

IMPACTOS AMBIENTAIS DOS CORANTES AZO E TRATAMENTOS DE REMOÇÃO: UMA REVISÃO

ENVIRONMENTAL IMPACTS OF AZO DYES AND REMOVAL TREATMENTS: A REVIEW

ISABELA MARIA RECK^{1*}, REBECCA MANESCO PAIXÃO²

1. Mestranda do Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos na Universidade Estadual de Maringá; 2. Mestranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá

* Laboratório Gestão, Controle e Preservação Ambiental/LGCPA – Universidade Estadual de Maringá – UEM - Av. Colombo, 5790, Maringá, Paraná, Brasil. CEP: 87020-900. isabelareck@hotmail.com

Recebido em 19/08/2016. Aceito para publicação em 21/10/2016

RESUMO

Os corantes sintéticos azo são uma importante classe de poluentes, pois apresentam em sua composição estruturas de anéis aromáticos e grupos azo funcionais que lhes conferem estabilidade e os tornam componentes de difícil remoção. Estes corantes apresentam um custo relativamente baixo e são utilizados principalmente para o tingimento de materiais têxteis e para conferir cor a produtos alimentícios. Seu uso pode gerar resíduos coloridos e efluentes que são difíceis de tratar. Efluentes coloridos são inaceitáveis do ponto de vista estético e podem desencadear problemas ambientais como dificuldade de reoxigenação da água e desequilíbrio do ecossistema aquático, diminuindo a atividade fotossintética do meio. Nesta revisão, uma variedade de métodos, físico-químicos e biológicos, são pesquisados para a sua aplicação no tratamento de corantes azo.

PALAVRAS-CHAVE: Corantes, efluentes, tratamentos.

ABSTRACT

Synthetic azo dyes are an important pollutant class, since they have aromatic ring structures and functional azo groups in their composition that give them stability and make them difficult to remove. These dyes have a relatively low cost and are used mainly for dyeing textile materials and to impart color to food products. Its use can generate colored waste and effluents that are difficult to treat. Colored effluents are unacceptable from an aesthetic point of view and may trigger environmental problems such as difficulty of re-oxygenation of the water and aquatic ecosystem imbalance, decreasing photosynthetic activity of the environment. In this review, a variety of methods, including physical, chemical and biological methods are studied for their application in the treatment of azo dyes.

KEYWORDS: Dyes, effluents, treatments.

1. INTRODUÇÃO

Em 1856, William Henry Perkin descobriu acidentalmente o primeiro corante sintético comercialmente bem-sucedido do mundo. Estes corantes são definidos como

substâncias coradas que, quando aplicadas a fibras conferem-lhes uma cor permanente que é capaz de resistir ao desbotamento após exposição solar, luz, água e diversos produtos químicos, incluindo agentes oxidantes e ataque microbiano¹. Mais de dez mil corantes sintéticos foram desenvolvidos e utilizados em diferentes fabricações até o final do século 19². Além disso, devido ao crescimento da indústria têxtil em todo o mundo houve um aumento proporcional na utilização de tais corantes sintéticos, e isso tem sido acompanhado por um aumento da poluição devido a águas residuais contaminadas com corante³.

Corantes são comumente classificados com base no seu grupo cromóforo. A maioria destes compostos consumidos em escala industrial são azo derivados (-N=N-), assim como antraquinona, indigoide, trifênilmetilo, xanteno, enxofre e ftalocianina também são frequentemente utilizados⁴. Os corantes podem ser classificados com base na carga das partículas após a dissolução em meio aquoso, como catiônicos (todos os corantes básicos), aniônicos (direto, ácido e corantes reativos), e não-iônicos (corantes dispersos). Várias indústrias, tais como tintas, têxteis, papel, impressão, carpete, plástico, alimentos e cosméticos utilizam corantes em seus produtos. Estes corantes são sempre deixados no lixo industrial e, conseqüentemente, descarregados, em geral, no corpo hídrico d'água⁵.

