



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

RENAN DA SILVA XAVIER

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DESCOLORAÇÃO DE CORANTES AZO POR
LODO GRANULAR AERÓBIO

FORTALEZA

2023

RENAN DA SILVA XAVIER

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DESCOLORAÇÃO DE CORANTES AZO POR LODO
GRANULAR AERÓBIO

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

2023

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

- X23a Xavier, Renan da Silva.
AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DESCOLORAÇÃO DE CORANTES AZO POR LODO GRANULAR AERÓBIO / Renan da Silva Xavier. – 2023.
94 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2023.
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 Efluentes. I. Título.
CDD 628
-

RENAN DA SILVA XAVIER

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DESCOLORAÇÃO DE CORANTES AZO POR LODO
GRANULAR AERÓBIO

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 21/03/2023.

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. José Carlos Alves Barroso Júnior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antônio Ricardo Mendes Barros
Centro Universitário Ateneu (UniAteneu)

À Deus, pela vida.

Aos meus pais Adercio e Mirtes
e minha irmã Millena pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar o caminho e dar forças nos momentos difíceis, além de me permitir trilhar esse caminho.

Aos meus pais, Adercio e Mirtes, por terem me ensinado a importância do esforço, da bondade e do respeito e serem os melhores exemplos para isso que poderia ter.

A minha irmã, Millena, pela amizade e o apoio em toda essa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino, pela ajuda, suporte e compreensão durante todo esse processo.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva, pelo conhecimento, auxílio e compreensão nessa caminhada.

Ao Prof. Dr. André Bezerra dos Santos, pelo auxílio e conhecimentos fornecidos.

Ao meu parceiro de pesquisa, Plínio, pelos inumeráveis momentos de ajuda e pela amizade.

A toda a minha família, pelos momentos de união, de diversão e de suporte.

Aos meus amigos pelas conversas, risadas e companheirismo dados.

Aos meus colegas de pós-graduação pelos momentos compartilhados.

Ao Ricardo, pela ajuda e companheirismo nesse período.

Aos meus companheiros do LABOSAN: Maurício, Kléber, Marcos, Kamila, Clara, Amanda Sousa, Amanda Moraes, Amanda Ferreira, Tiago, Anderson, Naassom, Sara, Denise, Conceição, Vicente e Jader pelos momentos de descontração e auxílio compartilhados.

Aos bolsistas da iniciação científica pela ajuda nessa pesquisa.

Aos membros da banca pela disponibilidade.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental pela ajuda durante o mestrado.

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

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

“Educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas. Pessoas mudam o mundo.”

Paulo Freire

RESUMO

Os corantes azo são produtos essenciais no processo de tingimento das indústrias têxteis, entretanto acabam gerando problemas quando não tratados corretamente, como alterações visuais e organolépticas na água e, assim, dificultando o seu uso. Logo, uma busca por um tratamento adequado acaba sendo necessária, entretanto a dificuldade no tratamento desses compostos, que requisitam etapas anaeróbias e aeróbias para completa mineralização, torna a seleção de um tratamento difícil. Dentre as opções, a tecnologia de lodo granular aeróbio (LGA), que consegue realizar etapas aeróbias e anaeróbias em seu sistema, acaba sendo bastante atrativa. Assim, no presente trabalho, foi avaliada a remoção dos corantes azo pelo LGA, verificando o seu desempenho em diferentes condições, como variação da estrutura do corante (*Reactive Black 5* (RB5), *Reactive Orange 16* (RO16) e *Reactive Red 120* (RR120)), tipo de substrato (acetato, glicose, propionato e etanol), presença de mediador redox (antraquinona-2-sulfonato (AQS) e antraquinona-2,6-dissulfonato (AQDS)) e presença de aceptores alternativos de elétrons (sulfato e nitrato). Com relação aos substratos, as eficiências de descoloração do RB5 variaram de 75% a 83%, em que o propionato proporcionou o melhor desempenho. A adição dos mediadores teve impacto principalmente na cinética da reação, obtendo, entretanto, resultados contrastantes, com o AQDS promovendo um desempenho similar ao do controle e, em determinada concentração (25 μM), até pior. Por outro lado, o AQS levou a melhores resultados de forma geral, especialmente a 50 μM , quando foi obtida uma constante cinética 30% superior à do controle e à do ensaio com AQDS a 50 μM , indicando ser o mediador mais recomendável para acelerar a redução do RB5. O uso de diferentes tipos de corantes mostrou que a suas diferentes estruturas impactam no processo de remoção, com o RR120 apresentando o pior resultado, com 14,4% sem a presença de AQS e 25% com 50 μM de AQS. Em contraste, o RO16 teve uma alta sensibilidade à presença do mediador, com uma remoção de 48% sem o AQS e de 97,1% com 50 μM do mediador. A presença de sulfato inibiu a redução do RB5, tendo obtido uma remoção de apenas 60%, porém a introdução do AQS melhorou a descoloração, subindo para 78,1%. Na presença de nitrato a remoção caiu consideravelmente indo para 32,5%, efeito minimizado com a suplementação de AQS, que melhorou a redução do corante para 47,6%. Logo, o mediador redox tem potencial para minimizar o efeito inibitório de aceptores de elétrons preferenciais, como o sulfato e o nitrato. Além desses ensaios, foi realizado um experimento contínuo em dois reatores em batelada sequencial de LGA (um controle e um suplementado com RB5) para avaliar o impacto da presença do corante e do mediador redox

AQS no seu desempenho e estabilidade. Os reatores apresentaram uma remoção de DQO elevada (>90%), indicando que nem o corante nem o mediador interferiram na remoção de matéria orgânica do LGA. A sedimentabilidade do reator com RB5 foi instável durante todo o experimento, sendo, no entanto, semelhante ao reator controle, indicando que a presença do RB5 e do AQS não foram responsáveis por isso. Quanto aos nutrientes, nos dois sistemas, a remoção de amônia foi em média 98%, com uma remoção de nitrogênio total de 80%, enquanto a remoção de fósforo foi inferior a 30%, sendo, portanto, independentes do RB5 e do AQS. Finalmente, a eficiência média de remoção de cor, sem a presença de mediador, foi próxima a 65%, aumentando para 80% com a adição do AQS, que também teve um impacto positivo na estabilidade do sistema.

Palavras-chave: lodo granular aeróbio, remoção de cor, tratamento de efluentes.

ABSTRACT

The azo dyes are essential products in the dyeing process of textile industries, however they end up generating problems when not treated correctly, such as visual and organoleptic changes in water and thus hindering its use. Therefore, the search for an adequate treatment is necessary, but the difficulty in treating these compounds, which require anaerobic and aerobic steps for complete mineralization, makes the selection of a treatment difficult. Among the options, the aerobic granular sludge (AGS) technology, which can perform aerobic and anaerobic steps in its system, is quite attractive. Thus, in the present work, the removal of azo dyes by AGS was evaluated, verifying its performance under different conditions, such as variation of the dye structure (Reactive Black 5 (RB5), Reactive Orange 16 (RO16) and Reactive Red 120 (RR120)), type of substrate (acetate, glucose, propionate and ethanol), presence of redox mediator (anthraquinone-2-sulfonate (AQS) and anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS)) and presence of alternative electron acceptors (sulfate and nitrate). With respect to the substrates, the RB5 decolorization efficiencies ranged from 75% to 83%, where propionate provided the best performance. The addition of the mediators mainly impacted the kinetics of the reaction, however, with contrasting results, with AQDS performing similarly to the control, and at a certain concentration (25 μM), even worse. On the other hand, AQS led to better results overall, especially at 50 μM , when a kinetic constant 30% higher than that of the control and the assay with AQDS at 50 μM was obtained, indicating that it is the most recommendable mediator to accelerate the reduction of RB5. The use of different types of dyes showed that their different structures impact the removal process, with RR120 showing the worst result, with 14.4% without the presence of AQS and 25% with 50 μM AQDS. In contrast, RO16 had a high sensitivity to the presence of the mediator, with 48% removal without AQS and 97.1% with 50 μM of the mediator. The presence of sulfate inhibited the reduction of RB5, achieving a removal of only 60%, but the introduction of AQS improved the decolorization, rising to 78.1%. In the presence of nitrate, the removal dropped considerably to 32.5%, an effect that was minimized with the supplementation of AQS, which improved the reduction of the dye to 47.6%. Therefore, the redox mediator has the potential to minimize the inhibitory effect of preferential electron acceptors, such as sulfate and nitrate. In addition to these assays, a continuous experiment was performed in two AGS sequencing batch reactors (one control and one supplemented with RB5) to evaluate the impact of the presence of the dye and the AQS redox mediator on their performance and stability. The reactors presented high COD removal (>90%), indicating that neither the dye nor the mediator

interfered in the removal of organic matter from the AGS. The sedimentability of the reactor with RB5 was unstable throughout the experiment, being, however, similar to the control reactor, indicating that the presence of RB5 and AQS were not responsible for this. As for nutrients, in both systems, ammonia removal averaged 98%, with a total nitrogen removal of 80%, while phosphorus removal was less than 30%, thus being independent of RB5 and AQS. Finally, the average color removal efficiency, without the presence of mediator, was close to 65%, increasing to 80% with the addition of AQS, which also had a positive impact on the stability of the system.

