



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

JOSÉ KLEBER SOUSA OLIVEIRA JÚNIOR

**EFEITO DO CORANTE AZO REACTIVE BLACK 5 NO PROCESSO DE
GRANULAÇÃO AERÓBIA EM REATOR EM BATELADA SEQUENCIAL**

FORTALEZA

2020

JOSÉ KLEBER SOUSA OLIVEIRA JÚNIOR

EFEITO DO CORANTE AZO REACTIVE BLACK 5 NO PROCESSO DE GRANULAÇÃO
AERÓBIA EM REATOR EM BATELADA SEQUENCIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino
Coorientador: Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- O47e Oliveira Júnior, José Kleber Sousa.
Efeito do corante azo Reactive Black 5 no processo de granulação aeróbia em reator em batelada sequencial / José Kleber Sousa Oliveira Júnior. – 2020.
70 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino.
Coorientação: Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva.
1. Lodo granular aeróbio. 2. Remoção de cor. 3. Tratamento de esgoto. I. Título.

CDD 628

JOSÉ KLEBER SOUSA OLIVEIRA JÚNIOR

EFEITO DO CORANTE AZO REACTIVE BLACK 5 NO PROCESSO DE GRANULAÇÃO
AERÓBIA EM REATOR EM BATELADA SEQUENCIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em 06/03/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva (Coorientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Heraldo Antunes Silva Filho
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Aos meus pais Kleber e Norbélia e ao meu
irmão Victor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todos os dias da minha vida e pela força, proteção e coragem dada a mim para que eu conseguisse correr atrás de mais esse objetivo em minha vida.

Aos meus pais Kleber e Norbélia, por todos os ensinamentos compartilhados e pelo amor, carinho, apoio e dedicação dados a mim ao longo da minha vida. Sem eles nada disso seria possível.

Ao meu irmão Manoel Victor pelo companheirismo e pelo meu crescimento pessoal.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino pela sua excelente orientação, pelos ensinamentos, dicas e paciência.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva por todo suporte dado ao longo da pesquisa, pelos conhecimentos e pela paciência.

A todos os meus familiares, pelas alegrias e pelos bons momentos compartilhados em família.

A minha namorada Beatriz, pelo amor, companheirismo, paciência e atenção e por estar sempre ao meu lado me apoiando.

Aos meus amigos de pós-graduação e aos do LABOSAN, pelos bons momentos compartilhados e pelas ajudas durante essa jornada.

A todos amigos, pelo carinho, apoio e companheirismo.

Aos membros dessa banca, pela disponibilidade de participação e pelas dicas.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelos conhecimentos e suporte durante o mestrado.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, foi avaliado o impacto do corante azo *Reactive Black 5* (RB5) no processo de granulação aeróbia, na estabilidade dos grânulos e no desempenho de remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) de um sistema de lodo granular aeróbio (LGA). Também foi avaliado o impacto do corante azo RB5 na estabilidade dos grânulos aeróbios e no desempenho de remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) de um sistema de LGA cuja biomassa foi previamente granulada na ausência de corantes. Ainda, a remoção de cor foi avaliada na ausência e na presença de diferentes concentrações do mediador redox antraquinona-2,6-dissulfonato de sódio (AQDS). O processo de granulação ocorreu satisfatoriamente na presença e ausência do corante RB5. Na presença do corante, os grânulos apresentaram pior sedimentabilidade e menores dimensões que os formados na ausência de corante. Portanto, o corante interferiu nas características físicas dos grânulos. Entretanto, estes apresentaram elevado desempenho de degradação dos diferentes poluentes. Os reatores apresentaram excelentes remoções de DQO (superior à 95%). Em relação ao nitrogênio, os sistemas oxidaram quase que completamente a amônia (nitrificação), porém ocorreram acúmulos de nitrato e nitrito, indicando dificuldades no processo de desnitrificação. As remoções de fósforo foram baixas quando comparadas aos valores reportados sistemas de LGA. A adição do corante RB5 no afluente do sistema com biomassa previamente granulada na ausência de corante reduziu a sedimentabilidade e o tamanho dos grânulos. Porém, não foram observadas grandes variações nas eficiências de remoção da DQO nos dois sistemas, e os valores mantiveram-se acima de 85% durante quase todo o experimento. Com relação às frações de nitrogênio, ocorreu maior acúmulo de nitrato no reator suplementado com corante, indicando uma melhor desnitrificação no sistema operado sem corante. Quanto ao fósforo, as eficiências de remoção nos dois sistemas foram semelhantes e relativamente baixas. Finalmente, a adição do mediador redox AQDS e o aumento de sua concentração elevaram a eficiência de remoção do corante RB5, porém a cor residual ainda se manteve relativamente elevada, em especial para o descarte adequado do efluente.

Palavras-chave: Lodo granular aeróbio. Remoção de cor. Tratamento de esgotos.

ABSTRACT

In the present work, the impact of the azo dye Reactive Black 5 (RB5) on the aerobic granulation process, stability of the granules, and performance of organic matter and nutrients (nitrogen and phosphorus) removal of an aerobic granular sludge (AGS) system was evaluated. In addition, the impact of the azo dye RB5 on the stability of the aerobic granules and performance of organic matter and nutrients (nitrogen and phosphorus) removal of an AGS system whose biomass was previously granulated in the absence of dyes was evaluated. Furthermore, color removal was evaluated in the absence and presence of different concentrations of the redox mediator sodium anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS). The granulation process occurred satisfactorily in the presence and absence of the dye RB5. In the presence of the dye, the granules showed worse settleability and smaller dimensions than those formed in the absence of dye. Therefore, the dye interfered with the physical characteristics of the granules. However, those showed high degradation performance for different pollutants. The reactors showed excellent COD removals (greater than 95%). Regarding nitrogen, the systems oxidized the ammonia almost completely (nitrification), however nitrate and nitrite accumulations occurred, indicating difficulties in the denitrification process. The phosphorus removals were low when compared to the reported values for AGS systems. The addition of the dye RB5 in the influent of the system with biomass previously granulated in the absence of dyes reduced the settleability and the size of the granules. However, no great variations were observed in the COD removal efficiencies in both systems, and the values remained above 85% during almost the entire experiment. Regarding the nitrogen fractions, a higher nitrate accumulation occurred in the dye-supplemented reactor, indicating a better denitrification in the dye-free system. As for phosphorus, the removal efficiencies in the two systems were similar and relatively low. Finally, the addition of the redox mediator AQDS and the increase in its concentration improved the removal efficiency of the dye RB5, however the residual color still remained relatively high, especially for the proper disposal of the effluent.

Keywords: Aerobic granular sludge. Color removal. Wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas moleculares dos corantes azo: <i>Reactive Red 2</i> (RR2) e <i>Reactive Black 5</i> (RB5).....	17
Figura 2 – Rota tradicional de tratamento de efluentes oriundos de indústrias têxteis.....	18
Figura 3 – Rota de degradação anaeróbia dos corantes azo.....	23
Figura 4 – Processo de remoção de cor sob condições anaeróbias.....	24
Figura 5 – Degradação biológica de corantes azo por processo anaeróbio-aeróbio.....	25
Figura 6 – Reação co-metabólica envolvida na descoloração redutiva de corantes azo na presença de mediadores redox.....	26
Figura 7 – Representação das diferentes camadas de um grânulo aeróbio.....	28
Figura 8 – Estrutura molecular do corante <i>Reactive Black 5</i> (RB5).....	36
Figura 9 – Estrutura molecular do mediador redox antraquinona-2,6-dissulfonato de sódio (AQDS).....	39
Figura 10 – Variação do IVL_{30} e da concentração de SSV dos reatores R1 e R2.....	41
Figura 11 – Micrografia eletrônica por varredura do lodo de inóculo e dos grânulos dos reatores R1 e R2.....	44
Figura 12 – Variação da composição das SPE dos reatores R1 e R2.....	45
Figura 13 – Concentrações afluente e efluente do corante RB5 e eficiências de remoção do reator R2 ao longo do experimento.....	49
Figura 14 – Variação do IVL_{30} e da concentração de SSV dos reatores R3 e R4.....	51
Figura 15 – Micrografia eletrônica por varredura do lodo de partida e dos grânulos dos reatores R3 e R4.....	52
Figura 16 – Variação da composição das SPE dos reatores R3 e R4.....	53
Figura 17 – Concentrações afluente e efluente do corante RB5 e eficiências de remoção do reator R4 ao longo do experimento.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens de alguns métodos físico-químicos.....	19
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens de alguns métodos químicos.....	20
Tabela 3 – Distribuição de tempo do ciclo (6 h) dos reatores R1 e R2 nas etapas I, II e III...	36
Tabela 4 – Condições operacionais dos reatores R3 e R4 nas etapas I, II e III.....	37
Tabela 5 – Parâmetros físicos dos reatores R1 e R2 no período de maturação (etapa III).....	41
Tabela 6 – Desempenho de remoção de matéria orgânica e nutrientes dos reatores R1 e R2 ao longo do experimento.....	47
Tabela 7 – Concentrações médias afluente e efluente do corante RB5 e eficiência média de remoção do reator R2.....	48
Tabela 8 – Parâmetros físicos dos reatores R3 e R4 na etapa III.....	52
Tabela 9 – Desempenho de remoção de matéria orgânica e nutrientes dos reatores R3 e R4 ao longo do experimento.....	55
Tabela 10 – Concentrações médias afluente e efluente do corante RB5 e eficiência média de remoção do reator R4.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AQDS.....	Antraquinona-2,6-dissulfonato
DEHA.....	Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental
DQO.....	Demanda química de oxigênio
LABOSAN.....	Laboratório de saneamento
LGA.....	Lodo Granular Aeróbio
pH.....	Potencial hidrogeniônico
RB5.....	<i>Reactive Black 5</i>
RBS.....	Reator em batelada sequencial
SPE.....	Substância polimérica extracelular
UASB.....	<i>Upflow anaerobic sludge blanket</i>
UFC.....	Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	OBJETIVOS.....	14
2.1	Objetivo geral.....	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	A indústria têxtil e seus problemas ambientais.....	14
3.2	Características gerais dos corantes.....	16
3.3	Métodos de degradação do corante.....	17
3.3.1	<i>Métodos físico-químicos</i>	18
3.3.2	<i>Métodos químicos</i>	19
3.3.3	<i>Métodos biológicos</i>	21
3.3.3.1	<i>Microrganismos envolvidos</i>	21
3.3.3.2	<i>Condições necessárias para a completa remoção dos corantes</i>	23
3.3.3.3	<i>Aplicação de mediadores redox</i>	25
3.4	Tecnologia de lodo granular aeróbio (LGA).....	28
3.4.1	<i>Processo de formação do grânulo aeróbio</i>	29
3.4.2	<i>Fatores que afetam o processo de formação do grânulo</i>	30
3.4.3	<i>Remoção de corantes em sistemas granulares aeróbios</i>	32
4.	METODOLOGIA.....	35
4.1	Experimento 1.....	35
4.1.1	<i>Configuração experimental</i>	35
4.1.2	<i>Procedimento experimental</i>	36
4.2	Experimento 2.....	36
4.2.1	<i>Configuração experimental</i>	37
4.2.2	<i>Procedimento experimental</i>	37
4.3	Análises laboratoriais.....	38
4.4	Análises estatísticas.....	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	Experimento 1.....	40
5.1.1	<i>Características dos grânulos</i>	40
5.1.2	<i>Remoção de matéria orgânica e nutrientes</i>	45
5.1.3	<i>Remoção de cor</i>	48

5.2	Experimento 2.....	50
5.2.1	<i>Características dos grânulos.....</i>	50
5.2.2	<i>Remoção de matéria orgânica e nutrientes.....</i>	53
5.2.3	<i>Remoção de cor.....</i>	56
6.	CONCLUSÃO.....	59
	REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um importante setor econômico no mundo, tendo sido responsável por 1,8% das exportações mundiais em 2018, o que correspondeu ao montante de US\$ 290,10 bilhões. No Brasil, essa indústria tem sido bastante relevante no desenvolvimento do país, sendo o Ceará o quinto maior produtor têxtil nacional (4,4%). No Nordeste, o Ceará é o maior produtor e empregador, com 5,2% dos empregos no Brasil (MENDES JÚNIOR, 2019).

Assim, com a crescente demanda por produtos têxteis nas últimas décadas, observou-se um crescimento proporcional na geração de efluentes, por meio dos quais grandes quantidades de corantes, principalmente do grupo azo (N=N) (~50% da produção mundial), e outros produtos químicos são descartados nas águas superficiais (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

O descarte desses efluentes coloridos representa um sério problema ambiental e de saúde pública, pois, além de afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases nos corpos hídricos, muitos corantes e seus subprodutos são tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (BANAT *et al.*, 1996; WEISBURGER, 2002).

A remoção de cor ainda é uma das maiores dificuldades enfrentadas pelas estações de tratamento de efluentes das indústrias têxteis, já que os corantes e pigmentos são fabricados para serem resistentes à biodegradação, podendo permanecer no meio ambiente por longos períodos de tempo (HAO, KIM e CHIANG, 2000).

Diferentes técnicas físicas e químicas têm sido investigadas no tratamento de efluentes contendo corantes, como coagulação e floculação (MOGHADDAM, *et al.*, 2010), adsorção (MOGHADDAM, *et al.*, 2012), nanofiltração (GOMES *et al.*, 2005) e eletrocoagulação (VIANNEY *et al.*, 2014). Contudo, esses métodos, geralmente, são caros e apenas transferem os poluentes de uma fase para outra. Já os sistemas biológicos de tratamento têm merecido bastante destaque por seres menos nocivos ao meio ambiente, apresentarem custos menores, praticidade operacional e boas eficiências de remoção de corantes e outros contaminantes presentes nos efluentes têxteis (MOGHADDAM; MOGHADDAM, 2016).

O processo de biodegradação dos corantes azo por microrganismos ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, ocorre a clivagem redutiva das ligações azo sob condições anaeróbias, resultando na formação das aminas aromáticas. Estas são livres de cor, porém são tóxicas. Na segunda etapa, microrganismos aeróbios transformam essas aminas em ácidos

orgânicos, CO₂ e H₂O (AMARAL *et al.*, 2014). Nesse contexto, são comuns na literatura estudos que utilizam tratamentos biológicos combinados anaeróbios/aeróbios para efluentes contendo corantes utilizando consórcios microbianos (CHANG; LIN, 2000; VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005; LODATO *et al.*, 2007; KOUPAIE *et al.*, 2013).

Dentre esses tratamentos biológicos, a granulação aeróbia é uma tecnologia nova e vem ganhando bastante destaque. Os grânulos aeróbios consistem em agregados microbianos altamente empacotados, contendo milhões de microrganismos por grama de biomassa, os quais representam diferentes espécies bacterianas, cada uma com sua função específica na degradação dos diversos poluentes presentes em águas residuárias complexas (LIU; TAY, 2004).

Além da menor área ocupada, os sistemas de lodo granular aeróbio (LGA) permitem a retenção de altas concentrações de biomassa no reator. As principais características do LGA que favorecem o tratamento eficiente com menor pegada ecológica são: i) partículas de lodo grandes e densas; ii) manutenção de diferentes microambientes redox, isto é, regiões aeróbias, anóxicas e anaeróbias; iii) alta retenção de biomassa; iv) alto controle sobre reações metabólicas, regulado pelo oxigênio dissolvido (OD); e v) cooperação metabólica entre microrganismos autotróficos e heterotróficos (NANCHARAIH; REDDY, 2018).

Assim, a tecnologia de LGA parece ser uma opção razoável para o tratamento de efluentes contendo corantes azo. A ideia é baseada na hipótese de que reações aeróbias e anóxicas/anaeróbias possam ocorrer simultaneamente em sistemas granulares, possibilitando a remoção simultânea de matéria orgânica, nutrientes e outros compostos tóxicos e recalcitrantes como os corantes azo.

Até onde se sabe, pesquisas sobre o tratamento de efluentes têxteis usando lodo granular aeróbio em reatores em bateladas sequenciais (SBRs) são poucas (MUDA *et al.*, 2010; LOURENÇO *et al.*, 2015; LOTITO, *et al.*, 2014; MOGHADDAM; MOGHADDAM, 2016). Além disso, os poucos trabalhos já realizados utilizaram o lodo pré-granulado na ausência dos corantes, ou seja, até o presente momento, não foi avaliado o efeito do corante no processo de formação dos grânulos aeróbios. Adicionalmente, é possível que, em virtude da estratificação das camadas no interior do grânulo, a redução do corante possa apresentar limitações na transferência de elétrons. Diante disso, é interessante investigar o uso de compostos mediadores redox, que tem a capacidade de transportar equivalentes redutores de um doador de elétrons para o corante, aumentando a cinética da reação de redução e, logo, as taxas de descoloração em reatores com lodo granular aeróbio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência do corante *Reactive Black 5* (RB5) no processo de formação de lodo granular aeróbio e estabilidade operacional e verificar o impacto da adição de um mediador redox na remoção desse corante.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o impacto do corante azo RB5 no processo de granulação aeróbia, na estabilidade dos grânulos e no desempenho de remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) de um sistema de LGA.
- Avaliar a remoção de cor do corante RB5 ao longo do processo de formação e maturação dos grânulos aeróbios.
- Avaliar o impacto do corante azo RB5 na estabilidade dos grânulos aeróbios e no desempenho de remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) de um sistema de LGA cuja biomassa foi previamente granulada na ausência de corantes.
- Avaliar a remoção de cor na ausência e na presença de diferentes concentrações do mediador redox antraquinona-2,6-dissulfonato de sódio (AQDS) em sistema LGA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A indústria têxtil e seus problemas ambientais

A indústria têxtil mundial tem evoluído constantemente, inclusive suas trocas comerciais internacionais. O comércio mundial de fibras têxteis – naturais e químicas (sintéticas/artificiais) – cresceu 27,7% entre 2006 e 2015 com média de crescimento de 2,76% ao ano, passando de US\$ 256,0 para US\$ 327,0 bilhões (MENDES JÚNIOR, 2017).

Em relatório da Lafis (LAFIS, 2017), na lista dos maiores países produtores de têxteis e confecções, a Ásia se destaca, concentrando cerca de 70% da produção mundial. A China sozinha possui 54% da produção mundial de têxteis e 49,7% de confecções, de acordo com dados de 2013. Em segundo lugar na lista vem a Índia, com 7,1% e 7,9% de *market share* nos segmentos têxteis e confecções, respectivamente. O Brasil aparece na quinta posição dos maiores produtores de têxteis e em quarto na produção de confecções, com 2,7% e 2,5% de *market share*, respectivamente.

A indústria têxtil no Brasil desempenha um papel importante na economia, tanto na criação de empregos quanto no valor da produção industrial. Dados divulgados pelo IEMI (2016) mostram que em 2015 o setor foi responsável pela ocupação de 1,5 milhão de empregos ou 16,9% dos empregos totais no setor industrial, enquanto, em termos monetários, foi responsável pela venda de US\$ 53,4 bilhões. Isso corresponde a 5,6% da indústria de transformação (excluindo construção civil e mineração), que representou 2,5% do PIB em 2015. Essa produção nacional é destinada em grande parte ao mercado interno e uma porcentagem menor para exportação. Mesmo exportando parte da produção, os resultados da balança comercial mostram um crescimento contínuo da entrada de produtos importados (LUCATO; COSTA; DE OLIVEIRA NETO, 2017).

A indústria têxtil brasileira e, particularmente, a nordestina são predominantemente produtoras de fios, tecidos e malhas de fibras naturais, especialmente o algodão. O Ceará é o Estado nordestino que mais tem atraído empresas têxteis, aumentando a importância desse setor, que tem tradição, especialmente, no segmento de fiação (VIANA, 2005).