Os corantes presentes em efluentes líquidos podem afetar a vida aquática devido à presença de metais, substâncias aromáticas, etc⁶. Descarga imprópria de corantes azo e seus metabólitos em ecossistemas aquáticos é esteticamente desagradável e leva a uma redução na penetração da luz solar, que por sua vez diminui a atividade fotossintética, a concentração de oxigênio dissolvido, e a qualidade da água, e tem efeitos tóxicos agudos sobre a flora e fauna aquáticas, causando graves problemas ambientais⁷. Além disso, os corantes azo também causam um impacto negativo em termos de carbono orgânico total (COT), demanda biológica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO)⁸. Em relação aos seus efeitos nos organismos, os corantes são cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos em várias espécies microbiológicas

de peixe. Eles também podem causar danos graves para os seres humanos, tais como disfunção do rim, sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central⁹. A maioria dos corantes são solúveis em água e 5-10% acabam sendo descarregados em sistemas hídricos, dando origem a efluentes altamente coloridos causando problemas graves no ambiente¹⁰. Além disso, eles são quimicamente estáveis e têm pouca biodegradabilidade e, portanto, podem passar através de estações de tratamento convencionais sem serem tratados, de modo que a sua pré-eliminação é de grande importância.

Uma grande variedade de métodos têm sido desenvolvidos para a remoção de corantes sintéticos de águas residuais para reduzir o seu impacto sobre o meio ambiente. As tecnologias envolvem a adsorção em matrizes orgânicas ou inorgânicas, descoloração por fotocatalise, e/ou por processos de oxidação, decomposição microbiológica ou enzimática, etc¹¹.

Com base neste contexto, o objetivo da presente revisão é a compilação de diferentes efeitos negativos da presença de corantes sintéticos em efluentes aquosos e a possibilidade de remoção destes aditivos com base em uma vasta gama de tratamentos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O levantamento bibliográfico do presente trabalho se baseia em dados publicados no portal da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (CAPES), SCIELO Brasil – Scientific Electronic Library online e Science Direct, do período de 1996 a 2016.

3. DESENVOLVIMENTO

Em comparação com outras classes de produtos químicos, corantes azo fazem uma contribuição relativamente pequena para a massa total de poluentes libertados para o ambiente. No entanto, por eles serem altamente coloridos, a contaminação por estes produtos químicos, quando ocorre, é facilmente verificada. A contaminação de águas com corantes azos nos países em desenvolvimento é, talvez, um problema ainda maior. Devido ao seu baixo custo, versatilidade e acessibilidade, corantes azo são muitas vezes os corantes de escolha¹². Como exemplo, constatou-se que existem cerca de 500 indústrias de tingimento em Tirupur, sul da Índia, e que as fábricas localizadas no Rio Noyyal liberam efluentes coloridos contendo corantes azo não tratados diretamente no rio, enquanto que aqueles que não estão localizados no rio, depositam as águas residuais em campos abertos ou lagoas. As quantidades liberadas para o ambiente são tão altas que a fotossíntese nas águas superficiais é inibida e uma quantidade considerável de água subterrânea é visivelmente colorida¹³. A cor interfere na transmissão da luz solar para dentro da corrente de água e prejudica a atividade fotossintética das plantas presentes nesse ecossistema. Além

disso, a oxidação biológica desse material consome o oxigênio dissolvido existente, prejudicando a atividade respiratória dos organismos vivos e, em consequência, causa o aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO)¹⁴.

Além de serem tóxicos, efluentes coloridos também contêm produtos químicos que são cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos a vários organismos^{15,16}. Isto é especialmente grave porque muitos produtos químicos podem causar danos ao material genético sem ser expresso imediatamente. Muitos corantes são feitos de carcinógenos conhecidos como benzidina e, também, são conhecidos por acumularem-se, representando assim uma séria ameaça.

No Canadá, como parte do Governo do Plano de Gestão de Produtos Químicos do Canadá (CMP), substâncias que são utilizadas nas indústrias ou importadas como produtos estão sendo avaliadas conforme a toxicidade ambiental. Corantes azo e antracenediona estão entre os grupos de substâncias que foram identificadas como necessitando de um estudo mais aprofundado¹⁷, porque existe atualmente pouca informação sobre a toxicidade aquática destes compostos.