Keywords: aerobic granular sludge, color removal, wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura Corantes..... | 18 |
| Figura 2 - Estratificação do Grânulo..... | 28 |
| Figura 3 - Ciclo do LGA no tratamento de efluente..... | 30 |
| Figura 4 - Ação do mediador redox na redução do corante..... | 41 |
| Figura 5 - Estrutura molecular dos corantes e mediadores redox utilizados..... | 45 |
| Figura 6 - Configuração dos reatores do ensaio contínuo..... | 46 |
| Figura 7 - Remoção da cor do corante RB5 com o LGA na presença dos diferentes substratos orgânicos..... | 48 |
| Figura 8 Remoção de DQO do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença dos diferentes substratos orgânicos..... | 49 |
| Figura 9 - Remoção de cor do corante RB5 com o LGA na presença dos mediadores redox AQDS..... | 51 |
| Figura 10 - Remoção de cor do corante RO16 com o LGA na presença do mediador redox AQS..... | 53 |
| Figura 11 - Remoção de cor do corante RR120 com o LGA na presença do mediador redox AQS..... | 55 |
| Figura 12 - Remoção de cor do corante RB5 com o LGA na presença de sulfato..... | 57 |
| Figura 13 - Remoção de cor do corante RB5 com o LGA na presença de nitrato..... | 59 |
| Figura 14 - Remoção do corante RB5 no reator 2 em ambas as etapas ao longo do experimento contínuo..... | 63 |
| Figura 15 - IVL e SSV dos reatores em ambas as etapas ao longo do experimento contínuo..... | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Uso de tecnologias biológicas na remoção de corantes azo..... | 33 |
| Tabela 2 - Constantes cinéticas e eficiências de remoção de cor do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença dos diferentes substratos orgânicos..... | 48 |
| Tabela 3 - Constantes cinéticas e eficiências do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença dos mediadores redox AQDS e AQS..... | 52 |
| Tabela 4 - Constantes cinéticas e eficiências dos ensaios dos corantes com o LGA na presença do mediador redox AQS..... | 54 |
| Tabela 5 - Constantes cinéticas do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença de sulfato..... | 57 |
| Tabela 6 - Constantes cinéticas do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença de nitrato..... | 59 |
| Tabela 7 - Valores médios da remoção de corante, matéria orgânica e nutrientes dos reatores..... | 64 |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2. | OBJETIVOS | 16 |
| 2.1 | Objetivo geral | 16 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 16 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 3.1 | A indústria têxtil e os problemas ambientais | 17 |
| 3.2 | Corantes | 17 |
| 3.3 | Métodos de remoção de corante | 18 |
| 3.3.1 | <i>Métodos não biológicos de remoção de corante</i> | 18 |
| 3.3.1.1 | <i>Coagulação/floculação</i> | 19 |
| 3.3.1.2 | <i>Adsorção</i> | 19 |
| 3.3.1.3 | <i>Oxidação</i> | 20 |
| 3.3.1.4 | <i>Método eletroquímico</i> | 22 |
| 3.3.2 | <i>Métodos biológicos de remoção de corante</i> | 22 |
| 3.3.2.1 | <i>Fungos</i> | 22 |
| 3.3.2.2 | <i>Algas</i> | 23 |
| 3.3.2.3 | <i>Bactérias</i> | 24 |
| 3.3.2.4 | <i>Lodo granular aeróbio (LGA)</i> | 27 |
| 3.3.2.4.1 | <i>Processo de formação do LGA</i> | 28 |
| 3.3.2.5 | <i>Fatores operacionais e ambientais para remoção de cor</i> | 32 |
| 3.3.2.5.1 | <i>Estrutura do corante</i> | 36 |
| 3.3.2.5.2 | <i>Concentração do corante</i> | 36 |
| 3.3.2.5.3 | <i>Tempo de detenção hidráulica (TDH)</i> | 36 |
| 3.3.2.5.4 | <i>Tipo de substrato</i> | 36 |
| 3.3.2.5.5 | <i>Concentração de substrato</i> | 37 |
| 3.3.2.5.6 | <i>Presença de aceptores alternativos</i> | 37 |
| 3.3.2.5.7 | <i>Concentração de biomassa</i> | 39 |
| 3.3.2.5.8 | <i>Temperatura</i> | 39 |
| 3.3.2.5.9 | <i>Toxicidade do corante</i> | 39 |
| 3.3.2.5.10 | <i>Mediador redox</i> | 40 |
| 4. | METODOLOGIA | 43 |
| 4.1 | Ensaio em batelada | 43 |
| 4.1.1 | <i>Descrição geral</i> | 43 |
| 4.1.2 | <i>Efeito do substrato doador de elétrons</i> | 44 |
| 4.1.3 | <i>Efeito do mediador redox</i> | 44 |
| 4.1.4 | <i>Efeito da estrutura do corante</i> | 44 |
| 4.1.5 | <i>Efeito da presença de aceptores alternativos de elétrons</i> | 45 |
| 4.2 | Ensaio em reatores contínuos | 45 |
| 4.3 | Análises | 47 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 48 |
| 5.1 | Efeito do substrato doador de elétrons | 48 |
| 5.2 | Efeito do mediador redox | 50 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 5.3 | Efeito da estrutura do corante..... | 52 |
| 5.4 | Efeito da presença de aceptores alternativos de elétrons..... | 57 |
| 5.5 | Estabilidade e desempenho de reator de LGA durante tratamento de efluente têxtil sintético..... | 60 |
| 6. | CONCLUSÃO..... | 66 |
| | REFERÊNCIAS..... | 67 |

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é a quinta maior indústria têxtil do mundo e a quarta no setor de vestuário, com uma produção média da ordem de 1,3 milhão de têxteis e 6,7 milhões de vestuário (FIEG, 2018). No Nordeste, o Ceará é o maior produtor e empregador, com 5,2% dos empregos no Brasil (OLIVEIRA JÚNIOR, 2020). Entretanto, em contrapartida ao crescimento econômico relacionado a essa indústria, há um aumento da produção de efluentes e conseqüentemente de corantes para o tingimento dos produtos.

Os corantes causam alterações nas características visuais e organolépticas da água, o que impossibilita o seu consumo e o seu uso geral (OLIVEIRA, 2012). Eles são produtos usualmente mutagênicos e carcinogênicos, possuindo alta estabilidade e sendo comumente recalcitrantes, o que dificulta a utilização de técnicas convencionais de tratamento de efluentes (ALMEIDA *et al.*, 2012). Nesse contexto, a resolução CONAMA 430/11 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011), que apresenta os padrões e condições de lançamento de efluentes, limita a cor do corpo receptor ao valor máximo de 75 mg PT-Co·L⁻¹. Assim, a remoção de corantes do efluente têxtil se faz necessária, podendo ser realizada por diferentes tecnologias de tratamento, como químicas (MAE *et al.*, 2014), eletroquímicas (WANG *et al.*, 2015) ou biológicas (OLIVEIRA JÚNIOR, 2020), sendo estas consideradas a alternativa mais econômica e ambientalmente correta (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

Existem diversos tipos de corantes, entretanto o mais utilizado, compreendendo aproximadamente 70% da produção mundial, é o corante azo, sendo, assim, o principal corante da indústria têxtil. Uma das principais razões da dificuldade de descoloração biológica desse tipo de corante é a necessidade da redução do cromóforo da molécula, as ligações azo (–N=N–), processo em que há transferência de elétrons de doadores de elétrons para o corante, com conseqüente quebra da ligação azo e transformação do corante em aminas aromáticas (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007). Por se tratar de um processo redutivo, em que o corante é o acceptor final de elétrons, condições anaeróbias são favoráveis. Normalmente, sob condições aeróbias, as eficiências de remoção são baixas (< 30%), pois o oxigênio é um acceptor de elétrons preferencial, competindo fortemente com a via de descoloração do corante azo. Entretanto, para a completa degradação desse composto, as aminas aromáticas geradas, geralmente mais tóxicas do que o próprio corante e recalcitrantes em meio anaeróbio, devem ser mineralizadas em meio aeróbio. Portanto, o tratamento de

efluentes contendo corantes azo, como os da indústria têxtil, deve ser sequencial, ou seja, anaeróbio-aeróbio (VAN DER ZEE; VILLAVÉRDE, 2005).

O lodo granular aeróbio (LGA) é uma tecnologia que vem sendo bastante estudada para o tratamento de efluentes, na qual são utilizados grânulos microbianos altamente densos que apresentam diversos benefícios, como: alta retenção de biomassa, existência de regiões aeróbias, anaeróbias e anóxicas dentro do grânulo, rápida sedimentação, alta resistência a poluentes tóxicos e resistência a flutuações na carga orgânica (SARVAJITH; REDDY; NANCHARAI, 2018). Além disso, a operação do LGA ocorre em reatores em bateladas sequenciais, cujos ciclos, normalmente, possuem fase de alimentação/reação anaeróbia seguida de fase de reação aeróbia. Logo, sistemas de LGA mostram-se como uma opção interessante para o tratamento de efluentes contendo corantes azo, já que a sequência anaeróbia-aeróbia pode viabilizar a mineralização desses poluentes (OLIVEIRA JÚNIOR, 2020).

