



AValiação da Degradação de Água Residuária Sintética Dopada com Pesticidas em Reatores em Batelada Agitada com Biomassa Dispersa de *Aspergillus niger* AN400

Luciane Mara Cardoso Freitas¹, Raquel Marinho Cunha Martins², Luanna Loyola Lima³, Aristides de Souza Neto⁴, Kelly de Araújo Rodrigues⁵, Glória Maria Marinho Sampaio⁶.

¹Graduanda em Tecnologia em Gestão Ambiental – IFCE. e-mail: luciane.maracf@gmail.com

²Graduanda em Engenharia Ambiental – IFCE. email: raquel.cefetce@yahoo.com.br

³Graduanda em Tecnologia em Processos Químicos – IFCE. e-mail: luannaloyola.ifce@gmail.com

⁴Mestrando do Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – IFCE. email: arisneto@ifce.edu.br

⁵Professora Doutora/pesquisadora- IFCE. email: kelly@ifce.edu.br

⁶Professora Doutora/pesquisadora – IFCE. email: gloriamarinho@ifce.edu.br

Resumo: Neste estudo, avaliou-se a degradação de água residuária sintética dopada com pesticidas em reatores em batelada agitada, com inóculo disperso de *Aspergillus niger* AN400. O experimento foi conduzido em duas etapas: cultivo, produção e contagem dos esporos de *Aspergillus niger* AN400 e montagem e operação dos reatores. Os reatores foram divididos em três lotes: reatores de controle (RC) contendo apenas a água residuária, reatores com fungo (RF) contendo a água residuária e suspensão fúngica e reatores com fungo e glicose (RFG) contendo a água residuária, a suspensão fúngica e 0,5 g/L de glicose. As variáveis analisadas foram: pH, Demanda Química de Oxigênio, Sólidos Suspensos Voláteis, amônia, nitrato e fósforo total. Foi verificada uma remoção de 46,27% de matéria orgânica nos reatores com fungo e glicose (RFG), no último dia de reação, demonstrando a potencialidade do uso de reatores com fungos no estudo da degradação de água sintética dopada com pesticidas.

Palavras-chave: Água residuária, Fungos, Pesticidas.

1. INTRODUÇÃO

Influenciada pelo atual modelo econômico onde a alta produção de alimentos torna-se fundamental para garantir as demandas, a utilização de agrotóxicos tem sido feita em larga escala e sem controle pelos agricultores. Por esse motivo, tem-se dado maior atenção no que se refere aos efeitos que tais produtos podem provocar na saúde ambiental. As primeiras preocupações eram devido aos efeitos diretos que os pesticidas provocavam nos manipuladores e os indiretos resultantes da ingestão de alimentos cultivados com esses produtos. Entretanto, já há alguns anos, a contaminação de solos e águas tem sido verificada e ganha importância através de vários estudos atuais.

Segundo Sampaio (2005), o potencial de contaminação desses componentes químicos deve-se a propriedades físicas e químicas como a solubilidade e a adsorção. O que agrava a poluição é o poder de persistência deles no ambiente e isto resulta em uma cadeia de efeitos tóxicos nos seres vivos através da ingestão de água e alimentos contaminados. Saywer (2003) afirmou que alguns pesticidas são bastante resistentes à degradação biológica, e ainda que uma das principais preocupações com todos os pesticidas é o potencial de transformação incompleta do composto de origem em metabólitos que podem ser mais ou menos tóxico.

Os agrotóxicos são classificados em relação ao grupo químico, poder de ação e poder de toxicidade. Para primeira, têm-se exemplos como organofosforados, organoclorados, carbamatos, piretróides entre outros. Quanto ao poder de ação têm-se inseticidas, fungicidas, herbicidas, raticidas, acaricidas, nematicidas, molusquicidas e fundgantes. Já em relação ao poder de toxicidade, pode-se mencionar quatro classes, são elas: classe I (extremamente tóxicos), classe II (altamente tóxicos), classe III (medianamente tóxicos) e classe IV (pouco tóxicos) (BRASIL, 1996).

Segundo Dallago *et al.* (2005), a atrazina é um herbicida seletivo que é largamente utilizado na América do Norte e no Brasil. É pertencente ao grupo das s-triazinas e à classe III em relação à toxicidade. Este produto é utilizado principalmente em culturas de abacaxi, cana-de-açúcar e milho (ANVISA, 2003).



