

UTILIZAÇÃO DE FUNGOS BASIDIOMICETES EM BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Aline Francisca Souza*
Fábio Rogério Rosado**

RESUMO: Indústrias têxteis têm contribuído acentuadamente para a contaminação ambiental, devido à grande produção de resíduos com baixos níveis de degradação, incluindo corantes provenientes das etapas de tingimento, sendo descartados efluentes com intensa coloração. Este tipo de efluente possui uma composição extremamente variável, devido à diversidade de corantes utilizados diariamente. Existem tratamentos físicos e químicos para estes resíduos, entretanto os tratamentos biológicos vêm se destacando por serem naturais, não necessitando a utilização de substâncias químicas no seu desenvolvimento. Desta forma, este trabalho objetivou, por meio de uma revisão bibliográfica, avaliar as principais características bioquímicas de sistemas enzimáticos presentes em fungos basidiomicetes utilizados na biodegradação de corantes contidos em efluentes têxteis. Entre os microrganismos utilizados para tratamentos biológicos destacaram-se os fungos basidiomicetes da podridão branca (White-rot fungi), produtores de enzimas ligninolíticas, como as enzimas Lignina Peroxidase (LiPs), manganês peroxidase (MnPs) e lacases. A utilização destes fungos em bioprocessos envolvendo descontaminação ambiental vem crescendo nos últimos tempos, no que se refere à utilização de sistemas enzimáticos, devido às vantagens de sua utilização. Entre tais elementos pode-se destacar a eficiência na degradação de diversos compostos e de corantes, além do alto potencial de ação na recuperação de ambientes, constituindo, assim, um grupo promissor para a aplicação em processos biotecnológicos. Não obstante, estudos complementares devem ser realizados para melhor entendimento da reação das enzimas ligninolíticas em compostos presentes nos efluentes têxteis, a fim de encontrar o organismo com maior adaptação e conseqüentemente maior produção de enzimas ligninolíticas capazes de degradar estes tipos de resíduo a um custo acessível para a aplicação industrial.

* Discente da Especialização em Bioquímica Aplicada da Universidade Estadual de Londrina – UEL. E-mail: alinefsmga@hotmail.com

** Docente do Curso de Graduação em Ciências Biológicas do Centro Universitário de Maringá – CESUMAR. E-mail: fabiorosado@cesumar.br

PALAVRAS-CHAVE: Bioprocessos; Basidiomicetes; Contaminação Ambiental.

USE OF FUNGI IN BIODEGRADATION OF BASIDIOMYCETES TEXTILE EFFLUENTS

ABSTRACT: Textile industries have contributed significantly to environmental contamination, due to the production of waste with low levels of degradation, including colors from the dyeing steps, effluent being discarded with intense color. This type of effluent has a very variable composition, due to the diversity of colors used daily. There are physical and chemical treatments for these wastes, however the biological treatments have been highlighting for being natural, not requiring the use of chemicals in their development. Thus, this study aimed, through a literature review, assess the main biochemical characteristics of enzyme systems in fungi basidiomycetes used in the biodegradation of textile dyes contained in effluent. Among the microorganisms used for biological treatment of such fungi from white rot basidiomycetes (White-rot fungi), producers of ligninolytic enzymes, such as enzymes Lignin Peroxidase (LIPS), manganese peroxidase (MNPS) and laccase. The use of these fungi in bioprocesses involving environmental decontamination has grown in recent times as regards the use of enzymatic systems due to advantages of its use. Among these elements we can highlight the efficiency of various compounds and dyes degradation, in addition to the high potential for action in the recovery of environments, is therefore a promising group for application in biotechnological processes. However, further studies should be conducted to better understand the reaction of ligninolytic enzymes in compounds present in textile effluents in order to find the body with greater adaptation and thus greater production of ligninolytic enzymes able to degrade these types of waste at an affordable cost to industrial application.

KEYWORDS: Bioprocess; Basidiomycetes; Environmental Contamination.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil tem grande importância na maioria dos países, sendo considerada um dos segmentos industriais de maior tradição. Ao considerar que esta

indústria é responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e subdesenvolvidos, avalia-se que, pelo grande volume de produção, também é significativo o volume de resíduos (sólidos, líquidos e gasosos) por ela produzidos. Estes resíduos são oriundos das operações de limpeza, tingimento e acabamento do produto, sendo responsáveis pela geração de uma grande quantidade de efluentes. Tais resíduos possuem uma enorme variedade de produtos químicos, que podem causar uma série de problemas quando são descartados sem que os cuidados necessários sejam tomados (FORGIARINI, 2006).

Conforme Dellamatrice (2005), além da poluição ambiental ocasionada por descarte inadequado de resíduos líquidos provenientes de indústrias têxteis em corpos de água, existe uma grande preocupação relacionada à contaminação humana, principalmente no que se refere à cadeia alimentar, uma vez que estes compostos se bioacumulam em organismos vivos, principalmente considerando-se o fato que muitos compostos descartados juntamente com este tipo de efluente podem ser mutagênicos ou carcinogênicos e o efeito de sua entrada no organismo ainda não é completamente conhecido.