Entretanto, alguns corantes azo são bastante recalcitrantes, requerendo um longo tempo de reação anaeróbia para serem efetivamente reduzidos e, logo, descoloridos (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007). Portanto, o uso de mediadores redox – compostos capazes de acelerar a transferência de elétrons em reações redox envolvendo uma grande variedade de compostos inorgânicos e orgânicos, a citar compostos quinônicos, como antraquinona-2-sulfonato (AQS) e antraquinona-2,6-dissulfonato (AQDS) – pode ser uma alternativa interessante para melhorar o processo de redução de corantes azo (VAN DER ZEE; CERVANTES, 2009; SILVA; FIRMINO; DOS SANTOS, 2012; OLIVEIRA JÚNIOR, 2020).

Além da escolha da tecnologia e de compostos mediadores redox, outros fatores também podem influenciar a descoloração de um corante azo. O substrato utilizado como fonte de elétrons pode afetar na eficiência do processo, sendo alguns substratos mais adequados que outros a depender do corante tratado e da afinidade da microbiota (COSTA *et al.*, 2010a; VAN DER ZEE; VILLAVÉRDE, 2005). Além disso, substratos mais complexos tendem a ser mais eficientes na redução de corantes devido à maior liberação de elétrons no meio durante a sua degradação (DOS SANTOS, 2005b). A estrutura do corante também pode afetar esse processo, visto que corantes mais complexos, como aqueles que não apresentam uma estrutura linear ou que possuem grupos triazina em sua estrutura, acabam sendo mais recalcitrantes do que os mais simples (COSTA *et al.*, 2012). Ainda, nitrato e sulfato, compostos presentes nos efluentes têxteis (VAN DER ZEE; VILLAVÉRDE, 2005), também podem inibir o processo de redução dos corantes, conseqüentemente dificultando a remoção

de cor dos efluentes, já que são aceptores preferenciais de elétrons (OLIVEIRA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2022; CIRIK; KITIS; CINAR, 2012).

Assim, diversos parâmetros podem afetar a descoloração de corantes azo em sistemas de tratamento de esgotos, sendo importante sua investigação para a compreensão e otimização desse processo, especialmente em sistemas de LGA, já que trabalhos com a aplicação dessa tecnologia para águas residuárias contendo corantes ainda são relativamente escassos na literatura (FRANCA; PINHEIRO; LOURENÇO, 2020).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Avaliar o potencial de descoloração de corantes azo por lodo granular aeróbio (LGA).

2.2 Objetivos específicos

Avaliar, em ensaios em batelada, o efeito de diferentes substratos doadores de elétrons (acetato, etanol, propionato e glicose) na descoloração do corante azo *Reactive Black 5* (RB5) por LGA.

Avaliar, em ensaios em batelada, o efeito de diferentes concentrações (25 e 50 μM) dos mediadores redox antraquinona-2-sulfonato (AQS) e antraquinona-2,6-dissulfonato (AQDS) na descoloração do corante azo RB5 por LGA.

Avaliar e comparar, em ensaios em batelada, a descoloração de diferentes corantes azo (*Reactive Black 5*, *Reactive Orange 16* e *Reactive Red 120*) por LGA.

Avaliar, em ensaios em batelada, o efeito da presença de aceptores alternativos de elétrons (nitrato e sulfato), em diferentes concentrações (100 e 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), na ausência e na presença do mediador redox AQS (50 μM), na descoloração do corante azo RB5 por LGA.

Avaliar a estabilidade e o desempenho de um reator em batelada sequencial de LGA durante o tratamento de efluente sintético contendo o corante azo RB5 na ausência e presença do mediador redox AQS (50 μM).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A indústria têxtil e os problemas ambientais

A indústria têxtil é considerada uma das mais poderosas e figura como um dos três mais importantes setores da economia mundial. No Brasil, é um setor economicamente importante e expressivo, configurando-se como o quinto maior produtor têxtil do mundo, segundo maior gerador do primeiro emprego do país, segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para a alimentícia e tendo o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo (BERLIN, 2014). No Ceará, por mais que tivesse uma cultura algodoeira forte, não ganhou destaque até a década de 1990, quando houve a política de incentivos fiscais por parte do governo estadual, estimulando a vinda de grandes projetos no ramo da tecelagem e fiação (QUEIROZ *et al.*, 2017).

Entretanto, o crescimento da indústria têxtil causou uma série de alterações ambientais devido aos resíduos gerados e seu consequente despejo. Os efluentes têxteis apresentam uma série de compostos que os tornam tóxicos, como naftol ($C_{10}H_8O$), nitratos (NO_3^-), enxofre, ácido acético (CH_3COOH), metais pesados, como cádmio, mercúrio, níquel e cobalto, e, principalmente, os corantes industriais (KANT, 2012). Os corantes são responsáveis pela cor dos tecidos, devendo ser resistentes a agentes responsáveis pelo desbotamento, como a lavagem, o suor, a água clorada, a luz e outros. Assim, a estabilidade das moléculas é fundamental, o que, conseqüentemente, faz com que os efluentes descartados sejam altamente resistentes a descoloração (JORGE; TAVARES; SANTOS, 2015). Logo, efluentes com corantes são altamente tóxicos e coloridos. Assim, mesmo uma pequena fração lançada, pode causar significativos impactos no corpo receptor e torná-lo inaceitável do ponto de vista ambiental (LOGROÑO *et al.*, 2017).

3.2 Corantes

Os corantes são compostos que apresentam em sua estrutura grupos cromóforos, ou seja, um grupo de átomos que dá cor à uma molécula (BHATIA *et al.*, 2017). Além dele, há a presença de outro componente chamado de auxocromo, que potencializa a cor fornecida pelo grupo cromóforo por meio de reação de oxirredução, além de tornar a molécula solúvel em água e aumentar a afinidade (para anexar) às fibras (GUPTA; SUHAS, 2009). Os grupos

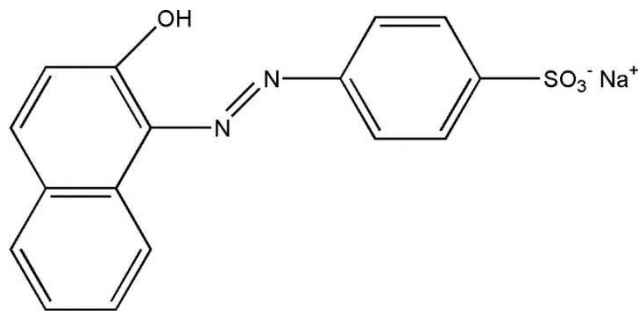
funcionais dos cromóforos podem ser $-N=N-$, $-C=O$, $-NO_2$ e $O=(C_6H_4)=O$ (quinóides) (BHATIA *et al.*, 2017).

Os corantes podem ser categorizados primeiramente em dois grandes grupos: solúveis e insolúveis, sendo os solúveis compostos por corantes do tipo: ácido, mordente, complexo metálico, direto, básico e reativo, enquanto os insolúveis podem ser: azóico, de enxofre, cuba e disperso (GUPTA; SUHAS, 2009). Além disso, os corantes também são categorizados com base nos grupos reativos que estão em associação com os grupos $-OH$ e $-SH$ através da formação de ligações covalentes que são então usadas em diferentes fibras, como algodão, seda, náilon e lã (BHATIA *et al.*, 2017).

Dentre os corantes, o mais utilizado, compreendendo aproximadamente 70% da produção mundial, é o corante azo, composto por um ou mais grupos azo ($-N=N-$), com o seu grupo azo sendo substituído por grupos de benzeno ou naftaleno, que podem conter diferentes substituintes (auxocromos), como cloro ($-Cl$), metil ($-CH_3$), nitro ($-NO_2$), amino ($-NH_2$), hidroxila ($-OH$) e carboxila ($-COOH$) (SARATALE *et al.*, 2010).

Os corantes azo podem ser classificados quanto à quantidade de ligações azo que eles apresentam em sua estrutura, podendo possuir apenas uma ligação (monoazo), duas ligações (diazo), três ligações (triazó), quatro ligações (tetra-azo) ou mais de quatro (poliazó). A Figura 1 apresenta a estrutura de um corante monoazo.

Figura 1 – Estrutura do corante *Orange II*.



Fonte: Aquino Neto *et al.* (2011).

3.3 Métodos de remoção de corante

3.3.1 Métodos não biológicos de remoção de corante

Os métodos de remoção não biológicos de corante apresentam-se como uma solução mais fácil de usar, não sendo, entretanto, sempre rentável e ecologicamente atraente.

Além disso, há um alto custo financeiro envolvido, que não se torna tão eficiente devido ao alto número de subprodutos e lodo que não pode ser reaproveitado, além do elevado custo dos produtos químicos que são utilizados nos processos (BHATIA *et al.*, 2017).

3.3.1.1 Coagulação/floculação

O método de coagulação/floculação é um dos métodos mais robustos para remoção de cor. O processo envolve a adição de agentes, como íons de alumínio (Al^{3+}), cálcio (Ca^{2+}) ou ferro (Fe^{3+}), além de outros compostos, no efluente colorido para induzir a floculação (SHI *et al.*, 2007, WANG *et al.*, 2006, ZHOU *et al.*, 2008). A eficácia desse método é especialmente interessante quando se trata corantes insolúveis em água, se comparado aos corantes solúveis (KIM *et al.*, 2002). Entretanto, os produtos químicos utilizados nos processos de coagulação, em especial os de modificação de pH, são bastantes caros (BHATIA *et al.*, 2017). Além disso, a geração de altos volumes de lodo e sua dificuldade de utilização em corantes altamente solúveis (HAI *et al.*, 2007) dificultam sua aplicação.