O atual estágio de desenvolvimento da indústria cearense resultou da descentralização da indústria nacional. Como, porém, o desenvolvimento do capitalismo é contraditório, temos a concentração da indústria têxtil em escala local, uma vez que no espaço cearense este crescimento fabril têxtil é significativo na Região Metropolitana de Fortaleza, notadamente na Capital e no Baixo Jaguaribe, em Jaguaruana. A produção industrial têxtil

ocorre de forma concentrada na RMF, mesmo com a propaganda de interiorização industrial pelo Governo Estadual e a despeito da descentralização industrial do mundo (MUNIZ, 2016).

Diante do crescimento desse setor industrial, os problemas ambientais inerentes a essa atividade começaram a se agravar. Pode-se citar as emissões atmosféricas, a geração de grande quantidade de resíduos, boa parte classificados como perigosos, e o grande volume de efluente gerado (XU *et al.*, 2019).

Dentre os vários produtos utilizados na indústria têxtil destaca-se os corantes, substâncias responsáveis por conferir cor a alguns materiais como tecidos, papéis, borrachas, plásticos, cosméticos, medicamentos entre outros. Em particular, o descarte de efluentes coloridos no meio ambiente é indesejável não somente por afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases nos corpos hídricos, mas também por muitos corantes e seus subprodutos serem tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (BANAT *et al.*, 1996; WEISBURGER, 2002). Os corantes também podem aumentar a demanda química de oxigênio (DQO) do corpo de água contaminado (AHMAD *et al.*, 2015). Além disso, os efluentes têxteis, geralmente, apresentam elevada salinidade, altas temperaturas e presença de outros compostos tóxicos que podem afetar o desempenho dos sistemas de tratamento além de prejudicar os ecossistemas locais onde serão lançados (AMARAL *et al.*, 2014).

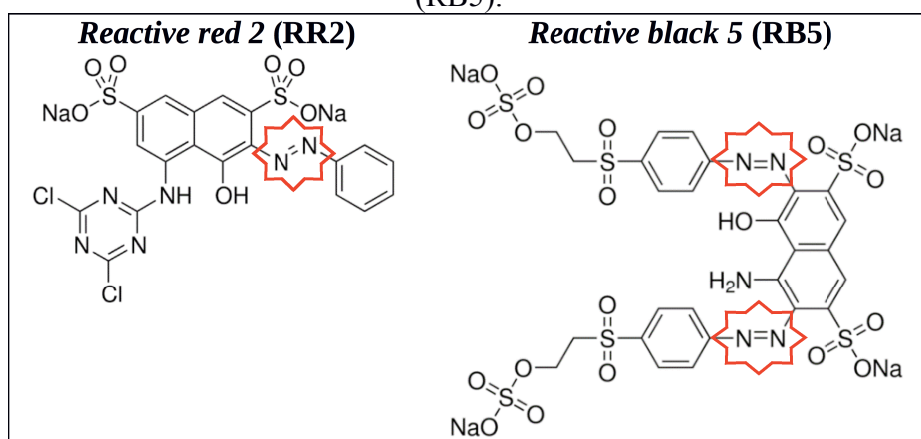
3.2 Características gerais dos corantes

Os corantes são classificados de acordo com sua aplicação e estrutura química. Eles são compostos de um grupo de átomo (grupos funcionais) responsável pela cor, chamado de cromóforos. A molécula dos corantes pode conter um ou mais cromóforos. Os mais importantes tipos de cromóforos são: azo ($-N=N-$), carbonila ($-C=O$), meteno ($-CH=$) e os grupos quinoides. Associado aos cromóforos, cita-se os auxocromos, que são grupos substituintes retiradores ou doadores de elétrons que modificam ou intensificam a cor. Os auxocromos mais importantes são os grupos amina ($-NH_2$), carboxila ($-COOH$), sulfonato ($-SO_3H$) e hidroxila ($-OH$) (DOS SANTOS, 2005a; DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007a).

Os corantes, em geral, são sintetizados para resistir ao ataque aeróbio, à degradação por luz solar, à água e ao sabão; o que significa dizer que são resistentes à completa degradação no meio ambiente (SAVIN; BUTNARU, 2008). Dentre os vários tipos de corantes existentes, destaca-se o corante azo, o qual é responsável, atualmente, por mais de 50% da produção total de corantes no mundo (BRUSCHWEILER; MERLOT, 2017).

Os corantes azo são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações duplas entre átomos de nitrogênio (N=N); dependendo do número de ligações azo na molécula, classificam-se em: monoazo, diazo, triazo e poliazo (CHACKO; SUBRAMANIAM, 2011; SARATALE et al., 2011; LEELAKRIANGSAK, 2013; CHENGALROYEN; DABBS, 2013). Além disso, anéis aromáticos e grupos sulfônicos também formam as moléculas de corantes azo. Os compostos aromáticos são complexos com diversidade estrutural significativa e propriedades que são alteradas para proporcionar um elevado grau de estabilidade química, biológica e fotocatalítica (SARATALE *et al.*, 2011). As estruturas moleculares de dois corantes azo, um monoazo e o outro diazo, são mostradas na Figura 1.

Figura 1 – Estruturas moleculares dos corantes azo: *Reactive Red 2 (RR2)* e *Reactive Black 5 (RB5)*.

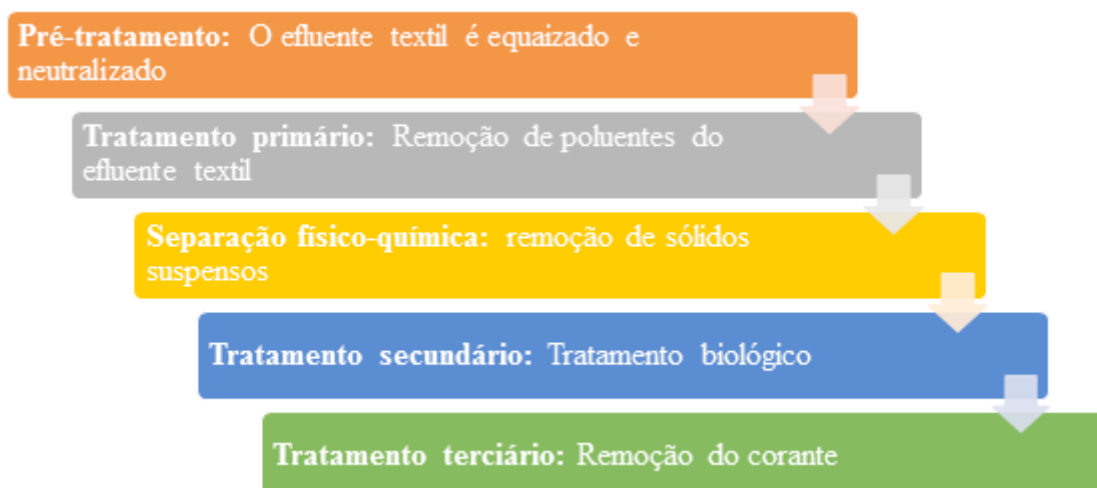


3.3 Métodos de remoção do corante

Os corantes são compostos resistentes à degradação já que seu uso está associado à fabricação de materiais de uso intenso e elevada durabilidade. Por conta disso, o emprego de tecnologias convencionais de tratamento de esgoto não tem apresentado resultados satisfatórios na remoção de corantes de elevada estabilidade química.

Até o final dos anos 90, a rota de tratamento utilizada na remoção de corantes consistia em tecnologias de tratamento terciário, a qual está representada na Figura 2. Este sistema, conhecido como método tradicional de remoção de corante, foi implementado pelas indústrias por algum tempo até que foi interrompido devido ao seu alto custo de operação e manutenção (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Figura 2 – Rota tradicional de tratamento de efluentes oriundos de indústrias têxteis.



Fonte: Adaptado de Katheresan, Kansedo e Lau (2018).

Atualmente, vários métodos de tratamento de efluentes têxteis são reportados na literatura, os quais podem ser divididos em 3 (três) categorias: físico-químicos, químicos e biológicos (YAGUB *et al.*, 2014).

3.3.1 Métodos físico-químicos

Os métodos físico-químicos de remoção de corantes são comumente realizados pelo mecanismo de transferência de massa. Os métodos convencionais de remoção nessa categoria são: adsorção (LIU; TAY, 2004), coagulação ou floculação (HUANG *et al.*, 2014), troca iônica (ROBINSON *et al.*, 2001), separação por membrana (RONDON *et al.*, 2015), nanofiltração ou ultrafiltração e osmose reversa (VIKRANT *et al.*, 2018).

Os métodos físico-químicos, com destaque para a coagulação e floculação, são os mais utilizados no processo de remoção de cor devido à sua simplicidade e eficiência. Além de exigirem menor quantidade de produtos químicos, em comparação aos métodos puramente químicos, e serem mais previsíveis e menos vulneráveis às oscilações de desempenho do que os sistemas biológicos (KATHERESAN *et al.*, 2018).

No entanto, os métodos físico-químicos são prejudicados por obstáculos econômicos e técnicos, como altos custos de operação, elevada geração de lodo (difícil manuseio e descarte) e formação de subprodutos tóxicos (ROBINSON *et al.*, 2001). Na Tabela 1 são mostradas as principais vantagens e desvantagens dos métodos físico-químicos.

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens de alguns métodos físico-químicos.

Método	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Adsorção	Componentes fabricados a partir de materiais de alta capacidade de adsorção para capturar moléculas de corante.	Excelente método de remoção para uma grande variedade de corantes. Regeneração do adsorvente.	Os adsorventes são caros.
Coagulação e floculação	Agentes que induzem a coagulação e a floculação são adicionados ao efluente a fim de formar aglomerados de partículas do corante.	Barato. Método robusto. Adequado somente para efluentes com corantes em dispersão, em enxofre e a cuba.	Elevada geração de lodo. Não é adequado para efluentes de corantes ácidos, azo, básicos e reativos. Às vezes, custa caro devido à exigência de produtos químicos especiais. Sistema dependente do pH.
Troca iônica	Processo reversível no qual os íons do esgoto têxtil trocam com íons similares ligados a uma superfície sólida estacionária.	Pode ser regenerado. Bom método para a remoção de corantes. Gera água de boa qualidade.	Efetivo para um limitado número de corantes.
Irradiação	Usada para remover moléculas de corante do efluente.	Efetivo em escala laboratorial.	Caro e requer grande quantidade de oxigênio dissolvido.
Filtração por membrana	A água residuária passa por membranas que separam a água limpa das partículas de corante.	Efetivo para recuperação e reúso da água.	Alto custo de implantação. Fácil colmatação da membrana. Produção de lodo concentrado. Inadequado para a remoção de corantes.
Nano-filtração e Ultrafiltração	O efluente passa por uma membrana de poros finos, separando a água limpa das partículas de corante	Pode remover qualquer tipo de corante.	Alto custo. Alto consumo de energia. Entupimento constante dos poros da membrana. Requer altas pressões.
Osmose reversa	Sistema acionado por pressão onde a água passa por uma membrana extremamente fina, separando o contaminante da água.	Método muito usado para a reutilização de água. Efetivo para descolorização e dessalinização de vários tipos de corantes. Produz água limpa.	Muito caro. Requer altas pressões.

Fonte: Adaptado de Katheresan *et al.* (2018).

3.3.2 Métodos químicos

Os principais métodos de remoção de corantes através dessa categoria são: oxidação química, processos oxidativos avançados, processos eletroquímicos, ozonização, irradiação fotoquímica e ultravioleta. Na Tabela 2, são mostradas as principais vantagens e desvantagens dos métodos químicos.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens de alguns métodos químicos

Método	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Processos oxidativos avançados	Múltiplos processos de oxidação ocorrendo simultaneamente para a remoção de partículas de corantes.	Pode eliminar materiais tóxicos. Pode remover corantes em condições incomuns.	Caro. Pouca flexibilidade. Geração de produtos indesejados. Dependente do pH.
Destruição eletroquímica	Eletrodos de coagulação ou ânodos não solúveis são usados para consumir moléculas de corante.	Os produtos químicos não são consumidos nem acumulam lodo. Método adequado para a remoção de corante solúvel e insolúvel.	Produção adicional de materiais perigosos. Alto custo de eletricidade. Remoção de corante menos eficaz em comparação com outros métodos devido a altas taxas de fluxo.
Reação Fenton	Reagentes Fenton (mistura de catalisadores e peróxido de hidrogênio) para remover partículas de corantes do efluente.	Método de remoção adequado para corantes solúveis e insolúveis. Remove todas as toxinas na água. Adequado para corantes de águas residuárias com conteúdo sólido.	Não é possível remover os corantes dispersos. Alta geração de lodo de ferro. Longo tempo de reação. Funciona apenas com baixo pH.
Oxidação	Uso de agentes oxidantes, com a possibilidade do uso de catalisadores, para quebrar as moléculas dos corantes em dióxido de carbono e água.	Pode degradar completamente os corantes. Método comum de remoção de corantes químicos. Tempo de reação curto. Aplicação simples.	Dispendioso. Difícil de ativar o agente de peróxido de hidrogênio. Dependente do pH. Requer catalisador para remoção eficiente.
Ozonização	Ozônio produzido a partir do oxigênio é usado para eliminar as moléculas de corante.	Pode ser usado no estado gasoso. Não aumenta o volume de efluente. Reação rápida e sem produção de lodo.	Tem meia-vida extremamente curta (~20 min). Alto custo. Produz subprodutos tóxicos.
Fotoquímico	Reação Fenton juntamente de luz ultravioleta para remover as partículas de corante.	Método efetivo na remoção de corantes. Sem produção de odores e lodo.	Caro. Forma grande quantidade de subprodutos.
Radiação ultravioleta	Uso de luz ultravioleta para decompor as partículas de corante presentes na água residual.	Sem necessidade de produtos químicos. Nenhuma produção de lodo. Redução da produção de odores.	Depleção energética. Alto custo. Tempo de tratamento limitado.

Fonte: Adaptado de Katheresan et al. (2018).

3.3.3 Métodos biológicos

Na maioria dos países, a via biológica, comumente, é o método de remoção de corantes usado para tratar águas residuárias da indústria têxtil. A aplicação de microrganismos para a biodegradação de corantes sintéticos é um método atrativo, contudo, os mecanismos biológicos podem ser complexos.

3.3.3.1 Microrganismos envolvidos

Inicialmente, cita-se que os fungos, algas e as bactérias (aeróbias e anaeróbias) são os principais grupos de microrganismos responsáveis pela remoção dos corantes.

A literatura reporta que algumas bactérias aeróbias são capazes de reduzir compostos do tipo azo, por meio de enzimas específicas chamadas de azo-redutases, produzindo aminas aromáticas (STOLZ, 2001). No entanto, a remoção de corantes azo por bactérias aeróbias, como ocorre nos sistemas de lodos ativados, é normalmente baixa (10 – 30%), sendo essa, principalmente, atribuída à adsorção do corante no lodo ativo (DOS SANTOS et al., 2006a). A baixa degradação do corante é decorrente da preferência do oxigênio, comparada aos corantes azo, comoceptor final dos elétrons gerados nos processos oxidativos (produção de ATP) (STOLZ, 2001). Como os corantes são, em sua maioria, compostos aromáticos, eles são resistentes à degradação por bactérias aeróbias, principalmente quando contêm substituintes nitrosos e sulfônicos em sua estrutura (CLAUS; FABER; KÖNIG, 2002).

Por sua vez, as bactérias anaeróbias apresentam maior eficiência na remoção dos corantes (60 – 80%) quando comparadas com as aeróbias, já que nas condições anaeróbias, os elétrons são mais facilmente transferidos para os corantes. Ressalta-se, no entanto, que a redução de corantes sob condições anaeróbias é uma combinação de mecanismos biológicos e químicos (DOS SANTOS, 2005b).

O tipo e a disponibilidade de doadores de elétrons (substratos) são importantes para alcançar uma remoção de cor satisfatória em biorreatores operados sob condições anaeróbias. Contudo, os microrganismos anaeróbios são capazes de utilizar diferentes doadores de elétrons para promover a descoloração reductiva dos corantes (COSTA et al., 2010).

Observa-se que, geralmente, maiores eficiências de remoção de cor são obtidas em reatores com tempos de detenção hidráulica mais longos, com maiores concentrações de biomassa e de substrato doador de elétrons, e com menores concentrações de corante, apontando a transferência de equivalentes redutores como a etapa limitante da redução anaeróbia dos corantes.

Esse problema pode ser normalmente contornado pelo uso de compostos mediadores redox, que tem a capacidade de transportar equivalentes redutores de um doador de elétrons para o corante, aumentando a cinética da reação de redução e, logo, as taxas de descoloração (FIELD et al., 2000; FIRMINO et al., 2011).

Com relação aos fungos, estudos indicam que esses microrganismos têm provado ser um dos organismos mais apropriados para o tratamento de efluentes têxteis e remoção de corantes (KAUSHIK; MALIK, 2009). A capacidade do fungo de degradar os corantes está relacionada com a produção de enzimas extracelulares, que apresentam baixa especificidade em relação ao substrato e são produzidas em meios contendo fontes limitadas de carbono e nitrogênio (DELLAMATRICE, 2005; KUNZ et al., 2002). As principais enzimas envolvidas no processo são as lacases, as manganês peroxidases e as lignina peroxidases (DELLAMATRICE, 2005).

Os fungos demonstraram ser eficazes na degradação e mineralização de corantes recalcitrantes devido à sua poderosa maquinaria enzimática (sistema enzimático ligninolítico extracelular), morfologia robusta e capacidade metabólica diversa (AHMAD et al., 2015; RAHIMNEJAD et al., 2015). Por exemplo, entre várias estirpes de fungos, foi confirmado que *Penicillium oxalicum* estirpe SAR-3 biodegradou o ácido azóico vermelho 183, azul direto 15 e vermelho direto 75 (SAROJ et al., 2014). Algumas outras cepas fúngicas, como *Candida* e *Magnusiomyces*, também foram identificadas por seu potencial para mineralizar completamente e desintoxicar os corantes azo (BRUSCHWEILER; MERLOT, 2017).

A remoção de corantes por meio de fungos inicia-se por adsorção nas hifas e prossegue com a quebra das ligações químicas do corante pelas enzimas extracelulares no interior das hifas dos fungos. Recentemente, o corante azo vermelho, em soluções aquosas ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), foi removido com sucesso usando apenas *Aspergillus Niger* em pH 9 (MAHMOUD et al., 2017). A eficiência de descoloração mostrou-se fortemente dependente de parâmetros externos, como tempo de contato, pH e dosagem de biomassa.

Uma desvantagem das culturas fúngicas é que requerem longas fases de crescimento antes de realmente produzirem grandes quantidades de enzimas ativas (KANDELBAUER; CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2007). Outro inconveniente da aplicação

de fungos na remoção contínua de cor é que eles tendem a se ramificar formando emaranhados espessos de micélio, o que impede o desempenho apropriado do reator, sendo necessários cuidados especiais como limitação de nutrientes e controle da aeração (COUTO; ROSALES; SANROMÁN, 2006).

Com relação à degradação de corantes por algas, ressalta-se que vários corantes foram biodegradados por diferentes culturas, citando: *Anabaena*, *Cosmarium*, *Chlorella vulgaris*, *Nostoc linckia*, *Synechococcus sp.* entre outras (DANESHVAR *et al.*, 2007; DELLAMATRICE *et al.*, 2017; EL-SHEEKH *et al.*, 2009; PATHAK *et al.*, 2015). Dessa forma, as algas podem ser empregadas para o tratamento terciário de efluentes contendo compostos recalcitrantes, como os corantes. Todavia, da mesma forma que acontece nas culturas fúngicas, a aplicação de algas na remoção de corantes apresenta desvantagens, especialmente, por conta das condições restritas necessárias para desenvolvimento das culturas, tendo em vista a elevada sensibilidade desses organismos (VIKRANT *et al.*, 2018).