Os processos industriais têxteis também são grandes consumidores de água, sendo, em média, o volume de 100m³ de água para cada tonelada de tecido processada, gerando grande DQO (demanda química de oxigênio). A cor forte destes resíduos é facilmente evidenciada devido à utilização de corantes, especialmente os solúveis em água, que são absorvidos em quantidades insignificantes pelas fibras, sendo grande parte do corante residual conduzida às estações de tratamento (HASSEMER, 2002).

Os reagentes utilizados nos processos têxteis apresentam composições químicas bastante variadas, sendo formados por substâncias orgânicas e inorgânicas. Os corantes têxteis são uma mistura de compostos com estruturas moleculares complexas, característica que proporciona a esta molécula estabilidade e, por consequência, uma difícil biodegradabilidade (FORGIARINI, 2006).

Além dos corantes, Dellamatrice (2005) afirma que nos efluentes têxteis encontram-se substâncias utilizadas no processo de colorização: soda cáustica, gomas, detergentes, antiespumantes, cloro, formóis, emulsões, óleos, resinas, entre outras. Ao considerar suas características físico-químicas podem-se destacar: pH, normalmente entre 8 e 11; sólidos totais entre 1000 e 1600 mg L⁻¹; e teor de sólidos em suspensão entre 30 a 50 mg L⁻¹, características que estão sujeitas a variações sazonais controladas pelo tipo e etapa de processo em andamento dentro da indústria.

De acordo com Kamida e colaboradores (2005), existem diversas formas de tratamento para efluentes têxteis, como os tratamentos físicos, químicos e biológicos, sendo que os microrganismos têm sido intensamente estudados com o

objetivo de remover compostos tóxicos do meio ambiente. Pesquisas com microrganismos têm mostrado eficiência de compostos químicos na remoção de substâncias recalcitrantes, entre eles os fungos basidiomicetes, degradadores de lignina.

O tratamento biológico tem por base a inoculação de microrganismos (bactérias e/ou fungos basidiomicetes) que atuam sobre o substrato, degradando preferencialmente a lignina, sem provocar perdas na celulose e hemicelulose. Estes processos apresentam segurança do ponto de vista ambiental, principalmente por não utilizarem substâncias químicas durante o processo (SCHMIDT; WESCHLER; NASCIMENTO, 2003).

Neste sentido, mediante uma revisão bibliográfica, busca-se avaliar as principais características bioquímicas de sistemas enzimáticos presentes em fungos basidiomicetes, utilizados na biodegradação de corantes contidos em efluentes têxteis.

2 PROCESSOS INDUSTRIAIS

2.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS

A indústria é uma das atividades que mais contribuem para a contaminação ambiental, principalmente por utilizar grandes volumes de água, fato que, conseqüentemente, leva à produção de vários rejeitos de produtos líquidos contendo inúmeras substâncias tóxicas recalcitrantes, as quais acabam por ser despejadas em corpos de água de forma inadequada (SALLES; PELEGRINI; PELEGRINI, 2006).

As indústrias têxteis têm contribuído largamente para a contaminação ambiental, devido à grande produção de resíduos com baixos níveis de degradação, incluindo corantes provenientes das etapas de tingimento, sendo descartados efluentes com intensa coloração. Não obstante, este tipo de efluente possui uma composição extremamente variável, devido à diversidade dos corantes utilizados diariamente (DELLAMATRICE, 2005).

De acordo com Andrade, Souza e Couto (1998), os efluentes têxteis possuem altas concentrações de álcalis, carboidratos, proteínas e corantes contendo metais pesados. Em grandes concentrações os materiais pesados possuem ação tóxica sobre os microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica, reduzindo a capacidade autodepurativa dos corpos aquáticos. O Quadro 1 mostra os produtos químicos auxiliares mais utilizados no processo de tingimento.

Quadro 1. Alguns exemplos de produtos químicos auxiliares utilizados no tingimento.

Descrição	Composição	Função
Sais	Cloreto de sódio Sulfato de sódio	Retardante
Ácido	Acético e sulfúrico	Controle de pH
Base	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle de pH
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante
Dispersante e Surfactantes	Aniônico, catiônico e não aniônico	Amaciante, dispersante de corante
Agentes oxidantes	Peróxido de nitrogênio Nitrito de sódio	Insolubilizante de corante
Agentes redutores	Hidrossulfito de sódio Sulfeto de sódio	Remoção de corantes não reagidos
“Carriers”	Organoclorados	Aumenta a adsorção

Fonte: Peres e Abrahão, (1998).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), três etapas são consideradas importantes durante o tingimento: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra ocorre por meio de reações químicas em diferentes etapas da montagem e fixação. A operação final é a lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes.

A cor é o primeiro sintoma de contaminação visível no efluente, e, embora sua remoção seja uma prioridade, raramente ocorre a completa exaustão dos corantes, o que resulta na descarga do excedente em águas residuárias (SOARES, 2000).