Em termos de remoção, diversos trabalhos mostram a eficiência do método de coagulação na remoção de contaminantes. Por exemplo, o uso de cloreto férrico como coagulante para a remoção de *Direct Red 23* em uma concentração de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ promoveu uma remoção de 97,7% (DALVAND *et al.*, 2017). Lau *et al.* (2014) utilizaram solo laterítico (500 e $10.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) como agente de coagulação/floculação para remover o corante *Acid Orange 7* (AO7) ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e conseguiram uma remoção máxima de 98,43% do corante em um pH de 2.

3.3.1.2 Adsorção

A adsorção é um método que tem chamado bastante atenção por possuir uma grande eficiência de remoção de cor de efluentes contendo diversos tipos de corantes (HOLKAR *et al.*, 2016). A adsorção é um processo de transferência de massa em que os elementos se reúnem na interface de duas fases semelhantes ou diferentes, por exemplo, gás-líquido, gás-sólido, líquido-líquido e líquido-sólido (DE GISI *et al.*, 2016). A substância adsorvida é chamada de adsorbato, e o material que adsorve de adsorvente. A adsorção é comumente utilizada como um método de separação eficiente para operações de purificação de água (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). Se a interação entre a superfície sólida e

as moléculas adsorvidas for de natureza física, o processo é chamado de fisissorção (DE GISI *et al.*, 2016).

Na fisissorção, na maior parte dos sistemas sólido-líquido (uma mistura de adsorvente sólido e efluente têxtil), o resultado seria uma solução incolor. O adsorvente trabalha separando as partículas do corante do efluente, acumulando-o na sua superfície (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). Por outro lado, quando as interações forem de natureza química, devido às suas ligações, tem-se a quimissorção. Ao contrário da fisissorção, as substâncias quimisorvidas na superfície sólida dificilmente são removidas devido à presença de forças mais fortes no sistema (DE GISI *et al.*, 2016).

Alta afinidade, capacidade para os compostos e capacidade de regeneração do adsorvente são as principais características que precisam ser consideradas durante a seleção de um adsorvente para remoção de cor (JADHAV E SRIVASTAVA, 2013). Muitos trabalhos já avaliaram o potencial de adsorção de diversos corantes para diversos tipos de adsorventes. Kara *et al.* (2012) utilizaram *Symphoricarpos albus*, modificado com dietilditiocarbamato de sódio, como adsorvente para remover o corante *Reactive Red 45* (RR45). Eles utilizaram 0,08 g de adsorvente na condição ótima, atingindo uma remoção de 98,5% de 100 mg·L⁻¹ de RR45. Já Zhong *et al.* (2011) utilizaram resíduo modificado de trigo como adsorvente para tratar efluente com *Reactive Red 24* (RR24), obtendo uma remoção de 95,7% do corante a uma concentração de 200 mg·L⁻¹ utilizando 2 g·L⁻¹ do adsorvente a um pH de 4,6.

Apesar das diversas vantagens do uso da técnica de adsorção, ela também apresenta desvantagens, como a regeneração e/ou despejo do adsorvente, geração de lodo e alto preço do adsorvente (GUPTA *et al.*, 2011a; GUPTA *et al.*, 2011b). Portanto, os adsorventes devem ser aplicados em processos que possuam baixas concentrações de poluentes ou quando o adsorvente tem baixo custo ou pode ser facilmente regenerado (HOLKAR *et al.*, 2016).

3.3.1.3 Oxidação

A oxidação é um método pelo qual os efluentes são tratados usando agentes oxidantes. Geralmente envolve dois tipos: a oxidação química ou a oxidação assistida por UV com: cloro, peróxido de hidrogênio, reagente Fenton, ozônio ou permanganato de potássio. Esses métodos são utilizados para tratar os efluentes, principalmente aqueles obtidos do tratamento primário (sedimentação) (GUPTA; SUHAS, 2009).

Esses processos têm a capacidade de degradar a toxicidade inicial e seus subprodutos químicos, como corantes, pesticidas, dentre outros, podendo ser parcial ou totalmente sob condições ambientes. Essas tecnologias de oxidação podem ser usadas individualmente ou em sinergia umas com as outras (HOLKAR *et al.*, 2016). Eles estão dentre os métodos mais utilizados para remoção de cor por precisarem de baixas concentrações e terem tempos de reações curtos (GUPTA; SUHAS, 2009).

A combinação de diferentes tipos de processos oxidativos gera a técnica conhecida como processos oxidativos avançados (POA), usualmente adotado quando uma técnica apenas não é suficiente para degradar o corante. De forma simples, os POAs degradam o contaminante por meio da produção de grupos altamente reativos, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o radical sulfato ($\text{SO}_4\bullet$) ou o radical superóxido ($\text{O}_2\bullet$) com taxas quase controladas por difusão (AO *et al.*, 2021; XIA *et al.*, 2022; XIAO *et al.*, 2020). A principal vantagem dos POAs é que os compostos orgânicos degradados são usualmente oxidados a CO_2 .

Há diversas técnicas que se baseiam no conceito dos POAs. A ozonização, que utiliza o ozônio como agente oxidante, consegue degradar o corante com um consumo de DQO mínimo, além de não gerar lodo no processo (SOARES *et al.*, 2006). Porém, é uma técnica cara, devido a possuir uma meia-vida muito curta (GOSAVI e SHARMA, 2013). Silva *et al.* (2009) utilizaram a técnica da ozonização para tratar dois corantes: o corante *Orange II* e o *Acid Red 27* em meio salino, a uma concentração de 0,1 mM, com uma dosagem de ozônio variando em torno de $135 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por 30 min, atingindo uma remoção de mais de 98% em ambos os corantes. Entretanto, observaram apenas 45% e 20% de mineralização para o *Orange II* e o *Acid Red 27*, respectivamente.

Além desses, dentro dos POAs, o método de reação Fenton, que utiliza peróxido de hidrogênio e íons de ferro como um meio de oxidação do corante, é bastante estudado. Ertugay e Acar (2017) utilizaram a técnica da reação Fenton para tratar efluente contendo o corante *Dicret Blue 71* (DB71) e conseguiram remoções do corante a uma concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na ordem de 94%, utilizando $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $125 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 . Apesar dos ótimos resultados, a técnica também apresenta suas desvantagens, notavelmente seu custo, por ser elevado, além da sua dependência de pH e a produção indesejada de subprodutos (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

3.3.1.4 Método eletroquímico

O método eletroquímico é utilizado como um método terciário para remoção de cor (GUPTA *et al.*, 2007). A descoloração pode ser obtida por eletro oxidação com ânodos não solúveis ou por eletrocoagulação usando consumíveis (GUPTA; SUHAS, 2009). Muitos materiais já foram utilizados como ânodos nesse método, como um eletrodo de diamante dopado com boro (FAOUZI *et al.*, 2007).

Vasconcelos *et al.* (2015) também utilizaram sistema usando um eletrodo de diamante dopado com boro para degradar um efluente colorido contendo o corante *Reactive Black 5* (RB5). A remoção da cor foi feita por meio de eletrodegradação usando o eletrodo como ânodo e uma placa de titânio como cátodo, injetando corrente no sistema. Eles obtiveram uma remoção próximas a 100% além de uma quase completa (91%) mineralização dos subprodutos gerados, adotando uma corrente de 100 mA cm⁻², tempo de reação de 2 h e uma concentração de RB5 de 50 mg·L⁻¹.

Por mais vantagens que essas tecnologias possam oferecer, observa-se a existência de alguns problemas relacionados a esses processos, como a formação de subprodutos tóxicos, elevada geração de lodo e altos custos de operação (OLIVEIRA JÚNIOR, 2020). Assim, a busca por tecnologias mais atrativas acaba sendo um fator dentro das linhas de pesquisa, mas que ainda possibilitem a eficaz remoção desses corantes.

3.3.2 Métodos biológicos de remoção de corante

Os métodos biológicos se apresentam como o método mais barato para a remoção de corantes e seus subprodutos, entretanto apresentam dificuldades para o tratamento completo. Os microrganismos são os principais responsáveis pela remoção biológica, tendo tido bastante atenção nos últimos anos, com pesquisas utilizando bactérias, fungos e algas.

3.3.2.1 Fungos

Os fungos, pelas várias cepas ou consórcios, têm um papel significativo em processos biológicos de remoção de corantes têxteis. A principal vantagem do uso dos fungos para o tratamento de efluentes contendo corantes é a capacidade de acelerar seu metabolismo para alcançar condições ambientes ideais (ZAFIU *et al.*, 2021). Isso é importante, pois essa habilidade é vital para sua sobrevivência, sendo necessária a presença de enzimas intra e

extracelulares para auxiliar na atividade metabólica, fazendo essas enzimas terem a capacidade de degradar diversos tipos de corantes (HOLKAR *et al.*, 2016). Diferentes enzimas como: lacase, peroxidase dependente ou independente de manganês e peroxidases de lignina são liberadas pelos microrganismos, sendo importantes para degradação dos corantes azo (ZAFAR; BUKHARI; REHMAN, 2022). A remoção de corantes por 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 (OLIVEIRA JÚNIOR, 2020). Assim, enzimas como a lacase, uma polifenoxidase produzida por eles, acaba atuando como um agente removedor de corante, realizando a oxidação de substratos fenólicos (ALMEIDA *et al.*, 2012).

