

Comparando os espectros obtidos é possível verificar que o referente ao sobrenadante colocado para secar logo após o termino do tratamento de biossorção apresenta menos modificações que o colocado para secar após 72 horas. É possível verificar que o sobrenadante com tempo de retenção de 72 horas apresentou o aparecimento de mais bandas e também uma altura mais elevada destas. O surgimento destas bandas, relacionadas a amins grupos sulfônicos e hidroxilas, indicam novamente a degradação do corante pelas enzimas extracelulares presentes no sobrenadante.

Figura 79. Espectros de FTIR na região de 1800 a 550 cm^{-1} , referentes ao sobrenadante colocado para secar logo após o término do processo e o colocado para secar depois de 72 horas, obtidos para o tratamento de coagulação realizado com o corante Direct Violet 51, utilizando pó das sementes de *M. oleifera*. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.

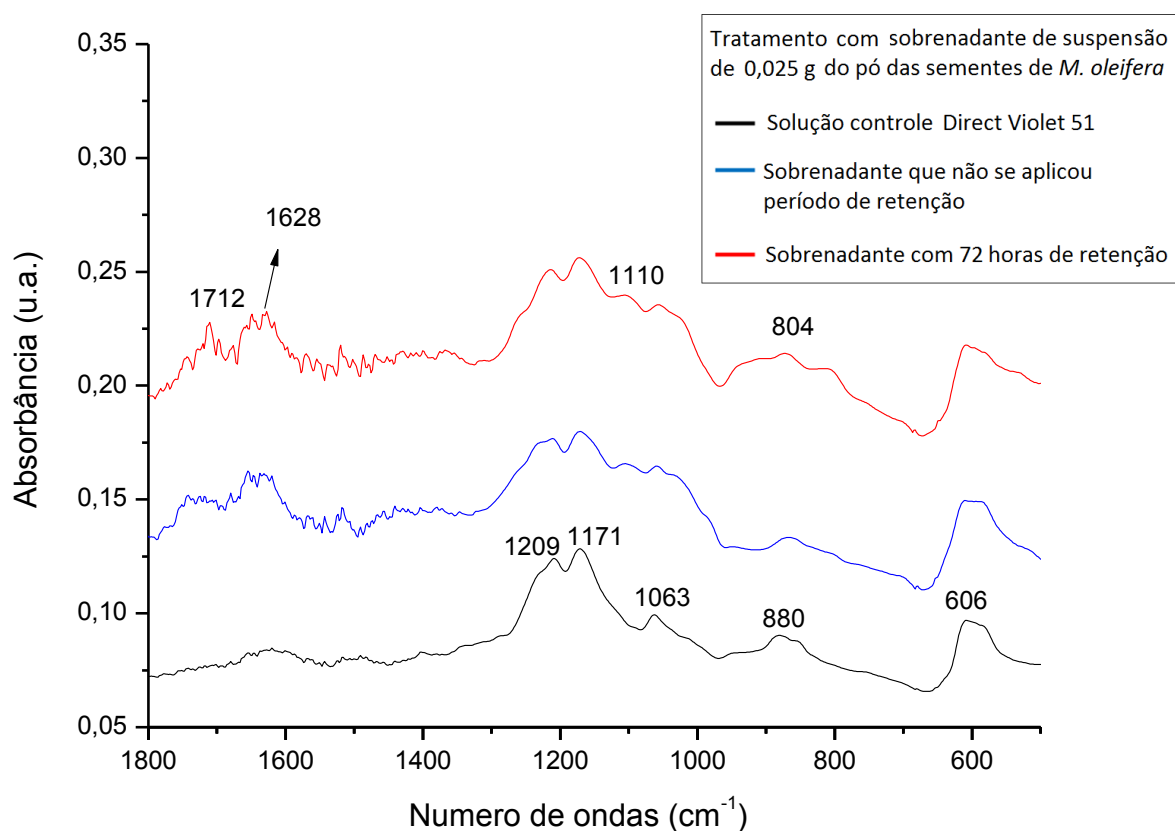


Observando a Figura 79 referente ao tratamento com o pó das sementes de *M. oleifera* é possível notar que o espectro do sobrenadante sem tempo de retenção apresentou poucas alterações. Foi possível notar apenas um aumento sutil das bandas situadas em 606, 1063 e 1209 cm^{-1} e o surgimento de bandas em 1650 e 1728 cm^{-1} . A região em 606 cm^{-1} está relacionada a vibrações de grupos sulfônicos (DHANVE et al., 2009; SILVERSEIN et al., 1994) e também a deformação da ligação C-H de anel aromático (POLUNIN et al., 2008). A banda em 1063 cm^{-1} está associada à deformação axial da ligação S=O de sulfonatos (DHANVE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994), vibração de C-H de anéis aromáticos (EHRENDORFER et al., 1993) e estiramento C-O do naftol (ALIPRANDINI, 2010). A região

de 1209 cm^{-1} está associada à ligação C-H (POLJANSEK e KRAJNC, 2005), ao estiramento de SO_3 (DRAGAN e DINU, 2008), deformação axial do grupo fenol (SILVERSTEIN et al., 1994) e estiramento de CN (BARBOSA, 2007). As bandas em 1650 e 1728 cm^{-1} encontram-se em regiões características de deformação angular de aminas primárias (BARBOSA, 2007; SILVERSTEIN et al. 1994) e a presença de proteínas (WHARFE et al., 2010; FORATO et al. 1998), respectivamente.

O sobrenadante com tempo de retenção de 72 horas apresentou maiores modificações espectrais. Além do aumento das bandas em 1063 e 1209 cm^{-1} e do aparecimento de bandas em 1650 e 1728 cm^{-1} , já pronunciadas no sobrenadante sem aplicação de tempo de retenção, o espectro do sobrenadante com retenção de 72 horas apresentou também o surgimento de bandas em 617 , 1103 e 1400 cm^{-1} . A região de 617 cm^{-1} esta relacionada a vibrações de grupos sulfônicos (DHANVE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994). A banda em 1103 cm^{-1} se encontra em uma região característica da ligação C-NH₂, segundo Fanchiang e Tseng (2009). A região de 1400 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento de derivados do naftaleno (BARBOSA, 2007), aminas livres (WHARFE et al., 2010) e presença de grupo sulfônicos (Silverstain et al., 1994). Também é possível observar que ocorre o pronunciamento intenso da banda que se situa em 1171 cm^{-1} , uma região correspondente ao estiramento da ligação C-N (BARBOSA, 2007; YADAV et al., 2007; ROMÃO et al., 2003).

Figura 80. Espectros de FTIR na região de 1800 a 550 cm^{-1} , referentes ao sobrenadante colocado para secar logo após o término do processo e o colocado para secar depois de 72 horas, obtidos para o tratamento de coagulação realizado com o corante Direct Violet 51, utilizando o sobrenadante da suspensão de pó das sementes de *M. oleifera*. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr



Entre os demais tratamentos o de coagulação utilizando sobrenadante da suspensão do pó das sementes de *M. oleifera* foi o que resultou em menores alterações espectrais em relação à solução controle do corante Direct Violet 51.

O espectro do sobrenadante em que não foi aplicado tempo de retenção apresentou apenas o surgimento de bandas não muito intensas em 1110, 1628 e 1712 cm^{-1} .

É possível observar que para o sobrenadante com tempo de retenção de 72 horas ocorrem alterações espectrais na região de 800 a 940 cm^{-1} . Esta região está associada à deformação de C-N de aminas primárias e secundárias (TELKE et al., 2010; BARBOSA, 2007), deformação CH de anel aromático (EL-KABBANY et al., 2010; POLUNIN et al., 2008; BARBOSA, 2007) e vibrações de grupos sulfônicos (PACHHADE et al., 2009). É possível também observar o aparecimento de bandas em 1110, 1628 e 1712 cm^{-1} . As regiões de 1110 e 1628 cm^{-1} são

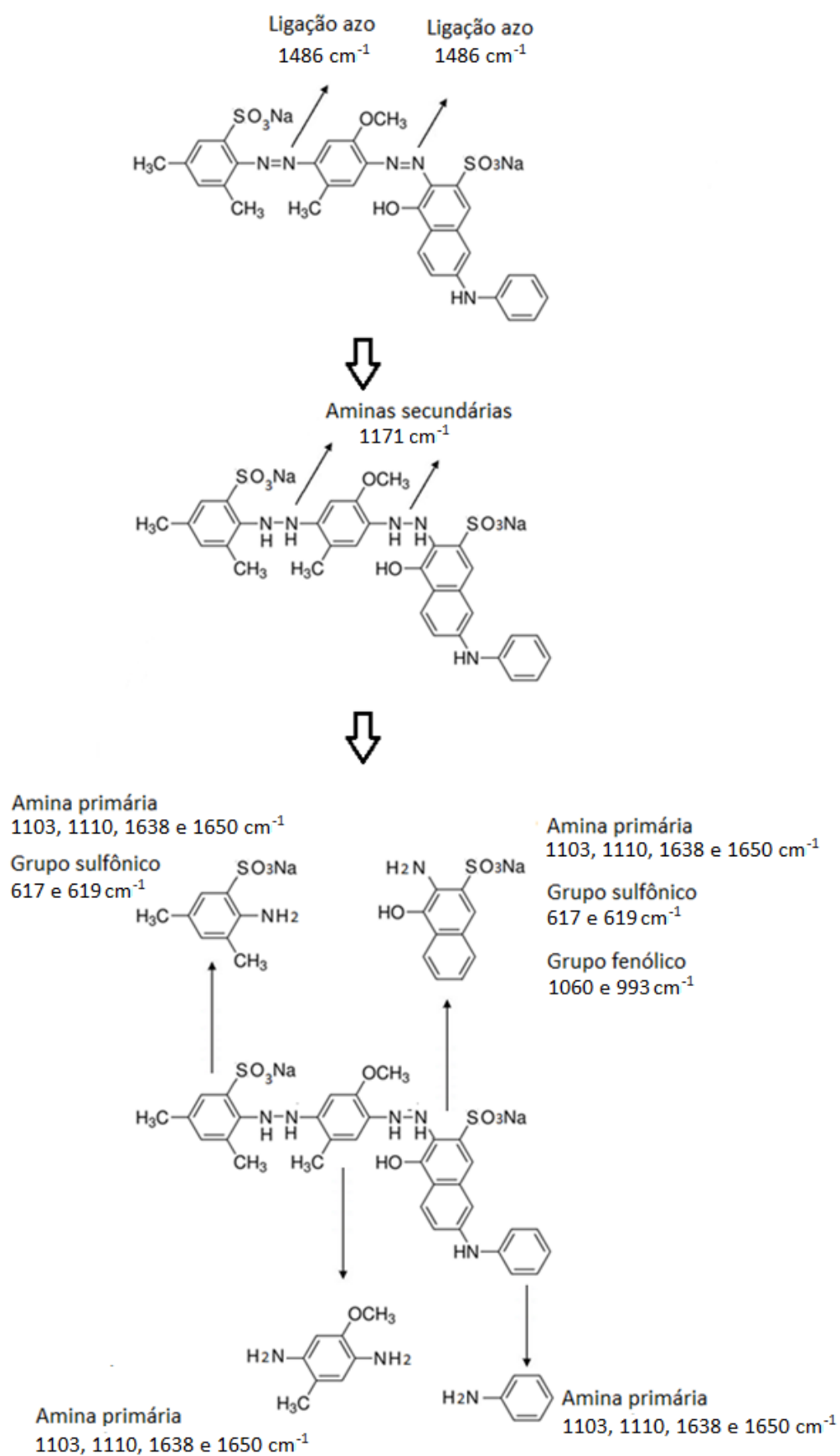
característica da ligação C-NH₂ (FANCHIANG; TSENG, 2009; BARBOSA, 2007; SILVERSTEIN et al. 1994). A banda em 1712 cm⁻¹ encontra-se em uma região associada à presença de proteínas (WHARFE et al., 2010; FORATO et al. 1998).