O agrotóxico metil-paration é um inseticida e acaricida, pertence ao grupo dos organofosforados e é considerado extremamente tóxico. O metil-paration é utilizado em cultura de cereais, arroz, milho, trigo, alho, cebola, soja entre outras (ANVISA, 2001).

De acordo com ANVISA (2007), paraquat é um herbicida que pertence ao grupo químico biperidílio e também é considerado extremamente tóxico. Este produto é encontrado em várias culturas como abacaxi, algodão, banana, batata e café.

Já a deltametrina, pertence ao grupo dos piretróides e é considerada como medianamente tóxica. Seu poder de ação atinge espécies de insetos, larvas, formigas e ácaros. Este produto é empregado em plantações de abacaxi, alho, ameixa, batata, amendoim, cebola, caju entre outras (ANVISA, 2003).

Alguns estudos têm sido realizados em busca de métodos de degradação desses componentes químicos no ambiente. Dentre eles, destacam-se os processos físico-químicos e biológicos de remoção de pesticidas em efluentes de indústria. Existe um maior interesse no processo biológico por este oferecer um custo menor em relação aos físico-químicos.

Segundo Silva (1999), uma das características das populações microbianas é a capacidade de adaptação à presença de compostos químicos no ambiente, através de mutação, indução ou inibição seletiva de um ou mais membros da comunidade.

Vários autores afirmam que o emprego de fungos filamentosos no tratamento de substâncias persistentes possui um grande potencial pelo fato da produção, por tais organismos, de grande número de enzimas extracelulares (proteases, celulasas, ligninases, lactases, entre outras), estas que podem proporcionar a estabilização de nutrientes. Dentre esses fungos, o *Aspergillus niger* tem se destacado por tamanha eficiência na degradação de compostos recalcitrantes em águas residuárias de indústrias têxteis, de beneficiamento de castanha de caju, de laticínios, de refinarias de petróleo entre outras. (BARBOSA *et al.*, 2009; RODRIGUES *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2009; SANTAELLA *et al.*, 2007)

Diante da capacidade de biodegradação de compostos químicos pelo fungo *Aspergillus niger* em efluentes, o objetivo desta pesquisa é avaliar a capacidade de remoção dos pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina em água sintética através de reatores em batelada agitada com biomassa dispersa. Essa remoção é representada por análise de parâmetros como pH (potencial hidrogeniônico), DQO (demanda química de oxigênio), amônia, nitrato, fósforo e sólidos suspensos voláteis (SSV).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida em escala laboratorial empregando reatores em batelada agitada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN400 para tratar água residuária sintética dopada com os pesticidas atrazina, metil paration, paraquat e deltametrina.

2.1 Cultivo, produção e contagem dos esporos de *Aspergillus niger* AN400

Os esporos de *Aspergillus niger* AN400 foram produzidos em placas de Petri estéreis contendo 15 mL de meio de cultura Saboraud Dextrose, previamente esterilizado a 121° C, durante 15 minutos, e 1 mL de solução de Vishniac, como fonte de nutrientes para os fungos. As placas permaneceram a 28° C, durante cinco dias, para o crescimento dos esporos por toda sua superfície, período após o qual os mesmos foram removidos para tubos de ensaio para posterior contagem. A remoção dos esporos das placas de Petri foi realizada com uso de alça de Drigalsky e solução de Tween 80.

Para a contagem dos esporos foi preparada uma solução de esporos utilizando 50 µL de suspensão, previamente agitada em agitador tipo Vórtex, acrescido de 950 µL de solução Tween 80, resultando em diluição de 1:20. Em seguida, 20 µL da solução preparada foram transferidos para câmara de Neubauer, onde se procedeu a contagem dos esporos em microscópio óptico Bioval com aumento de 400 vezes.

2.2 Água residuária sintética

A água residuária sintética que alimentou os reatores foi preparada com água de torneira, acrescida de 1 mL/L de Vischiniac e os pesticidas, todos com uma concentração de 30 mg/L.

2.3 Montagem dos reatores

Nesta pesquisa, foram montados 21 reatores, cada um com volume total de 250 mL, e volume útil de 200 mL. Os reatores foram divididos em 3 lotes: 7 reatores de controle (RC) contendo apenas a água residuária, 7 reatores com fungo (RF) contendo a água residuária e suspensão fúngica e 7 reatores com fungo e glicose (RFG) contendo a água residuária, a suspensão fúngica e 0,5 g/L de glicose. Os reatores foram mantidos em uma mesa agitadora com velocidade de 150 rpm. O *Aspergillus niger* AN400 foi utilizado como inóculo e encontrava-se na forma de suspensão de esporos, sendo adicionado em cada reator a concentração de $2,6 \times 10^6$ esporos/mL.