Desde o início dos anos 1990, a contribuição dos fungos da podridão branca para a degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes, incluindo corantes azo, foi revelada devido às suas enzimas modificadoras de lignina não específicas (ZAFIU *et al.*, 2021). Esses fungos possuem a capacidade de mineralizar uma grande quantidade de compostos altamente tóxicos encontrados no meio ambiente, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), corantes azo, herbicidas, entre outros (ASSEM; RODRÍGUEZ, 2017).

Um grande número de experimentos, com o uso de preparações de enzimas extracelulares de sistemas de fungos ligninolíticos ou culturas inteiras, são realizados na degradação de efluentes com corantes (JAROSZ-WILKOLZKA *et al.*, 2002; MISHRA e MAITI, 2018). Chen e Yien Ting (2012) utilizaram o fungo da podridão branca *Coriopsis sp.* (2 g) para a remoção dos corantes *Crystal Violet* (CV), *Methyl Violet* (MV) e *Cotton Blue* (CB), em concentrações de 100, 100 e 50 mg·L⁻¹, respectivamente, e observaram remoções elevadas, de 94% para o CV, 97% para o MV e 91% para o CB. Kulkarni *et al.* (2014) utilizaram o líquen *Permelia perlata* (0,5 g) para tratar 50 mg·L⁻¹ do corante *Solvent Red 24* (SR24) com lacase e peroxidase de manganês como principais componentes de remoção e obtiveram eficiência de 100% 24 h a pH 8 e 50° C.

3.3.2.2 Algas

As algas ganharam interesse significativo como biocoagulantes para a biodegradação de corantes têxteis devido às suas propriedades ideais de parede celular, grande superfície, alta capacidade e afinidade para ligação (AN *et al.*, 2020; DÓRIA *et al.*, 2020). Ao contrário das bactérias e fungos, as algas não requerem a adição de nutrientes adicionais para remover o corante (RATHI; KUMAR, 2022).

Sob condições atmosféricas padrão, os bioprocessos baseados em algas são normalmente simples de operar; eles também são ecologicamente corretos e relativamente baratos quando comparados aos métodos de tratamento convencionais (LI *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019; SAMEI *et al.*, 2019). O processo de remoção por parte das algas pode se dar através de três mecanismos diferentes, tais como: consumo de corantes para o seu crescimento, transformação de corantes em intermediários não coloridos ou CO₂ e H₂O além de adsorção de cromóforos em algas (HOLKAR *et al.*, 2016).

Algas e cianobactérias podem quebrar e solubilizar uma variedade de corantes, com a redução atrelada à estrutura química da cor e da espécie de alga usada (DELLAMATRICE *et al.*, 2017; EL-SHEEKH; ABOU-EL-SOUOD; EL ASRAG, 2018; EL-SHEEKH; M.M. GHARIEB; ABOU-EL-SOUOD, 2010). Azorredutases, peroxidases, lacases e outras enzimas importantes apresentam grande capacidade para a descoloração de corantes por parte das algas (SINGH; SINGH; SINGH, 2015). As aminas aromáticas geradas, então, são tratadas por enzimas oxidativas que incluem principalmente peroxidases, lacases e tyrosinases (MAHMOOD *et al.*, 2016). Por exemplo, as reações de acoplamento de aminas aromáticas produzidas pela descoloração de corantes foram catabolizadas por lacases no caso da *Myceliophthora thermophila* (FRANCISCON *et al.*, 2010).

Parikh e Madamwar (2005) utilizaram uma cultura da cianobactéria *Gloeocapsa pleurocapsoides* para degradar os corantes *FF Sky Blue* e o *Acid Red 97* a uma concentração de 100 mg·L⁻¹. Eles deixaram a cultura degradando os corantes por 26 dias cada, atingindo uma remoção de 90% pra o *FF Sky Blue* e 83% para o *Acid Red 97*. O mesmo trabalho também utilizou uma cultura de *Phormidium ceylanicum* para tratar os mesmos corantes, nas mesmas configurações da primeira cultura, atingindo uma remoção diferente do primeiro caso, com 80% para o *FF Sky Blue* e 89% para o *Acid Red 97*. Ishchi e Sibi (2020) utilizaram a espécie *Chlorella vulgaris* para tratar três corantes diferentes, sendo eles o *Reactive Black 5* (RB5), o *Direct Blue 71* (DB71) e o *Disperse Red 1* (DR1), em um sistema com tempo de incubação de 10 dias. Eles obtiveram uma remoção de 80, 78 e 84% dos corantes RB5, DB71 e DR1, respectivamente, utilizando uma concentração inicial de 200 mg·L⁻¹ para cada corante, avaliados individualmente.

3.3.2.3 Bactérias

As bactérias, sejam elas aeróbias ou anaeróbias, são os principais objetos de estudo quando o assunto é tratamento biológico de corantes. Muitas espécies bacterianas

demonstraram ser mais eficientes na degradação de efluentes contendo corantes do que outros microrganismos (GUO *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021a).

As bactérias, na forma de lodo, apresentam alguns tipos de mecanismos de remoção dos compostos. Existem dois principais: biotransformação e a adsorção, mecanismos bastante estudados como meios de remoção de compostos nos efluentes. A biotransformação é considerada a mais sustentável para o tratamento de efluente têxtil, sendo eficiente e com ótimo custo-benefício (HADDAD *et al.*, 2018). Ela é o processo de remoção mais estudado, envolvendo os processos de degradação biológica pelas bactérias presentes no lodo. Já a adsorção é um fenômeno físico de superfície em que ocorre transferência de uma substância (adsorvato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (DO PRADO *et al.*, 2018).

Geralmente, microrganismos aeróbios, anaeróbios e facultativos são usados para a degradação de corantes (HOLKAR *et al.*, 2016). Entretanto, embora os corantes sejam, em sua maioria, compostos aromáticos, como os do tipo azo, eles são resistentes à degradação por bactérias aeróbias, principalmente quando contêm substituintes nitrosos e sulfônicos em sua estrutura (CLAUS; FABER; KÖNIG, 2002). Além disso, o oxigênio presente no meio aeróbio acaba sendo um aceptor preferencial no meio, dificultando a redução do corante (DOS SANTOS, 2005). Assim, a remoção aeróbia tende a ter remoções mais baixas (10-30%), sendo atribuída principalmente a adsorção ao lodo (DOS SANTOS *et al.*, 2006).

O processo de degradação biológica envolve uma série de etapas, iniciando com a quebra da ligação azo ($-N=N-$) em meio anaeróbio, gerando aminas aromáticas incolores, por meio das enzimas azorredutases, enzimas específicas que são produzidas por bactérias que se utilizam dos corantes como fonte de carbono (ROBALO E MARTINS, 2015).

As azorredutases podem se apresentar tanto em meio aeróbio quanto em anaeróbio. Em meio aeróbio, as bactérias precisam ser estimuladas por um longo período na presença de compostos azo simples para desenvolverem as azorredutases (SANDHYA, 2010). Essas enzimas de bactérias aeróbias não são influenciadas pela presença do oxigênio e conseguem reduzir o corante presente no meio (SINGH; SINGH; SINGH, 2017). Já as azorredutases de meio anaeróbio não necessitam de um período de desenvolvimento, podendo reduzir diversos tipos de corantes sem a necessidade de adaptação dos microrganismos. Entretanto, elas são sensíveis à presença de oxigênio, sendo produzidas internamente e liberadas para o meio extracelular (SANDHYA, 2010).

Além das azorredutases, outro processo que pode degradar o corante em meio biológico são reações não-específicas que acabam por quebrar essa ligação azo (ROBALO E MARTINS, 2015). Esse processo ocorre por meio de enzimas sem especificidade, que

acabam por catalisar diversos compostos, incluindo os corantes azo (FIRMINO, 2007), assim os microrganismos responsáveis crescem utilizando outros substratos, e, nesse processo, há a remoção da cor e produção das aminas aromáticas (REINEKE, 2001).

Assim, a descoloração dos corantes azo pela biotransformação é atingido usualmente pela redução anaeróbia do corante, que envolve a transferência de quatro elétrons para quebrar a ligação azo. Bhatia *et al.* (2017) comentam que a redução da ligação azo pode ser catabolizada em condições anaeróbias ideais a partir da equação 1:



Entretanto, os subprodutos gerados geralmente não são degradados em meio anaeróbio (FRANÇA *et al.*, 2015). Além disso, essas aminas acabam sendo até mais tóxicas que os próprios corantes, sendo potencialmente carcinogênicas.