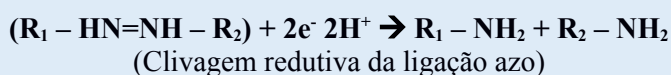
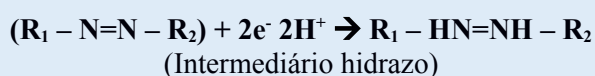
3.3.3.2 Condições necessárias para a completa remoção dos corantes

A completa remoção de corantes (mineralização) pela via biológica tem sido proposta na literatura através da combinação de processos anaeróbios seguidos de etapas aeróbias (FORGACS *et al.*, 2004, FERRAZ *et al.*, 2011, SARATALE *et al.*, 2011).

Sob condições anaeróbias, a descoloração efetiva de corantes pode ser alcançada (VAN DER ZEE; LETTINGA; FIELD, 2001). Tal processo é também conhecido como redução de corante, sendo reportada, na literatura, principalmente, a bioquímica da redução dos corantes azo (DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006). A quebra da ligação azo ($-N=N-$) envolve a transferência de dois pares de elétrons (equivalentes redutores) em dois estágios. Em cada estágio, um par de elétrons é transferido para o corante azo, que atua como receptor final de elétrons, dando origem às aminas aromáticas, como resumido na Figura 3 (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b).

Figura 3 – Rota de degradação anaeróbia dos corantes azo

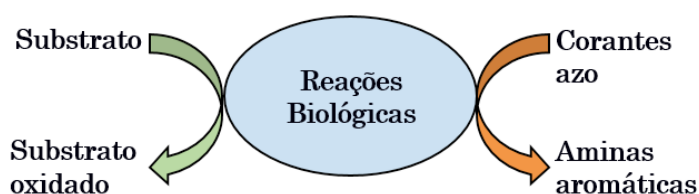
Condições Anaeróbias



Fonte: Adaptado de Dos Santos, Cervantes e Van Lier (2007).

A redução de corantes sob condições anaeróbias é uma combinação de mecanismos biológicos e químicos. A contribuição biológica pode ser atribuída às azo-redutases – enzimas especializadas produzidas por bactérias capazes de crescer usando os corantes como única fonte de carbono e energia – ou às enzimas sem especificidade que catalisam a redução de vários contaminantes, incluindo os corantes azo. Como ainda não foi encontrada nenhuma evidência de azo-redutases anaeróbias, uma reação co-metabólica é, provavelmente, o principal mecanismo de redução do corante (STOLZ, 2001). Ou seja, os microrganismos responsáveis crescem utilizando outros substratos, e, nesse processo, há a remoção da cor e produção das aminas aromáticas, no caso dos corantes do tipo azo (Figura 4) (REINEKE, 2001).

Figura 4 – Processo de remoção de cor sob condições anaeróbias



Fonte: Adaptado de dos Santos *et al.* (2007).

As maiores taxas de remoção de cor sob condições anaeróbias se devem ao fato do corante azo ser um aceptor preferencial dos elétrons gerados nos processos oxidativos. No meio aerado, corante e oxigênio competem pelos mesmos elétrons, sendo este último favorecido pelo seu maior valor no potencial de redução (DOS SANTOS, *et al.*, 2007b).

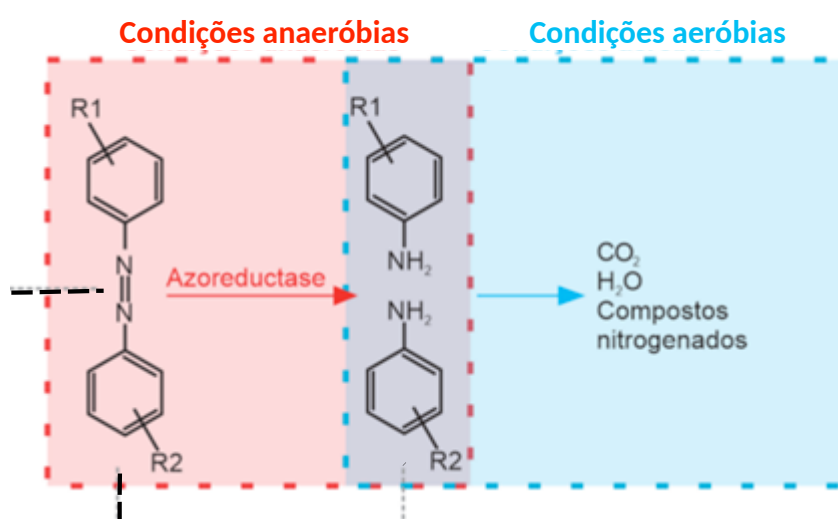
Por funcionar como aceptor de elétrons, o corante azo exige a presença de um doador de elétrons para sua redução. Dessa forma, muitos substratos, como amido, etanol, glicose, lactato, ácidos graxos voláteis, entre outros, foram relatados como doadores de elétrons (RASOOL; MAHMOUD; LEE, 2015).

As amins aromáticas, formadas durante a redução do corante, são, normalmente, recalcitrantes em condições anaeróbias. Além disso, muitas amins aromáticas são tóxicas e carcinogênicas, requerendo, assim, uma etapa de pós-tratamento para a sua degradação. (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

Segundo Zissi e Liberatos (1996), as amins aromáticas podem ser mineralizadas no tratamento aeróbio por meio de enzimas não específicas que facilitam a abertura dos anéis aromáticos. Field et al. (1995) observaram que o estágio aeróbio de um sistema de tratamento sequencial anaeróbio/aeróbio eliminou a DQO residual, a qual era atribuída às amins aromáticas recalcitrantes em meio anaeróbio. Nesse contexto, vale destacar que as amins aromáticas são conhecidas por apresentarem toxicidade igual ou superior à dos corantes azo (PINHEIRO et al., 2004; CHIA; MUSA, 2014; DOS SANTOS et al., 2007). Assim, é extremamente importante que a etapa aeróbia seja atingida, pois é por meio dela que se reduz a toxicidade proveniente de corantes do tipo azo.

Como já descrito, a combinação sequencial das etapas anaeróbia e aeróbia é a melhor condição para degradação de corantes azo e amins aromáticas. Uma representação esquemática deste processo é apresentada na Figura 5. Neste contexto, diversos autores propuseram, com bons resultados, o tratamento de efluentes têxteis em unidades separadas e sequenciais: reator anaeróbio seguido de reator aeróbio (SPONZA; IŞIK, 2005; FERRAZ *et al.*, 2011; JONSTRUP *et al.*, 2011; AMARAL *et al.*, 2014; BAÊTA *et al.*, 2015).

Figura 5 – Degradação biológica de corantes azo por processo anaeróbio-aeróbio.



Fonte: Amaral *et al.*, 2014.

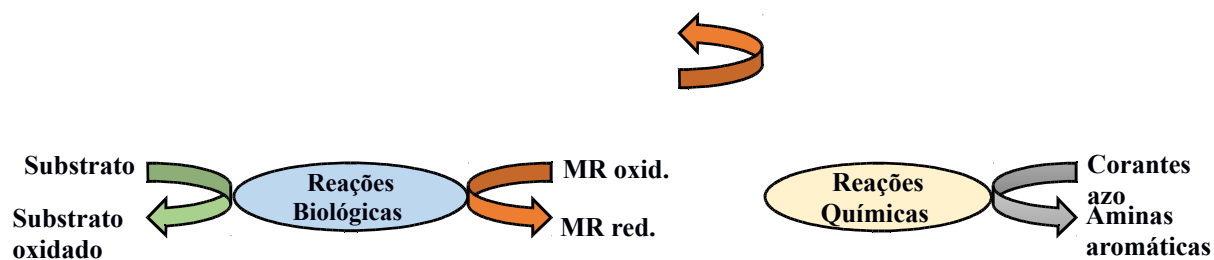
3.3.3.3 Aplicação de mediadores redox

Mediadores redox (MR) são capazes de transferir elétrons em reações redox entre uma grande variedade de compostos inorgânicos e orgânicos. A redução do MR pode ser promovida por reação química com redutores comumente encontrados em muitos ambientes anaeróbios (por exemplo, sulfeto, cisteína, Fe (II)) ou por doadores de elétrons propostos em tecnologias de restauração (por exemplo, ferro zero valente, citrato de Ti (III)). Além disso, a redução do MR pode estar ligada à oxidação anaeróbia de substratos orgânicos por microrganismos. Os MR mais relevantes que apoiam a oxidação microbiana de compostos orgânicos sob condições anaeróbias são substâncias húmicas e seus análogos quinoides. A redução microbiológica de quinonas pode estar ligada à oxidação anaeróbia de uma grande variedade de substratos orgânicos, incluindo álcoois, ácidos graxos de cadeia curta, monossacarídeos, como também poluentes, como o tolueno, cloreto de vinila, dicloroetano e compostos fenólicos. Por outro lado, vários compostos em sua redução aceitam elétrons de MR reduzidos, promovendo, assim, a sua re-oxidação. Do ponto de vista ambiental ou de saúde pública, as reações redox mais relevantes envolvidas na re-oxidação de MR incluem a transferência abiótica de elétrons de MR reduzidos em relação aos corantes azo e a compostos nitroaromáticos (VAN DER ZEE e CERVANTES, 2009).

Investigações revelaram que a aplicação de mediadores redox durante a fase anaeróbia elevou consideravelmente a cinética da reação de biodescoloração dos corantes (DOS SANTOS, 2005a; DOS SANTOS *et al.*, 2005; CERVANTES *et al.*, 2001). Tais substâncias atuam como catalisadores da reação pela capacidade de acelerar a taxa de transferência do doador primário ao acceptor final de elétrons, e também na reação química envolvida no processo de redução do corante pela diminuição da energia de ativação (DOS SANTOS *et al.*, 2003).

Na presença dos mediadores redox, a redução anaeróbia do corante azo ocorre em duas fases, na primeira, o MR é reduzido por meio de elétrons gerados nos processos oxidativos. Na segunda fase, o MR é oxidado em uma reação puramente química, e os elétrons são transferidos ao corante azo, que é então reduzido, dando origem às aminas aromáticas (KECK *et al.*, 1997), conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Reação co-metabólica envolvida na descoloração redutiva de corantes azo na presença de mediadores redox.



Fonte: Adaptado de dos Santos *et al.*, 2007.

Os mediadores redox modelos, como AQDS (CERVANTES *et al.*, 2001; DOS SANTOS *et al.*, 2003), riboflavina e AQS (DOS SANTOS *et al.*, 2005), foram testados com sucesso em experimentos com lodo anaeróbio, no aumento das taxas de descoloração.

Cervantes *et al.* (2001) estudaram a descoloração de efluentes com o corante *Acid Orange 7* usando um reator UASB (TDH = 6 h). Os autores observaram uma descoloração quase completa (> 97%) com baixa concentração de AQDS testada (3 μM).

Dos Santos *et al.* (2005) utilizaram reatores de leito de lodo granular expandido (EGSB) (TDH = 10 h) para descolorir efluente com o corante azo RR2 e verificaram que o reator suplementado com AQDS (25 μM) alcançou uma descoloração de 88%, enquanto o reator sem AQDS atingiu apenas 56%.

Costa *et al.* (2010) realizaram experimentos em batelada e fluxo contínuo (reator UASB) com efluentes sintéticos contendo, individualmente, os corantes *Reactive Red 2* (RR2) e *Congo Red* (CR) na presença de diferentes substratos com o objetivo de avaliar o impacto da adição do mediador redox AQDS na descoloração. Na maioria dos casos, a presença do mediador redox aumentou a eficiência de remoção de cor, com todos os substratos testados, indicando que, com relação à competição por elétrons (incluindo metanogênese), o AQDS canalizou mais elétrons em direção à redução do corante em comparação com os ensaios sem esse composto. No geral, as eficiências de descoloração e as constantes cinéticas (K_1) aumentaram após adição do AQDS, passando de 97,5% e 3,80 dia^{-1} para 99,3% e 5,12 dia^{-1} , respectivamente, para o CR e de 87,9% e 0,54 dia^{-1} para 96,4% e 1,88 dia^{-1} , respectivamente, como o RR2.

Baêta *et al.* (2012) avaliaram o impacto da adição de extrato de levedura, como fonte do MR riboflavina, na degradação anaeróbia do corante *Drimarem blue HFRL* em um reator UASB. Os autores destacaram que a adição do extrato de levedura (500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), na presença ou ausência de glicose, aumentou significativamente a remoção de cor (62 para 92%).

Silva *et al.* (2012) avaliaram o impacto do MR AQDS na descoloração reductiva do corante azo RR2 ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em sistemas anaeróbios de um e dois estágios. Na ausência do AQDS, o sistema de dois estágios apresentou melhor eficiência de remoção de cor (52%) do que o sistema de um estágio (23%). A adição de AQDS ($25 \mu\text{M}$) acelerou a transferência de elétrons do substrato (etanol) para o corante, o que aumentou a eficiência de remoção de cor dos dois sistemas anaeróbios (85%).

Diversos autores verificaram melhorias no processo de descoloração de efluentes contendo corantes com limitação de transferência de elétrons após a adição dos MR em sistemas anaeróbios. Porém, não há relatos da investigação do uso de MR em sistemas de lodo granular aeróbio.

3.4 Tecnologia de lodo granular aeróbio (LGA)

A tecnologia de LGA vem ganhando destaque como inovação diante dos sistemas com biofilmes imobilizados através de material suporte. O LGA é considerado um caso especial de biofilme composto de células auto-imobilizadas, dispensando o uso de material suporte (ROLLEMBERG *et al.*, 2018).

Conforme descrito por Liu e Tay (2004), os grânulos aeróbios consistem em agregados microbianos altamente empacotados, contendo milhões de microrganismos por grama de biomassa, os quais representam diferentes espécies bacterianas, cada uma com sua função específica na degradação dos diversos poluentes presentes em águas residuárias complexas.

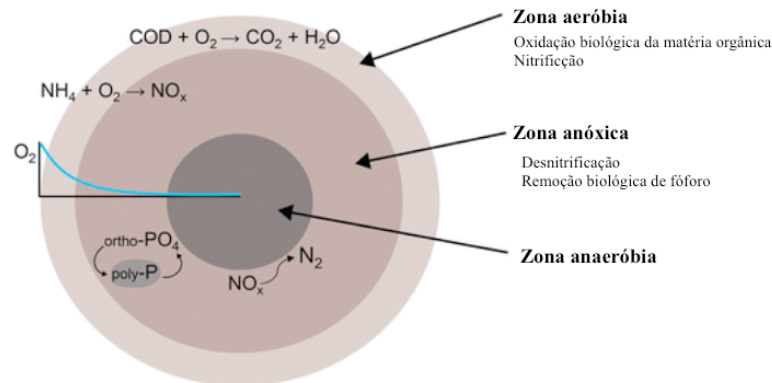
Quando comparada com o sistema de lodo ativado, a tecnologia LGA apresenta uma redução de 20 a 25% nos custos de operação, 23 a 40% menor necessidade de eletricidade e uma redução de 50 a 75% nos requisitos de área (ADAV *et al.*, 2008; BENGTTSSON *et al.*, 2018; NEREDA®, 2017). Em relação às outras opções de tratamento compactas, como o biorreator de membrana (MBR), o processo LGA teve um uso estimado de eletricidade 35 – 70% menor (BENGTTSSON *et al.*, 2018).

As vantagens associadas à facilidade operacional, flexibilidade e custos mais baixos têm favorecido a maior disseminação da tecnologia LGA nas estações de tratamento de esgoto doméstico (DONOHUE, 2017; BENGTTSSON *et al.*, 2018).

Devido ao gradiente de penetração de oxigênio, observa-se a existência de zonas aeróbias, anóxicas e anaeróbias no mesmo grânulo, possibilitando a remoção simultânea de

matéria orgânica, nutrientes e outros compostos. Na Figura 7 é mostrado um esquema contendo as diferentes zonas em um grânulo aeróbio.

Figura 7 – Representação das diferentes camadas de um grânulo aeróbio.



Fonte: Adaptado de Wilén *et al.* (2018)

Em virtude da variedade de população microbiana, alguns autores defendem que o grânulo é formado por “mini-ecossistemas”. Dessa forma, é possível manipular o meio através das condições operacionais para favorecer espécies desejadas, selecionando os organismos pretendidos.

Um dos fatores chaves para a granulação é a seleção de microrganismos de baixo crescimento. Dessa forma, observa-se que o reator em batelada sequencial (RBS) é a principal alternativa para cultivo de LGA sem a existência de um decantador secundário, ocorrendo todas as fases do ciclo (alimentação, período anaeróbio e aeróbio, sedimentação e descarte) dentro de um mesmo tanque de forma controlada (ROLLEMBERG *et al.*, 2018).

3.4.1 Processo de formação do grânulo aeróbio

A granulação aeróbia envolve a adesão célula a célula, que inclui fenômenos biológicos, físicos e químicos (ZHENG *et al.*, 2006). Diferentemente do biofilme, os grânulos aeróbios são formados através da auto-imobilização de microrganismos (especialmente bactérias) sem qualquer material transportador em condições aeróbias ou anaeróbias-aeróbias alternadas.

Existem dois tipos de agregação bacteriana: agregação automática, interação célula a célula da cepa geneticamente identificada, e co-agregação, adesão célula a célula entre parceiros bacterianos geneticamente distintos (KHAN; MONDAL; SABIR, 2013)

A formação de grânulos aeróbios consiste em cinco estágios: fase de multiplicação dos microrganismos, fase de aparência de flocos, fase de coesão de flocos, fase de flocos maduros e fase de grânulos aeróbios (KHAN *et al.*, 2011). Os grânulos, assim formados, são compactos e fortes com uma eficiência de degradação muito alta.

Embora o processo de lodo granular aeróbio seja uma biotecnologia nova e promissora para o tratamento de águas residuárias, os mecanismos por trás da formação de grânulos aeróbios ainda não foram completamente entendidos, porque as bactérias preferem um estado disperso do que agregado. Portanto, deve haver uma força inicial que possa reunir as bactérias e, além disso, torná-las agregadas. Beun *et al.* (1999) propuseram um mecanismo que mostra que, sob uma condição de limitação do oxigênio, as bactérias sofrem lise, conduzindo para a granulação. Por outro lado, Liu *et al.* (2003) relataram que essa força motriz por trás da granulação aeróbia pode ser a hidrofobicidade da célula. De fato, sabe-se que as propriedades físico-químicas da superfície celular têm um efeito profundo na formação de biofilmes e grânulos aeróbios. Quando as bactérias se tornam mais hidrofóbicas, observa-se um aumento da adesão célula a célula; por exemplo, a hidrofobicidade da superfície celular pode contribuir para a capacidade de agregação das células. No entanto, um relatório recente revelou que a substância polimérica extracelular (SPE), um material pegajoso excretado pelas células, está realmente envolvido no fenômeno de adesão, formação da estrutura da matriz, fisiologia microbiana e melhoria da estabilidade a longo prazo dos grânulos (KHAN; MONDAL; SABIR, 2013).

O SPE contém uma variedade de substâncias orgânicas, como exopolissacarídeos, exoproteínas, DNA, ácido húmico e ácido úrico; afeta as propriedades da superfície das células, incluindo carga superficial e hidrofobicidade; melhora a interação polimérica e promove a granulação aeróbia. Também serve como fonte de carbono e energia durante a fase de inanição, mantém a integridade dos grânulos e forma uma camada tampão contra as duras condições ambientais externas. O SPE também é conhecido como uma cola biológica com alto teor de polissacarídeos que pode facilitar a interação célula a célula e fortalecer ainda mais a estrutura microbiana através da formação de uma matriz polimérica que leva a grânulos aeróbios (LIU *et al.*, 2004).

3.4.2 Fatores que afetam o processo de formação do grânulo

A “pressão de seleção” é uma forma de induzir mudanças no comportamento da população microbiana, sendo uma força motriz essencial para o sucesso do cultivo do LGA.

Alguns exemplos de pressão de seleção geralmente aceitos para a formação do LGA em RBS são períodos distintos de *feast-famine* durante a operação, curto tempo de sedimentação e forças de cisalhamento hidrodinâmico.