Segundo Rodrigues, Fernández e Bermúdez (2003), a cor, apesar de causar vários danos, é o menor dos problemas, quando considerada a toxicidade dos compostos e grupos cromóforos de alto peso molecular existentes nesse meio. Não obstante, em um processo de descontaminação deve-se observar se o efluente está sendo descolorido, de forma a reduzir o impacto sobre os ecossistemas onde ele é descartado. A descoloração é o primeiro passo para a descontaminação do efluente têxtil, quando considerados os vários compostos auxiliares utilizados na fase do processo de tingimento. Neste sentido, pode-se considerar que o efluente industrial despejado no meio ambiente, em função de sua natureza, provoca diferentes impactos, como a interferência dos processos fotossintéticos nos corpos de água e o bioacúmulo de substâncias tóxicas em organismos aquáticos.

2.2 CORANTES TÊXTEIS

A molécula de corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes, sendo a primeira o grupo cromóforo e a segunda a estrutura responsável por sua fixação à fibra. Existem vários tipos de cromóforo, entretanto o grupo mais largamente empregado, representando atualmente 60% dos corantes utilizados no mundo, pertence à família dos azocorantes, os quais se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados aos sistemas aromáticos. Outra molécula ligada ao grupo cromóforo é responsável pela fixação do corante à fibra. Conforme sua fixação, os corantes se dividem em quatro classes: ácidos, básicos, enxofre e reativos, sendo estes últimos os mais utilizados em todo o mundo. Corantes reativos possuem este nome devido a sua capacidade de formar ligações covalentes com fibra. Podem ser utilizados para o tingimento de fibras celulósicas com boas características de tingimento, solidez e estabilidade química (KUNZ et al., 2002).

De acordo com Guaratini e Zaroni (2000), os corantes podem ser classificados de acordo com a origem, propriedades físicas ou químicas e características relacionadas ao processo de aplicação. Desta forma, são divididos em nove classes, as quais são discriminadas e descritas a seguir.

Corantes reativos: possuem um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e com grupos amino de poliamidas. A reação química deste corante ocorre pela substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Os principais corantes reativos possuem as funções azo e antroquinona. Apresentam como característica alta solubilidade em água e a formação de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, proporcionando maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes. O vermelho-congo é um exemplo deste tipo de corante.

Corantes diretos: são constituídos principalmente por corantes contendo mais de um grupo de azo, como diazo, triazo, entre outros, ou pré-transformados em complexos metálicos. Também possuem a característica de alta solubilidade em água, sendo capazes de interagir com as fibras celulósicas por meio de interações de Van der Waals.

Corantes azoicos: utilizam um sistema de produção diretamente na fibra, sendo esta um composto de alta afinidade com a celulose e solúvel em água, denominado de agente de acoplamento. Realiza a reação de acoplamento através

da adição de um sal de diazônio, produzindo um corante insolúvel em água e proporcionando a característica de alta resistência contra luz e umidade.

Corantes ácidos: são corantes solúveis em água, com grande importância em fibras proteicas e poliamida sintética. O corante previamente neutralizado se liga à fibra por meio de trocas iônicas. Possuem uma ampla coloração e grau de fixação.

Corantes à Cuba: são um tipo de corante intensamente utilizado em fibras de algodão. São aplicados praticamente insolúveis em água, porém no processo de coloração são reduzidos em solução alcalina, transformando-se em composto solúvel.

Corantes de enxofre: conferem coloração preta, verde-oliva, azul-marinho e marrom a fibras celulósicas. Caracterizam-se por apresentarem compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, altamente insolúveis em água. Em geral apresentam resíduos altamente tóxicos.

Corantes dispersivos: são utilizados em tintura de fibras sintéticas. São formados por corantes insolúveis em água e aplicados por meio de suspensão. Durante a coloração, estes corantes sofrem hidrólise, ocorrendo lentamente uma precipitação da molécula original.

Corantes pré-metabolizados: possuem um grupo hidroxila ou carboxilana posição ortho em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de íons metálicos. Esta característica causa desvantagem ecológica, uma vez que estes corantes estão associados ao alto conteúdo de metal no seu efluente. Fibras proteicas e poliamida são tingidas por este tipo de corante.

Corantes branqueadores: são corantes brancos que diminuem a aparência amarelada das fibras têxteis no estado bruto, devido à absorção da luz na faixa de baixo comprimento de onda, proporcionando, quando excitados por luz ultravioleta, a reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm.

Existem cerca de 100 mil corantes disponíveis no mercado. No processo de tingimento, calcula-se que 10 a 20% dos corantes utilizados na indústria têxtil sejam descarregados nos efluentes. A maior contribuição de descarga nos efluentes deve-se a tingimento por corantes, tendo-se em vista sua propriedade de ligar-se às fibras têxteis por meio de ligações covalentes. Entretanto, sua proporção de fi-

xação nos tecidos é variável - de 60 a 90% - assim, grandes quantidades de substâncias são descartadas juntamente com o efluente líquido produzido. Avalia-se que 30% do corante usado não se ligam à fibra e vão ser rejeitados, como mostra a tabela 1 (SOARES, 2000).