Estudos mostraram que fontes de carbono são necessárias para degradar os corantes e tornar o efluente incolor em meio anaeróbio. Isso se deve ao fato de do corante azo exigir 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 aminas resultantes da degradação são, então, utilizadas pelas bactérias aeróbias como fonte de carbono e energia (BHATIA *et al.*, 2017). Entretanto, destaca-se que essas aminas apresentam uma certa dificuldade em serem removidas mesmo com o uso da tecnologia do lodo ativado (VAN DER ZEE E VILLAVARDE, 2005). Essa remoção está atrelada à recalcitrância das aminas, que pode variar a depender do corante tratado, indo desde aminas facilmente biodegradáveis até aminas não biodegradáveis. Essa característica está atrelada a diversos fatores, como o tipo e o número de substituintes no anel aromático (FRANCA; PINHEIRO; LOURENÇO, 2020). Por exemplo, a recalcitrância de aminas sulfonadas é, provavelmente, devida ao comportamento hidrofóbico do grupo sulfônico (FRANCA; PINHEIRO; LOURENÇO, 2020), que dificulta o transporte da amina para dentro das células dos microrganismos (BARSING *et al.*, 2010).

Como dito anteriormente, as aminas são degradadas e utilizadas como fonte de energia por parte das bactérias. Entretanto, essas bactérias usualmente são específicas, ou seja, elas degradam apenas um grupo de aminas (TAN *et al.*, 2005). Assim, acaba-se exigindo uma comunidade bacteriana diversa para conseguir lidar com os diferentes tipos de aminas aromáticas que são geradas como subprodutos no processo de degradação dos corantes azo.

Além disso, um risco existente na etapa de remoção das aminas aromáticas está relacionado a auto-oxidação dessas aminas, que pode gerar compostos resistentes a degradação mesmo em meio aeróbio, como as quinonas, podendo sofrer dimerização ou polimerização e gerar compostos estáveis resistentes a biodegradação (VAN DER ZEE E VILLAVERDE,2005).

Apesar disso, Van der Zee e Villaverde (2005) apresentaram diferentes trabalhos que conseguiram altas taxas de remoção de corantes azo em meio biológico (70-100%) utilizando meios anaeróbios com a introdução de doadores de elétrons para diversos tipos de corantes, como o AO7. Franciscon *et al.* (2015) utilizaram um sistema piloto anaeróbio-aeróbio, onde ocorre a redução do corante em meio anaeróbio seguido de uma mineralização das aminas em uma etapa aeróbia, para tratar o corante azo *Disperse Red 1*. Para isso, eles utilizaram uma microbiota selecionada para tratar o corante na fase anaeróbia, adquirindo uma descoloração de 80% em 72 h na fase anaeróbia, atingindo 100% ao final da fase aeróbia.

3.3.2.4 Lodo granular aeróbio (LGA)

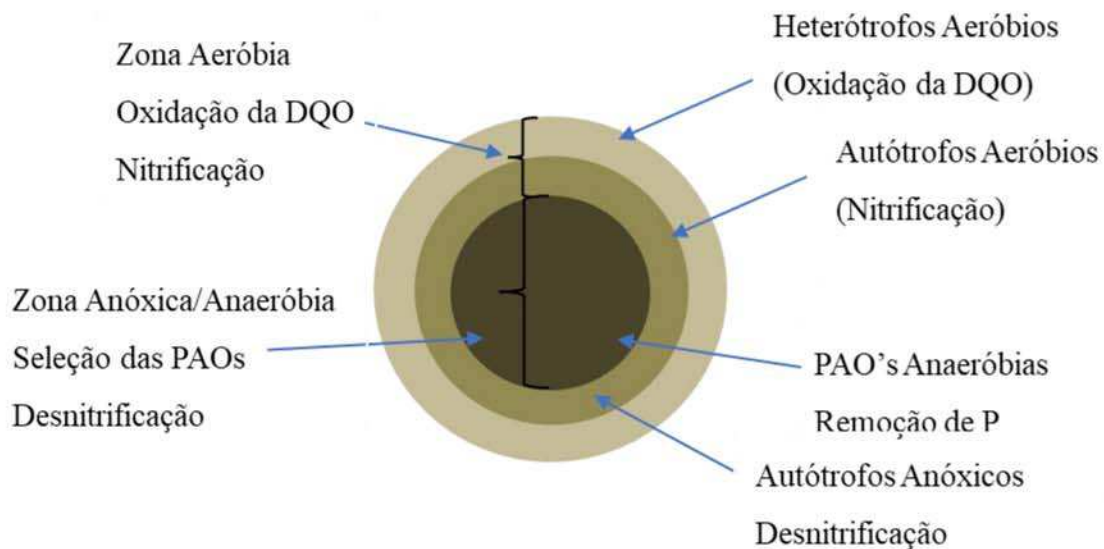
O lodo granular aeróbio é considerado uma tecnologia promissora no tratamento biológico de efluentes. Em 2005, o LGA foi definido como: “Os grânulos que compõem o lodo granular aeróbio devem ser entendidos como agregados de origem microbiana que não coagulam sob um reduzido cisalhamento hidrodinâmico e que sedimentam significativamente mais rápido do que o lodo ativado” (DE KREUK *et al.*, 2005). Além disso, esses grânulos são 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 e TAY, 2004).

Quando comparada à tecnologia de lodo ativado, o LGA apresenta vantagens como: remoção simultânea de matéria orgânica e nutrientes dentro do reator, até 75% de redução de espaço, até 50% de economia de energia, efluente com qualidade superior, excelente sedimentabilidade, alta retenção de biomassa, maior tolerância a toxinas e capacidade de adsorção de toxinas e metais pesados (NANCHARIAH e REDDY, 2018; PRONK *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018; LADNORG *et al.*, 2019).

O grânulo, de acordo com o alcance do oxigênio dentro dele, apresenta a formação de três diferentes zonas: zona aeróbia, a mais externa, com grande presença de microrganismos heterotróficos, zona intermediária: com presença de oxigênio suficiente para

oxidação da amônia e zona anóxica-anaeróbia: no centro do grânulo, em que há a predominância de processos de desnitrificação, remoção de fósforo e *anammox*. (BARROS, 2020). A Figura 2 apresenta um esquema da configuração das zonas do grânulo aeróbio.

Figura 2 – Estratificação do Grânulo Aeróbio.



Fonte: adaptado de Ekama (2015).

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 (OLIVEIRA JÚNIOR, 2020).

3.3.2.4.1 Processo de formação do LGA

A granulação aeróbia envolve a adesão célula a célula, que inclui fenômenos biológicos, físicos e químicos (ZHENG *et al.*, 2006). O processo de agregação bacteriana é bastante complexo, existindo 5 teorias complementares sobre como esse processo ocorre:

- a) Teoria da fixação do núcleo: Dado o fato de que existem particulados presentes no núcleo do grânulo, essa teoria afirma que os microrganismos ligados a esses precipitados como núcleo cresceriam e se reproduziriam na forma de grânulos (WAN *et al.*, 2022). Os precipitados presentes no núcleo contêm carbonato de cálcio (Wang *et al.*, 2007), fósforo, hidróxido de sódio e

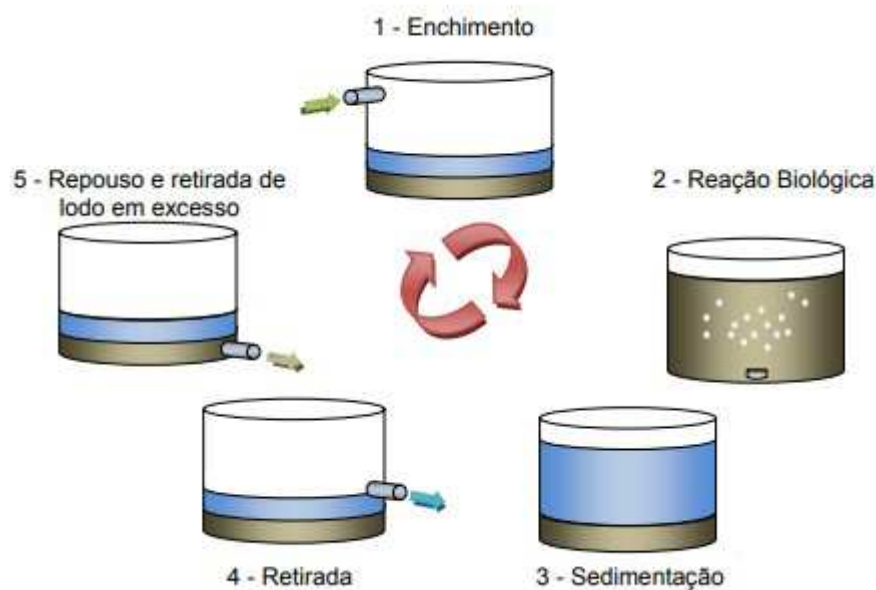
ferro (JUANG *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2011; WAN *et al.*, 2015), além de outros componentes;