A influência do regime de *feast-famine* na formação de grânulos é relatada na literatura, de modo que a falta de alimento, durante o período de fome, estimula a hidrofobicidade das bactérias, permitindo a conexão entre elas. Estudos mostraram que um curto período de inanição (fome) poderia acelerar a formação de grânulos, porém essa condição teve um impacto negativo na estabilidade do LGA. Por outro lado, longos períodos de fome podem levar à indução de consumo excessivo do SPE, maiores gastos com energia e diminuição do volume de efluente tratado no reator. No geral, um período de *feast* inferior a 40% do tempo de aeração resulta na formação de grânulos com boa velocidade de assentamento e boa estabilidade em longos períodos de operação (ROLLEMBERG *et al.*, 2018).

O tempo de sedimentação é um fator-chave para a formação dos grânulos aeróbios, sendo considerado a principal estratégia de seleção microbiana. A operação de RBS com um tempo de sedimentação curto (<10 min) permite uma rápida seleção de agregados microbianos, causando a lavagem de flocos leves, geralmente formados por microrganismos de crescimento rápido, e mantendo os flocos mais pesados, microrganismos de crescimento lento.

Qin *et al.* (2004) estudaram a relação entre a formação de grânulos e os tempos de sedimentação (5, 10, 15 e 20 min). No RBS com 5 minutos de tempo de sedimentação, a formação de grânulos foi excelente com ausência de lodo floculento. A estratégia de redução gradual do tempo de sedimentação é usada para a formação de grânulos, mas as estratégias variam muito na literatura. Geralmente, RBS são operados com tempo de sedimentação entre 2 e 10 min após a formação dos grânulos (ROLLEMBERG *et al.*, 2018).

Como relação ao efeito das forças de cisalhamento no processo de granulação, observa-se que os primeiros estudos mostraram que altas velocidades de fluxo de ar são essenciais para formação e estabilidade dos grânulos aeróbios. Mas, agora, é evidente que a formação de LGA é possível mesmo em baixas velocidades ascensionais de ar, sugerindo que outros parâmetros são igualmente importantes na formação dos grânulos. Geralmente, o cisalhamento hidrodinâmico causado devido a aeração de bolhas induz produção de substâncias poliméricas extracelulares (SPE), hidrofobicidade da superfície celular e desencadeia interações célula-célula contribuindo para o início da formação de grânulos. O cisalhamento também atua como uma força de compactação na superfície dos agregados

microbianos e ajuda a moldar os grânulos, desconectando os microrganismos frouxamente ligados à superfície externa (NANCHARAIH; REDDY, 2018).

A intensidade da aeração, a velocidade ascensional do ar e a relação altura/diâmetro (H/D) estão diretamente relacionadas às tensões de cisalhamento impostas ao sistema. Na literatura, a tensão de cisalhamento é relatada por seus efeitos benéficos na estrutura dos grânulos, no metabolismo do LGA, na produção de SPE, no desempenho e na estabilidade dos grânulos, bem como na rápida formação do LGA. Liu e Tay (2004) observaram que uma relação H/D mais alta pode fornecer uma trajetória de fluxo circular mais longa, que cria um atrito hidráulico eficaz para a agregação microbiana.

Além dos principais parâmetros de cultivo, alguns fatores adicionais estão diretamente relacionados à estabilidade dos grânulos. Os principais fatores são: a composição da água residuária a ser tratada, a relação alimento microrganismo (A/M), a idade de lodo, o pH e a temperatura (ROLLEMBERG *et al.*, 2018).

3.4.3 Remoção de corantes em sistemas granulares aeróbios

Diante da necessidade de condições aeróbias e anaeróbias para degradação completa dos corantes azo, o uso LGA foi recentemente sugerido para tratar efluentes têxteis. A tecnologia LGA, com estruturas quase esféricas de microrganismos auto-agregados formados sob condições operacionais específicas em RBS, foi implementada em várias estações de tratamento de esgotos domésticos e industriais, sendo frequentemente referida como a próxima geração de tratamento de águas residuárias. Além das excelentes características de sedimentação do LGA, a coexistência de zonas aeróbias e anóxicas/anaeróbias nos grânulos e sua resistência às altas cargas orgânicas e compostos tóxicos reforçam a promissora aplicação do LGA no tratamento de efluentes têxteis, embora isso ainda tenha sido pouco explorado. Além disso, a flexibilidade do tempo operacional de retenção de lodo dos sistemas LGA permite a presença de uma comunidade microbiana mais diversificada nos reatores, ou seja, populações de crescimento lento, cuja atividade pode ser vantajosa para a degradação de compostos recalcitrantes (GIESEN *et al.*, 2013).

Os estudos sobre o tratamento de efluentes têxteis usando LGA em RBS são limitados (MUDA *et al.*, 2010; LOURENÇO *et al.*, 2015; LOTITO, *et al.*, 2012; MOGHADDAM; MOGHADDAM, 2016).

Lotito *et al.* (2012) aplicaram um sistema híbrido composto por LGA e biofilmes para tratamento de efluentes têxteis diluídos com esgoto doméstico. Os autores observaram altas taxas de eficiência de remoção de DQO (82,1%), sólidos suspensos totais (94,7%) e nitrogênio total kjeldahl (NTK) (87,5%). A comparação com um sistema centralizado que já tratava o mesmo esgoto mostrou que o sistema híbrido era capaz de produzir um efluente de igual qualidade com uma configuração mais simples, menor tempo de detenção hidráulica (TDH) e menor geração de lodo.

Muda *et al.* (2010) avaliaram o processo de granulação de um LGA tratando um efluente têxtil sintético contendo uma mistura de três corantes com concentração total de 50 mgL⁻¹. Os autores verificaram o aumento do tamanho dos grânulos e aumento da velocidade de sedimentação. Além disso, o sistema apresentou elevada remoção de DQO e amônia, 94% e 95%, respectivamente, e uma remoção de cor (~62%) razoável.

No estudo de Franca *et al.* (2015), foi avaliado o desempenho de um reator de LGA, inoculado com lodo granulado, no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante azo *Acid red 14* (20 e 60 mgL⁻¹). Os autores comentaram que a presença do corante azo não afetou o crescimento da biomassa no reator, e que, possivelmente, impediu a quebra de grânulos, aumentando assim a estabilidade a longo prazo. Além disso, a eficiência de remoção do corante manteve-se próximo de 90%, com valores estáveis alcançados após 11 dias da inoculação. A eficiência de remoção de DQO (> 80%) não foi afetada nem pela presença do corante azo nem pelos metabólitos da sua biotransformação.

Dong Wei *et al.* (2015) avaliaram o processo de biossorção do corante azul de metileno usando lodo granular aeróbio como biossorvente. Os autores observaram que 9,4% do corante foi adsorvido no SPE e 80,7% foi removido pelo lodo, mostrando o importante papel do SPE para a remoção de corantes do ambiente aquoso.

Sarvajith *et al.* (2018) avaliaram a remoção de amônia via nitrito e do corante azo *Reactive Yellow 15* (5 – 50 mgL⁻¹) em um reator de LGA em batelada sequencial operando em condições microaeróbias. Os resultados evidenciaram a biodescoloração eficiente (~95%) e estável do corante no reator de LGA ao longo de 80 dias de operação. Além disso, os processos biológicos (remoção de DQO e remoção de nitrogênio) no LGA não foram significativamente afetados pela presença do corante azo. Assim, os autores destacaram ainda que a remoção simultânea de corantes têxteis e nutrientes em condições microaerofílicas são opções promissoras a serem consideradas para a tecnologia de LGA no tratamento de efluentes da indústria têxtil ou após diluição com esgoto doméstico.

Moghaddam *et al.* (2016) avaliaram a remoção do corante *Acid Red 18* (AR18) em um RSB com LGA com ciclos de 6h. Os resultados mostraram que os grânulos estáveis do LGA foram afetados pelo aumento da concentração de corante de 50 para 100 mgL⁻¹ e, finalmente, deterioraram-se para flocos filamentosos de menor tamanho, com uma estrutura irregular e menor capacidade de sedimentação. Os autores destacam que para a concentração de 50 mgL⁻¹ do AR18, os grânulos mantiveram-se estáveis e a remoção de cor era próxima de 60%. Além disso, foi evidenciado que cerca de 75% da remoção do corante ocorreu na fase anaeróbia e 25% na fase aeróbia. Isso sugere, portanto, que os grânulos aeróbios desenvolvidos no reator também foram capazes de realizar o processo de redução do corante em condições aeróbias, o que pode ter sido devido à penetração do AR18 nas camadas internas dos grânulos e à capacidade dos microrganismos anaeróbios, no interior dos grânulos, de reduzir o corante.

Bashiri *et al.* (2018) avaliaram um sistema de LGA tratando efluente têxtil real em diferentes diluições, 50%, 70% e 100%. O lodo, oriundo de um sistema de lodo ativado, foi granulado previamente com efluente sintético e em seguida foi colocado em contato com o efluente têxtil. Este efluente era composto por uma mistura de corantes do processo industrial, além de elevadas quantidades de NaCl e NaOH. O sistema manteve-se estável por um tempo, as remoções máximas de DQO e cor, durante o experimento, foram de 87% e 42,6%. Porém, quando o reator foi alimentado com 100% de esgoto têxtil, os grânulos entraram em colapso. Foi observado uma redução de 90% na atividade da biomassa. Os autores propuseram que a escassez de substrato degradável e os efeitos tóxicos das águas residuárias com corantes, possivelmente, levaram os grânulos ao colapso.

Huang *et al.* (2018) observaram a importância do processo de adsorção do corante no LGA no processo de remoção de cor. Os autores utilizaram os grânulos aeróbios como biossorventes dos corantes *Methyl Orange* (MO) e *Crystal Violet* (CV), e, em seguida, os grânulos passavam por um processo fotodegradação do corante. Os autores verificaram que essa técnica era uma boa alternativa para o processo tratamento de águas residuais com corantes. Além disso, o LGA manteve boa parte da sua adsorção original de corante, 50-70%.

4 METODOLOGIA

No presente trabalho, foram realizados dois experimentos, em paralelo, conforme descrito a seguir.

4.1 Experimento 1

Neste experimento, foi avaliado o impacto do corante azo *Reactive Black 5* (RB5) no processo de granulação aeróbia, na estabilidade dos grânulos e no desempenho de remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) de um sistema de LGA. Adicionalmente, a remoção de cor foi avaliada durante todo o processo de formação e maturação dos grânulos.

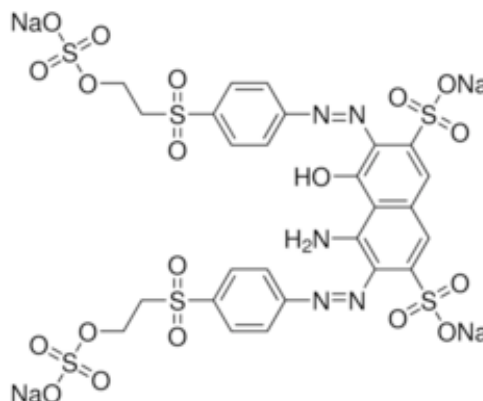
4.1.1 Configuração experimental

Foram utilizados dois reatores em batelada sequencial (RBS) tubulares convencionais, confeccionados em acrílico, com 1 m de altura, 100 mm de diâmetro e 7,2 L de volume útil, e inoculados (a uma concentração inicial de aproximadamente $3,1 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$) com lodo aeróbio de um filtro aerado submerso de uma estação de tratamento de esgoto sanitário de um hotel localizado na cidade de Aquiraz, Ceará, Brasil.

Os reatores, R1 (controle) e R2 (suplementado com corante azo) foram alimentados com esgoto sintético contendo $1 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1}$ de ácido acético, $50 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{P} \cdot \text{L}^{-1}$, $5 \text{ mg Mg}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ Mg^+ , $10 \text{ mg Ca}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ de uma solução de micronutrientes (ROLLEMBERG *et al.*, 2019) e $1 \text{ g NaHCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ (tampão para manter o pH na faixa neutra). Para o R2, o esgoto sintético era adicionado de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ do corante azo RB5 (55%, Sigma Aldrich, EUA) (Figura 8).

Os afluentes de ambos os reatores eram armazenados em refrigeradores, a uma temperatura de aproximadamente $5 \text{ }^\circ\text{C}$, para evitar a possível proliferação de microrganismos nos tanques de alimentação e, conseqüentemente, sua degradação prematura. A alimentação dos reatores era feita por bombas peristálticas (Masterflex L/S®, Cole-Parmer, EUA), e o descarte do efluente, por eletrobombas (Mondial, Emicol, Brasil). A aeração dos sistemas era feita por compressores de ar (ACO-003, Sunsun, China), fornecendo vazão de $10 \text{ L ar} \cdot \text{min}^{-1}$ e velocidade ascensional das bolhas de ar de $2,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Figura 8 – Estrutura molecular do corante azo *Reactive Black 5* (RB5).



4.1.2 Procedimento experimental

Os reatores foram operados, a temperatura ambiente (~ 28 °C), com ciclos de 6 h, tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 h e taxa de troca volumétrica (TTV) de 50% ao longo de três etapas (Tabela 3). Para aumentar a pressão de seleção e favorecer o processo de formação dos grânulos aeróbios, o tempo de sedimentação foi reduzido de 20 para 10 e, finalmente, para 5 min nas etapas I, II e III, respectivamente. Para manter o ciclo de operação de 6 h, o tempo reduzido da fase de sedimentação foi acrescentado à fase de reação aeróbia.

Tabela 3 – Distribuição de tempo do ciclo (6 h) dos reatores R1 e R2 nas etapas I, II e III.

Etapa	Fases do ciclo				
	Alimentação (anaeróbia)	Reação anaeróbia	Reação aeróbia	Sedimentação	Descarte
I			2 h 39 min	20 min	1 min
II	45 min	2 h 15 min	2 h 49 min	10 min	1 min
III			2 h 54 min	5 min	1 min

4.2 Experimento 2

Neste experimento, foi avaliado o impacto do corante azo RB5 na estabilidade dos grânulos aeróbios e no desempenho de remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) de um sistema de LGA cuja biomassa foi previamente granulada na ausência de corantes. Adicionalmente, a remoção de cor foi avaliada na ausência e na presença de diferentes concentrações do mediador redox antraquinona-2,6-dissulfonato de sódio (AQDS).

4.2.1 Configuração experimental

Foi utilizada configuração experimental semelhante à do Experimento 1 (item 4.1.1). Entretanto, foram utilizados dois RBS de LGA de alimentação e descarte simultâneos (volume constante) que já estavam em operação com efluente sintético, R3 (controle) e R4 (suplementado com corante azo), cuja biomassa foi previamente granulada na ausência de corantes usando a mesma estratégia de granulação do Experimento 1 (item 4.1.2).

4.2.2 Procedimento experimental

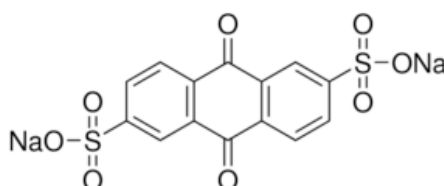
Os reatores foram operados, a temperatura ambiente ($\sim 28\text{ }^{\circ}\text{C}$), com ciclos de 6 h (45 min de alimentação anaeróbia/descarte, 2 h 15 min de reação anaeróbia, 2 h 55 min de reação aeróbia e 5 min de sedimentação), TDH de 12 h e TTV de 50% ao longo de três etapas (Tabela 4).

Tabela 4 – Condições operacionais dos reatores R3 e R4 nas etapas I, II e III.

Etapa	RB5 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		AQDS (μM)	
	R3	R4	R3	R4
I	-	50	-	-
II	-	50	25	25
III	-	50	50	50

A partir da etapa I, enquanto o R3 foi alimentado com esgoto sintético livre de corantes (controle), o R4 foi alimentado com esgoto sintético contendo $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de RB5. Em seguida, nas etapas II e III, ambos os reatores foram suplementados com 25 e $50\text{ }\mu\text{M}$ do mediador redox AQDS (Sigma Aldrich, EUA) (Figura 9), respectivamente.

Figura 9 – Estrutura molecular do mediador redox antraquinona-2,6-dissulfonato de sódio (AQDS).



4.3 Análises laboratoriais

DQO, pH, amônio, sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis foram determinados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Nitrito, nitrato e fosfato foram determinados por um cromatógrafo de íons Dionex™ ICS-1100 equipado com uma pré-coluna Dionex™ IonPac™ AG23 (2×50 mm), uma coluna Dionex™ IonPac™ AS23 (2×250 mm) e uma supressora Dionex™ AERS™ 500 (2 mm) (Thermo Scientific, EUA). Eram injetados 5 µL da amostra filtrada (0,45 µm), os quais eram eluídos por uma solução aquosa contendo 4,5 mM de carbonato de sódio e 0,8 mM de bicarbonato de sódio em um fluxo constante de 0,25 mL·min⁻¹. A temperatura do forno era 30 °C, a corrente aplicada, 7 mA, e o tempo de corrida, 30 min.

O RB5 foi determinado espectrofotometricamente (DR6000, Hach, EUA) no comprimento de onda de máxima absorvância (592 nm). As amostras eram previamente diluídas (1:5) em tampão de fosfato (10,86 g·L⁻¹ NaH₂PO₄·2H₂O e 5,98 g·L⁻¹ Na₂HPO₄·2H₂O) e, então, centrifugadas por 2 min a 13.000 rpm (Mini Spin, Eppendorf, Alemanha).

O processo de granulação aeróbia foi avaliado por meio de ensaios de granulometria, em que foram utilizadas peneiras com aberturas de malha de 0,2, 0,6 e 1,0 mm, e sedimentabilidade, pelo índice volumétrico de lodo (IVL) dinâmico nos tempos de 5 (IVL₅), 10 (IVL₁₀) e 30 min (IVL₃₀) (SCHWARZENBECK; ERLEY; WILDERER, 2004).

A resistência física dos grânulos foi determinada pelo teste de cisalhamento de Nor-Anuar *et al.* (2012). Os grânulos (> 0,2 mm) eram submetidos a uma força de cisalhamento causada por uma rotação de 200 rpm durante 10 min. A fração desfragmentada identificada (< 0,2 mm) correspondia, então, ao coeficiente de estabilidade (S), segundo o qual, os grânulos eram classificados como muito resistentes (S < 5%), resistentes (5% ≤ S ≤ 20%) ou não resistentes (S > 20%).

A estrutura do lodo de inóculo e dos grânulos maduros foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Inspect S50, FEI Company, EUA) segundo Motteran, Pereira e Campos (2013).

O teor de substâncias poliméricas extracelulares (SPE) da biomassa granular foi medido em termos de proteínas (PN) e polissacarídeos (PS), cujos teores foram medidos pelo método de Lowry modificado e fenol-ácido sulfúrico (LONG *et al.*, 2014), respectivamente.

4.4 Análises estatísticas

O software Statgraphics Centurion XV foi utilizado para análise estatística dos dados. Foi aplicado o teste de Mann-Whitney para comparar o desempenho dos reatores. Os resultados dos testes foram avaliados de acordo com o valor de p . Se $p \leq 0,05$, a hipótese nula é rejeitada, ou seja, os grupos de dados são considerados estatisticamente diferentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

5.1.1 Características dos grânulos

Após a inoculação, no início da etapa I, os reatores apresentaram concentração de SSV de aproximadamente $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e, inesperadamente, valores de IVL_{30} bem menores do que o do lodo de inóculo ($150 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$). Ao longo dessa etapa, com tempo de sedimentação de 20 min, foi verificada uma redução gradual da concentração de biomassa de ambos os reatores, cujos valores finais foram 1,9 e $2,2 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$ para R1 e R2, respectivamente (Figura 10). Essa redução foi decorrente das perdas de sólidos de menor sedimentabilidade, que eram descartados dos sistemas ao final de cada ciclo, conforme verificado em estudo anterior (ROLLEMBERG et al., 2020). Por outro lado, com relação ao IVL_{30} , apesar da elevada oscilação de valores, houve uma tendência de aumento (Figura 8), comportamento contrário ao normalmente observado na maioria dos experimentos de granulação aeróbia (BARROS et al., 2020; ROLLEMBERG et al., 2019; 2020), já que, à medida que os sólidos menos sedimentáveis (geralmente filamentosos) são lavados dos reatores, a biomassa tende a agregar-se mais compactamente, resultando em menores IVL e marcando o início do processo de granulação. Contudo, devido à característica bastante flocculenta e à má sedimentabilidade do lodo de inóculo, o tempo de sedimentação de 20 min parece não ter exercido pressão seletiva suficiente para a formação de agregados microbianos mais densos. Além disso, a menor quantidade de SSV nos reatores pode ter influenciado nesses altos valores de IVL, já que o cálculo do IVL envolve o volume ocupado pelos sólidos e a concentração deles.