A pesquisa foi realizada durante 30 dias, ocorrendo o desmonte de um RC, um RF e um RFG para determinação das variáveis: Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, amônia, nitrato, fósforo e SSV (Sólidos Suspensos Voláteis) executadas de acordo com APHA (2005). Os tempos de reação estudados foram: 0 hora; 1 dia; 3 dias; 7 dias; 10 dias; 20 dias e 30 dias.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Não se observou variações muito bruscas de pH nos três reatores (RC, RF e RFG), entretanto pode-se verificar leve aumento de pH a partir do primeiro dia de medição até o último, como é apresentado na Figura 1. Nos reatores RF e RFG, obteve-se pH de 6,7 e 6,9, respectivamente em 0h, chegando-se aos valores de 7,4 e 7,8 no 30º dia.

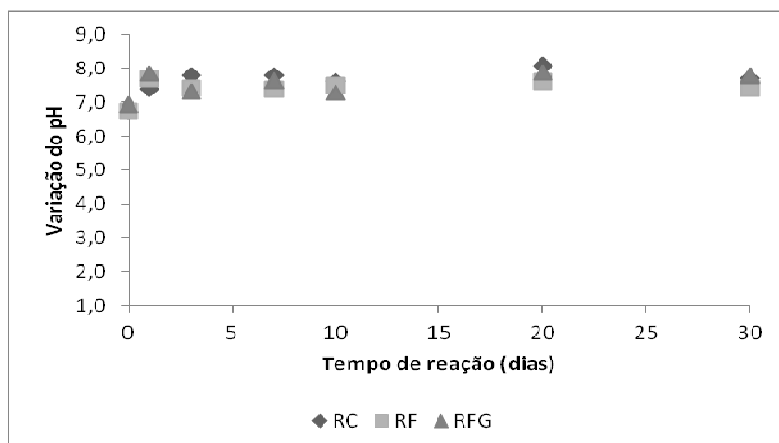


Figura 1 – Variação do pH nos reatores em batelada com biomassa dispersa

Segundo Griffin (1994) *apud* Santaella *et al.* (2009), a maioria dos fungos filamentosos tolera variações de pH entre 2,0 e 9,0. Portanto, os valores de pH para desenvolvimento do *Aspergillus niger* estão compatíveis com esta pesquisa.

Ao analisar a concentração de DQO através da Figura 2, percebeu-se que a glicose adicionada ao meio com o fungo aumentou a capacidade de remoção de matéria orgânica, atingindo valores de remoção de 18,61%; 41,51%; 42,73%; 40,07%; 38,85% e 46,27% nos reatores RFG dos tempos de reação de 1 dia, 3 dias, 7 dias, 10 dias, 20 dias e 30 dias respectivamente. Isso comparado à remoção sem a adição de glicose nos reatores RF que apresentaram os seguintes valores, respectivamente: 11,07%; 59%; 18,98%; 19,61%; 13,92% e 25,16%. Rodrigues (2006) observou que a glicose por ser um composto mais facilmente degradado, acelera o metabolismo do micro-organismo resultando em uma melhor eficiência de remoção de matéria orgânica, devido seu maior consumo pela população microbiana.

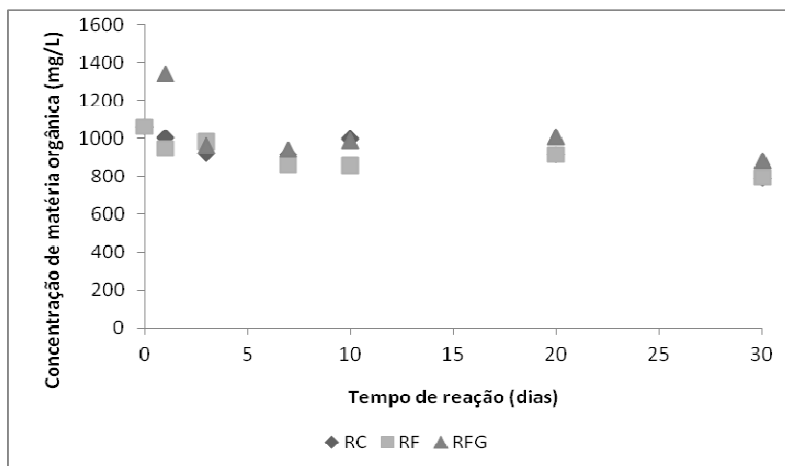


Figura 2 – Variação da concentração de matéria orgânica nos reatores em batelada com biomassa dispersa