Tecnologias de tratamento de águas residuais tradicionais têm provado ser ineficazes para o tratamento de águas residuais que contêm corantes sintéticos, devido à estabilidade química destes poluentes. Assim, tem-se verificado que, de 18 corantes azo estudados, 11 compostos passaram pelo processo de lodo ativado praticamente não tratados, 4 foram adsorvidos sobre o lodo ativado e apenas três foram biodegradados¹⁸.

Métodos de tratamento de águas residuais contendo corantes foram revistos recentemente^{19,20,21,22}. Existem vários métodos de tratamento referidos para a remoção de corantes a partir de efluentes e estas tecnologias podem ser divididas em três categorias: métodos biológicos, métodos químicos, e métodos físicos. No entanto, todos eles têm vantagens e desvantagens. Por causa dos problemas de custos elevados de eliminação, muitos destes métodos convencionais para o tratamento de águas residuais não tem sido amplamente aplicado nas indústrias.

Remoção de corantes azo pelo processo de adsorção

Como corantes sintéticos em águas residuais não podem ser eficientemente descoloridos por métodos tradicionais, a adsorção de corantes sintéticos sobre suportes sólidos baratos e eficientes foi considerada como um método simples e econômico para a sua remoção da água.

A aplicação de biopolímeros tais como quitina e quitosana é um dos métodos de adsorção emergentes para a remoção de corantes e íons de metais pesados, mesmo em baixas concentrações²³. A quitosana é um tipo de poliaminossacarídeo natural, sintetizado a partir da desacetilação da quitina, que é um polissacarídeo que consiste predomi-

nantemente de cadeias não ramificadas de $-(1\rightarrow4)-2$ -acetamido-2-desoxi-D-glicose. A quitina é o segundo polímero mais abundante na natureza depois da celulose. Ela pode ser extraída da casca de crustáceos, como camarões, caranguejos, fungos, insetos e outros²⁴. A quitosana é conhecida como um suporte natural ideal para a imobilização de enzimas devido às suas características especiais, tais como a hidrofiliabilidade, a biocompatibilidade, a biodegradabilidade, a não toxicidade, propriedades de adsorção, etc²⁵. A quitosana pode ser utilizada como um adsorvente para remover metais pesados e corantes, devido à presença de grupos amino e hidroxila, os quais podem servir como locais ativos.

As excelentes propriedades de adsorção de suportes à base de carvão também têm sido exploradas para a descoloração de corantes em efluentes industriais. Tem sido repetidamente demonstrado que o tipo de carvão e o seu modo de preparação exerce uma influência marcada na capacidade de adsorção. Qualquer material barato, com um elevado teor de carbono e baixo teor inorgânico, pode ser usado como uma matéria-prima para a produção de carvão ativado²⁶. Subprodutos agrícolas estão disponíveis em grandes quantidades e são um dos recursos renováveis mais abundantes no mundo. Esses resíduos têm pouco ou nenhum valor econômico e muitas vezes apresentam um problema de eliminação. Por conseguinte, existe uma necessidade para valorizar estes subprodutos de baixo custo. Assim, a conversão de resíduos em carvão ativado acrescenta valor econômico considerável, ajuda a reduzir o custo da eliminação dos resíduos e, mais importante, fornece uma alternativa potencialmente barata para os carvões ativados comerciais existentes. Estes resíduos mostraram-se promissoras matérias-primas para a produção de carvão ativado com uma capacidade de adsorção elevada, resistência mecânica considerável, e de baixo teor de cinzas²⁷. O carvão ativado é um carvão amorfo, em que um elevado grau de porosidade tem sido desenvolvido durante a ativação. É esta porosidade que regula a maneira em que o carvão desempenha o seu papel de purificação, e a área de superfície muito grande fornece muitos locais em que a adsorção de impurezas pode ocorrer²⁸.