Analisando os espectros obtidos para os sobrenadantes referentes tanto ao tratamento com o pó das sementes de *M. oleifera* quanto aos da suspensão do pó das sementes, pode-se observar que os sobrenadantes sem tempo de retenção quase não altera as moléculas do Direct Violet 51. O sobrenadante que gerou maiores modificações entre os tratamentos de coagulação foi o com tempo de retenção de 72 horas, referente ao tratamento com pó das sementes de *M. oleifera*.

5.6.4. Possível via de degradação do corante Direct Violet 51

As alterações estruturais evidenciadas principalmente nas modificações dos espectros de FTIR dos sobrenadantes com 72 horas de retenção indicam que as moléculas do corante Direct Violet 51 foram degradadas pelas enzimas provenientes das leveduras e das sementes de *M. oleifera*. A estrutura molecular do Direct Violet 51 e seus possíveis subprodutos após a quebra da molécula estão representados na Figura 81.

Figura 81. Possíveis moléculas geradas a partir da degradação do corante Direct Violet 51.



5.6.5. Corante Procion Red HE7B

Os espectros da solução controle do corante Procion Red HE7B e das amostras após tratamentos de bioadsorção e coagulação, realizados no pH 2,5, com tempo de retenção igual a zero e 72 horas, estão representados nas Figuras 82 e 83, respectivamente.

Figura 82. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} referentes à solução controle do corante Procion Red HE7B e aos sobrenadantes com a secagem iniciada imediatamente após o término dos tratamentos. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.

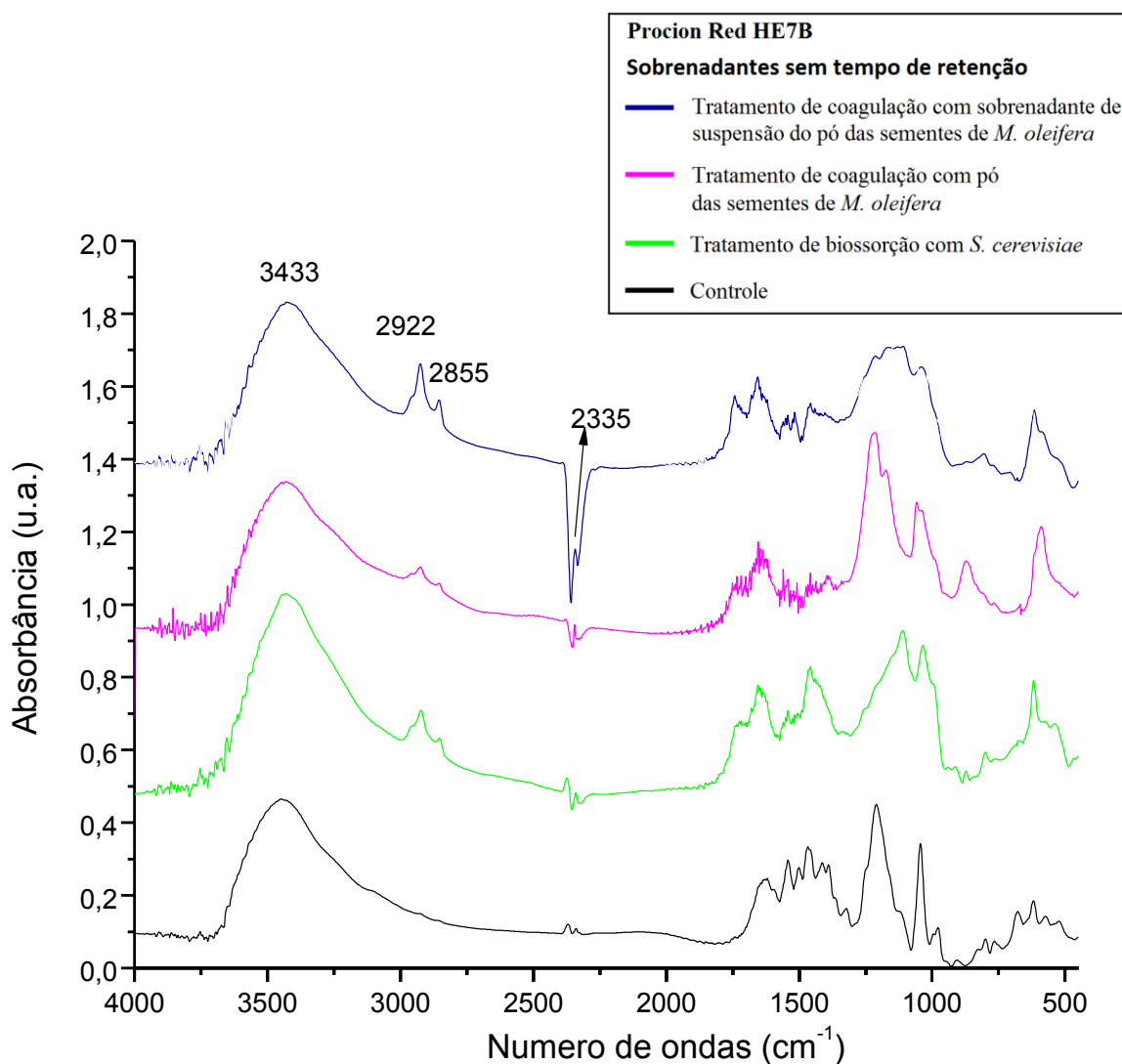
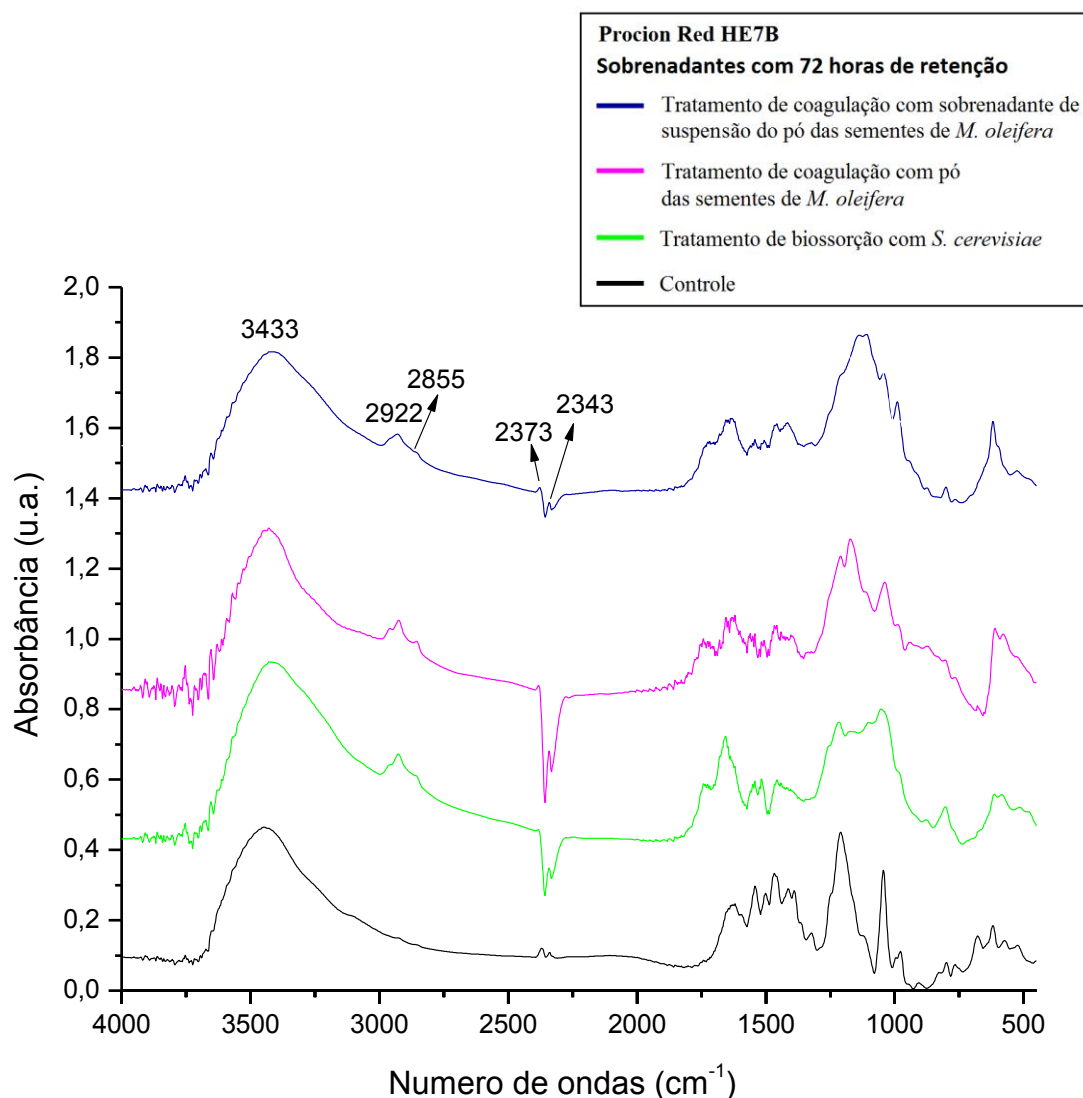


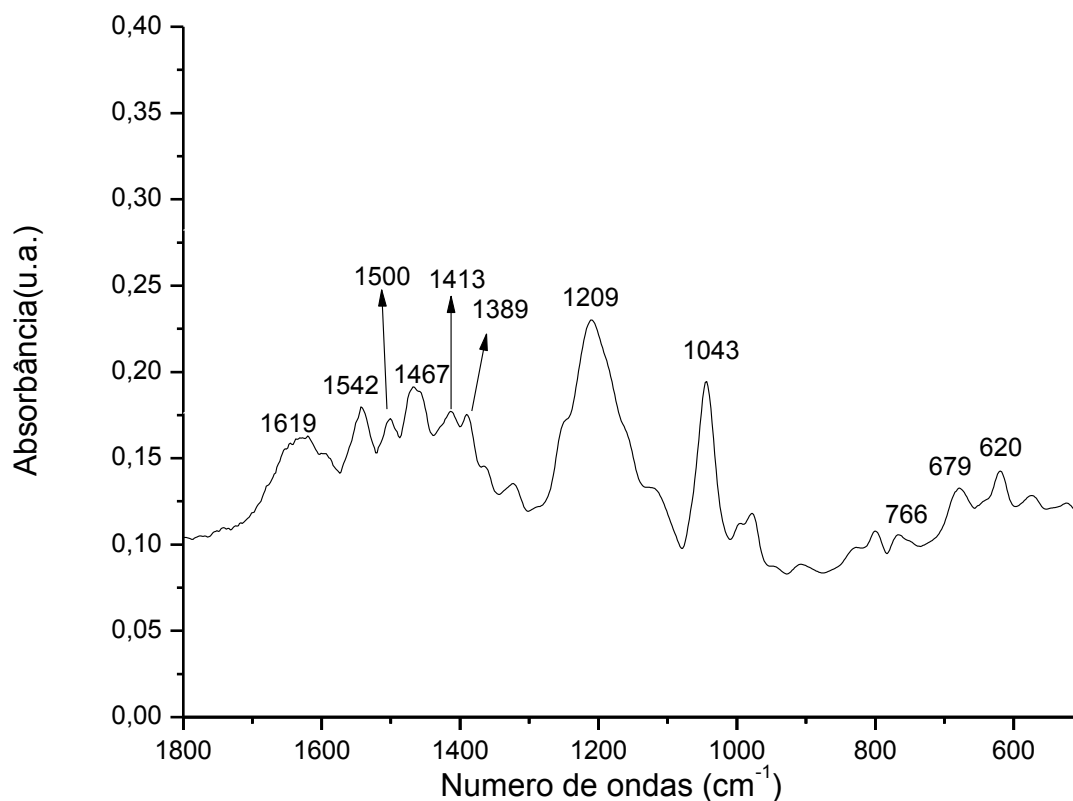
Figura 83. Espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} , referentes à solução controle do corante Procion Red HE7B e aos sobrenadantes com a secagem iniciada 72 horas após o término dos tratamentos. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



Analisando as Figuras 82 e 83 pode-se observar que após os tratamentos não ocorreu aumento acentuado da banda situada em 3433 cm^{-1} , diferente do que sucedeu com os outros corantes. Foi possível apenas notar o surgimento das bandas em 2922 e 2855 cm^{-1} . O aparecimento destas bandas ocorreu após todos os tratamentos, mas se mostrou mais elevada no espectro do sobrenadante em que não se aplicou tempo de retenção obtido após tratamento com o sobrenadante do pó das sementes de *M. oleifera*. Estas bandas estão relacionadas a anéis aromáticos (MANE et al., 2008) e aminas aromáticas primárias (SILVERSTEIN et al., 1994; AYED et al., 2010).