Tabela 1. Concentração de corante não fixado, descarregado e o volume de água requerido em função da classe do corante.

Corantes	Corante não fixado (%)	Descarga após tratamento (g Kg ⁻¹)	Volume de água requerida (m ³ Kg ⁻¹ corante)
Dispersos	5	10	7
Ácidos	5	5	3,5
Catiônicos	2	5	0,7
Reativos	30	300	200

Fonte: Beckmann e colaboradores (apud SOARES, 2000).

De acordo com Carvalho (2005), os corantes são os principais contaminantes detectados nos efluentes industriais, sendo que uma pequena porção destes resíduos é suficiente para que sejam visíveis seus efeitos, como a alteração na transparência e solubilidade de gases na água. Nas indústrias têxteis os corantes são produzidos para resistir à exposição, à transpiração, à luz, à água, a produtos químicos como agentes oxidantes e a ataques microbianos. Desta forma eles se mantêm de forma recalcitrante no meio ambiente.

3 FUNGOS BASIDIOMICETES

Apesar de existirem formas físicas e químicas de tratamento de efluentes têxteis, os microrganismos vêm sido intensamente estudados com a finalidade de remover compostos tóxicos do meio ambiente. Estudos indicam fungos basidiomicetes degradadores de lignina como eficientes na degradação de diversos compostos e de corantes, além do alto potencial de ação na recuperação de ambientes contaminados (KAMIDA et al., 2005).

Existem cerca de 25.000 espécies de basidiomicetes. Estes são conhecidos popularmente por formarem corpos de frutificação, como cogumelos e orelha-de-pau. Sua fase vegetativa é chamada de micélio, formado por vários filamentos septados chamados de hifas. Estes fungos podem ser distinguidos por possuírem basídio, uma estrutura reprodutiva onde ocorre a meiose (PELCZAR JR.; CHAN; KRIEG, 1997).

De acordo com Moreira Neto (2006), os basidiomicetes ligninolíticos secretam enzimas que convertem polímeros externos em moléculas menores, que são assimiladas e utilizadas como nutrientes. A secreção de proteínas ocorre durante

o crescimento apical das hifas, sendo liberadas pela parede celular recém-sintetizada.

Os fungos basidiomicetes são classificados de acordo com as diferenças de padrões de degradação da madeira que apresentam, levando-se em conta a característica macroscópica da degradação. Desta forma podem ser divididos em fungos de degradação ou podridão branca, podridão parda e podridão mole. Os fungos de podridão branca degradam três componentes principais da madeira, a saber, a celulose, a hemicelulose e a lignina, proporcionando coloração clara na sua degradação. Fungos de podridão parda degradam polissacarídeos celulose e hemicelulose, observando-se uma coloração escura nos locais degradados. Os fungos de podridão mole e alguns actinomicetes realizam a degradação da madeira dura em ecossistemas florestais, conforme Quadro 2 (SOARES, 1998).

Quadro 2. Alguns organismos degradadores de lignina.

Organismo	Filo	Degradação da lignina	Ambiente	Alguns gêneros
Fungos da podridão branca	Basidiomicota (Ascomicota)	Mineralização da lignina Deslignificação seletiva ou não seletiva	Principalmente madeira dura	<i>Phanerochaete</i> , <i>Phlebia</i> , <i>Trametes</i>
Fungos da podridão parda	Basidiomicota	Modificação da lignina	Principalmente madeira mole	<i>Poria</i> , <i>Polyporus</i>
Fungos da podridão mole	Ascomicota ou Fungos Anamorfos ¹	Limitada degradação da lignina	Ambientes aquáticos com umidade elevada, serapilheira	<i>Chaetomium</i> <i>Paecilomyces</i> , <i>Fusarium</i>
Bactérias	Actinomicetes ou mixobactérias	Limitada degradação da lignina	Sapwood, madeira saturada de água, madeira em estágio avançado de decomposição, serapilheira	<i>Streptomyces</i> , <i>Nocardia</i> , <i>Pseudomonas</i>

¹Fungos anamorfos: são fungos que só se conhecem no estágio assexuado. Também podem ser chamados de fungos imperfeitos

Fonte: Tuomela e colaboradores (2000 apud MOREIRA NETO, 2006).

Os basidiomicetos ligninolíticos podem causar deslignificação seletiva da madeira, sendo a lignina removida sem qualquer perda distinta de celulose e não seletiva da madeira, na qual todos os componentes da parede celular são degrada-

dos. Os basidiomicetes ligninolíticos seletivos mais intensamente estudados são *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata* e *Trametes versicolor*, que degrada a lignina não seletivamente (MOREIRA NETO, 2006).