Com a redução do tempo de sedimentação para 10 min (etapa II), no R1, houve uma diminuição expressiva do IVL_{30} , alcançando valores estáveis abaixo de $40 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ após a metade dessa etapa, enquanto a biomassa cresceu continuamente até aproximadamente $3 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$ (Figura 10), sugerindo que o processo de granulação passou a ocorrer mais efetivamente após o aumento da pressão seletiva. Por outro lado, no R2, comparado ao final da etapa I, não foram observadas mudanças significativas na biomassa em relação tanto à sua concentração quanto à sua capacidade de sedimentação ($1,9 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$ e $\text{IVL}_{30} 74 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, em média), mantendo relativa instabilidade (Figura 10).

Figura 10 – Variação do IVL_{30} e da concentração de SSV dos reatores R1 e R2.

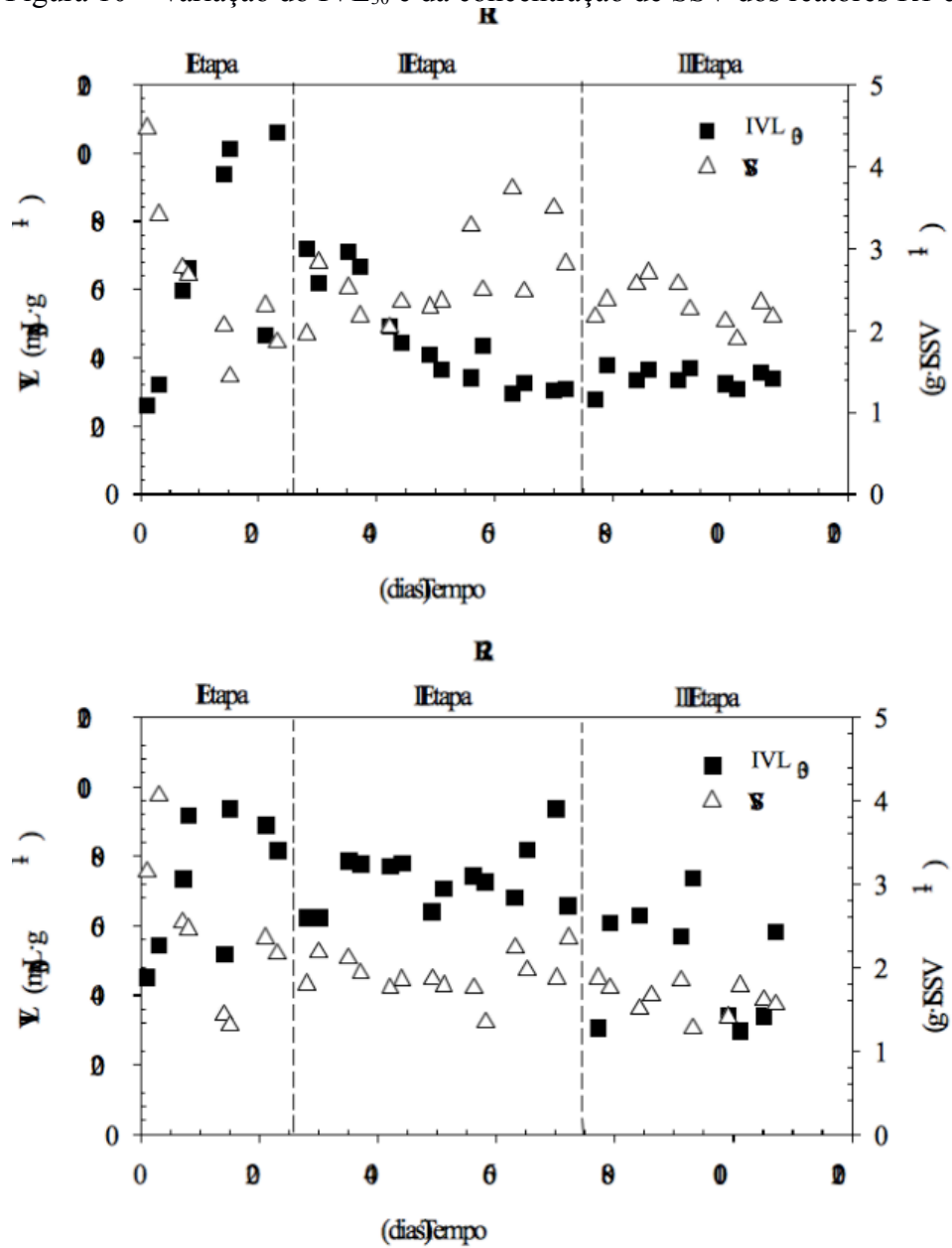


Tabela 5 – Parâmetros físicos dos reatores R1 e R2 no período de maturação (etapa III).

Característica	R1	R2
SSV (g·L ⁻¹)	2,3	1,6
IVL ₃₀ (mL·g ⁻¹)	34	49
IVL ₁₀ (mL·g ⁻¹)	42	60
IVL ₃₀ /IVL ₁₀	0,81	0,84
SST > 1 mm (%)	91,4	86,3
Coefficiente de estabilidade – S (%)	30,9	28,3
Idade de lodo (dias)	47	36

Por fim, após a redução do tempo de sedimentação para 5 min (etapa III), a concentração de SSV de ambos os sistemas diminuiu (Figura 10), estabilizando-se em valores próximos a 2,3 e 1,6 g·L⁻¹ em R1 e R2, respectivamente (Tabela 5). Com relação à sedimentabilidade, o R1 continuou a apresentar IVL₃₀ abaixo de 40 mL·g⁻¹, enquanto o IVL₃₀ médio do R2 diminuiu consideravelmente para 49 mL·g⁻¹ (Tabela 5), embora alguma oscilação ainda tenha sido observada (Figura 10). Logo, o aumento progressivo da pressão seletiva, causada pela diminuição gradual do tempo de sedimentação ao longo do experimento, garantiu efetiva granulação do lodo de ambos os reatores, cuja maioria dos grânulos (> 80%) possuía diâmetro maior do que 1,0 mm na etapa III (Tabela 5). De fato, segundo de Kreuk *et al.* (2007), o processo de granulação é alcançado quando mais de 80% dos sólidos têm diâmetro superior a 0,2 mm.

Entretanto, o diâmetro dos sólidos não deve ser o único critério a ser observado. A relação IVL₃₀/IVL₁₀ também é considerada um excelente indicador de formação de grânulos além de representar a compacidade da manta de lodo após a sedimentação. Portanto, quanto mais próxima de 1 é essa relação, mais densa e compacta tende a ser a biomassa (e, muito provavelmente, granular) (DE KREUK *et al.*, 2007; SCHWARZENBECK; ERLEY; WILDERER, 2004). Então, de acordo com esse critério, os reatores R1 e R2 apresentaram lodo granular com excelente sedimentabilidade, com relação IVL₃₀/IVL₁₀ média próxima a 0,8 na etapa III (Tabela 5).

De maneira geral, os resultados obtidos no presente trabalho, particularmente os do R1 (reator controle), estão de acordo com os de Rollemberg *et al.* (2019), os quais também utilizaram RBS convencionais para cultivar grânulos aeróbios a partir de inóculo oriundo de um sistema de lodo ativado. Inicialmente, após a redução do tempo de sedimentação, esses autores também observaram uma queda da concentração de SSV e dos valores de IVL ao longo do experimento devido à pressão de seleção utilizada para descartar os microrganismos de menor sedimentabilidade. Porém, posteriormente, após a estabilização, os SSV tendiam a aumentar nos sistemas.

Embora a granulação tenha ocorrido em ambos os sistemas testados, as características gerais dos grânulos (concentração de SSV, sedimentabilidade e tamanho) do reator controle foram ligeiramente melhores do que as do reator suplementado com RB5 (Tabela 5). Corantes vinilsulfônicos, como o RB5, assim como seus metabólitos anaeróbios (aminas aromáticas) são reportados como tóxicos, podendo comprometer a atividade microbiana de sistemas de tratamento (GOTTLIEB *et al.*, 2003; LIBRA *et al.*, 20004; SILVA *et al.*, 2012). Logo, provavelmente, a presença desse corante azo pode ter influenciado o

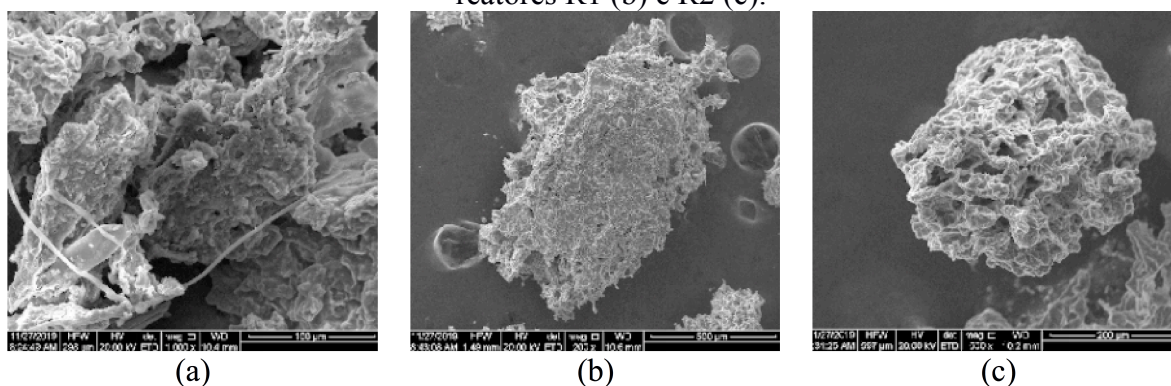
processo granulação, inibindo parcialmente o desenvolvimento dos microrganismos formadores de grânulos, em particular os de crescimento lento, como as bactérias oxidadoras de amônia (BOAs) e os organismos acumuladores de fósforo (OAFs), os quais são reportados como essenciais para a obtenção de grânulos densos e estáveis (ROLLEMBERG et al., 2018).

Bashiri *et al.* (2018) observaram aumento dos valores de IVL e redução do tamanho dos grânulos aeróbios de um RBS ao aumentar o percentual de efluente têxtil real (de 50 para 100%) no afluente. Segundo os autores, houve desintegração dos grânulos devido, provavelmente, ao aumento da carga de compostos tóxicos no sistema. Todavia, os autores não especificam que compostos afetaram a estrutura dos grânulos. Similarmente, Moghadam e Moghadam (2016) também observaram desintegração de grânulos aeróbios quando aumentaram a concentração do corante azo *Acid Red 18* (AR18) de 50 para 100 mg·L⁻¹. Por outro lado, Franca *et al.* (2015) não observaram efeito deletério do corante azo *Acid Red 14* (AR14) (20-60 mg·L⁻¹) no LGA de um RBS. Inclusive, quando comparado a um reator controle (sem a adição de corante), os autores atribuíram a melhor estabilidade dos grânulos do reator suplementado com AR14 ao próprio corante. Logo, o efeito desses compostos na estrutura do LGA não é facilmente previsível, pois depende do tipo de corante e da sua concentração.

É importante mencionar que, nos trabalhos citados, o lodo tinha sido previamente granulado antes da exposição aos corantes. Apesar de alguns estudos terem obtido êxito no cultivo de grânulos aeróbios a partir de lodo ativado na presença de corantes, eles não descreveram detalhadamente o processo de granulação ao longo do tempo nem compararam com um reator controle a fim de avaliar o impacto de tais compostos (MA *et al.*, 2011; YAN; FUNG; NG, 2018). Logo, aparentemente, o presente trabalho é o primeiro a relatar esse tipo de investigação.

Morfologicamente, 100 dias após a inoculação, os grânulos de R1 e R2 eram esféricos e maiores do que os agrupamentos de microrganismos do lodo de inóculo, o qual se apresentava em pequenos flocos de aspecto filamentosos. Além disso, é possível visualizar cavidades na superfície dos grânulos, as quais são as entradas dos canais de acesso ao seu interior para o oxigênio e os diferentes compostos presentes no meio. Comparando-se os grânulos dos dois reatores, a única diferença perceptível entre eles é o tamanho (Figura 11).

Figura 11 – Micrografia eletrônica por varredura do lodo de inóculo (a) e dos grânulos dos reatores R1 (b) e R2 (c).



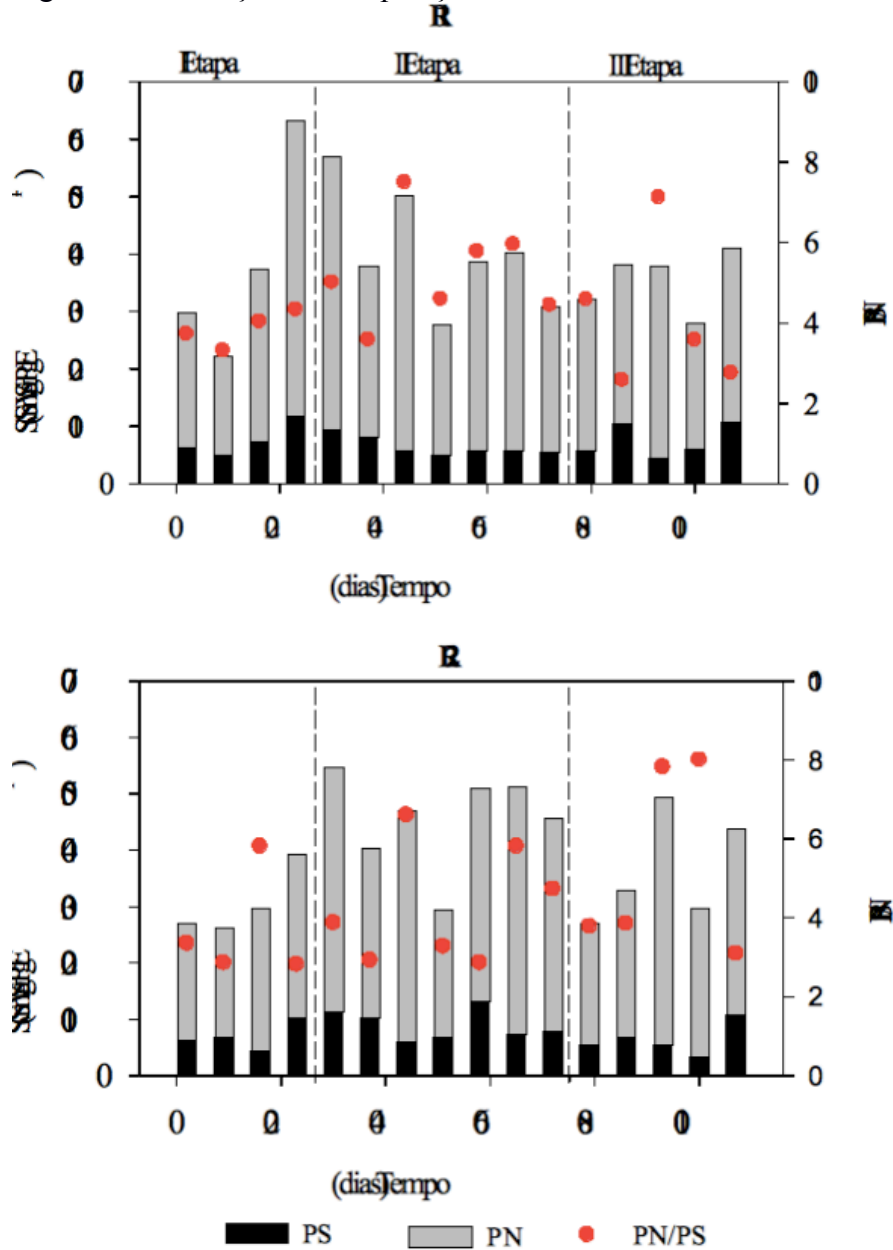
Quanto ao teor de SPE, observou-se, em ambos os sistemas, uma tendência de aumento até o início da etapa II. Porém, logo em seguida, os valores tenderam a diminuir e estabilizar, alcançando valores médios próximos a $360 \text{ mg-g SSV}^{-1}$ na etapa III (Figura 12). Esse aumento inicial é resultante da adaptação da biomassa às novas condições hidrodinâmicas, em que há eliminação dos microrganismos com baixa capacidade de sedimentação e início da associação daqueles capazes de produzir SPE e formar agregados. Com a maturação dos grânulos, é possível haver uma redução do teor de SPE, já que, devido à alta concentração de microrganismos na biomassa (diminuição da reação alimento/microrganismo), tais substâncias podem ser usadas como fonte carbono e energia no período de *famine* (MANAVI; KAZEMI; BONAKDARPOUR, 2017).

É válido mencionar que, durante todo o experimento, o teor de PN foi maior do que o de PS (relação PN/PS > 2,5) (Figura 12). Normalmente, grânulos aeróbios estáveis têm essa característica (BASHIRI *et al.* 2018; KOCATURK; ERGURDER, 2016; MANAVI; KAZEMI; BONAKDARPOUR, 2017), já que o teor de PN está diretamente relacionado à hidrofobicidade (necessária para granulação) e à estabilidade do grânulo (ZHANG *et al.*, 2007). Comparando-se os dois reatores, não houve diferença significativa entre os seus teores de PN e PS. Portanto, a presença de RB5 parece não ter interferido na composição de SPE do LGA.

Finalmente, com relação à resistência física dos grânulos, percebeu-se um aumento ao longo experimento, já que os coeficientes de estabilidade (S) de ambos os sistemas diminuíram significativamente de aproximadamente 95% (início da etapa I) para valores próximos a 30% ao final da etapa de maturação (etapa III) (Tabela 5). Não obstante,

segundo o critério de Nor-Anuar *et al.* (2012), os grânulos dos dois reatores permaneceram classificados como não resistentes ($S > 20\%$).

Figura 12 – Variação da composição das SPE dos reatores R1 e R2.



5.1.2 Remoção de matéria orgânica e nutrientes

Durante todo o experimento, ambos os reatores alcançaram eficiências médias de remoção de DQO acima de 80%, as quais aumentaram ao longo das etapas experimentais, ou seja, à medida que os grânulos eram formados, e a densidade microbiana aumentava. Ainda,

não foram observadas grandes oscilações nos valores de eficiência, indicando estabilidade dos sistemas. Entretanto, o R1 foi mais eficiente do que o R2 em todas as etapas (Tabela 6). Portanto, a presença do corante parece ter afetado, ainda que levemente, o processo de degradação da matéria orgânica devido à uma possível toxicidade à microbiota (GOTTLIEB *et al.*, 2003; LIBRA *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2012). Essa maior eficiência de remoção de DQO em R1 também pode estar relacionada à maior quantidade de SSV e, conseqüentemente, microrganismos, nesse sistema em comparação ao R2.

Por outro lado, Franca *et al.* (2015), avaliando o desempenho de um reator de LGA no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante azo *Acid Red 14* (20 e 60 mg·L⁻¹), não observaram efeito negativo na eficiência de remoção de DQO (> 80%) causado pela presença do corante azo ou de metabólitos.

As eficiências de remoção da amônia nos dois sistemas ao longo do experimento mantiveram-se quase sempre acima de 98%, com exceção da etapa I, em que, provavelmente, os microrganismos estavam se adaptando às novas condições operacionais. Como ocorreu a degradação quase que total da amônia e foram encontrados no efluente as frações de nitrogênio oxidado (NO_x), sendo a quantidade de NO₃⁻ maior que a de NO₂⁻, provavelmente, ocorreu a nitrificação completa da amônia (Tabela 6).