Os métodos de adsorção, independentemente do carácter orgânico ou inorgânico dos suportes, têm alguns inconvenientes. Uma vez que os processos de adsorção geralmente não são seletivos, outros componentes da água residual também podem ser adsorvidos pelo suporte e a competição entre os adsorbatos pode influenciar a capacidade de ligação do corante e do suportes de forma imprevisível. Além disso, o processo de adsorção remove os corantes sintéticos de águas residuais, concentrando-os sobre a superfície e mantendo a sua estrutura praticamente inalterada. Quando o suporte é regenerado, o destino da solução concentrada resultante de corantes apresenta um problema que não é satisfatoriamente resolvido. Mesmo a mineralização de corantes sobre a superfície do suporte

não pode ser alcançada.

Remoção de corantes azo por fotocatalise e oxidação

Corantes comerciais são concebidos para resistir a fotodegradação, de modo que a seleção das condições catalíticas ótimas para a descoloração de corantes requer pericia considerável. Devido ao interesse comercial e ambiental significativo, a eficácia de um grande número de catalisadores e condições de irradiação foi estabelecida para a descoloração de vários corantes sintéticos.

Provou-se que a presença dos catalisadores aumenta a velocidade de fotodecomposição. O papel de TiO_2 na oxidação foi estudada. Mostrou-se que a taxa de fotodegradação de corantes azóicos, sob irradiação UV depende consideravelmente da estrutura química na presença de TiO_2 . Corantes monoazo foram mais facilmente decompostos que os corantes triazóicos, e corantes diazo não foram incluídos na experiência²⁹. Irradiação UV e TiO_2 foram usadas para a decomposição do Acid Blue 40. O passo inicial de decomposição fotocatalítica foi o ataque de radicais hidroxil na ligação carbono-nitrogênio da cadeia lateral de antraquinona³⁰.

O peróxido de hidrogênio tem sido frequentemente aplicado à descoloração de corantes sintéticos em águas. O peróxido de hidrogênio pode descolorir eficazmente corantes de efluentes em presença de sulfato de Fe (II), com as taxas mais elevadas de descoloração em concentrações mais elevadas dos reagentes³¹. Irradiação UV combinada com tratamento com peróxido de hidrogênio foi utilizado para a descoloração dos corantes mono-azo Acid Red 1 e Acid Yellow 23. A descoloração seguiu um perfil de velocidade de pseudo primeira ordem e a taxa de remoção aumenta com o aumento da concentração de H_2O_2 na solução³².

Ozonização, como um processo de oxidação eficaz, encontrou aplicação na descoloração de corantes sintéticos. Foi relatado que o ozônio efetivamente decompõe corantes azo em efluentes têxteis. A taxa de decomposição foi consideravelmente mais elevada a pH ácido. No entanto, a influência da temperatura e da radiação UV sobre a velocidade de decomposição era negligenciável³³. A influência dos parâmetros operacionais na descoloração de um corante reativo por ozônio tem sido estudada em detalhe. Os resultados indicaram que a velocidade de decomposição aumenta com o aumento do pH e temperatura³⁴. Um método que emprega uma combinação de filtração de membrana com ozonização subsequente foi desenvolvido para a purificação eficaz de águas residuais têxteis coloridas³⁵.

Biodegradação de corantes azo

A aplicação de microrganismos para a biodegradação dos corantes azo é uma alternativa atraente para o desen-

volvimento de processos de biorremediação para o tratamento de águas residuais. Os métodos biológicos produzem menos lodo que os sistemas físicos e químicos, e são economicamente viáveis já que o custo de funcionamento é baixo. Descoloração microbiológica pode ocorrer através de bioissorção, degradação enzimática ou uma combinação de ambos³⁶. A eficácia das técnicas de descoloração para a remoção de corantes azóicos, depende da classe de corante, bem como os seus grupos substituintes variados e as características físico-químicas do efluente, tais como pH, temperatura, teor de sal e a presença de poluentes orgânicos.