- b) Teoria da adesão às SPE: As substâncias poliméricas extracelulares (SPE) é uma mistura complexa de polímeros biológicos entrelaçados. Elas fornecem suporte e estabilidade mecânica que permite o estabelecimento de consórcios sinérgicos entre as células de biofilme, melhoram a retenção de água e a absorção de nutrientes, além de fornecerem proteção contra vírus, predação, agentes antimicrobianos e desinfetantes (ADAV *et al.*, 2008). Além disso, servem como fonte de carbono e energia durante períodos de falta de alimento (LIU *et al.*, 2004). Os principais componentes das SPE são polissacarídeos, proteínas, enzimas, ácidos nucleicos, fosfolípidios e ácidos húmicos (WAN *et al.*, 2022). A fonte e o conteúdo dessas substâncias são afetados por muitos fatores, como secreções de crescimento celular, descamação da superfície celular, lise celular e substâncias absorvidas do ambiente externo (SHENG *et al.*, 2010). As SPE também são conhecidas 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). Assim, as SPE acabam sendo um componente importante para a granulação, fornecendo adesão ao sistema;
- c) Teoria da hidrofobicidade superficial: de acordo com os princípios termodinâmicos, aumentar a hidrofobicidade celular reduzirá a energia de Gibbs na superfície e aumentará a afinidade entre as células com uma conexão mais forte para formar uma estrutura densa, que promove o desprendimento da aglomeração microbiana da fase aquosa (WAN *et al.*, 2022). Assim a hidrofobicidade acaba favorecendo a formação dos grânulos aeróbios;
- d) Teoria da floculação catiônica: a adição de cátions pode promover a agregação microbiana pela compressão da dupla camada elétrica ou pela formação de pontes de adsorção entre bactérias e/ou flocos, reduzindo assim a repulsão eletrostática e aumentando as forças de van der Waals entre a superfície microbiana (WILÉN *et al.*, 2003). Corroborando essa ideia, Jian *et al.* (2003) identificaram que, investigando o efeito do cátion Ca^{2+} na granulação, os íons de cálcio acabaram servindo como pontes para unir superfícies bacterianas ou substâncias extracelulares carregadas negativamente, favorecendo a

- aglomeração no formato de grânulos. A maior produção de polissacarídeos, estimulada pelos íons cálcio, fortaleceria a integridade estrutural dos grânulos;
- e) Teoria da autoagregação: essa teoria argumenta que o fenômeno da granulação biológica é um processo natural de autoagregação microbiana (FANG, 2000). Algumas bactérias no LGA possuem a função de autoagregação. Algumas cepas têm sua própria capacidade de floculação. Mesmo em culturas puras, a formação de grânulos é utilizada como meio de sobrevivência (WAN *et al.*, 2014).

Todas essas teorias servem para explicar o processo de formação de grânulos no LGA, que compreende diversos processos diferentes permitindo a agregação bacteriana. Assim, para promover a formação a granulação, diversos fatores têm que ser avaliados, visto que vários parâmetros ambientais e operacionais podem impactar nesse processo (SHOW; LEE; TAY, 2012; KHAN; MONDAL; SABIR, 2013; ROLLEMBERG *et al.*, 2018). Tradicionalmente o LGA é cultivado em RBS (reator em batelada sequencial), o qual realiza todo o processo de tratamento (reação e decantação) (BARROS, 2020). O LGA no RBS opera na forma de ciclos, divididos nas fases de alimentação, período anaeróbio, período aeróbio, decantação e descarte. A Figura 3 apresenta um esquema do ciclo de um RBS de LGA.

Figura 3 – Ciclo do LGA no tratamento de efluente.



Fonte: Thans (2008).

Por conta de todas as vantagens proporcionadas pelo uso do LGA, e especialmente diante da necessidade de condições aeróbias e anaeróbias para degradação completa dos corantes azo, o uso do LGA foi sugerido para tratar efluentes têxteis (OLIVEIRA JÚNIOR, 2020).

Graças à estratificação do grânulo, com a existência de diferentes zonas, uma redução do corante na fase anaeróbia, seguido de uma oxidação das aminas aromáticas durante a fase aeróbia, o LGA mostra-se uma tecnologia bastante atrativa para o tratamento biológico de corantes azo, evidenciado pelas pesquisas que trabalharam com essa tecnologia para a remoção de corantes (FRANCA *et al.*, 2015; FRANCA; PINHEIRO; LOURENÇO, 2020; MATA *et al.*, 2015). 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 e, com isso, a existência de populações de crescimento lento, cuja atividade biológica pode ser vantajosa para a degradação de compostos recalcitrantes (GIESEN *et al.*, 2013).

Sarvajith, Reddy e Nancharaiah (2018) avaliaram o desempenho do LGA tanto na remoção de cor, utilizando o corante *Reactive Yellow 15*, quanto na remoção de nitrito, verificando as eficiências individualmente para as três fases: aeróbia, anaeróbia e anóxica. Para isso, eles realizaram ensaios em fase contínua e condições microaerófilas com garrafas com $0,68 \text{ g SSV}\cdot\text{L}^{-1}$ de LGA e alimentados com efluente doméstico. O sistema foi primeiramente aclimatado, sendo dividido em três fases: na primeira, o sistema foi operado com ciclo de 72 h com corante a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; na segunda fase, o ciclo foi alterado para 24 h; já na última fase, a concentração do corante foi sendo gradativamente aumentada de 5 até $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo então estabilizada nesses parâmetros por 80 dias. O experimento deles mostra que, na fase aeróbia, a descoloração foi baixa, em torno de 35%, enquanto, na anaeróbia, foi 78% e, na anóxica, 85%. Além disso, foi observado uma predominância das bactérias removedoras de corante nas fases de descoloração, indicando uma adaptação do meio microbiano ao composto. Outra observação foi que a remoção de corante se manteve constante durante múltiplos ciclos do RBS no período de 80 dias, confirmando o que já se espera da resistência do LGA aos efeitos tóxicos dos corantes.

Lotito *et al.* (2012) operaram um reator utilizando LGA por 200 dias para o tratamento de um efluente têxtil real, contendo corantes de uma fábrica têxtil de Como, na Itália. A operação do reator foi dividida em 5 etapas, onde ocorreram variações de TDH (variando de 2,2 a 0,7 dias) e COV (variando de 0,4 a $3,4 \text{ kgDQO}\cdot\text{m}^{-1}$) com ciclos variando de 3 a 4 por dia. Com esses parâmetros, eles obtiveram resultados da ordem de 60% de

remoção de cor do efluente. Além disso, eles fizeram algumas observações acerca da ineficiência de remoção dos corantes na fase aeróbia, obtendo baixas remoções. Verificou-se que o maior impacto de remoção se deu devido à biotransformação e à biodegradação, com uma menor fração devido à adsorção. Eles argumentam que a adsorção varia a depender do corante a ser removido e da configuração da biomassa, com os corantes mais básicos e dispersos sendo os primeiros a serem adsorvidos.

3.3.2.5 Fatores operacionais e ambientais para remoção de cor

O processo de remoção dos corantes azo requer diversos fatores, como os já apresentados: fase anaeróbia para a redução e fase aeróbia para a mineralização dos corantes. Diversos estudos foram realizados avaliando a remoção de corantes com o uso de tecnologias biológicas, como apresentado na Tabela 1.

Diversos parâmetros podem afetar a eficiência de remoção de cor, os quais os trabalhos usualmente buscam estudar e entender seus impactos. A seguir, alguns desses parâmetros serão apresentados.

Tabela 1 – Uso de tecnologias biológicas na remoção de corantes azo.

| Tipo ^a | Reator | | T ^c (°C) | Corante ^d | C (mg·L ⁻¹) | Efluente Substrato ^e | MR ^f | C (µM) | Remoção de cor (%) | Referência |
|-------------------|----------------------|--|---------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------|--------|--------------------|---|
| | TDH ^b (h) | | | | | | | | | |
| LGA RBS | 9 | | - | AR18 | 50-100 | Acetato | - | - | 30-55 | Moghaddam ^e |
| LGA RBS | 12 | | - | AR14 | 40 | <i>Emsize</i> E1 | - | - | 80-85 | Moghaddam (2016) Mata <i>et al.</i> (2015) |
| LGA RBS | 12 | | - | AR14 | 40-120 | <i>Emsize</i> E1 | - | - | >90 | Franca <i>et al.</i> (2015) |
| LGA RBS | 12 | | 28 | RB5 | 50 | Acetato | - | - | 47 | Oliveira Júnior (2020) |
| LGA RBS | 12 | | 28 | RB5 | 50 | Acetato | AQDS | 50 | 52 | |
| LGA RBS | 8 | | 23 | AR14 | 5-85 | Acetato | - | - | 90 | Liu <i>et al.</i> (2021b) |
| LGA RBS | 8 | | 23 | BG | 5-85 | Acetato | - | - | 100 | |
| LGA RBS | 8 | | 23 | RB19 | 5-85 | Acetato | - | - | 50-80 | |
| RBS | | | | | | | | | | |
| Anaeróbio + MB | 132 | | 35 | AR18 | 100-1000 | Glicose, lactose | - | - | 98 | Koupaie <i>et al.</i> (2011) |
| SBBR | | | An | | | | | | | |
| Aeróbio | | | | | | | | | | |
| Integrado | | | | | | | | | | |
| anaeróbio-aeróbio | 168 | | - | AR18 | 100 | Glicose, lactose | - | - | >95 | Koupaie <i>et al.</i> (2013) |
| leito SBBR | | | | | | | | | | |
| fixo | | | | | | | | | | |
| UASB | 8-24 | | 37 | AO7 | 60-300 | Acetato | - | - | 56-92 | Brás <i>et al.</i> (2005) |
| UASB | 8-24 | | 37 | DR254 | 60-300 | Acetato | - | - | 82-92 | |
| UASB | 8 | | 28 | DR28 | 400-800 | Etanol | - | - | 95-99 | Costa <i>et al.</i> |