Com relação às frações de nitrogênio, ocorreu um acúmulo de nitrato maior em R1 do que em R2, principalmente na etapa III, indicando uma melhor desnitrificação no sistema alimentado com corante (Tabela 6). Esse melhor desempenho do reator R2 na desnitrificação pode ter acontecido pelo fato de os grânulos desse sistema serem mais porosos do que os grânulos de R1, o que pode facilitar a difusão do nitrato e do substrato para a zona anóxica do grânulo, aumentando a eficiência da desnitrificação. Vale ressaltar que a maior parte da remoção do nitrogênio ocorre por meio da nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS). Com relação à remoção de nitrogênio total, os dois sistemas mantiveram-se semelhantes até a etapa III, quando o R2 superou o R1, estando essas eficiências sempre superiores à 70 % (Tabela 6).

Sarvajith *et al.* (2018), utilizando a tecnologia de LGA para tratar efluente sintético contendo o corante *Reactive Yellow 15* (5-50 mg·L⁻¹), também obtiveram boa remoção de amônia, mas houve acúmulo de nitrito no sistema. Os autores atribuíram esse comportamento ao favorecimento de uma baixa concentração de OD (0,5 mg·L⁻¹).

Tabela 6 – Desempenho de remoção de matéria orgânica e nutrientes dos reatores R1 e R2 ao longo do experimento.

Reator	R1			R2		
	I	II	III	I	II	III
Etapa						
Duração (dias)	44	63	22	44	63	22
Tempo de sedimentação (min)	20	10	5	20	10	5
DQO						
Afluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1088 \pm 77	981 \pm 53	1034 \pm 65	1052 \pm 27	1023 \pm 42	1100 \pm 65
Efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	101 \pm 38	59 \pm 42	37 \pm 26	156 \pm 57	71 \pm 41	70 \pm 19
Eficiência de remoção (%)	90,6 \pm 3,8	94,0 \pm 4,3	96,4 \pm 2,6	85,2 \pm 5,2	93,0 \pm 4,0	93,6 \pm 1,8
Nitrogênio						
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ afluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	50,4 \pm 5,3	50,9 \pm 4,7	47,3 \pm 1,9	46,6 \pm 2,0	49,6 \pm 3,4	45,7 \pm 1,8
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4,2 \pm 4,5	0,3 \pm 0,2	0,1 \pm 0,1	6,9 \pm 4,8	0,5 \pm 0,6	0,9 \pm 1,2
$\text{NO}_2^+\text{-N}$ efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4,9 \pm 3,9	2,2 \pm 2,1	1,1 \pm 0,2	3,6 \pm 2,5	1,8 \pm 1,3	2,7 \pm 1,5
$\text{NO}_3^+\text{-N}$ efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,9 \pm 1,0	8,3 \pm 3,7	10,9 \pm 1,2	1,9 \pm 1,4	8,6 \pm 3,5	6,4 \pm 3,3
Eficiência de remoção (%)	79,2 \pm 8,4	79,5 \pm 7,4	75,4 \pm 2,9	73,9 \pm 8,4	78,8 \pm 7,8	78,9 \pm 6,4
Fósforo						
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ afluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5,0 \pm 0,5	5,8 \pm 0,5	7,3 \pm 0,9	4,3 \pm 0,9	5,6 \pm 0,7	7,1 \pm 0,7
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,3 \pm 0,7	3,3 \pm 0,9	4,4 \pm 0,8	1,2 \pm 0,8	3,4 \pm 0,8	4,4 \pm 0,9
Eficiência de remoção (%)	75,7 \pm 12,5	42,5 \pm 16,2	38,7 \pm 10,8	74,1 \pm 14,9	38,7 \pm 16,8	37,3 \pm 14,5

Com relação ao fósforo, as eficiências de remoção nos dois sistemas foram semelhantes durante todo o experimento, atingindo valores relativamente baixos na etapa III (~40%) devido, provavelmente, à elevada idade de lodo dos sistemas (> 30 dias) (Tabela 5). Rollemberg *et al.* (2018) apontam a necessidade de descarte de lodo para retirar do sistema as bactérias saturadas em fósforo, melhorando o processo de remoção. Essa situação também pode estar relacionada à competição por substrato OAFs e OAGs (organismos acumuladores de glicogênio) (BASSIN *et al.*, 2012) assim como à própria estrutura microbiana do lodo de inóculo (baixa quantidade de OAFs).

5.1.3 Remoção de cor

Na etapa I, a eficiência de remoção do corante ficou em torno de 47,2%. Nas etapas seguintes, ocorreram pequenos aumentos na eficiência de remoção, passando para 49,8% e 52,3%, respectivamente. Entretanto, a qualidade do efluente manteve-se constante durante todo o experimento (Tabela 7). Portanto, esses aumentos nas eficiências de remoção podem estar relacionados ao aumento da concentração afluente ao longo do experimento (Figura 13).

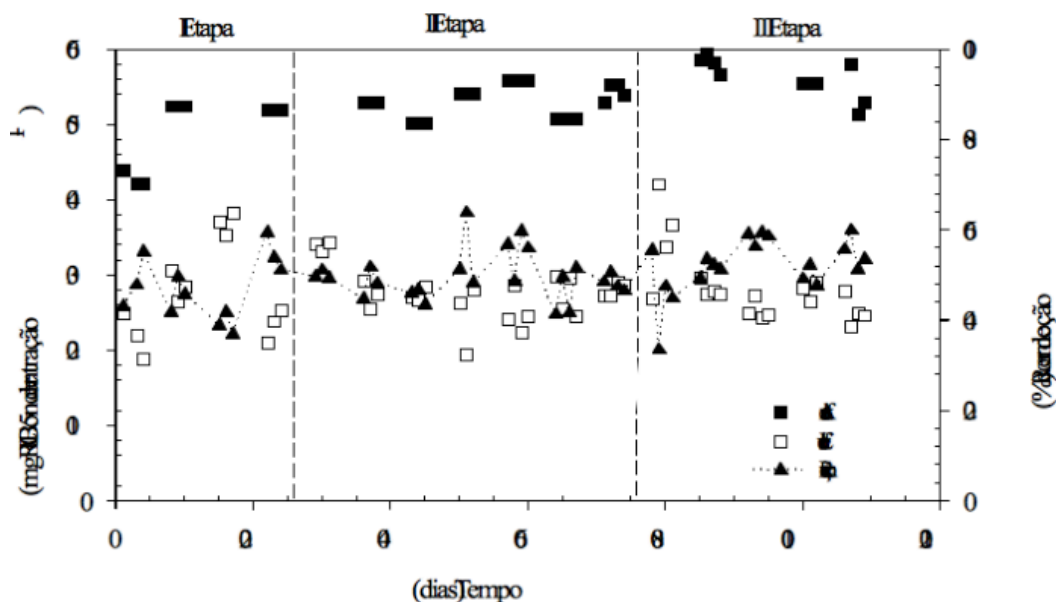
As eficiências de remoção não foram tão altas quanto as obtidas por outros autores utilizando reatores anaeróbios para degradar o corante RB5 (SPONZA; ISIK, 2002; SILVA *et al.*, 2012) ou a granulação aeróbia tratando efluentes sintéticos contendo outros corantes azo (LOURENÇO *et al.*, 2015; SARVAJITH *et al.*; 2018). Isso pode ser justificado pelo curto tempo de reação anaeróbia (~2 h) utilizado durante o experimento, não sendo suficiente para a completa redução de um corante tão recalcitrante como o RB5.

Sponza e Isik (2002), utilizando um reator UASB suplementado com 3000 mg·L⁻¹ de DQO (glicose) e 100 mg·L⁻¹ de corante RB5 (com TDH variando de 3 a 30 h), obtiveram eficiências entre 82 e 97%.

Tabela 7 – Concentrações médias afluente e efluente do corante RB5 e eficiência média de remoção do reator R2.

Etapa	I	II	III
Afluente (mg·L ⁻¹)	52,2 ± 5,1	55,0 ± 5,4	59,2 ± 14,5
Efluente (mg·L ⁻¹)	27,7 ± 6,4	27,6 ± 3,4	27,6 ± 4,7
Eficiência de remoção (%)	47,2 ± 6,9	49,8 ± 5,3	52,3 ± 7,0

Figura 13 – Concentrações afluente e efluente do corante RB5 e eficiências de remoção do reator R2 ao longo do experimento.



Silva *et al.* (2012a) avaliaram o desempenho de um reator UASB tratando efluente com os corantes *Congo Red* (CR) e *Reactive Black 5*, 400 e 200 mg·L⁻¹, com DQO de 1000 mg·L⁻¹ (etanol). Os autores obtiveram eficiências de remoção de 96,3% para o CR e 75% para o RB5. Mesmo em concentração menor do que a do CR, foram obtidas menores eficiências de remoção de cor para o RB5, reforçando a sua recalcitrância a processos redutivos em ambiente anaeróbio. Os autores atribuem essa situação às características estruturais dos compostos, pois o grande volume molecular do corante RB5 acarreta um impedimento estérico e dificulta a redução do corante, reduzindo a eficiência de remoção de cor. O corante azo CR mostrou elevada velocidade de quebra, provavelmente pela sua estrutura ser mais linear quando comparada ao RB5, assim diminuindo o efeito do impedimento estérico, que facilita o ataque dos microrganismos e o torna melhor receptor de elétrons.

Durante a fase aeróbia, pode ocorrer a reoxidação das aminas aromáticas, levando a formação das moléculas do corante. Muda *et al.* (2010), utilizando grânulos aeróbios em RBS tratando efluente com uma mistura dos corantes *Sumifix Black EXA*, *Sufimix Navy Blue EXF* e *Synozol Red K-4B* com a concentração total de 50 mg·L⁻¹ e DQO de 1000 mg·L⁻¹, mistura de glicose, acetato e etanol, obtiveram 62% de eficiência média de remoção de cor.

Eles atribuíram essa baixa eficiência à dificuldade dos microrganismos se adaptarem aos corantes e a reoxidação das aminas aromáticas.

Os grânulos formados no R1 apresentaram coloração castanho claro, comum à tecnologia de lodo granular aeróbio (ADAV *et al.*, 2008). Já os grânulos do R2 apresentaram cor semelhante à do corante RB5. Isso se deve ao fato de que uma parcela do corante é removida por adsorção no lodo do sistema. Sarvajith *et al.* (2018), usando o LGA em bateladas sequenciais com ciclos de 6 h tratando efluente com o corante azo *Reactive Yellow 15* e lactose como fonte de DQO, observaram eficiências de remoção de até 85%. Os autores afirmaram que o corante era degradado pelos microrganismos e também adsorvido no lodo.

5.2 Experimento 2

5.2.1 Características dos grânulos

Na etapa I, observou-se baixos valores de IVL_{30} para os dois reatores, pois o lodo já havia sido previamente granulado, apresentando boa sedimentabilidade. Além disso, foi verificado um aumento na concentração de sólidos de ambos os reatores, de 4,1 para 5,2 g $SSV \cdot L^{-1}$ em R3 e de 2,8 para 5,5 g $SSV \cdot L^{-1}$ em R4 (Figura 14). Esse aumento já era esperado devido ao crescimento contínuo dos microrganismos e menor perda de sólidos em sistemas de volume constante, os quais têm menor pressão de seleção do que sistemas convencionais, pois são lavados do sistema apenas os aglomerados microbianos que possuem velocidade de sedimentação menor que a velocidade ascensional de alimentação (ROLLEMBERG *et al.*, 2019).

Com a adição do AQDS nas concentrações de 25 (etapa II) e 50 μM (etapa III), não ocorreram grandes variações de IVL_{30} do reator R3. Conseqüentemente, com a boa sedimentabilidade, a concentração de SSV tendeu a aumentar em R3 (7,0 e 8,0 g $SSV \cdot L^{-1}$ nas etapas II e III, respectivamente). Já para R4, houve um aumento do IVL ao longo das etapas II e III (Figura 14). Esse aumento de IVL condiz com o que aconteceu no experimento anterior. Assim, pode-se afirmar que a presença do RB5 afeta de algum modo a estrutura dos grânulos, mesmo tendo sido previamente formados na ausência desse corante, comprometendo sua capacidade de sedimentação. Isso reforça a hipótese de inibição dos microrganismos de crescimento lento, que normalmente se encontram nas zonas mais externas (e mais expostas a inibidores) do grânulo. Quando os dois sistemas são comparados entre si, percebe-se claramente que os valores de IVL_{30} do reator com corante são maiores do que o do reator sem

corante (Figura 14). Outro fator que pode influenciar nessa diferença dos grânulos que tinham contato com o corante é a presença de cargas aniônicas, oriundas das frações de corante adsorvidas no SPE. Essas cargas podem gerar uma certa repulsão entre os agrupamentos de microrganismos e dificultar o processo de formação do grânulo.

Com relação ao tamanho dos grânulos, ambos os reatores apresentaram grandes dimensões em todas as etapas, em que 93,2% e 89,8% dos grânulos eram maiores que 1,0 mm em R3 e R4, respectivamente (Tabela 8). Após a metade dos dias de operação dos sistemas, percebeu-se uma redução dos tamanhos dos grânulos nos dois sistemas. Isso pode ter acontecido devido ao colapso de uma parte dos grânulos, causado pelo aumento das dimensões de forma excessiva, o que dificulta as transferências de massa para o interior do grânulo.

Figura 14 – Variação do IVL_{30} e da concentração de SSV dos reatores R3 e R4.

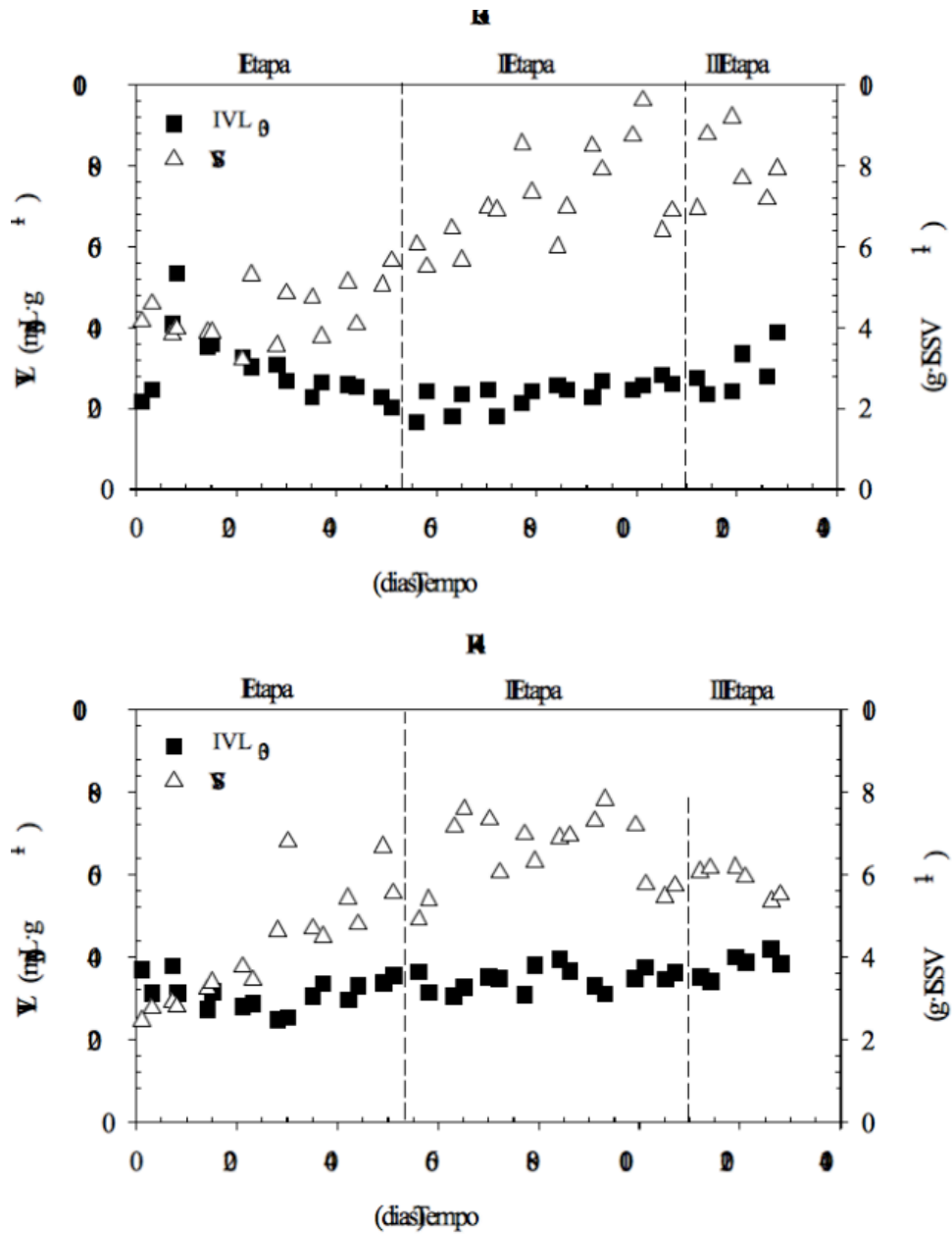
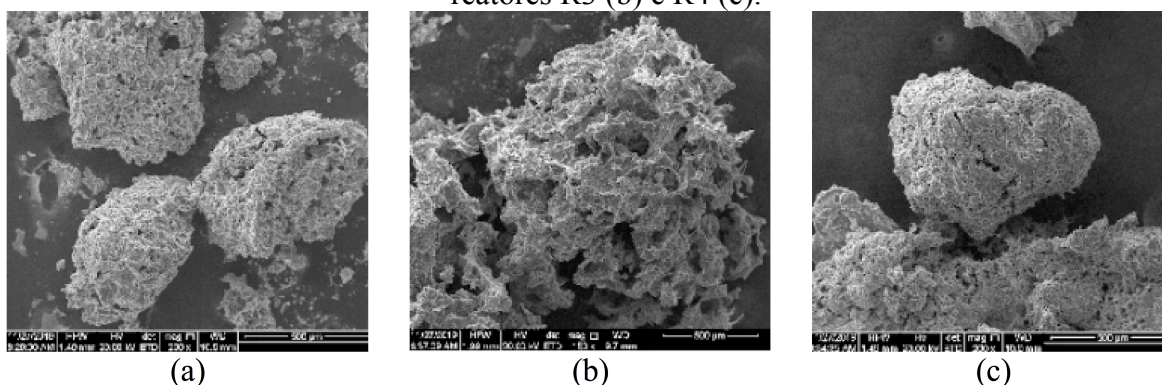


Tabela 8 – Parâmetros físicos dos reatores R3 e R4 na etapa III.

Característica	R3	R4
SSV ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	8,0	5,9
IVL ₃₀ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	27	34
IVL ₁₀ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	32	44
IVL ₃₀ /IVL ₁₀	0,85	0,76
SST > 1 mm (%)	93,2	89,8
Coefficiente de estabilidade – S (%)	28,9	30,2
Idade de lodo (dias)	132	150

Morfologicamente, não existem grandes diferenças entre o lodo de partida e o lodo ao final dos experimentos. Além disso, é possível visualizar cavidades na superfície dos grânulos (Figura 15). Estas são as entradas dos canais de acesso ao interior do grânulo para o oxigênio e os diferentes compostos presentes no efluente.

Figura 15 – Micrografia eletrônica por varredura do lodo de partida (a) e dos grânulos dos reatores R3 (b) e R4 (c).