Através da medição de sólidos suspensos voláteis (SSV), verificou-se que ocorreu, em todos os reatores, diminuição da biomassa no 1º, 3º, 7º, 10º e 20º dia, entretanto houve um aumento no 30º dia. Segundo Kyriacou *et al.* (2005) *apud* Rodrigues (2005), a atividade microbiana é diretamente influenciada pela quantidade de biomassa, observando-se melhor remoção de DQO. Isso foi o que se constatou nesta pesquisa a partir dos valores máximos de remoção de DQO e aumento da biomassa no 7º ciclo (30º dia). A variação da concentração de SSV é verificada na Figura 3.

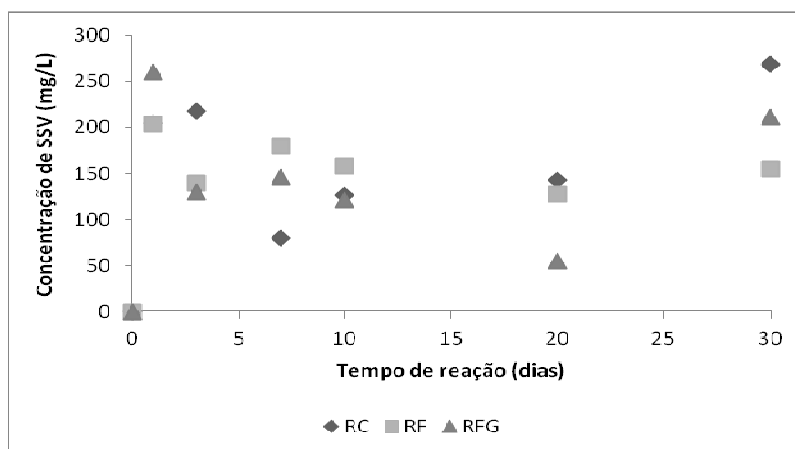


Figura 3 – Variação da concentração de SSV nos reatores em batelada com biomassa dispersa.

Silva (2005) sugeriu que a produção de alcalinidade verificada deve-se ao processo de nitrificação seguida de desnitrificação. Em seu trabalho com reator sequencial em batelada aeróbio para tratamento de efluente da indústria de castanha de caju, houve remoção de nitrito, de nitrato e de amônia.

Em se tratando dos valores de amônia e nitrato desta pesquisa, a partir das Figuras 4 e 5 observou-se que no reator RFG, houve aumento da concentração de amônia apenas no 3º e 20º dia atingindo valores de 8,3 e 3,2 mg/L, respectivamente. Nos outros ciclos (de 1 dia, 7 dias e 10 dias) detectaram-se os seguintes valores de remoção: 32, 66%; 12,34%; 57,03%. Já o nitrato, pode-se observar que sua concentração aumentou apenas no 3º dia (de 0,39 mg/L no 1º dia para 0,63 mg/L).

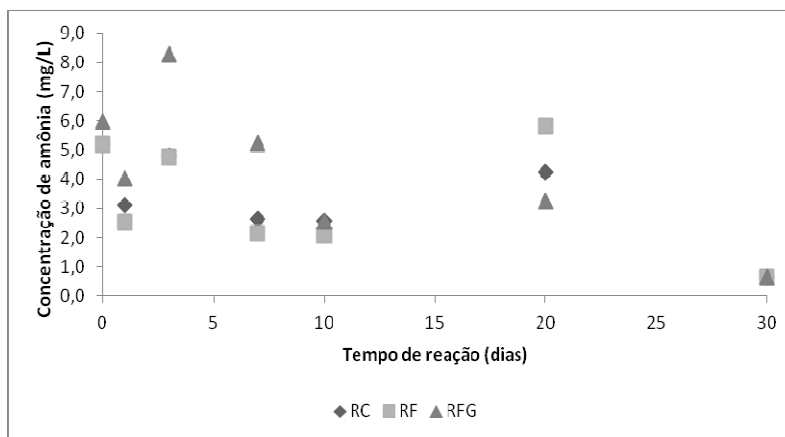


Figura 4 – Variação da concentração de amônia nos reatores em batelada com biomassa dispersa.