A Figura 84 ilustra o espectro de FTIR da solução controle do corante Procion Red HE7B em pH 2.5 e com concentração de 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Figura 84. Espectro de FTIR na região 1800 a 550 cm^{-1} d solução controle do corante Procion Red HE7B, em pH 2,5 e concentração de 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



Analisando as Figuras 82 e 84 referentes ao espectro do corante Procion Red HE7B nas regiões de 4000 a 400 cm^{-1} e 1800 a 550 cm^{-1} , respectivamente, é possível visualizar as bandas de maior relevância. Na tabela 13 estão listadas as bandas e suas respectivas estruturas.

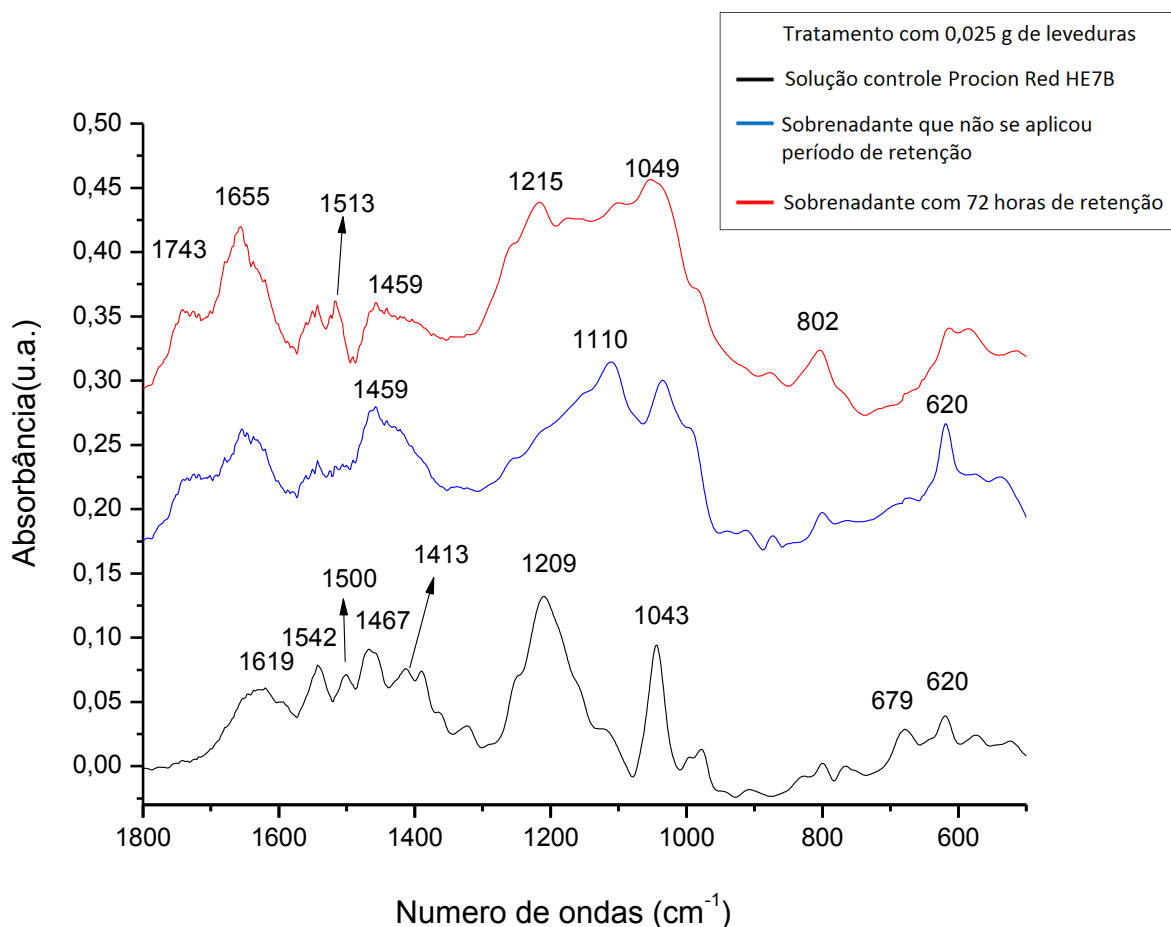
Tabela 14. Bandas originais da solução controle do corante Procion Red HE7B e suas estruturas correspondentes de acordo com a literatura.

Bandas originais do Procion Red HE7B	Estruturas correspondentes
3433 cm⁻¹	Aminas primárias e secundárias (ALPTÜZÜN et al., 2009); NH aromático (YILDIZ e BOZOK, 2008); estiramento de NH e OH (FRANCISCON et al., 2009; SCIAMARELI et al., 2009; OWALUDE e TELLA, 2008; BARBOSA, 2007; DAVIDSON, 2003, SAKKA, 2003)
2373 e 2335 cm⁻¹	CO ₂ residual (BARBOSA, 2007)
1619 cm⁻¹	Região característica de agrupamentos azo (-N=N-) (DYER, 1969; SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007; GUP et al. 2007; KALME et al., 2007; PACHHADE et al., 2009)
1542 cm⁻¹	estiramento da ligação C=C (ARJUAN, 2004); estiramento da ligação C-N e dobramento de aminas secundárias (STUART, 2004)
1500 cm⁻¹	Região característica de agrupamentos azo (-N=N-) (DYER, 1969; SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007; GUP et al. 2007; KALME et al., 2007; PACHHADE et al., 2009)
1467 cm⁻¹	Região característica de agrupamentos azo (-N=N-) (DYER, 1969; SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007; GUP et al. 2007; KALME et al., 2007; PACHHADE et al., 2009); Deformação angular de NH ₂ (SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007)

1413 cm⁻¹	Estiramento de derivados do naftaleno (BARBOSA, 2007); Estiramento de N=N (CERVANTES et al., 2009; FRANCISCON et al., 2009); Aminas livres (WHARFE et al., 2010); presença de grupo sulfônicos (Silverstain et al., 1994)
1389 cm⁻¹	Grupos sulfônicos (BARBOSA, 2007); aminas (WHARFE et al., 2010); deformação da ligação –OH (ABBAS et al., 2008; DHANVE et al., 2009); CO ₂ residual (SILVERSTEIN et al., 1994)
1209 cm⁻¹	CH aromático (POLJANSEK; KRAJNC, 2005); estiramento de SO ₃ (DRAGAN e DINU, 2008); deformação axial do grupo fenol (SILVERSTEIN et al., 1994); estiramento de CN (BARBOSA, 2007)
1043 cm⁻¹	Ligação C-H do anel aromático (ABBAS, 2008) alongamento S=O (STUART, 2004)
766 cm⁻¹	Presença de grupos benzênicos (DYER, 1969; SILVERSTEIN et al., 1994); deformação angular de =C-H de anéis aromáticos (SILVERSTEIN et al., 1994)
679 cm⁻¹	Vibração de C=C de anel aromático (SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007); vibração da ligação –C-N (TELKE et al., 2010)
620 cm⁻¹	Referente a grupos sulfônicos (DHANVE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994)

Os espectros na região de 1800 a 550 cm⁻¹ referentes aos sobrenadantes que não se aplicou período de retenção e que foram mantidos por 72 horas em retenção, obtidos para os tratamentos de bioissorção, coagulação com o pó das sementes de *M. oleifera* e coagulação com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes estão representados respectivamente nas Figuras 85, 86 e 87.

Figura 85. Espectros de FTIR na região de 1800 a 550 cm^{-1} , referentes ao sobrenadante colocado para secar logo após o término do processo e colocado para secar depois de 72 horas, obtidos para o tratamento de biossorção realizado com o corante Procion Red HE7B utilizando a espécie *S. cerevisiae*. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



Analisando a figura acima, referente ao tratamento de biossorção, é possível verificar que ambos sobrenadantes apresentaram alterações espectrais em relação à solução controle do corante Procion Red HE7B.

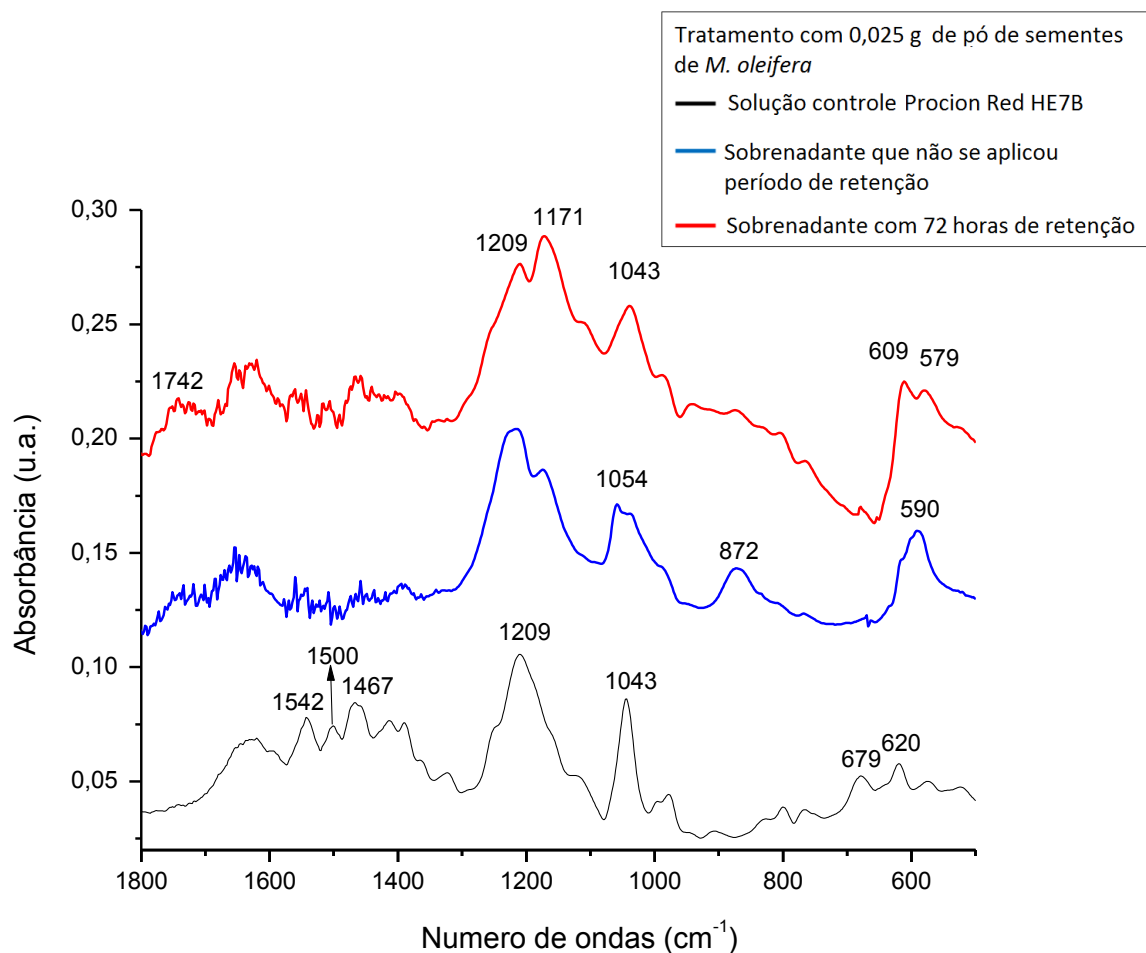
Observando o espectro do sobrenadante em que não se aplicou tempo de retenção é possível destacar o aumento de uma banda em 620 cm^{-1} . Esta região está associada a grupos sulfônicos (DHANVE et al., 2009; SILVERSTEIN et al., 1994). Ocorreu também o aparecimento de uma banda bastante acentuada em 1110 cm^{-1} , sendo a mais alta do espectro. Esta banda está associada ao estiramento da ligação S=O de SO_3 (ALVARES et al., 2006). Na região de 1350 a 1750 cm^{-1} ocorrerão diversas alterações espectrais, entre elas podemos destacar uma banda ressaltada em 1459 cm^{-1} , a amenização das bandas em 1500 e 1542 cm^{-1} presentes no controle e o aparecimento de bandas em 1655 e 1743 cm^{-1} . A região de 1459 , 1500 e 1542 cm^{-1} é característica de agrupamentos azo (SILVERSTEIN et al., 1994;