A lignina, constituinte da parede celular de todas as plantas vasculares, é uma estrutura extremamente complexa. Na madeira, a lignina pode ser encontrada nas paredes primárias e secundárias das células, como também nos espaços intercelulares. Uma de suas funções é proteger a planta contra a degradação de suas paredes por microrganismos, função que se deve às características recalcitrantes, ou seja, de difícil biodegradação.

De acordo com Carvalho (2005), a lignina é um polímero amorfo complexo, composto de unidades fenil propano (C6) unidas por diferentes tipos de ligação. A irregularidade do polímero é consequência do mecanismo de sua biossíntese, que é dado através de acoplamento de várias formas de ressonância de radicais livres.

Fungos da podridão branca começaram a ser utilizados como alternativa para realizar a descoloração de efluentes e degradação de compostos xenobióticos a partir da década de 1980. O início dos estudos sobre estes fungos em processos de biorremediação se deve à presença de seus complexos enzimáticos, capazes de degradar uma grande variedade de compostos (RODRIGUES; FERNÁNDEZ; BERMÚDEZ, 2003).

Atualmente os fungos da podridão branca estão sendo utilizados em tratamentos de biorremediação, na degradação de poluentes ambientais recalcitrantes e em tratamentos de efluentes industriais. Na figura 1 estão alguns compostos xenobióticos que são degradados por basidiomicetes ligninolíticos (MAZIERO, 1996).

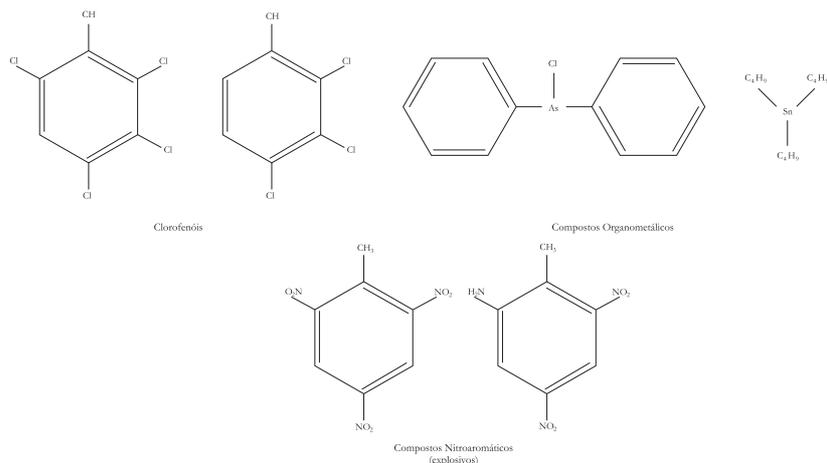


Figura 1. Exemplos de compostos xenobióticos que são degradados por basidiomicetes lignino-

líticos

Fonte: Hofrichter e colaboradores (1999 apud MOREIRA NETO, 2006).

O mecanismo de degradação de compostos recalcitrantes por fungos da podridão branca envolve as enzimas do grupo fenoloxidasas, como a lignina peroxidases (LiPss), manganês peroxidase (MnPs) e lacases. Os fungos diferem na habilidade de degradação destas substâncias, devido às características individuais qualitativas e quantitativas de suas enzimas (KAMIDA et al., 2005).

De acordo com Moreira Neto (2006), estudos sobre a degradação da lignina por basidiomicetes ligninolíticos fornecem informações para a aplicação destes fungos em inúmeras pesquisas envolvendo a biodegradação de diversos xenobióticos.

3.1 SISTEMAS ENZIMÁTICOS ENCONTRADOS EM FUNGOS BASIDIOMICETES

Enzimas são proteínas com atividade catalítica, são constituída por uma parte proteica, porém podem estar integradas a outras moléculas, como carboidratos e Lipídeos. Existe uma grande variedade de enzimas, sendo a maioria encontrada em pequenas quantidades. Algumas enzimas extracelulares são produzidas em grandes quantidades por certos organismos e são capazes de digerir materiais nutritivos insolúveis, como celulose, proteínas e amido. Sua utilização é feita em processos biotecnológicos industriais, ajudando a reduzir a poluição do meio ambiente (FORGIARINI, 2006).

Os basidiomicetes ligninolíticos produzem enzimas pertencentes ao grupo das peroxidases, contendo o grupo heme, sendo as principais a lignina peroxidase, manganês peroxidase e outras peroxidases com ampla atuação, principalmente na atuação de degradação de compostos recalcitrantes (MOREIRA NETO, 2006).

3.1.1 Enzima lignina peroxidase (LiPs)

Acredita-se que a LiPs pode ter sido formada durante a evolução dos fungos degradadores de lignina, promovendo reações de desaminação de produtos de ácidos aminoaromáticos; posteriormente o mecanismo extracelular, com a presença da LiPs, possibilitou a degradação da lignina (MOREIRA NETO, 2006).

A descoberta desta enzima se deu em 1983, quando foi descrita como uma glicoproteína contendo ferro como grupo prostético, necessitando de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para sua atividade (REYS, 2003).