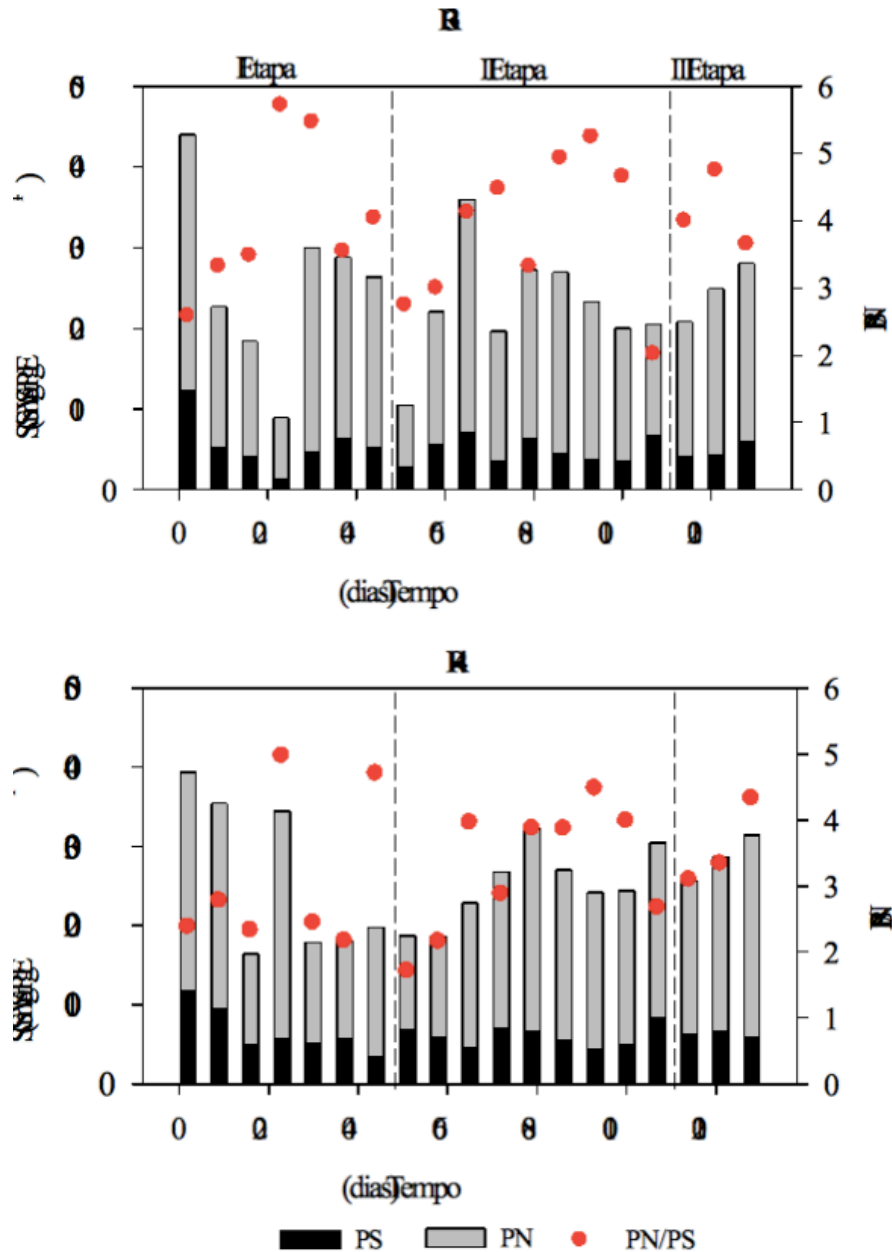


Durante o início da etapa I, observou-se uma queda do teor de SPE, soma de PS e PN, em ambos os sistemas. Ao longo das etapas II e III, os sistemas apresentaram alguma oscilação nas concentrações de PN e PS, porém pouco expressivas (Figura 16). Logo, essas pequenas variações indicam que o RB5 e AQDS não impactaram na composição das SPE.

Com relação ao coeficiente de estabilidade (S) dos dois sistemas, percebe-se que não ocorrem grandes variações nos valores desses coeficientes ao longo do experimento em ambos os reatores. Os grânulos do R3 apresentaram coeficientes um pouco menores do que os do R4, porém insignificante (Tabela 8). Mesmo assim, segundo o critério utilizado por Nor-Anuar *et al.* (2012), os grânulos dos dois reatores foram classificados como não resistentes ($S > 20\%$).

Finalmente, as idades de lodo nos sistemas foram bem elevadas, 132 e 150 dias para R3 e R4, respectivamente, e não tiveram grandes variações ao longo do experimento. Essas elevadas idades de lodo mostram a capacidade dos sistemas de volume constante na retenção de sólidos nos reatores.

Figura 16 – Variação da composição das SPE dos reatores R3 e R4.



5.2.2 Remoção de matéria orgânica e nutrientes

Ao longo das etapas operacionais, não foram observadas grandes variações nas eficiências de remoção da DQO nos dois sistemas, e os valores mantiveram-se acima de 85% durante quase todo o experimento. Após a adição do AQDS (etapa II), percebeu-se um aumento inicial da eficiência de remoção de DQO, provavelmente devido à melhora da transferência de elétrons nos sistemas. Porém, quando a concentração foi aumentada (etapa III), houve uma leve redução das eficiências (Tabela 9).

Quando comparados os sistemas, percebe-se uma diferença estatística entre as eficiências de remoção de DQO dos dois sistemas, sendo as eficiências de remoção do R3 maior do que as do R4. Isso pode indicar que o corante tem um impacto no processo de degradação da matéria orgânica, possivelmente por toxicidade a alguns microrganismos, conforme observado no experimento anterior (Tabela 9).

As eficiências de remoção da amônia nos dois sistemas mantiveram-se quase sempre acima de 99% ao longo do experimento. Como ocorreu a degradação quase que total da amônia, e foram encontrados no efluente as frações de nitrogênio oxidado (NO_x), sendo a quantidade de NO_3 maior que a de NO_2 , provavelmente, ocorreu a nitrificação completa da amônia (Tabela 9).

Com relação às frações de nitrogênio, ocorreu um acúmulo de nitrato maior em R4 do que em R3 em todas as etapas, indicando uma melhor desnitrificação no sistema operado sem corante (Tabela 9). Esse melhor desempenho do reator R3 na desnitrificação pode ter acontecido por influência da presença do AQDS nos sistemas. A adição desse composto tende a melhorar a transferência de elétrons de vários processos redutivos (CERVANTES *et al.*, 2001).

Com relação à remoção de nitrogênio total, os dois sistemas apresentaram desempenhos diferentes, tendo R3 a eficiência de remoção por volta de 79% e R4 de 72%. Isso aconteceu, pelo acúmulo maior de nitrato no reator R4, devido à dificuldade de desnitrificação. Com relação ao fósforo, as eficiências de remoção nos dois sistemas foram semelhantes e relativamente baixas quando comparado com outros estudos, aproximadamente 34% (Tabela 9). A adição do AQDS não interferiu no desempenho de remoção do fósforo.

Tabela 9 – Desempenho de remoção de matéria orgânica e nutrientes dos reatores R3 e R4 ao longo do experimento.

Reator	R3			R4		
	I	II	III	I	II	III
Etapas	I	II	III	I	II	III
Duração (dias)	23	45	31	23	45	31
AQDS (μM)	-	25	50	-	25	50
DQO						
Afluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1032 \pm 52	1000 \pm 72	949 \pm 24	1045 \pm 26	1036 \pm 42	940 \pm 65
Efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	73 \pm 20	41 \pm 21	90 \pm 22	145 \pm 57	79 \pm 41	103 \pm 19
Eficiência de remoção (%)	92,9 \pm 2	95,9 \pm 2	90,4 \pm 2	86,1 \pm 5	92,3 \pm 4	89,0 \pm 2
Nitrogênio						
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ afluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	52,3 \pm 4,0	48,1 \pm 4,0	49,2 \pm 2,0	52,5 \pm 2,0	47,2 \pm 3,0	48,7 \pm 2,0
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2,5 \pm 0,5	0,2 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1	0,6 \pm 0,1	0,3 \pm 0,1	0,4 \pm 0,2
$\text{NO}_2^+\text{-N}$ efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,8 \pm 1,0	1,1 \pm 0,3	1,2 \pm 0,3	1,8 \pm 2,0	1,2 \pm 1,3	1,2 \pm 1,5
$\text{NO}_3^+\text{-N}$ efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6,9 \pm 0,9	8,2 \pm 3,1	10,9 \pm 1,1	10,2 \pm 1,3	12,8 \pm 3,45	13,8 \pm 3,3
Eficiência de remoção (%)	80,3 \pm 9,4	80,7 \pm 7,3	75,8 \pm 4,1	74,8 \pm 7,5	71,3 \pm 4,7	69,5 \pm 2,7
Fósforo						
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ afluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5,17 \pm 0,50	5,41 \pm 0,41	5,35 \pm 0,81	6,39 \pm 1,13	6,68 \pm 0,74	6,57 \pm 0,87
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3,17 \pm 1,02	3,41 \pm 0,87	3,04 \pm 0,90	4,13 \pm 0,85	4,40 \pm 0,70	4,11 \pm 0,96
Eficiência de remoção (%)	36,2 \pm 17,9	32,2 \pm 24,8	39,2 \pm 10,9	38,1 \pm 23,7	33,6 \pm 31,1	37,5 \pm 11,9

5.2.3 Remoção de cor

De forma similar ao experimento anterior, as eficiências de remoção de cor não foram tão altas quanto as obtidas por outros autores utilizando a granulação aeróbia tratando efluentes têxteis reais ou efluentes sintéticos contendo corante (Figura 17). Como as eficiências de remoção do corante RB5 não foram tão altas, faz-se necessário o uso de um pós-tratamento para uma descoloração mais eficiente.

Após a adição do AQDS, na concentração de 25 μM (etapa II), percebeu-se um aumento das eficiências de remoção do corante de 10%. Esse aumento confirma a ajuda do mediador redox no processo de descoloração, devido à melhoria nas transferências de elétrons. Após o aumento da concentração de AQDS para 50 μM (etapa III), foi verificado um novo aumento na remoção do corante, embora menor (~5%) (Tabela 10). Esse aumento da eficiência de remoção de cor, indica que a adição de AQDS é uma forma de melhorar o desempenho em sistemas com tempo de reação curto. Além disso, a adição do corante e do AQDS não comprometeram a estabilidade do sistema em geral.

Figura 17 – Concentrações afluente e efluente do corante RB5 e eficiências de remoção do reator R4 ao longo do experimento.

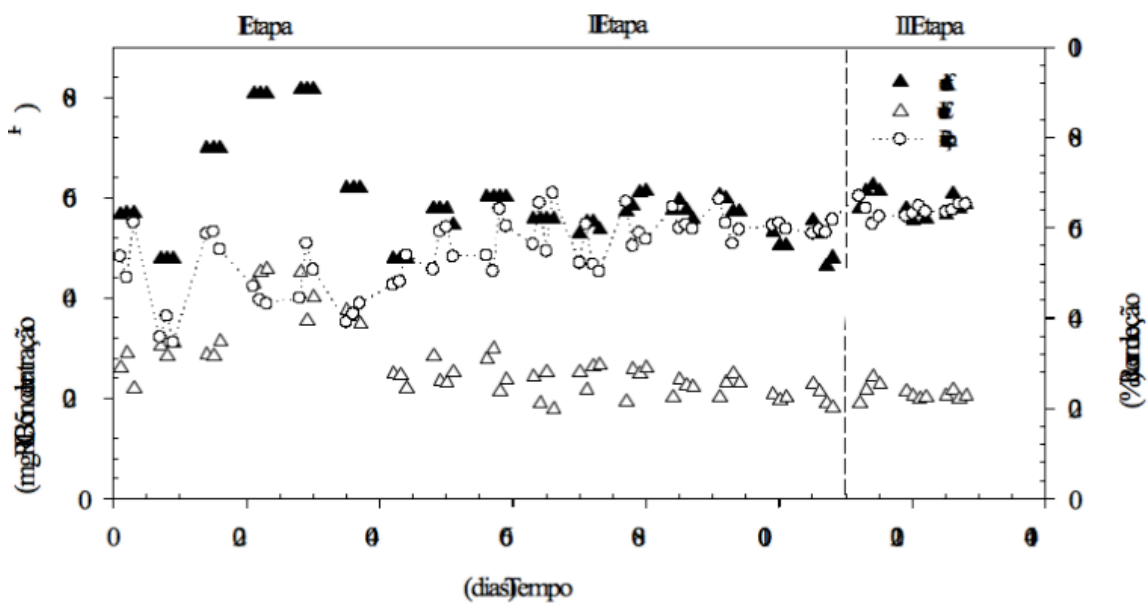


Tabela 10 – Concentrações médias afluente e efluente do corante RB5 e eficiência média de remoção do reator R4.

Etapa	I	II	III
Afluente (mg·L ⁻¹)	63,8 ± 13,1	56,6 ± 3,7	58,7 ± 2,3
Efluente (mg·L ⁻¹)	33,0 ± 7,6	23,2 ± 3,0	21,2 ± 1,5
Eficiência de remoção (%)	48,0 ± 7,8	58,9 ± 4,6	64,0 ± 1,6

Outros autores também obtiveram melhorias na remoção de cor ao adicionarem um mediador redox em seus sistemas. Mahmood *et al.* (2015) utilizaram um meio de cultura com *Pseudomonas sp.* e um mediador redox AQS (1 mM) para avaliar a redução simultânea do corante *Reactive Black 5* e do cromo hexavalente (Cr VI). Eles chegaram a obter 100% de eficiência de remoção de cor e 97 % de remoção do Cr VI.

Costa *et al.* (2010) realizaram experimentos em batelada com os corantes *Reactive Red 2* (RR2) e *Congo Red* (CR) e diferentes substratos para avaliar o impacto da adição do mediador redox AQDS em diferentes concentrações. Na maioria dos casos, o mediador redox aumentou o valor final eficiência de remoção de cor com todos os co-substratos testados, indicando que, com relação à competição por elétrons (incluindo metanogênese), o AQDS canalizou mais elétrons em direção à redução do corante em comparação com os ensaios sem esse composto. No geral, as eficiências de descoloração e as constantes cinéticas (k_i) aumentaram após adição do AQDS, passando de 97,5% e 3,80 dia⁻¹ para 99,3% e 5,12 dia⁻¹ no CR e de 87,9% e 0,54 dia⁻¹ para 96,4% e 1,88 dia⁻¹ no RR2.

Silva *et al.* (2012) avaliaram o impacto do AQDS na descoloração redutiva do corante azo RR2 em sistemas anaeróbios de um e dois estágios. O sistema de dois estágios alcançou melhores eficiências de remoção de cor (52 a 62%) do que o sistema de um estágio (23 a 33%) na ausência do AQDS. A adição de AQDS acelerou a transferência de elétrons do substrato (etanol) para o corante, o que aumentou a eficiência de remoção de cor dos dois sistemas anaeróbios (85%).

Alvarez *et al.* (2016) avaliaram a influência dos mediadores redox AQDS e riboflavina, ambos a 1 mM, no processo de descoloração de efluente sintético contendo o corante *Direct Blue 71* (0,3 mM) em um reator UASB em escala laboratorial, utilizando glicose (1 g DQO·L⁻¹) como substrato. Os autores observaram melhores eficiências de remoção do corante com o AQDS (66%) em comparação à riboflavina (42%).

Dai *et al.* (2018) avaliaram a influência da adição do mediador redox AQS (600 mg·L⁻¹) em sistemas em bateladas anaeróbias com o corante *Acid Orange 7* (AO7) (100 µM),

usando glicose ($1 \text{ g DQO}\cdot\text{L}^{-1}$) como substrato, nos processos de descoloração, metanogênese e produção de SPE. Eles verificaram que a adição do AQS acelerou a taxa de descoloração em até 7 vezes, aumentou a produção de metano em 21% e reduziu a produção de SPE em 20%.

6 CONCLUSÃO

O processo de granulação ocorreu satisfatoriamente na presença e ausência do corante RB5. Na presença do corante, os grânulos apresentaram pior sedimentabilidade e menores dimensões que os formados na ausência de corante. Portanto, o corante interferiu nas características físicas dos grânulos. Entretanto, estes apresentaram bom desempenho de degradação dos diferentes poluentes.

Os reatores R1 e R2 apresentaram excelentes remoções de DQO (superior à 95%). Com relação ao nitrogênio, os sistemas oxidaram quase que completamente a amônia (nitrificação), porém, ocorreram acúmulos de nitrato e nitrito, indicando dificuldades no processo de desnitrificação. As remoções de fósforo foram baixas quando comparadas aos valores reportados sistemas de LGA, possivelmente pela alta idade de lodo e pela disputa entre os microrganismos do sistema (OAFs e OAGs) pelo substrato.

A adição do corante RB5 no afluente do sistema de LGA (R4) com grânulos maduros reduziu a sedimentabilidade e o tamanho dos grânulos. Além disso, não foram observadas grandes variações nas eficiências de remoção da DQO nos dois sistemas (R3 e R4), e os valores mantiveram-se acima de 85% durante quase todo o experimento. Com relação às frações de nitrogênio, ocorreu um acúmulo de nitrato maior em R4 do que em R3, em todas as etapas, indicando uma melhor desnitrificação no sistema operado sem corante. Quanto ao fósforo, as eficiências de remoção nos dois sistemas foram semelhantes e relativamente baixas.

A adição do mediador redox AQDS e o aumento de sua concentração elevaram a eficiência de remoção do corante RB5, porém a cor residual ainda se manteve relativamente elevada, em especial, para o descarte adequado do efluente.

REFERÊNCIAS

- ACEMIOGLU, B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 371-379, 2004.
- ADAV, S. S.; LEE, D. J.; SHOW, K. Y. & TAY, J. H. Aerobic granular sludge: Recent advances. **Biotechnology Advances**, v.26, n.5, p.411–423, 2008.
- AHMAD, A.; MOHD-SETAPAR, S. H.; CHUONG, C. S.; KHATOON, A.; WANI, W. A.; KUMAR, R.; RAFATULLAH, M. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. **Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 30801-30818, 2015.
- ALVAREZ, L. H.; ESCALANTE, E. R. M.; MOROYOQUI, P. G.; MORALES, L.; ROSAS, K.; REYES, B. G.; GONZÁLEZ, A. G. Influence of redox mediators and salinity level on the (bio) transformation of Direct Blue 71: kinetics aspects. **Journal of Environmental Management**, v.183, 84-89, 2016.
- AMARAL, F. M.; KATO, M. T.; FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA, S. Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes. **Bioresource Technology**, v. 163, p. 364-369, 2014.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, twenty-second ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC, 2012.
- BAÊTA, B. E. L.; AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q. & RABELO, C. A. Anaerobic degradation of azo dye Drimaren blue HFRL in UASB reactor in the presence of yeast extract a source of carbon and redox mediator. **Biodegradation**, v. 23, n. 2, 199-208, 2012.
- BAÊTA, B. E. L.; LIMA, D. R. S.; SILVA, S. Q.; AQUINO, S. F. Evaluation of soluble microbial products and aromatic amines accumulation during a combined anaerobic/aerobic treatment of a model azo dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 936-944, 2015.
- BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.
- BARROS, A. R. M., ROLLEMBERG, S. L. de S., DE CARVALHO, C. de A., MOURA, I. H. H., FIRMINO, P. I. M., & DOS SANTOS, A. B. Effect of calcium addition on the formation and maintenance of aerobic granular sludge (AGS) in simultaneous fill/draw mode sequencing batch reactors (SBRs). **Journal of Environmental Management**, 255, 2020.
- BASHIRI, B.; FALLAH, N.; BONAKDARPOUR, B. & ELYASI, S. The development of aerobic granules from slaughterhouse wastewater in treating real dyeing wastewater by Sequencing Batch Reactor (SBR). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.6, n.4, p.5536–5543, 2018.

BENGTSSON, S.; BLOIS, M.; WILÉN, B.; GUSTAVSON, D. A comparison of aerobic granular sludge with conventional and compact biological treatment technologies. **Environmental Technology**, v.13, p. 1479–1487, 2018.

BEUN, J. J.; HENDRIKS, A.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; MORGENROTH, E. & WILDERER, P. A. Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. **Water Research**, v. 33, p. 2283-2290, 1999.

BRUSCHWEILER, B.J.; MERLOT, C. Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 88, p. 214-226, 2017.