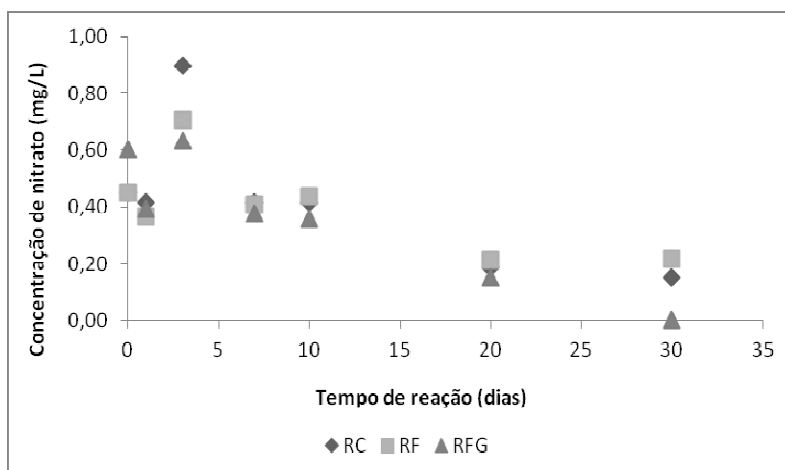


Figura 5 – Variação da concentração de nitrato nos reatores em batelada com biomassa dispersa.

A elevação do pH do meio tem sido observada em trabalhos com reatores com fungos, como os de Rodrigues (1999), Santaella *et al.* (1999) e Sampaio *et al.* (2004), registrando-se, paralelamente, o consumo de nitrato do meio (RODRIGUES, 2006). Analogamente a este estudo, verificou-se que houve remoção de nitrato, atingindo o percentual de 99,72% no 30º dia. Entretanto, isso não se aplica nos ciclos em que houve tanto remoção de nitrato quanto de amônia simultaneamente, representando o 1º, 7º e 10º dia. De acordo com Sampaio *et al.* (2004), uma situação semelhante ocorreu em seu trabalho com a utilização de tratamento biológico para efluente de indústria de beneficiamento de castanha de caju. Os autores relataram que uma possível contaminação do reator biológico com fungos por bactérias das espécies *Pseudomonas aeruginosa* e *Klebsiella pneumoniae*, tenha contribuído para a remoção de nitrato, haja vista que, as *Pseudomonas* são capazes de realizar desnitrificação.

Referindo-se à variação da concentração de fósforo total desta pesquisa, a partir da Figura 6 observou-se que não houve grandes variações, apenas no 3º dia do RC e no 7º dia do RF.

Giffoni (2000) trabalhou, em escala laboratorial, com quatro reatores biológicos de leito fixo e fluxo ascendente para o tratamento de água residuária sintética de laticínios e verificou que em nenhum dos reatores, apresentou remoções consideráveis do nutriente fósforo total. Isto se pode observar também nesta pesquisa.

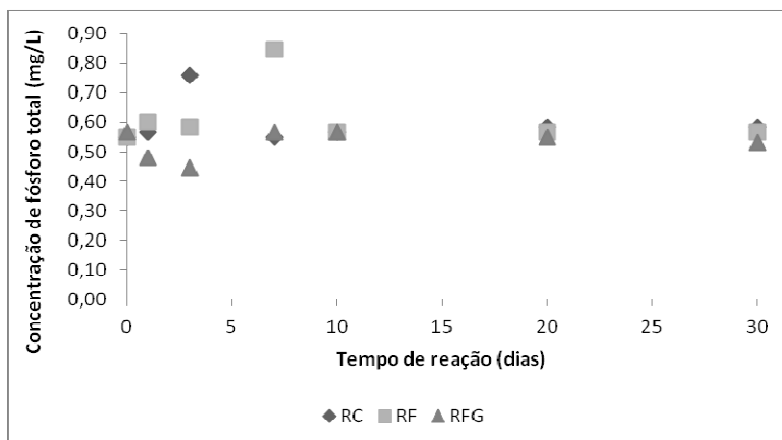


Figura 6 – Variação da concentração de fósforo total nos reatores em batelada com biomassa dispersa.