O H₂O₂ primeiramente oxida a enzima e o intermediário oxidado, retira um elétron, de núcleos aromáticos formando radicais aril, que se decompõem espontaneamente via reação de caráter radicalar (CARVALHO, 2005).

Lignina peroxidase tem a capacidade de degradar diversos compostos fenólicos e não fenólicos, como também álcoois benzílicos e demetila, e provoca rearranjos intramoleculares. Avalia-se que o melhor pH para a remoção de fenóis desta enzima seja 4, sendo controlado preferencialmente pelo H₂O₂ (SOARES, 2000).

Segundo Soares (1998), a LiPs é capaz de oxidar estruturas não fenólicas, metoxiladas, que as demais enzimas como lacase e Manganês peroxidase não são capazes de oxidar. Este tipo de enzima tem sido relatado em um grande número de fungos, como *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata*, *Phlebia tremellosa*, *Trametes versicolor*, *Bjerkandera adusta*, *Junghubnia seprabilina* e *Phlebia ochraceofulva*.

3.1.2 Enzima manganês peroxidase (MnPs)

De acordo com Moreira Neto (2006), a produção de manganês peroxidase é aparentemente limitada a certos fungos basidiomicetes. Ainda não se evidenciou qualquer bactéria e levedura capaz de produzir esse tipo de enzima.

Esta enzima é uma glicoproteína que atua com isoenzimas, oxidando diretamente Mn(II) a Mn(III), que atua como espécie ativa nos processos de oxidação catalítica; este é quelado por ácidos orgânicos como o oxalato, formando um complexo estável de alto potencial de oxidorredução, porém a MnP oxida somente estruturas fenólicas. A MnPs assemelha-se à LiPs pela presença do grupo heme, também dependente de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para sua atividade. Sua produção se dá juntamente com a LiPs durante o metabolismo secundário², porém a regulação é realizada pela concentração de carbono e nitrogênio do meio (REYS, 2003).

A inativação de MnP por H₂O₂, formando o composto III, requer concentrações mais altas de peróxido, o que indica maior estabilidade desta enzima, tornando difícil sua aplicação. A importância da MnP na degradação da madeira se deve ao seu sistema enzimático, que gera espécies oxidantes pequenas e de fácil penetração. Por essas qualidades, estas iniciam a penetração na madeira, porém a característica de oxidação apenas de estruturas fenólicas limita sua capacidade de degradar integralmente lignina de alta massa molecular (SOARES, 1998).

²Metabolismo primário é o período em que ocorre a degradação de fontes de carbono primárias, como os açúcares existentes no substrato degradado pelo fungo.

Metabolismo secundário ocorre após a diminuição de fontes de nutrientes primárias, sendo utilizadas o carbono dos polissacarídeos e da lignina como fonte de alimento (URBEN, 2001).

3.1.3 Enzima lacase

Lacases são glicoproteínas que contêm cobre no seu sítio ativo. Constituem um grupo de enzimas encontradas principalmente em fungos e plantas superiores. Podem ser consideradas uma oxidase que catalisa reações de oxidação, na ausência de H_2O_2 , utilizando O_2 como oxidante, sendo reduzido a H_2O em um processo de oxidação, envolvendo quatro elétrons. As lacases são enzimas que não apresentam especificidade restrita quanto à estrutura do substrato, podendo catalisar a oxidação de várias estruturas aromática, como as fenólicas (mono, di e polifenóis). Alguns estudos recentes também mostram que a lacase também pode degradar compostos não fenólicos na presença de mediadores específicos (SOARES, 1998).

As lacases fúngicas estão recebendo grande atenção em várias aplicações industriais, devido à capacidade de catalisar a oxidação de fenóis e outros compostos aromáticos, como a deslignificação, produção de etanol, modificação de fibras da madeira, clareamento de corantes e remediação de solos e águas contaminados (MOREIRA NETO, 2006).

Segundo Reys (2003), as lacases fúngicas também têm sido utilizadas em processos de branqueamento e despolpação para remoção de componentes fenólicos de efluentes, sucos de fruta, uva e vinho, devido ao seu potencial ligninolítico.

O pH ótimo para a atividade das lacases depende do tipo de substrato utilizado. No caso dos fenóis, considera-se pH ótimo quando contido no intervalo entre 3 e 7 para lacases fúngicas e 9 para lacases de plantas. A maioria das lacases isoladas atuam em zonas ácidas, com os valores ótimos variando entre 5 e 6 (SOARES, 2000).

3.2 FUNGOS E BIODEGRADAÇÃO DE CORANTES

Vários estudos têm sido realizados em fungos com capacidade de degradar corantes têxteis. Avalia-se que as principais vantagens da utilização de sistemas enzimáticos em vez de tratamentos convencionais em efluentes têxteis sejam a sua aplicação em materiais recalcitrantes, atuação em altas e baixas concentrações de compostos tóxicos contaminantes, atuação em amplo espectro de pH, temperatura e salinidade, fácil processo de controle, entre outras. A crescente utilização de enzimas em tratamento de poluentes específicos tem possibilitado a produção de enzimas mais baratas e facilmente disponíveis (REYS, 2003).