Bioissorção com microorganismos

A biomassa de algas, leveduras, fungos filamentosos e bactérias tem sido usada para remover corantes por bioissorção³⁷. A capacidade de bioissorção de um microorganismo é atribuída aos componentes de heteropolissacarídeos e lipídios da parede celular, que contêm diferentes grupos funcionais, incluindo grupos amino, carboxil, hidroxil, fosfato e outros grupos carregados, causando forças de atração fortes entre o corante azóico e a parede celular. Sumathi e Phatak³⁸ verificaram que a descoloração máxima de vários corantes azo usando *Aspergillus foetidus* é alcançada na presença de fontes de carbono e durante o crescimento exponencial. Alguns processos de pré-tratamento podem modificar a capacidade de adsorção da biomassa, tais como autoclavagem, alta temperatura, e tratamento com ácido, formaldeído, NaOH, NaHCO₃ ou CaCl₂, os quais alteraram a superfície do microorganismo e aumentam ou diminuem a capacidade dos locais de ligação^{39,40,41,42,43,44}. As células mortas têm maiores vantagens que as células vivas, por exemplo, elas não necessitam de nutrientes, podem ser armazenadas e utilizadas durante períodos prolongados, e podem ser regeneradas com a utilização de solventes orgânicos ou agentes tensoativos. A eficácia da bioissorção depende das seguintes condições: pH, temperatura, força iônica, tempo de contato, concentração de adsorvente e de corante, estrutura do corante e tipo de microorganismo (Ambrósio).

Degradação enzimática

Corantes azo são componentes xenobióticos deficientes em elétrons devido a sua ligação azo (-N=N-), e, em muitos casos, eles têm grupos sulfônico (SO₃) ou outros que geram uma deficiência de elétrons e que tornam o corante menos susceptível à degradação por microorganismos⁴⁵. Sob condições apropriadas, eles podem ser degradados por redutases⁴⁶. O mecanismo anaeróbico da degradação microbiana de corantes azo nas suas aminas correspondentes é iniciada pela clivagem da ligação azo com a ajuda de uma azoredutase anaeróbia e transferência de elétrons por um mediador redox que atua como um serviço de transporte de elétrons entre o corante extracelular e a redutase intracelular⁴⁷.

A degradação oxidativa de corantes azóicos, é catalisada por peroxidases e as fenoloxidasas, tais como manganês-peroxidase (MnP), lignina-peroxidase (LiP), lacase (Lac), tirosinase (Tyr), N-demetilase^{3,49-54}, e celobiose desidrogenase⁵⁵. Estas oxidases foram encontradas em fungos filamentosos, bactérias e leveduras. As lacases tem potencial para biorremediação, devido à sua capacidade de oxidação não específica, a falta de um requisito para cofatores e uso de oxigênio prontamente disponível como um receptor de elétrons^{56,57}. Na presença dos mediadores adequados, tais como 1-hidroxibenzotriazol ou ABTS (ácido 3-ethylthiazoline-6-sulfônico) as lacases podem quebrar vários compostos difíceis de degradar⁵⁸. Em contraste, os radicais reativos formados pela oxidação dos mediadores, como o ABTS, podem ser utilizados para oxidar alguns corantes, como o azul índigo, azul brilhante G, azul de Coomassie e Orange 7, sem a presença da enzima⁵⁹.

O mecanismo de degradação de corantes azo sulfonados por LiP envolve duas oxidações sucessivas de um elétron do anel fenólico pelas formas oxidadas de LiP com H₂O₂. O íon resultante de carbono que carrega a ligação azo, conduz à formação de uma quinona e fenildiazina correspondente via ataque nucleofílico pela água. Este produto é então oxidado com o O₂ a um radical fenil, e a ligação azo é eliminada como N₂⁶⁰. O ciclo catalítico de MnP prossegue através de uma oxidação pelo H₂O₂ inicial a um intermediário que promove a oxidação de Mn²⁺ para Mn³⁺, que é estabilizada por ácidos orgânicos. O complexo de ácido orgânicos Mn³⁺ formado atua como um oxidante ativo; desta forma, de MnP é capaz de oxidar a lignina, bem como corantes têxteis⁵¹.