BARBOSA, 2007), no entanto também estão relacionadas a deformação angular de aminas primárias (SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007). As bandas em 1500 e 1542 cm^{-1} provavelmente diminuíram devido à clivagem de ligações azóicas. As clivagens destas ligações geram aminas aromáticas, o que pode ter provocado acentuação da banda em 1459 cm^{-1} .

As bandas em 1743 e 1655 cm^{-1} apareceram tanto no espectro do sobrenadante em que não se aplicou tempo de retenção quanto no que ficou retido por 72 horas. A banda em 1655 cm^{-1} é de uma região característica da ligação C-NH₂ (FANCHIANG; TSENG, 2009; BARBOSA, 2007; SILVERSTEIN et al. 1994). Esta banda aparece mais acentuada no espectro do sobrenadante com 72 horas de retenção, indicando que durante este período ocorreu a quebra de ligações azóicas, gerando mais aminas primárias. A banda situada em 1743 cm^{-1} esta relacionada à presença de proteínas (WHARFE et al., 2010; FORATO et al., 1998).

No espectro referente ao sobrenadante com 72 horas de retenção, além da banda em 1655 cm^{-1} diversas outras também relacionadas a aminas primárias surgiram, sendo estas situadas em 1513, 1459 e 802 cm^{-1} (BARBOSA, 2007; STUART, 2004; FANCHIANG; TSENG, 2009; SILVERSTEIN et al. 1994). Apareceram também bandas em 1215 e 1049 cm^{-1} . Estas bandas estão associadas a grupos sulfônicos SO₃ (DRAGAN e DINU, 2008) e ao fenol (SILVERSTEIN et al., 1994). Os aparecimentos destas bandas também indicam a quebra das moléculas de corante, uma vez que as ligações referentes às estruturas citadas quando presentes em moléculas menores vibram com maior intensidade, o que resulta em alterações espectrais.

Figura 86. Espectros de FTIR na região de 1800 a 550 cm^{-1} , referentes ao sobrenadante colocado para secar logo após o término do processo e o colocado para secar depois de 72 horas, obtidos para o tratamento de coagulação realizado com o corante Procion Red HE7B, utilizando pó das sementes de *M. oleifera*. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



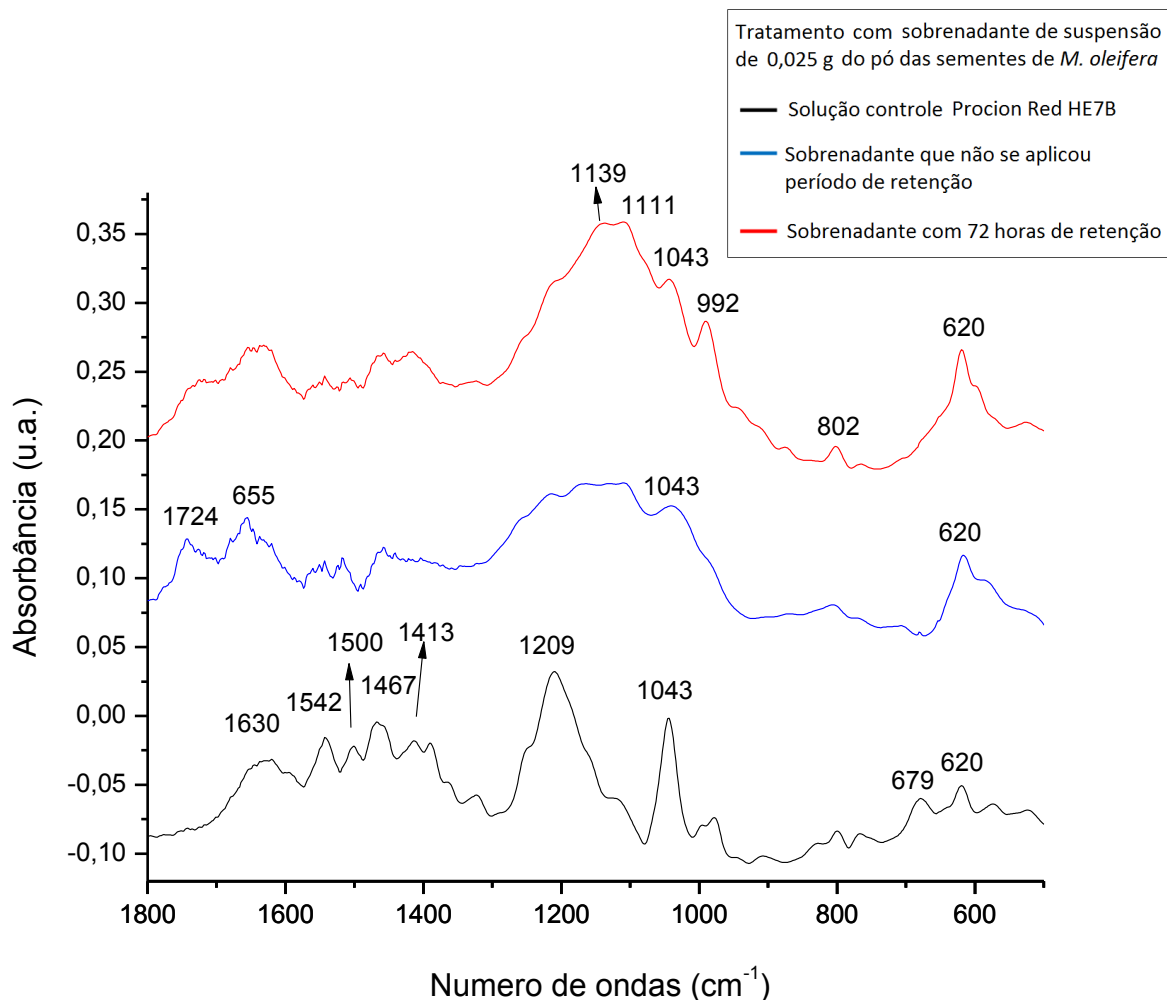
Observando a Figura 86, referente ao tratamento de coagulação com o pó das sementes de *M. oleifera*, é possível notar que tanto o sobrenadante colocado para secar logo após o término do tratamento quanto o colocado para secar após 72 horas, geraram alterações no espectro de FTIR quando comparados a solução controle do corante Procion Red HE7B.

No espectro referente ao sobrenadante colocado para secar logo após o término do tratamento foi possível observar o aparecimento de bandas nas regiões de 590 e 872 cm^{-1} . Estas bandas estão associadas à deformação da ligação C-H de anel aromático (POLUNIN et al., 2008). É possível também reparar o surgimento de bandas em 1054 e 1171 cm^{-1} . A primeira é relacionada à deformação angular da ligação -CH, grupos sulfonados e vibrações das ligações C-OH presente no naftol (JADHAV et al., 2008; DHANVE et al., 2009; DEVEOGLU et al., 2012). A segunda é associada ao estiramento da ligação C-N de aminas aromáticas (BARBOSA, 2007; YADAV et al., 2007; ROMÃO et al., 2003).

Observando o espectro do sobrenadante com 72 horas de retenção pode-se observar o aparecimento de bandas em 579 e 609 cm^{-1} . Estas regiões estão associadas à vibração C=C do anel aromático (POLUNIN et al., 2008) e a vibrações de grupos sulfônicos (DHANVE et al., 2009; SILVERSEIN et al., 1994), respectivamente. A maior banda do espectro aparece situada em 1171 cm^{-1} . Esta banda não está presente na solução controle, e apareceu menos acentuada no espectro referente ao sobrenadante em que não se aplicou tempo de retenção. Como já citado, esta região é característica do estiramento da ligação C-N de aminas aromáticas (BARBOSA, 2007; YADAV et al., 2007; ROMÃO et al., 2003).

Devido ao fato dos espectros de ambos sobrenadantes apresentarem bandas relacionadas a grupos sulfônicos, aminas e anéis aromáticos, é possível se pressupor que nos dois sobrenadantes ocorreu a quebra das moléculas. Porém pela elevação mais acentuada de bandas, como a situada em 1171 cm^{-1} , referente a aminas, pode-se deduzir que o sobrenadante com tempo de retenção de 72 horas teve a capacidade de degradar mais moléculas de corantes, assim contendo um maior número de subprodutos.

Figura 87. Espectros de FTIR na região de 1800 a 550 cm^{-1} , referentes ao sobrenadante colocado para secar logo após o término do processo e o colocado para secar depois de 72 horas, obtidos para o tratamento de coagulação realizado com o corante Procion Red HE7B, utilizando o sobrenadante da suspensão d pó das sementes de *M. oleifera*. Leitura realizada com pastilhas contendo 1 mg de amostra e 149 mg de KBr.



Observando o espectro do sobrenadante em que não se aplicou tempo de retenção (Figura 87) é possível destacar uma sutil elevação das bandas em 620 e 1043 cm^{-1} . A primeira é referente a grupos sulfônicos (DHANVE et al., 2009; SILVERSEIN et al., 1994) e a segunda é associada a vibração da ligação C-H do anel aromático (ABBAS, 2008) e alongamento da ligação S=O de grupos sulfônicos (STUART, 2004). Também é possível notar o aparecimento de bandas em 1655 e 1724 cm^{-1} . Estas regiões estão associadas à deformação angular de aminas primárias (BARBOSA, 2007; SILVERSTEIN et al. 1994) e a presença de proteínas (WHARFE et al., 2010; FORATO et al. 1998), respectivamente.