Fungos da decomposição branca são bastante conhecidos pelas habilidades de produzir enzimas extracelulares oxidativas que iniciam o processo de despolimerização ligninolítica. Esta capacidade permite a sua aplicação em uma série

de processos biotecnológicos, baseados na degradação das estruturas de diversos compostos aromáticos (MIELGO et al., 2001).

De acordo com Swamy e Ramsay (1999), estudos realizados com fungos basidiomicetes da podridão branca, visando à descoloração e degradação de efluentes têxteis, obtiveram resultados positivos. Observou-se a habilidade de degradação de poluentes recalcitrantes orgânicos como hidrocarbonetos, poliaromáticos, clorofenóis e bifenilas policlorados. Alguns exemplos de fungos capazes de descolorir corantes sintéticos são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Relação de alguns fungos da podridão branca capazes de descolorir corantes sintéticos

Fungo	Corantes	Taxa de descoloração (%)	Tempo (dias)
<i>Phellinus gilvus</i>	CI Vat Blue I	100	4
<i>Pleurotus sajor-caju</i>		94	
<i>Phanerochaete crysosporum</i>	Sp-g (díazó)	89	28
	Cm-s (díazó)	88	
<i>Phlebia floridensis</i>	Brilhant green	100	
	Cristal violeta	95,2	
	Vermelho cresol	81,4	5
	Vermelho congo	98	
	Orange II	100	
	Poly-B	93	9
	Poly-R	80	5
	RBBR	93	9

Fonte: Carvalho (2005).

Em experimentos descritos por Reys (2003) avalia-se que lacases produzidas por fungos são capazes de oxidar corantes azo fenólicos. A ação da lacase pode desintoxicar corantes azoicos, devido à sua reação que libera as ligações azo sob forma de nitrogênio molecular, não permitindo a formação de aminas aromáticas potencialmente carcinogênicas.

As enzimas peroxidases (LiPs e MnP) são mais conhecidas pela capacidade de remoção de grupamentos fenólicos e aminas aromáticas de soluções aquosas e também de descoloração de efluentes da indústria têxtil, tendo como pressuposto que muitos corantes empregados em indústrias têxteis possuem grupamentos fenólicos em sua estrutura química. Na Quadro 3 estão alguns exemplos de reações catalisadas por enzimas peroxidases (DURÁN, 2003).

Quadro 3. Alguns exemplos de reações catalisadas por enzimas peroxidases produzidas por fungos da podridão branca.

Enzima	Reações catalisadas
Lignina Peroxidase	Oxidação de álcoois benzílicos Abertura de anéis aromáticos Clivagens de ligações C-C Clivagens de Ligações C-O Polimerização de fenóis
Manganês Peroxidase	Clivagens de ligações C-C Clivagens de Ligações C-O Oxidação de fenóis
Lacases	Clivagens de ligações C-C Clivagens de Ligações C-O Oxidação de fenóis

Fonte: Adaptação de Soares, 1998.

Pleurotus ostreatus e *Trametes versicolor* têm sido intensamente estudados para processos de degradação de corantes. Caracterizam-se por serem bons produtores de lacases. A capacidade de catalisar reações de desmetilação é uma característica bastante promissora, uma vez que é o passo inicial para a biodegradação de cadeias poliméricas, com subsequente decomposição de macromoléculas de lignina pelo rompimento dos anéis aromáticos em estruturas fenólicas (KUNZ et al., 2002).

Um dos problemas relacionados à utilização de microrganismos como os fungos basidiomicetes refere-se à limitada capacidade de biodegradação de algumas substâncias. O aumento da concentração dos poluentes, uma pequena variação na estrutura ou na composição do composto a ser tratado e a variação de pH podem inibir ou paralisar o metabolismo do microrganismo utilizado. Desta forma, deve haver um monitoramento contínuo durante o processo de tratamento biológico, para que haja um resultado satisfatório (BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Indústrias têxteis são segmentos de grande importância econômica na maioria dos países, entretanto elas são responsáveis por grande parte da contaminação ambiental, principalmente quando considerados os corpos de água que recebem

seus rejeitos oriundos das etapas de tingimento. A presença dos vários compostos tóxicos e recalcitrantes presentes nos efluentes líquidos destas indústrias são facilmente evidenciados, mesmo em baixas concentrações, devido à presença de corantes que podem interferir na microbiota aquática, especificamente nos processos fotossintéticos deste meio.

A utilização de fungos ligninolíticos em bioprocessos envolvendo descontaminação ambiental, principalmente basidiomicetes degradadores da podridão branca, vem crescendo grandemente nos últimos tempos, no que se refere à utilização de sistemas enzimáticos, devido às suas vantagens. Entre essas vantagens pode-se destacar a diminuição de compostos tóxicos durante o processo de descontaminação, uma vez que se trata de um processo natural, não necessitando de substâncias químicas.