4. CONCLUSÃO

A partir dos artigos pesquisados neste estudo, é evidente que um progresso substancial tem sido alcançado no tratamento de águas residuais contendo corantes azo, e existe também uma indicação de que algumas das abordagens tendem a ser mais eficazes do que outras. Embora as quantidades de produtos químicos utilizados são muito grandes e o custo de exploração bastante elevada, os métodos físico-químicos ou os seus métodos combinados são ainda muitas vezes empregues para remoção de cor. A maior vantagem dos métodos físico-químicos é o curto espaço de tempo necessário para o tratamento. No entanto, alternativas a estes processos vem sendo consideradas devido à redução da matéria orgânica e a produção de uma grande quantidade de lamas nocivas por estes processos. Algumas espécies de fungos e bactérias têm sido usadas para biodegradação e apresentam uma elevada capacidade para a bioissorção de corantes azo, ou de resíduos destes corantes. Estes estudos têm mostrado que os métodos biológicos têm um grande potencial para o tratamento de águas e águas residuais contendo corantes. No entanto,

nenhum deles é capaz de tratar completamente os efluentes, necessitando de tratamentos complementares. Portanto, ainda é necessário aprofundar os estudos sobre os métodos biológicos.

REFERÊNCIAS

- [1] Rai H, Bhattacharya M, Singh J, Bansal TK, Vats P, Banerjee UC. Removal of Dyes from the Effluent of Textile and Dye-stuff Manufacturing Industry: A Review of Emerging Techniques with Reference to Biological Treatment. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2005; 35(3):219-238.
- [2] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresour Technol* 2001; 77(3):247-255.
- [3] Saratale RG, Saratale GD, Chang JS, Govindwar ST. Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes. *Taiwan Inst of Chem Eng* 2011; 42(1):138-157.
- [4] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Int* 2004; 30(7):953-971.
- [5] Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 2014; 209:172-184.
- [6] Mishra G, Tripathy M. A critical review of the treatments for decolorization of textile effluent. *Colourage* 1993; 40(10):35-38.
- [7] Vandevivere PC, Bianchi R, Verstraete W. Treatment and Re-use of Wastewater from the Textile Wet-processing Industry: Review of Emerging Technologies. *J Chem Technol Biotechnol* 1998; 72(4):289-302.
- [8] Saratale RG., Saratale GD, Kalyani DC, Chang JS, Govindwar SP. Enhanced Decolorization and Biodegradation of Textile Azo Dye Scarlet R by Using Developed Microbial Consortium-GR. *Bioresour Technol* 2009; 100(9):2493-2500.
- [9] Kadirvelu K, Kavipriya M, Karthika C, Radhika M, Vennilamani N, Pattabhi S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour Technol* 2003; 87(1):129-132.
- [10] Asgher M, Bhatti HN. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of (Citrus) waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecol Eng* 2012; 38(1):79-85.
- [11] Hao OJ, Kim H, Chiang PC. Decolorization of wastewater. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2000; 30:449-502.
- [12] Tincher WC, Robertson JR. Analysis of dyes in textile dyeing wastewater. *Textile Chemist and Colorist* 1982; 14(12):41-47.
- [13] Navasivayam C, Yamuna RT. Removal of congo red from aqueous solutions by biogas waste slurry. *Chem Technol Biotechnol* 1992; 5(2):153-157.