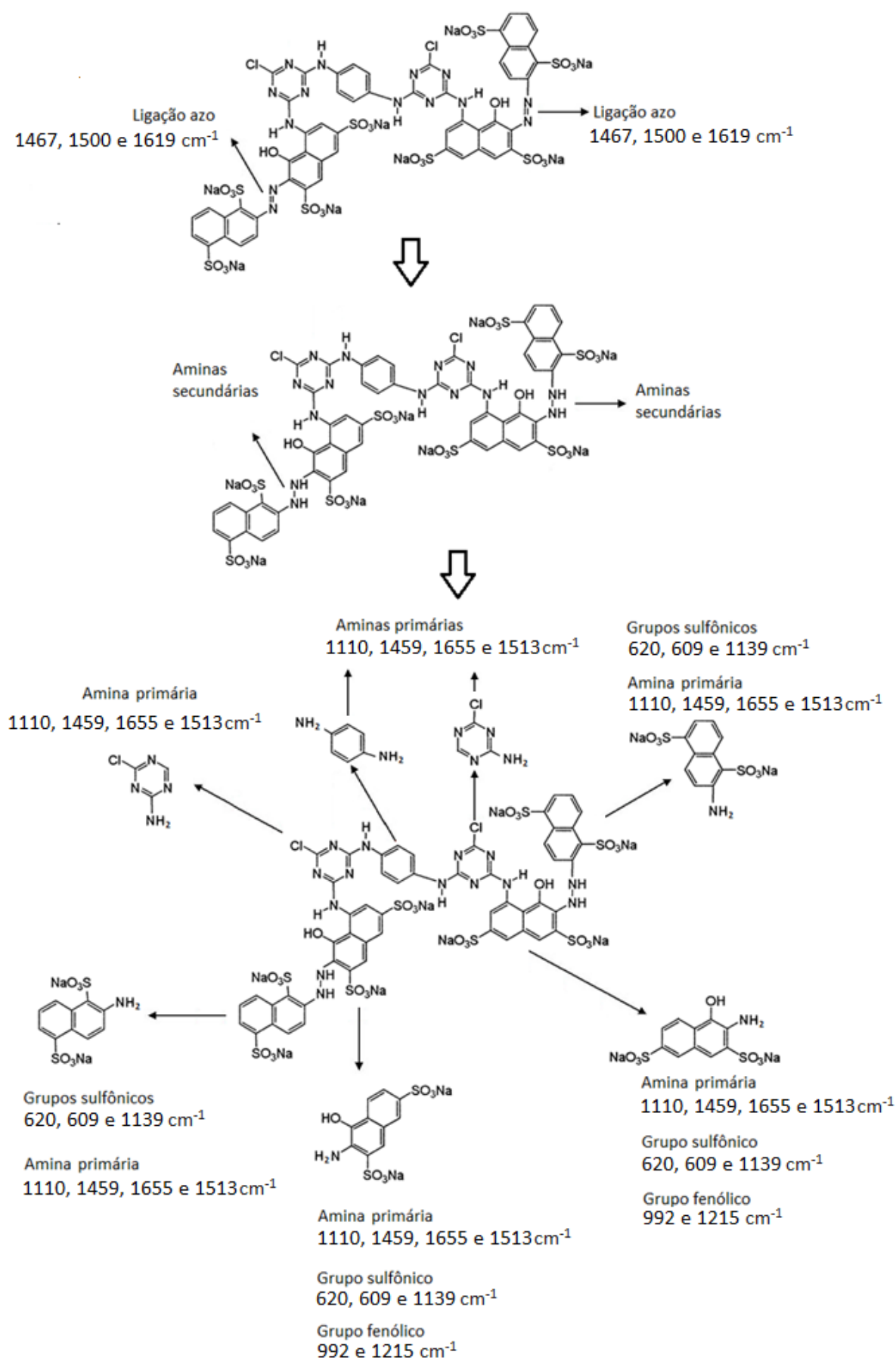
No espectro do sobrenadante com 72 horas de retenção é possível observar alterações mais relevantes. A banda em 620 cm^{-1} aparece muito mais acentuada do que nos espectros da solução controle e do sobrenadante em que não se aplicou tempo de retenção. Esta região é característica das ligações de grupos sulfônicos (DHANVE et al., 2009; SILVERSEIN et al., 1994). Também é possível notar o surgimento de bandas em 802, 992, 1111 e 1139 cm^{-1} . As regiões de 802 e 1111 são características da ligação C-NH₂ (FANCHIANG; TSENG, 2009; BARBOSA, 2007; STUART, 2004). A região de 992 cm^{-1} é referente à deformação de C-O-H (ROBERT et al., 2005) e a vibrações de estiramento da ligação C-H do anel aromático (SILVERSTEIN et al., 1994; BARBOSA, 2007). A banda em 1139 cm^{-1} é associada a compostos sulfônicos (DYER, 1969) e junto com a banda em 1111 cm^{-1} , formam os maiores picos do espectro.

Embasando-se no fato de que ocorre um maior aparecimento de bandas, bem como a elevação intensa destas no espectro referente ao sobrenadante com 72 horas de retenção, é possível deduzir que um maior período de contato das moléculas de corante e com enzimas extracelulares das sementes de *M. oleifera*, promove maior degradação das moléculas, gerando mais subprodutos.

5.6.6. Possível via de degradação do corante Procion Red HE7B

Através de análises das informações fornecidas pelos espectros de FTIR obtidos para o corante Procion Red HE7B antes e depois dos tratamentos, foi possível estabelecer uma via provável de degradação da molécula. A Figura 88 representa a molécula do corante Procion Red HE7B e os prováveis moléculas formadas após tratamentos.

Figura 88. Possíveis moléculas geradas a partir da degradação do corante Procion Red HE7B.



6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que:

- Nos bioensaios de fitotoxicidade aguda o corante Acid Orange 7 apresentou-se como o mais tóxico, seguido do Direct Violet 51 e Procion Red HE7B para as duas espécies utilizadas como organismos-teste. A espécie *L. sativa* mostrou-se mais sensíveis à presença de todos os corantes, comparado com *E. sativa*.
- Foi possível verificar que nos resultados da fitotoxicidade aguda dos corantes o que tinha o menor peso molecular se mostrou o mais tóxico, e o com maior peso molecular foi o que apresentou menor fitotoxicidade
- Em relação aos testes de descoloração pode-se concluir que o processo de bioadsorção com leveduras é sensível a mudanças de pH, diminuindo sua capacidade adsorptiva em valores de pH menos ácidos. As sementes de *M. oleifera*, tanto em pó quanto em sobrenadante da suspensão do pó, não alteram drasticamente sua capacidade de descoloração com a alteração do pH.
- Os tratamentos conjuntos, associando leveduras com o pó das sementes ou com o sobrenadante da suspensão do pó das sementes, potencializam a descoloração das amostras, e torna desnecessária a centrifugação das leveduras com o corante adsorvido.
- A ação do sobrenadante da suspensão do pó das sementes de *M. oleifera* sobre os corantes e sobre as amostras testadas nos bioensaios indicam que possíveis enzimas coagulantes/floculantes e substâncias inibitórias do crescimento radicular das plântulas testadas, tem uma ação extracelular proveniente do pó das sementes.
- Mediante os resultados obtidos para os testes de fitotoxicidade das amostras antes e depois dos tratamentos utilizando como organismo-teste as espécies *Lactuca sativa* e *Eruca sativa*, é possível constatar que houve de modo geral um aumento da fitototoxicidade das amostras após tratamentos tanto individuais como associados utilizando os processos de bioadsorção e coagulação.

- As plântulas da espécie *L. sativa* demonstraram maior sensibilidade aos tratamentos utilizando as sementes de *M. oleifera*, ao contrario da espécie *E. sativa*, em que a maior fitotoxicidade foi obtida para a maioria das amostras tratadas com leveduras.
- Possivelmente a fitotoxicidade relacionada às sementes de *M. oleifera* foi potencializada devido à presença de substancias com propriedades antimicrobianas, que podem ter exercido um efeito de inibição no crescimento radicular das plântulas.
- Foi possível concluir que subprodutos tóxicos foram gerados pela ação de enzimas extracelulares provenientes das leveduras e das sementes de *M. oleifera*. Estas enzimas continuaram presentes nos sobrenadantes das amostras, e assim mantidas em contato com as moléculas de corante não só durante o período dos tratamentos, mas também ao longo das 72 horas de exposição das amostras as plântulas.
- Os resultados obtidos por análises de FTIR permitiram concluir que em relação aos espectros das soluções controles dos corantes, os sobrenadantes com período de retenção de 72 horas apresentam maiores alteração espectrais do que os sobrenadantes colocados para secar logo após o termino dos tratamentos. Assim confirmando a hipótese de que a toxicidade das amostras foi potencializada pela ação das enzimas extracelulares em contato com as moléculas de corante por 72 horas.
- Os espectros de FTIR obtidos para os tratamentos de biossorção demonstram que, com exceção do corante Procion Red HE7B, quando se considera os sobrenadantes colocados para secar logo após o termino dos tratamentos quase não ocorre alterações espectrais, mostrando que são provocadas poucas alterações nas moléculas dos corantes, praticamente não gerando subprodutos. Considerando os sobrenadantes com período de retenção de 72 horas maiores alterações espectrais foram verificadas, sendo possível identificar diversos subprodutos tóxicos.
- Em relação aos espectros de FTIR obtidos com as amostras após tratamentos de coagulação é possível notar alterações espectrais significativas mesmo nos sobrenadantes colocados para secar logo após o termino dos tratamentos, porem as alterações se mostram mais acentuadas nos espectros dos sobrenadantes com período de retenção de 72 horas.

Portanto, mostra-se promissora a utilização de leveduras da espécie *S. cerevisiae* e sementes de *M. oleifera* em tratamentos de efluentes têxteis. Porem tornam-se

necessários estudos para que seja possível a aplicação destes processos em escala industrial. Também é indispensável à avaliação do tempo de retenção do efluente, uma vez que períodos mais extensos podem levar a geração de subprodutos tóxicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABALIWANO, J. K.; GHEBREMICHAEL, K. A.; AMY, G. L. Application of the purified *Moringa oleifera* coagulant for surface water treatment. **WaterMill Working Paper Series**, v. 5, p. 1-19, 2008.

ABIQUIM, 2013- ABIQUIM- Associação Brasileira de Indústria Química. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br>, acessado em 3 de setembro de 2016.

ABIQUIM, 2015-- ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. Disponível em: <http://abiquim.org.br/>. Acessado: 10 setembro. 2016.

ABBAS, O.; REBUFA, C.; DUPUY, N.; KISTER, J. FTIR – Multivariate curve resolution monitoring of photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions – Comparison with HPLC as a reference method. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 77, p. 200-209, Colchester, 2008.

ACUNER, E.; DILEK, F. B. Treatment of tectilon yellow 2G by *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 623-631, 2004.

ADEDAYO O.; JAVADPOUR S.; TAYLOR C.; ANDERSON W. A.; MOO-YOUNG M. Decolourization and detoxification of methyl red by aerobic bacteria from a wastewater treatment plant. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 20, n. 6, p. 545-550, 2004.

AKSAKAL, O.; UCUN, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1, p. 666-672, 2010.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3, p. 997-1026, 2005.

AL-GHOUTI, M. A.; AL-DEGS, Y. S.; KHRAISHEH, M. A.; AHMAD, M. N.; ALLEN, S. J. Mechanisms and chemistry of dye adsorption on manganese oxides-modified diatomite. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 11, p. 3520-3527, 2009.

AL-MALACK, M. H.; ABUZAIID, N. S.; EL-MUBARAK, A. H. Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 521-529, 1999.

ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, v. 112, p. 317-322, 2014.

ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R.. Acid Blue 161: Decolorization and Toxicity Analysis After Microbiological Treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 12, p. 468, 2016.

ALMEIDA, F. N. C. Caracterização físico-química do óleo de moringa para produção de biodiesel. **2º Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul**. Set. 2014.

ALPTÜZÜN, V.; PARLAR, S.; TASLI, H.; ERCIYAS, E. Synthesis and antimicrobial activity of some pyridinium salts. **Molecules**, v. 14, n. 12, p. 5203-5215, 2009.

ALVARES, D. A.; MOREIRA, J. C.; SCURACCHIO, C. H.; ONMORI, R. K. Study of morphology and electrical properties of dEPDM rubber and PANi Blends. **In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, Paraná, n. 17, 2006.