Fungos como *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor*, *Pleurotus sajor-caju*, *Phellinus gilvus* e *Picnoporus sanguineus* mostraram-se eficientes em processos de biodegradação e descoloração de efluentes têxteis, porém estudos complementares devem ser realizados para melhor entendimento da reação das enzimas ligninolíticas em compostos presentes em efluentes têxteis, bem como estudos de outros fungos degradadores da podridão branca, a fim de encontrar o organismo com maior adaptação e, conseqüentemente, maior produção de enzimas ligninolíticas capazes de degradar estes tipos de resíduo.

Considerando-se que o efluente têxtil é altamente variável quanto às características químicas e físicas, o processo de tratamento biológico torna-se bastante restrito. Isto se deve à fragilidade de produção de enzimas ligninolíticas, que necessitam de controle e manutenção das propriedades do meio de cultivo para o seu crescimento. Não obstante, o monitoramento constante e um tanque de equalização (mistura e controle físico-químico do efluente) antes do início do processo de tratamento podem trazer resultados satisfatórios.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, R. C. B.; SOUZA, M. F. L.; COUTO, E. C. G. Influência de efluentes têxteis e alimentícios sobre o metabolismo e propriedades Físicas e Químicas do rio Piauitinga (Sergipe). **Quim. Nova**, v. 21, p. 424-427, 1998.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Quim. Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

CARVALHO, C. C. **Produção de Ligninases por Basidiomicetos através de Fermentação em estado sólido, caracterização e aplicação das enzimas.** 2005, 112f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Aplicada) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2005.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e Toxicidade de Efluentes Têxteis e Efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana- SP.**, 2003, 137f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agrossistemas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2005.

DURÁN, N. Applications of Oxidative Enzymes in Waste Treatment. **Wastewater Treatment Using Enzymes**, v. 2, p. 41-51, 2003.

FORGIARINI, E. **Degradação de Corantes e Efluentes Têxteis Pela Enzima Horseradish Peroxidase (HRP).** 2006, 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Quim. Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan./fev. 2000.

HASSEMER, M. E. N. Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n.1, p. 30-36, jan./mar. 2002.

KAMIDA, H. et al. Biodegradação de Efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. **Quim. Nova**, v. 28, n. 4, p. 629-632, jul./ago. 2005.

KUNZ, A. et al. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

MAZIERO, Rosana. **Produção de Exopolissacarídeos por basidiomicetos em cultura submersa: “Screening”, caracterização química preliminar e estudo de produção utilizando *Irpex lacteus* (Fr.:Fr.)Fr.** 1996, 181f. Tese (Doutorado em Botânica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

MIELGO, I. et al. A packed-bed fungal bioreactor for the continuous decolourisation of azo-dyes (Orange II). **Journal of Biotechnology**, v. 89, p. 99-106,

2001.

MOREIRA NETO, Sérgio L. **Enzimas Lignofílicas produzidas por *Psilocybe castanella* CCB444 em solo contaminado com hexaclorobenzeno.** 2006, 110f. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente) – Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 2006.

PELCZAR JR, M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia.** 2. ed. São Paulo, SP: Pearson Makron Books, 1997.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. **Revista Química Têxtil**, v. 21, p. 22–39, 1998.

REYS, L. F. **Estudo da degradação de Polietileno Tereftalato (PET) por Fungos Basidiomicetes Lignofílicos.** 2003. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

RODRÍGUES, S.; FERNÁNDEZ, M.; BERMÚDEZ, R. C. Tratamiento de efluentes industriales coloreados com *Pleurotus* spp. **Rev. Iberoam Micol**, Santiago de Cuba, n. 20, p. 164-168, 2003.

SALLES, P. T. F.; PELEGRINI, N. N. B.; PELEGRINI, R. T. Tratamento Eletroquímico de Efluente Industrial contendo corantes reativos. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v. 3, n. 2, p. 25-40, 2006.

SCHMIDT, P.; WESCHSLER, F. S.; NASCIMENTO, J. S. Tratamento do Feno de Braquiaria pelo fungo *Pleurotus ostreatus*. **Rev. Bras. Zootec.**, v. 32, n. 6, p. 1866-1871, 2003.

SOARES, C. H. L. **Estudos Mecanísticos de degradação de efluentes de indústria de papel e celulose por fungos basidiomicetes degradadores de madeira.** 1998, 133f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.

SOARES, G. M. B. **Aplicação de Sistemas enzimáticos à degradação de corantes têxteis.** 2000. 173f. Tese (Doutorado em Engenharia Têxtil) – Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2000.

SWAMY, J; RAMSAY, J.A. The evaluation of white rot fungi in the decoloration

of textile dyes. **Enzyme Microbial Technology**, v. 24, p. 130-137, 1999.

URBEN, A. F. **Produção de cogumelos comestíveis por meio de tecnologia chinesa modificada**. Brasília, DF: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2001.

Recebido em 20 ago. 08

Aceito em 12 jan. 09