- [14] Silveira SSB, Sant'Ana, FSP. Poluição Hídrica. In: Margulis S. Meio Ambiente: Aspectos Técnicos e econômicos. Rio de Janeiro: IPEA/PNUD, 1990.
- [15] Novotny C, Dias N, Kapanen A, Malachova K, Vandrovcova M, Itavarra M, Lima N,. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo and anthraquinone dyes. *Chemosphere* 2006; 63(9):1436-1442.
- [16] Mathur N, Bhatnagar P. Mutagenicity assessment of textile dyes from Sangner (Rajasthan). *Journal of Environmental Biology* 2007; 28(1):123-126.
- [17] Hill J, Okonski A, Aikawa B, Blechinger S, Gagne M, Hughes K. First stages in the ecological and human health assessment of aromatic azo and benzidine-based compounds on Canada's domestic substances list. In: 32nd Society of Environmental Toxicology and Chemistry (North America) Meeting, Boston, MA, USA, 2011.
- [18] Shaul GM, Holdsworth TJ, Dempsey CR, Dostal KA. Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere* 1991; 22(1-2):107-19.
- [19] Lian L, Guo L, Guo C. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J Hazard Mater* 2009; 161(1):126-131.
- [20] El-Halwany MM. Study of adsorption isotherms and kinetic models for methylene blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II). *Desalination* 2010; 250(1):208-213.
- [21] Sen S, Demirer GN. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water Res* 2003; 37(8):1868-1878.
- [22] Sharma KP, Sharma S, Sharma S, Singh PK, Kumar S, Grover R, Sharma PK. A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests. *Chemosphere* 2007; 69(1):48-54.
- [23] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 2006; 97(9):1061-1085.
- [24] Wan Ngah WS, Isa IM. Comparison study of copper ion adsorption on chitosan dowex A-1 and zerolit 225. *Journal of Applied Polymer Science* 1998; 67(6):1067-1070.
- [25] Kumar MNVR. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers* 2000; 46(1):1-27.
- [26] Okieimen FE, Okieimen CO, Wuana RA. Preparation and characterization of activated carbon from rice husks. *J Chem Soc* 2007; 32:126-136.
- [27] Savova D, Apak E, Ekinci E, Yardim F, Petrova N, Budinova T, et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenergy* 2001; 21(2):133-142.
- [28] Phan NH, Rio S, Faur C, Le Coq L, Le Cloirec P, Nguyen TH. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon* 2006; 44(12):2569-2577.
- [29] Reutergrath LB, Iangpashuk M. Photocatalytic decolorization of reactive azo dye: a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis. *Chemosphere* 1997; 35(3):585-596.
- [30] Liakou S, Pavlou S, Lyberatos G. Ozonation of azo dyes. *Water Sci Technol* 1997; 35(4):279-286.
- [31] Kuo WG. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res* 1992; 26(7):881-886.
- [32] Tang WZ, Zhang Z, An H, Quintana MO, Torres DF. TiO₂/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions. *Environ Technol* 1997; 18(1):1-12.
- [33] Koyuncu I, Afsar H. Decomposition of dyes in the textile wastewater with ozone. *J Environ Sci Health Part A, Environ Sci Eng Toxic Hazard Substance Control A* 1996; 31:1035-1041.
- [34] Wu JN, Wang TW. Effects of some water-quality and operating parameters on the decolorization of reactive dye solutions by ozone. *J Environ Sci Health, Part A* 2001; 36(7):1335-1347.