6. CONCLUSÕES

O tratamento biológico utilizando reatores em batelada agitada com biomassa dispersa de *Aspergillus niger* AN 400 mostrou-se eficiente apenas com adição de uma fonte primária de carbono (glicose), esta que possibilitou melhor degradação dos pesticidas, apresentando remoção máxima de 46,27% de matéria orgânica.

Em se tratando da remoção de nutrientes como amônia e fósforo total, verificou-se que estas não foram satisfatórias.

REFERÊNCIAS

APHA/AWWA/WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st edition. Washington, D.C. American Health Association, 2005.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Consulta Pública nº 62 de 19 de julho de 2001. Regulamento técnico do Paration metílico. Disponível em:
<[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[2853-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[2853-1-0].PDF)> Acesso em: 16 de jul. 2012

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Consulta Pública nº 35 de 22 de maio de 2003. Regulamento técnico da Deltametrina. Disponível em:
<[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[4690-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[4690-1-0].PDF)> Acesso em: 16 de jul. 2012

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Consulta Pública nº 50 de 09 de junho de 2003. Regulamento técnico da Atrazina. Disponível em:
<[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[4882-2-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[4882-2-0].PDF)> Acesso em: 16 de jul. de 2012

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Consulta Pública nº 60 de 26 de junho de 2007. Regulamento técnico do Paraquate. Disponível em:
<[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[18968-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[18968-1-0].PDF)> Acesso em: 16 de jul. de 2012

BARBOSA, B. C. A. *et al.* Tratamento biológico Anaeróbio-aeróbio para remoção de corante de água residuária têxtil sintética. **Revista Conexões – Ciência e tecnologia**, v. 3. n.1, 2009.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE. **Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos**. Brasília, 1996. 69p



DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO; OLIVEIRA, L. C. Resíduos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso. **Química nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 432-437, maio/jun. 2005.

GIFFONI, D. A. **Filtros Biológicos aplicado ao tratamento de água residuária sintética de laticínios**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), área de concentração em Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

GRIFFIN, D. H. **Fungal physiology**. 2 ed. New York: Wiley-Liss, 1994. 458p

KYRIACOU, A. *et al.* Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater. **Process Biochemistry**. v. 40, p. 1404 – 1408, 2005.

RODRIGUES, K. A. *et al.* **Biodegradação de fenol por *Aspergillus niger* em água residuária sintética**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental CBESA, Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2005. CD-ROM.

RODRIGUES, K. A. *et al.* Influência da glicose e da concentração do inóculo fúngico no tratamento de efluente da castanha de caju. **Revista Conexões – Ciência e tecnologia**, v. 4, n. 1, p. 41-51, 2010

RODRIGUES, K. A. **Uso de reatores biológicos com fungos para remoção de fenol de água residuária sintética**. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

RODRIGUES, K. A. **Tratamento biológico de água residuária sintética de laticínios por decomposição fúngica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1999. 113p

SAMPAIO, G. M. M. S. *et al.* Pós-tratamento de efluente de um reator UASB através de um reator biológico com fungos. **Revista Eng. San. e Ambiental**, v. 9, n. 1, p. 73-81, jan./mar. 2004

SAMPAIO, G. M. M. S. **Remoção de Metil paration e Atrazina em reatores de bancada com fungos**. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

SANTAELLA, S. T. *et al.* Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. **Revista Eng. Sanit. e Ambiental**, v.14, n.1, p. 139-148, jan./mar. 2009

SANTAELLA, S. T. **Estudos de tecnologias apropriadas para tratamento de efluentes da indústria de castanha de caju**. Fortaleza: UFC, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, 1999. 31p

SAYWER, C. N.; McCARTY, P. R.; PARKIN, G. F. **Chemistry for Environmental Engineering and Science**. 5 ed. New York: McGraw-Hill, 2003. 772p.

SILVA, F. J. A. *et al.* **Uso de reator sequencial em batelada aeróbio para tratamento de efluente da indústria de castanha de caju**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental CBESA, Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2005. CD-ROM.

SILVA, C. M. M. S. *et al.* Isolamento de fungos degradadores de carbendazim. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.34, n.7, p.1255-1264, jul. 1999



SILVA, L. V. C. *et al.* **Bioremoção de matéria orgânica e nutrientes por meio de batelada repetida com *Aspergillus niger* AN400 de Efluente Sintético de laticínio.** In: IV Congresso de Pesquisa e inovação da rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. Belém, 2009.