AMBROSIO; CAMPOS-TAKAKI, 2004--- AMBROSIO, S.T.; CAMPOS-TAKAKI, G.M. Decolorization of reactive azo dyes by *Cunninghamella elegans* UCP 542 under co-metabolic conditions. **Bioresource Technology**, Essex, v. 91, n. 1, p. 69–75, 2004.

ARAÚJO, F. V. da F., YOKOYAMA, L., TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ARJUNAN, V.; SUBRAMANIAN, S.; MOHAN, S. FTIR and FTR spectral studies of 2- amino-6-bromo-3-formylchromone. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 05, p. 995-1000, Amsterdam, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). Agenda de Prioridades Têxtil e Confecção – 2015/2018– Abit, 2014. São Paulo. Disponível em: <www.abit.org.br> Acesso em: 16 outubro 2016.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. Físico-Química, vol. 1. **Editora LTC. Rio de Janeiro, RJ**, 2008.

AWODELE, O.; OREAGBA, I. A.; ODOMA, S.; DA SILVA, J. A. T.; OSUNKALU, V. O. Toxicological evaluation of the aqueous leaf extract of *Moringa oleifera* Lam. (Moringaceae). **Journal of Ethnopharmacology**, v.139, p.330-336, 2012.

AYED, L.; MAHDHI, A.; CHEREF, A.; BAKHROUF, A. Decolorization and degradation of azo dye Methyl Red by an isolated *Sphingomonas paucimobilis*. **Desalination**, v. 274, p. 272- 277, Amsterdam, 2011.

BALMAIN, A.; HARRIS, C. C. Carcinogenesis in mouse and human cells: parallels and paradoxes. **Carcinogenesis**, v. 21, n. 3, p. 371-377, 2000.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**, Editora UFV, Viçosa, p. 189, 2007.

BARRAGAN, B.E.; COSTA, C.; MARQUEZ, M. C. M. Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media. **Dyes Pigments**, v. 75, p. 73–81, 2007.

BARRETO, M. B.; BEZERRA, A.; FREITAS, J.; GRAMOSA, M.; Nunes, E. P.; SILVEIRA, E.. Constituintes químicos voláteis e não-voláteis de *Moringa oleifera* Lam., Moringaceae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, João Pessoa, v. 19, n. 4, p. 893-897, dec. 2009.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. **São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL**, 2009.

BERGSTEN-TORRALBA, L. R.; NISHIKAWA, M. M.; BAPTISTA, D. F.; MAGALHÃES, D. D. P.; SILVA, M. D. Decolorization of different textile dyes by *Penicillium simplicissimum* and toxicity evaluation after fungal treatment. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 40, n. 4, p. 808-817, 2009.

BEZERRA, A. M. E.; MOMENTÉ, V. G.; MEDEIROS FILHO, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 22, n. 2, p. 295-299, 2004.

BONANCÊA, C. E. Estudo espectroscópico de processos de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes. **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo, 2000.

BONGIOVANI, M. C.; VALVERDE, K. C.; BERGAMASCO, R. Utilização do processo combinado coagulação/floculação/uf como processo alternativo ao tratamento convencional utilizando como coagulante a *Moringa oleifera* lam. **IX Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 11, p. 65-76, 2013.

BONILO, M. R.; YAMURA, N. - Viabilidade do uso da casca de banana como absorvente de íons de urânio. In. **International Nuclear Atlantic Conference-INCA**, Associação Brasileira de Energia Nuclear-ABEN, p. 2-7, 2005..

BORBA, L. R. Viabilidade do uso da *Moringa oleifera* Lam no Tratamento Simplificado de Água para Pequenas Comunidades. **Tese de mestrado**. Universidade Federal da Paraíba, 2001.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166, p. 603-643, 2015.

BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T.; MARTINCO, J. M.; PARKER, J. **Biology of Microorganisms**, 7^o ed. New Jersey, Prentice Hall, 1994.

BUKAR, A.; UBA, A.; OYEYI, T.I. Antimicrobial profile of *Moringa Oleifera* lam. extracts against some food - borne microorganisms, **Bayero Journal of Pure and Applied Sciences**, v.3, n.1, p.43-48, 2010.

BURATINI, S. V.; BERTOLETTI, E. Análise estatística. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**, p. 230-242, 2008.

CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R.; COSSICH, E. S.; MORAES, L. C. K. Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/ floculação da água bruta por meio da *Moringa oleifera* Lam. **Acta Scientiarum Technology**, v. 3, n.2, p. 193-198, 2008.

CARVALHO, T. E. M. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. **Dissertação** (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Quim. Nova**, v. 29, p. 983 – 989, 2006.

CERVANTES, F. J.; DOS SANTOS, A. B. Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria: microbiological and biochemical aspects. *Environmental Science Biotechnology*, v. 10, p. 125-137, 2011.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

CHENGALROYEN, M. D.; DABBS, E. R. The microbial degradation of azo dyes: minireview. *World Journal Microbiology and Biotechnology*, v. 29, p. 389-399, 2013.

CLARKER, E. A.; ANILIKER, R. Organic dyes and pigments. **In the Handbook of Environmental Chemistry**, 3, Part A Anthropogenic Compounds, ed. O huntzinger. Springer, Heidelberg, 1980.

COLOMBO, A.; GERALDI, C. A.; DE OLIVEIRA, S. P., MARIN, P.; MÓDENES, A. N.; TRIGUEROS, D. E. G. Biossorção do íon chumbo pela casca de soja. *Águas Subterrâneas*, 2015.

CORSO, C. R.; DE ALMEIDA, A. C. M. Bioremediation of dyes in textile effluents by *Aspergillus oryzae*. *Microbial ecology*, v. 57, n. 2, p. 384-390, 2009.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, p.1061-1085, 2006.

CZERNIAWSKA-KUSZA, I.; KUSZA, G. The potential of the phytotoxkit microbiotest for hazard evaluation of sediments in eutrophic freshwater ecosystems. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.179, p.113-121, 2011.

DAVIDSON, G. **Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2003, v. 36, p. 307-346.

DEL RIO, D. T. Biossorção de cádmio por leveduras *Saccharomyces cerevisiae*. **Biossorção de cádmio por leveduras *Saccharomyces cerevisia***, 2004.

DEVEOGLU, O.; CAKMAKCI, E.; TASKOPRU, T.; TORGAN, E.,; KARADAG, R. Identification by RP-HPLC-DAD, FTIR, TGA and FESEM-EDAX of natural pigments prepared from *Datisca cannabina* L. *Dyes and Pigments*, v. 94, p. 437- 442, Kindligton, 2012.

DHANVE, R. S.; KALYANI, D. C.; PHUGARE, S. S.; JADHAV, J. P. Coordinate action of exiguobacterial oxidoreductive enzymes in biodegradation of reactive yellow 84A dye. **Biodegradation**, v. 20, p. 245-255, Dordrecht, 2009.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2º ed. São Carlos. Editora: RiMa, 2005.

DILARRI, G.; PECORA, H. B.; ALMEIDA, E. J. R.; SANTOS, G. C.; MENEGARIO, A. A.; CORSO, C. R. Kinetic and thermodynamic models applied to the removal of Acid Blue 161 dye by *Saccharomyces cerevisiae* from effluents. **Microbes in the Spotlight: Recent Progress in the Understanding of Beneficial and Harmful Microorganisms**, v. 12392, p. 96, 2016.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B.; Review paper on current Technologies for descolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Biosource Technology**, v. 98, p. 2368-2385, 2007.

DOS SANTOS, J. R. A.; GUSMÃO, N. B.; GOUVEIA, E. R. Seleção de linhagem industrial de *Saccharomyces cerevisiae* com potencial desempenho para a produção de etanol em condições adversas de temperatura e de agitação. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, n. 1, p. 75-80, 2010.

DRAGAN, E. S.; DINU, I. A. Removal of azo dyes from aqueous solution by coagulation/floculation with strong polycations. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v. 12, n. 3, 2008.

DURAN, J. Introduction. In: **Sands, Powders, and Grains**. Springer New York, 2000. p. 1-18.

DUTKA, B. J. Methods microbiological for toxicological analysis of water, wastewater and sediments. **National Water Research Institute, Burlington**, Ontario, Canadá, p.127, 1989.

DYER, J. R. **Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos**. São Paulo: Edgard Blucher, p. 155, 1969.

EHRENDORFER, C.; NEUGEBAUER, H.; NECKEL, A; BÄUERLE, P. An FTIR spectroscopic study on end-capped oligothiophenes as model compounds for polythiophene. **Synthetic Metals**, v. 55, n. 1, p. 493-498, 1993.

EL-KABBANY, F.; TAHA, S.; HAFEZ, M. IR Spectroscopic Analysis of Polymorphism in Diphenyl Carbazide. **Journal of American Science**, v. 6, n. 8, p. 263-270, 2010.

EL-KABBANY, F.; TAHA, S.; HAFEZ, M. IR spectroscopic analysis of polymorphism in C₁₃H₁₄N₄O. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, p. 981-988, Amsterdam, 2011.

EL-SHEEKH, M. M.; GHARIEB, M. M.; ABOU-EL-SOUOD, G. W. Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, n. 6, p. 699-704, 2009.

FABER, K. Biotransformations in organic chemistry: a textbook. **Springer Science & Business Media**, 2011.

FANCHIANG, J. M.; TSENG, D. H. Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation. **Chemosphere**, v. 77, p. 214-221, 2009.

FAOUZI, A.M.; NASR, B.; ABDELLATIF, G. Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond. **Dyes Pigments**, v. 73, p. 86–89, 2007.

FERNANDES, T. C. C.; MAZZEO, D. E. C.; MARIN-MORALES, M. A. Mechanism of micronuclei formation in polyploidized cells of *Allium cepa* exposed to trifluralin herbicide. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v.88, p.252-259, 2007.

FERRAZ, MI; SILVA, E. M. Estudo de viabilidade de um sistema de tratamento para reutilização de água em finalidades domiciliares diversas. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 702-712, 2015.

FERREIRA, Paulo M.P.; FARIAS, Davi F.; OLIVEIRA, José T. A.; CARVALHO, Ana F. U. *Moringa oleifera*: bioactive compounds and nutritional potential. **Revista Nutrição**. v.21, n.431-437.2008.

FOLETTTO, E.; WEBER, C.; COLLAZZO, G.; MAZUTTI, M.; KUHN, R.; DOTTO, G. Utilização de adsorvente alternativo de baixo custo para remoção do corante tartrazina. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 9648-9655, 2015.

FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; COLNAGO, L. A. Estudo de métodos de aumento de resolução de espectros de FTIR para análise de estruturas secundárias de proteínas. **Quím. Nova**, v. 21, n. 2, p. 146-150, 1998.

FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment international**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FORGIARINI, E.; SOUZA, A. A. U. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 1073-1078, 2007.

FRANCISCON, E.; ZILLE, A.; DIAS, F. G.; RAGAGNIN, C. M.; DURRANT, R. L.; CAVACO-PAULO, A. Biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Staphylococcus arlettae* strain VN-11 using a sequential microaerophilic/aerobic process. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v.63, p. 280-288, London, 2009.

GALLÃO, M.I.; DAMASCENO, L.F.; BRITO, E.S. Avaliação química e estrutural da semente de moringa. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v.37, n.1, p.106-109, 2006.

GEADA, O. M.; DUARTE, R. N. Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2006.

GHEBREMICHAEL, K. A., GUNARATIN, K. R., HENRIKSSON, H., BRUMER, H., DALHAMMAN, G. A. Simple Purification and Activity Assay of the Coagulant Protein from *Moringa oleifera* Seed. **Water Research**, v. 39, p. 2338-2344, 2005.