- [35] Wu JN, Eiteman MA, Law SE. Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater. *J Environ Eng (ASCE)* 1998; 124(3):272–277.
- [36] Wu Y, Li T, Yang L. Mechanisms of removing pollutants from aqueous solutions by microorganisms and their aggregates: a review. *Bioresour Technol* 2012; 107:10–18.
- [37] Bhatnagar A, Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment: a review. *Chem Eng J* 2010; 157(2-3): 277–296
- [38] Sumathi S, Phatak V. Fungal treatment of bagasse based pulp and paper mill wastes. *Environ Technol* 1999; 20(1):93–98.
- [39] Lim SL, Chu WL, Phang SM. Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresour Technol* 2010; 101(19):7314–7322.
- [40] Fu F, Viraraghavan T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresour Technol* 2001; 79(3):251–262.
- [41] Srinivasan A, Viraraghavan T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *J Environ Manage* 2010; 91(10):1915–1929.
- [42] Ambrósio ST, Vilar Júnior JC, da Silva CAA, Okada K, Nascimento AE, Longo RL, et al. A biosorption isotherm model for the removal of reactive azo dyes by inactivated mycelia of *Cunninghamella elegans* UCP542. *Molecules* 2012; 17(1):452–462.
- [43] Fu Y, Viraraghavan T. Removal dye from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Water Qual Res J Can* 2000; 35(1):95–111.
- [44] Vijayaraghavan K, Yun YS. Utilization offermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution. *J Hazard Mater* 2007; 141(1):45–52.
- [45] Kuberan T, Anburaj J, Sundaravadivelan C, Kumar P. Biodegradation of azo dye by *Listeria* sp. *Int J Environ Sci* 2011;1:1760–1770.
- [46] Chacko JT, Subramaniam K. Enzymatic degradation of azo dyes: a review. *Int J Environ Sci* 2011; 1:1250–1260.
- [47] Ramalho PA, Scholze H, Cardoso MH, Ramalho MT, Oliveira-Campos AM. Improved conditions for the aerobic reductive decolourisation of azo dyes by *Candida zeylanoides*. *Enzyme Microb Technol* 2002; 31(6):848–854.
- [48] Saratale GD, Saratale RG, Chang JS, Govindwar SP. Fixed-bed decolorization of Reactive Blue 172 by *Proteus vulgaris* NCIM-2027 immobilized on *Luffa cylindrica* sponge. *Int Biodeter Biodegr* 2011; 65(3):494–503.
- [49] Martorell MM, Pajot HF, de Figueroa LIC. Dye-decolourizing yeasts isolated from Las Yungas rainforest Dye assimilation and removal used as selection criteria. *Int Biodeter Biodegr* 2012; 66(1):25–32.
- [50] Jadhav SB, Phugare SS, Patil PS, Jadhav JP. Biochemical degradation pathway of textile dye Remazol Red and subsequent toxicological evaluation by cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress studies. *Int Biodeter Biodegr* 2011; 65(6):733–743.
- [51] Husain Q. Peroxidase mediated decolorization and remediation of wastewater containing industrial dyes: a review. *Rev Environ Sci Biotechnol* 2010; 9(2):117–140.
- [52] Oturkar CC, Nemade HN, Mulik PM, Patole MS, Hawaldar RR, Gawai KR. Mechanistic investigation of decolorization and degradation of Reactive Red 120 by *Bacillus lentus* B1377. *Bioresour Technol* 2011; 102(2):758–764.
- [53] Durán N, Esposito E. Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. *Appl Catal B: Environ* 2000; 28(2):83–99.
- [54] Baldrian P. Fungal laccases – occurrence and properties. *FEMS Microbiol Rev* 2006; 30(2):215–242.
- [55] Tilli S, Ciullini I, Scozzafava A, Briganti F. Differential decolorization of textile dyes in mixtures and the joint effect of laccase and cellobiose dehydrogenase activities present in extracellular extracts from *Funalia trogii*. *Enzyme Microbiol Technol* 2011; 49(5):465–471.
- [56] Telke AA, Ghodake GS, Kalyani DC, Dhanve RS, Govindwar SP. Biochemical characteristics of a textile dye degrading extracellular laccase from a *Bacillus* sp. ADR. *Bioresour Technol* 2011; 102(2):1752–1756.
- [57] Kalyani D, Dhiman SS, Kim H, Jeya M, Kim IW, Lee JK. Characterization of a novel laccase from the isolated *Coltricia perennis* and its application to detoxification of biomass. *Process Biochem* 2012; 47(2):671–678.
- [58] Fang Z, Li T, Wang Q, Zhang X, Peng H, Fang W, et al. A bacterial laccase from marine microbial metagenome exhibiting chloride tolerance and dye decolorization ability. *Appl Microbiol Biotechnol* 2011; 89(4):1103–1110.
- [59] Solís-Oba M, Bárzana E, García-Garibay M, Viniegra-González G. The ABTS+ an oxidant agent of different chemical compounds and its recycling process between laccase and substrate. *Rev Mex Ing Quim* 2007; 6(3):275–281.
- [60] Chivukula M, Spadaro JT, Renganathan V. Lignin peroxidase-catalyzed oxidation of sulfonated azo dyes generates novel sulfophenyl hydroperoxides. *Biochemistry* 1995; 34(23):7765–7772.