CERVANTES, F. J.; VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Enhanced decolourisation of Acid Orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators. **Water Science and Technology**, v. 44, p. 123-128, 2001.

CHACKO, J. T.; SUBRAMANIAM, K. Enzymatic degradation of azo dyes - A review. **International journal of environmental sciences**, v. 1, p. 1250-1260, 2011.

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

CHIA, M. A.; MUSA, R. I. Effect of indigo dye effluent on the growth, biomass production and phenotypic plasticity of *Scenedesmus quadricauda* (Chlorococcales). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 2014.

CLAUS, H.; FABER, G.; KÖNIG, H. Redox-mediated decolorization of synthetic dyes by fungal laccases. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 59, p. 672-678, 2002.

COSTA, M. C.; MOTA, S.; NASCIMENTO, R. F. & DOS SANTOS, A. B. Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) as a catalyst to enhance the reductive decolourisation of the azo dyes Reactive Red 2 and Congo Red under anaerobic conditions. **Bioresource Technology**, v. 101, n.1, p.105-110, 2010.

COUTO, S. R.; ROSALES, E.; SANROMÁN, M. A. Decolourization of synthetic dyes by *Trametes hirsuta* in expanded-bed reactors. **Chemosphere**, v. 62, p. 1558-1563, 2006.

DAI, R.; CHEN, X.; XIANG, X.; WANG, W.; WANG, F. Understanding azo dye anaerobic bio-decolorization with artificial redox mediator supplement: Considering the methane production. **Bioresource Technology**, v.249, p. 799-808, 2018.

DANESHVAR, N.; AYAZLOO, M.; KHATAEE, A. R.; POURHASSAN, M. Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium sp.* **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1176-1182, 2007.

DE KREUK, M.K.; KASHIDA, N.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Aerobic granular sludge e state of art. **Water Science Technology**, v.55, n. 8 e 9, p.75 e 81, 2007.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de América, SP**. 2005. 137 f. (Tese de

Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

DELLAMATRICE, P. M.; STENICO, M. E. S; DE MORAES, L. A. B.; FIORE, M. F.; MONTEIRO, R. T. R. Degradation of textile dyes by cyanobacteria. **Brazilian journal of microbiology**, v. 48, p. 25-31, 2017.

DONOHUE, N. C. Advances in wastewater treatment technology. In: MWEA Annual Conference, 2017, Michigan, EUA.

EL-SHEEKH, M. M.; GHARIEB, M. M.; ABOUL-EL-SOUOD. Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 63, p. 699-704, 2009.

ENAYATIZAMIR, N.; TABANDEH, F.; RODRÍGUEZ-COUTO, S.; YAKHCHALI, B.; ALIKHANI, H. A.; MOHAMMADI, L. Biodegradation pathway and detoxification of the diazo dye Reactive Black 5 by *Phanerochaete chrysosporium*, **Bioresource Technology**, v.102, p.10359-10362, 2011.

FERRAZ, E. R. A.; GRANDO, M. D.; OLIVEIRA, D. P. The azo dye disperse orange 455 1 induces DNA damage and cytotoxic effects but does not cause ecotoxic effects in *Daphnia similis* and *Vibrio fischeri*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 628-633, 2011.

FIELD, M. S.; WILHELM, R. G.; QUINLAN, J. F.; ALEY, T. J. An assessment of the potential adverse properties of fluorescent tracer dyes used for groundwater tracing. **Environmental monitoring and assessment**, v. 38, p. 75-96, 1995.

FIRMINO, P. I. M.; DA SILVA, M. E. R.; MOTA, F. S. B. & DOS SANTOS, A. B. Applicability of Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) to enhance colour removal in mesophilic UASB reactors treating textile wastewater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.28, n.4, p.617-623, 2011.

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

FRANCA, R. D. G.; VIEIRA, A.; MATA, A. M. T.; CARVALHO, G. S.; PINHEIRO, H. M.; LOURENÇO, N. D. Effect of an azo dye on the performance of an aerobic granular sludge sequencing batch reactor treating a simulated textile wastewater. **Water Research**, v. 85, p. 327-336, 2015.

FRANCISCON, E.; ZILLE, A.; GARBOGGINI, F. F.; SILVA, I. S.; PAULO, A. C; DURRANT, L. R. Microaerophilic-aerobic sequential decolourization/biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Klebsiella sp.* strain VN-31. **Process Biochemistry**, v. 44, p. 446-452, 2009.

GIESEN, A.; DE BRUIN, L.M.M.; NIERMANS, R.P.; VAN DER ROEST, H.F. Advancements in the application of aerobic granular biomass technology for sustainable treatment of wastewater. **Water Pract. Technol.** V.8, n.1, p.47-54, 2013.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 449-505, 2000.

HE, S.B.; XUE, G.; WANG, B.Z. Factors affection simultaneous nitrification and denitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 704-710, 2009.

HUANG, X.; BO, X.; ZHAO, Y.; GAO, B.; WANG, Y.; SUN, S.; YUE, Q.; LI, Q. Effects of compound bioflocculant on coagulation performance and floc properties for dye removal. **Bioresource Technology**, v. 165, p. 116-121, 2014.

JONSTRUP, M.; KUMAR, N.; MURTO, M.; MATTIASON, B. Sequential anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability. **Desalination**, v. 280, p. 339-346, 2011.

KANDELBAUER, A.; CAVACO-PAULO, A.; GÜBITZ, G. M. Biotechnological treatment of textile dye effluent. In: CHRISTIE, R. M. (Org.). **Environmental aspects of textile dyeing**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. p. 212-231.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 4676-4697, 2018.

KAUSHIK, P.; MALIK, A. Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. **Environment International**, v. 35, p. 127-141, 2009.

KECK, A.; KLEIN, I.; KUDLICH, M.; STOLZ, A.; KNACKMUSS, H. I.; MATTES, R. Reduction of azo dyes by redox mediators originating in the naphthalenesulfonic acid degradation pathway of *Sphingomonas sp.* Strain 16. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 63, p.3684-3690, 1997.

KHAN, M. Z.; KHAN, F. & SABIR, S. Aerobic granular treatment of 2,4-dichlorophenol. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.89, n.4, p.914-920, 2011.

KHAN, M. Z.; MONDAL, P. K. & SABIR, S. Aerobic granulation for wastewater bioremediation: A review. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.91, n.6, p.1045-1058, 2013.

KHAN, R.; KHAN, Z.; NIKHIL, B.; JYOTI, D.; DATTA, M. Azo dye decolorization under microaerophilic conditions by a bacterial mixture isolated from anthropogenic dye-contaminated soil. **Bioremediation Journal**, v. 18, p. 147-157, 2014.

KOCATURK, I.; ERGUDER, T.H. Influent COD/TAN ratio affects the carbon and ni- trogen removal efficiency and stability of aerobic granules. **Ecological Engineering**, v.90, p.12-24, 2016

KOUPAIE, E. H.; MOGHADDAM, M. R. A.; HASHEMI, S. H. Evaluation of Integrated Anaerobic/Aerobic Fixed-Bed Sequencing Batch Biofilm Reactor for Decolorization and Biodegradation of Azo Dye Acid Red 18: Comparison of Using Two Types of Packing Media, **Bioresour. Technol.** v.127, p.415-421, 2013.

KUDLICH, M.; BISHOP, P. L.; KNACKMUSS, H. J.; STOLZ, A. Simultaneous anaerobic and aerobic degradation of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by immobilized cells from a naphthalenesulfonate-degrading mixed culture. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 46, p. 597-603, 1996.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LAFIS. **Têxtil e Confecções Julho/2017: Relatório Setorial**. São Paulo, 2017.

LEELAKRIANGSAK, M. Molecular approaches for bacterial azoreductases. **Songklanakarinn journal of science and technology**, v. 35, p. 647-657, 2013.

LIBRA, J.A.; BORCHERT, M.; VIGELAHN, L.; STORM, T. Two stage biological treatment of a diazo reactive textile dye and the fate of the dye metabolites. **Chemosphere**, v. 56, p. 167-180, 2004.

LIU, J.; WANG, Z.; LI, H.; HU, C.; RAYMER, P.; HUANG, Q. Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption performance. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 307-314, 2018.

LIU, Y.; WANG, Z.W.; QIN, L.; LIU, Y.Q.; TAY, J.H. Selection pressure-driven aerobic granulation in a sequencing batch reactor. **Appl. Microbiol. Biotechnol**, v. 67, n.1, p. 26-32, 2005.

LIU, Y.; YANG, S. F.; LIU, Q. S. & TAY, J. H. The role of cell hydrophobicity in the formation of aerobic granules. **Currently Microbiology**, v.46, p.270-274, 2003.

LIU, Y.; TAY, J.H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. **Biotechnology advances**, v. 22, p. 533-563, 2004.

LONG, B.; YANG, C. Z.; PU, W. H.; YANG, J. K.; JIANG, G. S.; DAN, J. F.; LI, C. Y.; LIU, F. B. Rapid cultivation of aerobic granular sludge in a pilot scale sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 166, p.57-63, 2014.

LÓPEZ-PALAU, S.; PINTO, A.; BASSET, N.; DOSTA, J.; MATA-ÁLVAREZ, J. ORP slope and feast-famine strategy as the basis of the control of a granular sequencing batch reactor treating winery wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 68, p. 190-198, 2012.

LOTITO, A. M.; DE SANCTIS, M.; DI IACONI, C.; BERGNA, G. Textile wastewater treatment: Aerobic granular sludge vs activated sludge systems. **Water Research**, v. 54, p. 337-346, 2014.

LOURENÇO, N.D.; NOVAIS, J.M.; PINHEIRO, H.M. Analysis of secondary metabolite fate during anaerobic-aerobic azo dye biodegradation in a sequential batch reactor. **Environ. Technol.**, v. 24, p. 679-686, 2003.

LOURENÇO, N. D.; FRANCA, R. D. G.; MOREIRA, M. A.; GIL, F. N.; VIEGAS, C. A.; PINHEIRO, H. M. Comparing aerobic granular sludge and flocculent sequencing batch reactor

technologies for textile wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 104, p. 57-63, 2015.

MAHMOUD, M. S.; MOSTAFA, M. K.; MOHAMED, S. A.; SOHBY, N. A.; NASR, M. Bioremediation of red azo dye from aqueous solutions by *Aspergillus niger* strain isolated from textile wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 547-554, 2017.

MENDES JUNIOR, B. de O. Setor têxtil. **Caderno Setorial ETENE - Banco Do Nordeste**, v.16, p.1-18, 2019.

MOGHADDAM, M. R. A.; AZIZI, A.; MAKNOON, R.; KOWSARI, E. Innovative combined technique for high concentration of azo dye AR18 wastewater treatment using modified SBR and enhanced Fenton process as post treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 255-264, 2015.

MOGHADDAM, S. S.; MOGHADDAM, M. R. A. Aerobic granular sludge for dye biodegradation in a sequencing batch reactor with anaerobic/aerobic cycles. **Clean-Soil, Air, Water**, v. 44, p. 438-443, 2016.

MOTTERAN, F.; PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M. The behaviour of an anaerobic baffled reactor (ABR) as the first stage in the biological treatment of hog farming effluents. **Braz. J. Chem. Eng.** v.30, p.299-310, 2013.

MUDA, K.; ARIS, A.; SALIM, M. S.; IBRAHIM, Z.; YAHYA, A.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; AHMAD, A.; NAWAHWI, M. Z. Development of granular sludge for textile wastewater treatment. **Water Research**, v. 44, p. 4341-4350, 2010.

MUNIZ, A. M. V. O Ceará e a indústria têxtil no espaço-tempo. **Boletim Goiano de Geografia**, v.36, n. 3, p. 420-443, 2016.

NANCHARAI, Y. V. & REDDY, G. K. K. Aerobic granular sludge technology: Mechanisms of granulation and biotechnological applications. **Bioresource Technology**, v.247, p.1128-1143, 2018.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Cremosphere**, v. 197, p. 210-227, 2018.

NOR-ANUAR, A., UJANG, Z., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., DE KREUK, M. K., OLSSON, G. Strength characteristics of aerobic granular sludge. **Water Sci. Technol**, 65, 309-316, 2012.

PATHAK, V. V.; KOTHARI, R.; CHOPRA, A. K.; SINGH, D.P. Experimental and kinetic studies for phycoremediation and dye removal by *Chlorella pyrenoidosa* from textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 163, p. 270-277, 2015.

PEARCE C. I.; CHRISTIE, R.; BOOTHMAN, C; VON CASTEIN, H.; GUTHRIE, J. T.; LLOYD, J. R. Reactive azo dye reduction by *Shewanella* strain J18 143. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, p. 692-703, 2006.

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

QIN, L.; TAY, J.H.; LIU, Y. Selection pressure is a driving force of aerobic granulation in sequencing batch reactors. **Process Biochem**, v.39, p.579–584, 2004.

RAHIMNEJAD, M.; ADHAMI, A., DARVARI, S.; ZIREPOUR, A.; OH, S.E. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, p. 745-756, 2015.

RASOOL, K.; MAHMOUD, K. A.; LEE, D. S. Influence of co-substrate on textile wastewater treatment and microbial community changes in the anaerobic biological sulfate reduction process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 453-461, 2015.

REINEKE, W. Aerobic and anaerobic biodegradation potentials of microorganisms. In: BEEK, B. **The handbook of environmental chemistry: biodegradation and persistence**. Berlin: Springer-Verlag, 2001. p. 1-161.

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. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

ROLLEMBERG, S. L. de S.; BARROS, A. R. M.; FIRMINO, P. I. M. & DOS SANTOS, A. B. Aerobic granular sludge: Cultivation parameters and removal mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 678–688, 2018.

ROLLEMBERG, S. L. de S.; BARROS, A. R. M.; DE LIMA, J. P. M.; SANTOS, A. F. FIRMINO, P. I. M. & DOS SANTOS, A. Influence of sequencing batch reactor configuration on aerobic granules growth: Engineering and microbial aspects. **Journal of Cleaner Production**, v. 238, 117906, 2019.

RONDON, H.; ELCHEIKH, W.; BOLUARTE, I. A. R.; CHANG, C. Y.; BAGSHAW, S.; FARAGO, L.; JEGATHEESAN, V.; SHU, L. Application of enhanced membrane bioreactor (eMBR) to treat dye wastewater. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 78-85, 2015.

RUSANOWSK, P.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; SWIA, TCZAK, P.; WOJNOWSKA-BARYLA, I. Changes in extracellular polymeric substances (EPS) content and composition in aerobic granule size-fractions during reactor cycles at different organic loads. **Bioresource Technology**, v.272, p.188-193, 2019.

SANTOS, A. B. dos. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbico termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 253-259, 2005a.

SANTOS, A. B. dos. **Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge**. 2005. 176 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2005b.

SANTOS, A. B. dos; BISSCHOPS, I. A. E.; CERVANTES, F. J. Closing process water cycles and product recovery in textile industry: perspective for biological treatment. In: CERVANTES, F. J.; VAN HAANDEL, A. C.; PAVLOSTATHIS, S. G. (Org.). **Advanced biological treatment processes for industrial wastewaters**, London: International Water Association, p. 298-320, 2006.

SANTOS, A. B. dos; BISSCHOPS, I. A. E.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30°C) and thermophilic (55°C) treatments for decolourisation of textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 55, p. 1149-1157, 2004.

SANTOS, A. B. dos; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Impacto dos mediadores redox na remoção de cor de corantes azo e antraquinônico por lodo granular anaeróbio sob condições mesofílicas e termofílicas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, p. 102-108, 2007a.

SANTOS, A. B. dos; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2369-2385, 2007b.

SANTOS, A. B. dos; CERVANTES, F. J.; YAYA-BEAS, R. E.; VAN LIER, J. B. Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 33, p. 942-951, 2003.

SANTOS, A. B. dos; MADRID, M. P.; DE BOK, F. A. M.; STAMS, A. J. M.; VAN LIER, J. B.; CERVANTES, F. J. The contribution of fermentative bacteria and methanogenic archaea to azo dye reduction by thermophilic anaerobic consortium. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, p. 38-46, 2006.

SANTOS, A. B. dos; TRAVERSE, J., CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 89, p. 42-52, 2005.

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 138-157, 2011.

SAROJ, S.; KUMAR, K.; PAREEK, N.; PRASAD, R.; SINGH, R. P. Biodegradation of azo dyes Acid Red 183, Direct Blue 15 and Direct Red 75 by the isolate *Penicillium oxalicum* SAR-3. **Chemosphere**, v. 107, p. 240-248, 2014.

SARVAJITH, M.; REDDY, G. K. K.; NANCHARAI, Y. V. Textile dye biodecolourization and ammonium removal over nitrite in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, p. 536-546, 2018.

SAVIN, I. I.; BUTNARU, R. Wastewater characteristics in textile finishing mills. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 7, p. 859-864, 2008.

SCHWARZENBECK, N.; BORGES, J. M.; WILDERER, P. A. Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor. **Appl. Microbiol. Biotechnol**, v.66, p.711–718, 2005.

SILVA, M. E. R. da; FIRMINO, P. I. M. & DOS SANTOS, A. B. Impact of the redox mediator sodium anthraquinone-2,6-disulphonate (AQDS) on the reductive decolourisation of azo dye Reactive Red 2 (RR2) in one- and two-stage anaerobic systems. **Bioresource Technology**, v.121, p.1-7, 2012.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31, p. 102-110, 2002.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. Toxicity and intermediates of CI Direct Red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2735-2744, 2005.

STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, p. 69-80, 2001.

TAN, N. C. G.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Reduction of the azo dye Mordant Orange 1 by methanogenic granular sludge exposed to oxygen. **Bioresource Technology**, v. 67, p. 35-42, 1999.

TAY, J. H.; LIU, Q. S.; LIU, Y. The role of cellular polysaccharides in the formation and stability of aerobic granules. **Lett. Appl. Microbiol**, v.33, p.222–226, 2001.

VAN DER ZEE, F. P. & CERVANTES, F. J. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio)transformation of contaminants: A review. **Biotechnology Advances**, v.27, n.3, p.256-277, 2009.

VAN DER ZEE, F. P. & VILLAVARDE, S. Combined Anaerobic-Aerobic Treatment of Azo Dyes – A Short Review of Bioreactor Studies, **Water Res**, v.39, p.1425–1440, 2005.

VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. **Chemosphere**, v. 44, p. 1169-1176, 2001.

VIANA, F. L. E. A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades. Fortaleza: **Banco do Nordeste do Brasil**, 2005. 66p.

VIKRANT, K.; GIRI, B. S.; RAZA, N.; ROY, K.; KIM, K. H.; RAI, B. N.; SINGH, R. S. Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges. **Bioresource Technology**, v. 253, p. 355-367, 2018.

WANG, H.; SONG, Q.; WANG, J.; ZHANG, H.; HE, Q.; ZHANG, W.; SONG, J.; ZHOU, J.; LI, H. Simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor with high dissolved oxygen: effects of carbon to nitrogen ratios. **Science Total Environmental**, v.642, p.1145-1152, 2018.

WEI, D.; WANG, B.; NGO, H. H.; GUO, W.; HAN, F.; WANG, X.; DU, B.; WEI, Q. Role of extracellular polymeric substances in biosorption of dye wastewater using aerobic granular sludge. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 14-20, 2015.

WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. **Mutation Research**, v. 506-507, p. 9-20, 2002.

XU, C. K.; CHENG, H.; LIAO, Z. & HU, H. An account of the textile waste policy in China (1991–2017). **Journal of Cleaner Production**, v.234, p.1459–1470, 2019.

XU, M.; GUO, J.; SUN, G. Biodegradation of textile azo dye by *Shewanella decolorationis* S12 under microaerophilic conditions. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 76, p. 719-726, 2007.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

ZHENG, Y. M.; YU, H. Q.; LIU, S. J. & LIU, X. Z. Formation and instability of aerobic granules under high organic loading conditions. **Chemosphere**, v.63, p.1791-1800, 2006.