GIDDE, M. R.; BHALERAO, A. R.; MALUSARE, C. N. Comparative study of different forms of *Moringa oleifera* extracts for turbidity removal. **International Journal of Engineering Research and Development**. v. 2 1, p. 14-21, 2012.

GRANER E. A. **Estatística**. Ed. Melhoramento p. 184, 1996.

GRASIELE S. Extração/purificação do composto ativo da semente da *Moringa oleifera* Lam e sua utilização no tratamento de água para consumo humano. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)** – Programa de Engenharia Química em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

GUARATINI, C.; ZANONI, M.; Corantes têxteis. **Quim. Nova**, v.23, n.1, p. 71-79, 2000.

GUP, R.; GIZIROGLU, E.; KIRKAN, B. Synthesis and spectroscopic properties of new azo dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 40-46, Kindligton, 2007.

HANNAN, M. A.; KANG, J. Y.; MOHIBBULLAH, M.; HONG, Y. K.; LEE, H.; CHOI, J. S.; MOON, I. S. *Moringa oleifera* with promising neuronal survival and neurite outgrowth promoting potentials. **Journal of Ethnopharmacology**. v.152, p.142-50. 2014.

HEINFLING et al., 1997;--- HEINFLING, A.; BERGBAUER, M.; SZEWZYK, U. Biodegradation of azo and phthalocyanine dyes by *Trametes versicolor* and *Bjerkandera adusta*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 48, n. 2, p. 261-266, 1997.

HERNÁNDEZ-ZAMORA, M.; CRISTIANI-URBINA, E.; MARTÍNEZ-JERÓNIMO, F.; PERALES-VELA, H. V.; PONCE-NOYOLA, T.; DEL CARMEN MONTES-HORCASITAS, M.; CAÑIZARES-VILLANUEVA, R. O. Bioremoval of the azo dye Congo Red by the microalga *Chlorella vulgaris*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 14, p. 10811-10823, 2015.

HOMEM, E. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. **Dissertação de mestrado** - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2001.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

IMMICH, A. P. S. Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL LTDA (IEMI). **Brasil têxtil: relatório setorial da indústria têxtil brasileira 2013**. São Paulo, IEMI, v.13, n. 13, ago, 2013.

ISENMANN, A. F. Corantes, Timóteo, MG, 1º Edição, 2013. Disponível em: http://www.timoteo.cefetmg.br/site/sobre/cursos/quimica/repositorio/livros/corantes/Corantes_09_2014.pdf, Acessado em 09/12/2016.

JADHAV, J.P.; PARSHETTI, G.K.; KALME, S.D.; GOVINDWAR, S.P. Decolourization of azo dye methyl red by *Saccharomyces cerevisiae* MTCC 463. **Chemosphere**, Oxford, v. 68, n. 2, p. 394-400, 2007.

JADHAV, U. U.; DAWKAR, V. V.; GHODAKE, G. S.; GOVINDWAR, S. P. Biodegradation of Direct Red 5B, a textile dye by newly isolated *Comamonas* sp. UVS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 507-516, Amsterdam, 2008.

JUÁREZ-HERNÁNDEZ, J.; ZAVALA-SOTO, M. E.; BIBBINS-MARTÍNEZ, M.; DELGADO-MACUIL, R.; DÍAZ-GODINEZ, G.; ROJAS-LOPES, M. FTIR Spectroscopy applied in Remazol Blue dye oxidation by laccases. **AIP Conference Proceedings**, v. 992, p. 1253-1257, College Park, 2008.

KALME, S. D.; PARSHETTI, G. K.; JADHAV, S. U.; GOVINDWAR, S. P. Biodegradation of benzidine based dye Direct Blue-6 by *Pseudomonas desmolyticum* NCIM 2112. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1405-1410, Amsterdam, 2007.

KAPANEN, A., ITAVAARA, M. Ecotoxicity tests for compost applications. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 49, p. 1-16, 2001.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenolethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v. 99, p. 1-18, 2014.

KATAYON, S.; NOOR, M. J. M. M.; TAT, W. K.; HALIM, G. A.; THAMER, A.M.; BADRONISA, Y. Effect Of Natural Coagulant Application On Microfiltration Performance In Treatment Of Secondary Oxidation Pond Effluent. **Desalination**. V. 204, p. 204-212, 2007.

KAYODE, R. M. O.; AFOLAYAN, A. J. Cytotoxicity and effect of extraction methods on the chemical composition of essential oils of *Moringa oleifera* seeds. **Journal of Zhejiang University Science B**, v. 16, n. 8, p. 680-689, 2015.

KHAN, R.; FULEKAR, M. H. Microbial Decolorization and Degradation of Synthetic Dyes: a Review, *Rev. Environmental Science and Biotechnology*. v.12, p. 75-97, 2013.

KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S. P. Microbial Degradation Mechanism of Textile Dye and Its Metabolic Pathway for Environmental Safety. **Environmental Waste Management**. CRC Press, p. 399-439, 2015

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.9, n. 3, p. 51-57, 1999.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. Testes Ecotoxicológicos: Métodos, técnicas e aplicações. Florianópolis: FATMA/GTZ, 2004.

KUMAR, M. N. R. A review of chitin and chitosan applications. **React. & Funct. Polym.**, v.46, p.1-27, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Quim. Nova**, v.25, p.78-82, 2002.

LEAL, C. C. A. Avaliação da remoção do corante remazol Black b em efluentes têxteis utilizando como Adsorvente o mesocarpo do coco verde. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourization and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. **Journal of Biotechnology**, v. 89, p. 175-184, 2001.

LEONE, A.; FIORILLO, G.; CRISCUOLI, F.; RAVASENGHI, S.; SANTAGOSTINI, L.; FICO, G.; DI LELLO, S. Nutritional Characterization and Phenolic Profiling of *Moringa oleifera* Leaves Grown in Chad, Sahrawi Refugee Camps, and Haiti. **International Journal of Molecular Sciences**. v.16, p.18923-18937, 2015.

LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G. Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 34-40, 2007.

MADRONA, G. S.; SERPELLONI, G. B.; VIEIRA, A. M. S.; NISHI, L.; CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R. Study of the effect of saline solution on the extraction of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 211, n. 1-4, p. 409-415, 2010.

MAHAJAN, R. T.; NARKHEDE, M. K. Biodegradation of azo dyes by a newly isolated white rot fungus basidiomycota sp. **Journal of Environmental Research and Development**, v. 10, n. 2, p. 277, 2015.

MAHGOUB, S.; TSIOPTSIAS, C.; SAMARAS, P. Biodegradation and decolorization of Melanoidin solutions by manganese peroxidase yeasts. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 10, p. 2436-2445, 2016.

MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C.; AGARWAL, N.K.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 264, n. 1-3, p. 17-28, 2005.

MANE, U. V.; GURAV, P. N.; DESHMUKH, A. M.; GOVINDWAR, S. P. Degradation of textile dye reactive navy – blue Rx (Reactive Blue 59) by an isolated *Actinomyces Streptomyces krainskii* SUK – 5. **Malaysian Journal of Microbiology**, v. 04, n. 02, p. 1-5, Kuala Lumpur, 2008.

MARANDI, R.; SEPEHR, S. M. B. Removal of Orange 7 Dye from Wastewater Used by Natural Adsorbent of *Moringa oleifera* Seeds. **American Journal of Environmental Engineering**, v. 1, n. 1, p. 1-9, 2011.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105–145, 2008.

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006.

MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. John Wiley & Sons, 1996..

MATHUR, N.; BHATNAGAR, P. Mutagenicity assessment of textile dyes from Sanganer (Rajasthan). **Journal of Environmental Biology**, v. 28, n. 1, p. 123-126, 2007.

MISHRA, A.; MALIK, A. Metal and dye removal using fungal consortium from mixed wastestream: Optimization and validation. **Ecological Engineering**, v. 69, p. 226–231, 2014.

MITTER, E. K.; CORSO, C. R. Acid Black 48 dye biosorption using *Saccharomyces cerevisiae* immobilized with treated sugarcane bagasse. **Water Science and Technology**, v. 66, n. 7, p. 1431-1438, 2012.

MITTER, E. K.; DOS SANTOS, G. C.; DE ALMEIDA, É. J. R.; MORÃO, L. G.; RODRIGUES, H. D. P.; CORSO, C. R. Analysis of acid alizarin violet N dye removal using sugarcane bagasse as adsorbent. **Water Air & Soil Pollution**, v. 223, n. 2, p. 765-770, 2012.

MORAES, S.G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N., Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, p. 369– 373, 2000.

MORAIS, W. D. A. Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada. **Dissertação mestrado** (Físico-Química; Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MORÃO, L. G. Biossorção do corante DR 23 por *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em serragem de peroba (*Aspidosperma polyneuron*) tratada com PEI (polietilenoimina). 141 f. **Dissertação (mestrado)**. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, 2014.

MORÃO, L. G.; DILARRI, G.; CORSO, C R.. An approach to textile dye removal using sawdust from *Aspidosperma polyneuron*. **International Journal of Environmental Studies**, p. 1-11, 2016.

MUYIBI, S.; ALFUGARA, A. Treatment of surface water with *Moringa Oleifera* seed extract and alum—a comparative study using a pilot scale water treatment plant. **Intern. J. Environ. Studies**, v. 60, n. 6, p. 617-626, 2003.

NIEBISCH, C. H.; FOLTRAN, C.; SERRA DOMINGUES, R. C.; PABA, J. Assessment of *Heteroporus biennis* secretion extracts for decolorization of textile dyes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 88, p. 20-28, 2014.

NKURUNZIZA, T.; NDUWAYEZU, J. B.; BANADDA, E. N.; NHAPI. The effect of turbidity levels and *Moringa oleifera* concentration on the effectiveness of coagulation in water treatment. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 8, p. 1551-1558, 2009.

NOVOTNÝ, Č.; RAWAL, B.; BHATT, M.; PATEL, M.; ŠAŠEK, V.; MOLITORIS, H. P. Capacity of *Irpex lacteus* and *Pleurotus ostreatus* for decolorization of chemically different dyes. **Journal of Biotechnology**, v. 89, n. 2, p. 113-122, 2001.

NWAIWU N. E.; LINGMU B. Studies on the Effect of Settling Time on Coliform Reduction Using *Moringa oleifera* Seed Powder. **Journal Of Applied Sciences In Environmental Sanitation**. v. 6, n. 3, p. 279-286. 2011.

OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Tetsuji et al. Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed. **Water research**, v. 33, n. 15, p. 3373-3378, 1999.

OLIVEIRA, D. P. D. Corantes como importante classe de contaminantes ambientais – um estudo de caso. **Tese de Doutorado**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005.

OLIVEIRA, F.H.; OSUGI, M.E.; PASCHOAL, F.M.M.; PROFETI, D.; OLIVI, P.; ZANONI, M.V.B. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn(1-x)Ir O-x(2) electrodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 37, p.583–592, 2007.

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ em solução. **Tese de doutorado**. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, 2000.

OWALUDE, S. O.; TELLA, A. C. Physico-chemical analysis and toxicological studies of *Madaran sukudai* (a local drink in Northern Nigeria). **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 2, n. 6, p. 61-63, 2008.

PACHHADE, K.; SANDHYA, S.; SWAMINATHAN, K. Ozonation of reactive dye, Procion Red MX-5B catalyzed by metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 313-318, Amsterdam, 2009.

PADMANABAN, V. C.; GEED, S. R.; ACHARY, A.; SINGH, R. S. Kinetic studies on degradation of Reactive Red 120 dye in immobilized packed bed reactor by *Bacillus cohnii* RAPT1. **Bioresource technology**, v. 213, p 39-43, 2016.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 1, p. 95-101, 2007.

PATEL, Y.; GUPTE, A. Evaluation of Bioremediation Potential of Isolated Bacterial Culture YPAG-9 (*Pseudomonas aeruginosa*) for Decolorization of Sulfonated di-azodye Reactive Red HE8B under Optimized Culture Conditions. **Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci**, v. 5, n. 8, p. 258-272, 2016.

PAVANKUMAR, A. R.; SINGH, L. Identification of *Moringa oleifera* protein responsible for the decolorization and pesticide removal from drinking water and industrial effluent—an in silico and in situ evaluation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 8, p. 1521-1526, 2015.

PINHEIRO, H. N.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dyereduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121-139, 2004.

PINTÃO, A. M.; PAIS, M. S.; COLEY, H.; KELLAND, L. R.; JUDSON, I. R. In vitro and in vivo antitumor activity of benzyl isothiocyanate: a natural product from *Tropaeolum majus*. **Planta Medica**, v. 61, n. 03, p. 233-236, 1995.

POLJANSEK, I.; KRAJNC, M. Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy. **Acta Chimica Slovenica**, v. 52, n. 3, p. 238- 244, 2005.

PORRO, D.; BRAMBILLA, L.; RANZI, B. M.; MARTEGANI, E.; ALBERGHINA, L. Development of metabolically engineered *Saccharomyces cerevisiae* cells for production of lactic acid. **Biotechnology Progress**, New York, v. 11, p. 294-298, 1995.

PRETORIUS, I. S.; TOIT, M.; RENSBURG, P. Designer yeasts for the fermentation industry of the 21 century. **Food Technology and Biotechnology**, v. 4, n. 1, p. 3-10, 2003.

PRICE, M. L. The *Moringa tree*. **Educational Concerns for Hunger Organization (ECHO) Technical Note**, v. 2002, 1985.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; DMONDSON, A. S.; O'NEILL, J. G. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 35, p.798-805, 2010.

POLUNIN, K. E.; SOKOLOVA, N. P.; GORBUNOV, A. M.; BULGAKOVA, R. A.; POLUNINA, I. A. FTIR Spectroscopic studies of interactions of stilbenes with silicon dioxide. **Protection of Metals**, New York, v. 44, n. 4, p. 352-357, Moscow, 2008.

RANGABHASHIYAM et al., 2013--- RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 629-641, 2013.

ROBERT, P.; MARQUIS, M. L.; BARRON, C. C.; GUILLON, F.; SAULINIER, L. FT-IR Investigation of Cell Wall Polysaccharides from Cereal Grains. Arabinoxylan Infrared Assignment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 18, p. 7014- 7018, 2005.

RODRIGUES, C. A.; LARGURA, M. C. T.; DEBRASSI, A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-crboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v.34, p. 764-770,2011.

RODRIGUES, H. D. P. Potencial biossotivo e biodegradativo da *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em alginato de cálcio e em células livres na remoção de corantes têxteis de efluente. **Dissertação (mestrado)**. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, 2010.

ROMÃO, B. M. V.; DINIZ, M. F.; AZEVEDO, M. F. P.; LOURENÇO, V. L.; PARDINI, L. C.; DUTRA, R. C. L.; BUREL, F. Caracterização por FT-IR de agentes de cura utilizados em resinas epoxídicas-II-polimercaptana, poliaminoamida e amida modificada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 173-180, 2003.

RONCO, A., BÁEZ, M. C. D., GRANADOS, Y. P. Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas – Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones; Morales, G. C., ed.; Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo: Ottawa, cap. 1, 2004.

ROSALEN, L.A; MONTEIRO, R.T.R; DELLAMATRICE, P.M; KAMIDA, H.M.; Biodegradação de efluente têxtil e nove corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. **Química Têxtil**, n. 76, p. 44-52, 2004.

SAADABI, A.M.; ZAID, I.E.A. An in vitro antimicrobial activity of *Moringa oleifera* L. seed extracts against different groups of microorganisms. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.5, n.5, p.129-134, 2011.

SAKKA, S. **Sol-gel science and technology**: Topics in fundamental research and applications. v. 3. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, p. 397, 2003.

SANTOS, G. C.; CORSO, C. R. Comparative Analysis of Azo Dye Biodegradation by *Aspergillus oryzae* and *Phanerochaete chrysosporium*. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 7, p. 1-11, 2014.

SANTOS, T. R.; SILVA, M. F.; NISHI, L.; VIEIRA, A. M.; KLEIN, M. R.; Andrade, M. B. Development of a magnetic coagulant based on *Moringa oleifera* seed extract for water treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 8, p. 7692-7700, 2016.

SATISH, A.; KUMAR, R. P.; RAKSHITH, D.; SATISH, S.; AHMED, F. Antimutagenic and antioxidant activity of *Ficus benghalensis* stem bark and *Moringa oleifera* root extract. **International Journal of Chemical and Analytical Science**, v. 4, n. 2, p. 45-48, 2003.

SCIAMARELI, J.; COSTA, J. R.; TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F.; LOURENÇO, V. L.; DAVID, L. H.; IHA, K.; MIYANO, M. H.; FERREIRA, C. Síntese e Caracterização do Polímero Energético Metil Azoteto de Glicidila (GAP) Via Análises Instrumentais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 1-4, 2009.

SCHMAL, M. Cinética e Reatores: aplicação na engenharia química. Engenho de Dentro: *Synergia*. p 572. 2010.

SERRA, T. M.; SILVA, J. P. V.; SANTOS, I. C. F.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R.; GOSSMANN, M. Obtenção de biodiesel metílico a partir de óleo de *Moringa oleifera* em presença de catalisador básico e ácido. **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Águas de Lindóia, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, C. G.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**, 5ªed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p. 387, 1994.

SINDTÊXTIL SINDICATO DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS DO ESTADO DE SÃO PAULO (2015). Disponível: <<http://www.sindtextilsp.org.br>>. Acesso em: 03 de novembro de 2016.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova*, vol. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

SREELATHA, S.; JEYACHITRA, A.; PADMA, P. R. Antiproliferation and induction of apoptosis by *Moringa oleifera* leaf extract on human cancer cells. **Food and Chemical Toxicology**: an international journal published for the British Industrial Biological Research Association, v.49, n. 6, p. 1270-1275, 2011.

STEWART, J. D. Organic transformations catalyzed by engineered yeast cells and related systems. **Current Opinion in Biotechnology**, London, v. 11, n. 4, p. 363-368, 2000.

STOEWSAND, G. S. Bioactive organosulfur phytochemicals in Brassica oleracea vegetables—a review. **Food and chemical toxicology**, v. 33, n. 6, p. 537-543, 1995.

STUART, B. **Infrared spectroscopy**. John Wiley & Sons, Inc., 2004.

TELKE, A. A.; KADAM, A. A.; JAGTAP, S. S.; JADHAV, J. P.; GOVINDWAR, S. P. Biochemical characterization and potential for textile dye degradation of blue laccase from *Aspergillus ochraceus* NCIM-1146. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 4, p. 696-703, Secaucus, 2010.

TEXBRASIL. Disponível em: <<http://texbrasil.com.br/pt/imprensa/dados-da-industria-textil-e-de-confeccao-em-2015/>>. Acesso em Junho 2016.

TIE, J.; JIANG, M., LI, H.; ZHANG, S.; ZHANG, X. A comparison between *Moringa oleifera* seed presscake extract and polyaluminum chloride in the removal of direct black 19 from synthetic wastewater. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 530-534, 2015.

TILOKE, C.; HULUKDAREE, A.; CHUTURGOON, A. A. The antiproliferative effect of *Moringa oleifera* crude aqueous leaf extract on cancerous human alveolar epithelial cells. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v.13, n. 226. 2013.

UMBUZEIRO, G. A.; FREEMAN, H. S.; WARREN, S. H.; DE OLIVEIRA, D. P.; TERAQ, Y.; WATANABE, T.; CLAXTON, L. D. THE contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais river. **Chemosphere**, v. 60, n. 1, p. 55-64, 2005.

VAGHELA, S. S.; JETHVA, A. D.; MEHTA, B. B.; DAVE, S. P.; ADIMURTHY, S.; RAMACHANDRAIAH, G. Laboratory studies of electrochemical treatment of industrial azo dye effluent. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 8, p. 2848-2855, 2005.

VANHULLE, S.; TROVASLET, M.; ENAUD, E.; LUCAS, M.; SONVEAUX, M.; DECOCK, C.; CORBISIER, A. M. Cytotoxicity and genotoxicity evolution during decolorization of dyes by White Rot Fungi. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 24, n. 3, p. 337-344, 2008.

VERSIANI, L. C. F. Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da *Moringa oleifera*. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2008.

VIEIRA, G.H.F.; MOURÃO, J.A.; ÂNGELO, A.M.; COSTA, R.A.; VIEIRA, R.H.S.F. Antibacterial effect (in vitro) of *Moringa oleifera* and *Annona muricata* against Gram positive and Gram negative bacteria. **Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo**, v.52, n.3, p.129-132, 2010.

VILASECA, M.; LÓPEZ-GRIMAU, V.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. Valorization of waste obtained from oil extraction in moringa oleifera seeds: Coagulation of reactive dyes in textile effluents. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6569-6584, 2014.

VONGSAK, B.; SITHISARN, P.; MANGMOOL, S.; THONGPRADITCHOTE, S.; WONGKRAJANG, Y.; GRITSANAPAN, W. Maximizing total phenolics, total flavonoids contents and antioxidant activity of *Moringa oleifera* leaf extract by the appropriate extraction method. **Industrial Crops and Products**. v. 44, p. 566- 571, 2013.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. **Biothechnology Advances**, vol. 24, p. 427-451, 2006.

WANG, S.; LI, H.; XU, L. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. **Journal of colloid and interface science**, v. 295, n. 1, p. 71-78, 2006.

WASANA H. M. S, PERERA G. D. R. K.; GUNAWARDENA O. S.; BANDARA J. The impact of aluminum, fluoride, and aluminum–fluoride complexes in drinking water on chronic kidney disease. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 14, p. 11001-11009, 2015.

WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone. **Water Research**, v. 27, p. 63-67.

WERBERICH, T.; DO AMARAL, A. G.; SCHNEIDER, R. M.; BONGIOVANI, M. C. Coagulation/flocculation of slaughterhouse wastewater using cottonseed as coagulant. **Nativa**, v. 4, n. 3, p. 134-138, 2016.

WHARFE, E. S.; JARVIS, R. M.; WINDER, C. L.; WHITELEY, A. S.; GOODACRE, R. Fourier transform infrared spectroscopy as a metabolite fingerprinting tool for monitoring the phenotypic

changes in complex bacterial communities capable of degrading phenol. **Environmental Microbiology**, v. 12, n. 12, p. 3253-3263, Chichester, 2010.

WILKE, B. M.; RIEPERT, F.; KOCH, C.; KÜHNE, T. Ecotoxicological characterization of hazardous wastes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.70, p.283-293, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION; INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Some N-nitroso compounds**. Lyon: IARCPress, 1978. (IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemicals to humans, v. 17). Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol1-42/mono17.pdf>>. Acesso em: 25 outubro 2016.

YADAV, B. S.; ALI, I.; KUMAR, P.; YADAV, P. FTIR and Laser Raman spectra of 2- hydroxy-5-methyl-3-nitro pyridine. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 45, n. 12, p. 979-983, 2007.

YILDIZ, E.; BOZOK, N. Synthesis of Compounds Containing Fluorine, Vinylsulfone Groups and Transition Metal Complexes and their Applications to Textiles. **E-Journal of Chemistry**, v. 5, n. special 1, p. 997-1007, 2008.

ŽALTAUSKAITĖ, J.; ČYPAITĖ, A. Assessment of landfill leachate toxicity using higher plants Assessment of landfill leachate toxicity using higher plants. **Environmental Research - Engineering and Management**, v.46, p.42-47, 2008.

ZANONI M. V. B.; CARNEIRO P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.