| | | | | | | | | | |
|-----------------------------|--------|-------|-------|---------|------------------------------|------|----|-------|-------------------------------------|
| UASB | 8 | 28 | DR28 | 400-800 | Etanol | AQDS | 50 | 95-99 | (2008) |
| FAB | 21,5 | 30-35 | AO6 | 50-300 | Glicose | - | - | 94-95 | Singh <i>et al.</i> |
| FAB | 21,5 | 30-35 | AO7 | 100-300 | Glicose | - | - | 96-98 | (2007) |
| Reator anóxico+ | 24 | 20-37 | RB-B | 100 | Glicose | - | - | >90 | Dafale <i>et al.</i> |
| Reator aeróbio | | | | | | | | | (2008) |
| Biofiltro | | | | | | | | | |
| anaeróbio + reator | 24-94 | - | RO16 | 5-38 | Glicose | - | - | 90 | Spagni <i>et al.</i> |
| anóxico + MBR | | | | | | | | | (2010) |
| aeróbio | | | | | | | | | |
| RBS | 40 | 30 | RV5 | 25-100 | Emsize E1 | - | - | 90-99 | |
| anaeróbio- aeróbio | 40 | 30 | AO7 | 25 | Emsize E1 | - | - | 5-55 | Albuquerque <i>et al.</i> (2005) |
| RBS | 40 | 30 | AO7 | 25 | Emsize E1 e ácido láctico | - | - | 95 | |
| anaeróbio- aeróbio | 12-72 | 19-22 | RR195 | 50-400 | Melaço | - | - | 60-95 | Kapdan <i>et al.</i> , (2003) |
| Reator | 2,5-10 | 30 | RR2 | 600 | Glicose, AGV | - | - | 13-56 | |
| anaeróbio + lodo ativado | 2,5-10 | 30 | RR2 | 600 | Glicose, AGV | AQDS | 25 | 47-88 | Dos Santos <i>et al.</i> (2005) |
| EGSB | 2,5-10 | 55 | RR2 | 600 | Glicose, AGV | AQDS | 25 | 47-88 | |
| RBS | 8 | 21 | AYR | 50-400 | Efluente | - | - | 67-86 | Chen <i>et al.</i> |

| anaeróbio- aeróbio- anóxico Reator anaeróbio | 24 | - | MO | 50-400 | doméstico | Menadiona | 100 | 57 | (2018) |
|--|----|---|----|--------|-----------|-----------|-----|----|-------------------|
| | | | | | Sacarose | Menadiona | 100 | 57 | |
| | | | | | Amido | Menadiona | 100 | 45 | |
| | | | | | Acetato | Menadiona | 100 | 92 | Cui <i>et al.</i> |
| | | | | | Frutose | Menadiona | 100 | 46 | (2020) |
| | | | | | Lactose | Menadiona | 100 | 42 | |
| | | | | | Glicose | Menadiona | 100 | 64 | |
| | | | | | Formiato | Menadiona | 100 | 95 | |

^aTipo de reator: LGA, lodo granular aeróbio; UASB: *upflow anaerobic sludge blanket* (reator de manta de lodo); MB, leito móvel; SBBR, reator de biofilme em batelada sequencial; FAB, filtro anaeróbio em batelada; EGSB, *expanded granular sludge bed* (reator de leito granular expandido).

^bTempo de detenção hidráulico: TDH corresponde ao tempo total no sistema; Ae, aeróbio, An, anaeróbio.

^cTemperatura: -, não mencionada, entretanto são consideradas condições mesofílicas.

^dCorante: AR18, *Acid Red 18*; AR14, *Acid Red 14*; AO7, *acid range 7*; BG, *Brilliant Green*; DR254, *direct red 254*; DR28, *direct red 28*; AO6, *acid range 6*; RB5, *reactive black 5*; RB19, *Reactive Blue 19*; RO16, *reactive range 16*; RV5, *Reactive Violet 5*; RR195, *Reactive Red 195*; RBB, *remazol black-B*; AYR, *alizarin yellow R*; MO, *methyl orange*.

^eSubstrato: *Emsize E1*, Hidroxipropilamido hidrolisado (goma comercial, normalmente usada na indústria têxtil de algodão); AGV, ácidos graxos voláteis (acetato, propionato e butirato).

^fMediador redox: AQDS, antraquinona-2,6-dissulfonato.

3.3.2.5.1 Estrutura do corante

A descoloração dos efluentes é afetada pela estrutura do corante. Como observa-se pela Tabela 1, em condições semelhantes, os corantes apresentam remoções diferentes. Normalmente, os corantes azo são menos recalcitrantes que os corantes antraquinônicos e os ftalocianinos, apresentando maiores eficiências (BRÁS *et al.*, 2005; SINGH *et al.*, 2007).

Além disso, a diferença entre corantes de um mesmo grupo pode afetar a recalcitrância, como no caso dos corantes azo, em que os corates diazo acabam apresentando uma remoção inferior aos monoazo, possivelmente devido a presença da ligação azo adicional (N=N), que acaba por dificultar essa remoção (MATA *et al.*, 2015; FRANCA *et al.*, 2015; OLIVEIRA JÚNIOR, 2020).

3.3.2.5.2 Concentração do corante

A concentração do corante também é outro fator que acaba por influenciar na remoção da cor. Como observado na Tabela 1, aumentos de concentração dos corantes usualmente levam a uma redução da eficiência de remoção. Isso se deve possivelmente ao fato de que as altas concentrações de corante podem afetar negativamente a eficiência de descoloração, tanto por exceder a capacidade de redução biológica do reator quanto por causar toxicidade à biomassa microbiana aeróbia ou anaeróbia (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005; MOGHADDAM; MOGHADDAM, 2016; LIU *et al.*, 2021b; BRÁS *et al.*, 2005; COSTA *et al.*, 2008).

3.3.2.5.3 Tempo de detenção hidráulica (TDH)

Muitos trabalhos apontam a relação benéfica entre o TDH e a remoção de cor (KAPDAN *et al.*, 2003; BRÁS *et al.*, 2005; ALBUQUERQUE *et al.*, 2005; DOS SANTOS *et al.*, 2005). Isso indica que o processo de transferência de elétrons, responsável pela redução e consequente descoloração do corante, é relativamente lento para alguns tipos de corantes (FIRMINO, 2009).

3.3.2.5.4 Tipo de substrato

O tipo de substrato é outro ponto que se deve ter atenção quando se avalia a remoção de corantes. Eles podem variar de substratos, como etanol, glicose e compostos mais complexos, como álcool polivinílico e carboximetilcelulose (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005). De modo geral, o processo de redução de corante é relativamente não específico com relação ao doador de elétrons, ou seja, a variação acaba não sendo tão grande entre eles. Entretanto, alguns substratos podem ser mais adequados em repassar os elétrons para um corante do que outros, seja por conta do substrato envolvido seja por conta dos microrganismos (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005). Isso é observado em trabalhos onde a variação do substrato, em mesmas condições, apresentou melhores resultados (CUI *et al.* 2020).

3.3.2.5.5 Concentração de substrato

A presença de um doador de elétrons é um pré-requisito para a redução do corante. No caso dos corantes azo, a quantidade teórica necessária de substrato doador de elétrons é pequena, quatro equivalentes redutores por ligação azo ($-N=N-$), o que equivale a 32 mg DQO por mmol de corante monoazo. Entretanto, essa quantidade requerida de substrato aumenta devido à competição com outras reações por equivalentes redutores. Além disso, a cinética da redução do corante azo pode aumentar com uma concentração maior de doador de elétrons (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

Kapdan *et al.* (2003), investigando a descoloração do *Reactive Red 195* a uma concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, relatam o declínio da eficiência de remoção de cor em concentrações de substrato abaixo de $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que está em grande excesso do teoricamente necessário $3,2\text{--}6,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.3.2.5.6 Presença de aceptores alternativos

A presença de aceptores alternativos de modo geral é um fator limitante muito importante quando o assunto é redução de corantes azo. Além do oxigênio, existem outros aceptores que também apresentam capacidades inibidoras.

Efluentes têxteis geralmente contêm concentrações moderadas a altas de sulfato em torno de 600 a 1000 mg L^{-1} (GHALY *et al.*, 2014). O sulfato é frequentemente um aditivo do processo de tingimento ou é formado pela oxidação de espécies de enxofre mais reduzidas usadas no processo, como sulfeto, hidrossulfito e ditionito (VAN DER ZEE *et al.*, 2003). O

sulfato pode ser um aceptor preferencial por conta da disputa pelo consumo de elétrons produzidos no sistema, um processo semelhante ao que ocorre entre a redução de sulfato e as metanogênicas (OLIVEIRA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2022). Entretanto, ressalta-se que o papel do sulfato na remoção de corantes ainda não está completamente claro, devido à existência tanto de trabalhos que apresentam um aspecto inibitório do sulfato na remoção de corantes quanto um aspecto positivo, visto que o sulfato pode ser reduzido a sulfeto biogênico, que funciona como um mediador redox e promove a redução do corante pela transferência de elétrons para ele (COSTA *et al.*, 2010).

Ainda, Costa *et al.* (2010) realizaram experimentos buscando avaliar o impacto desse íon na remoção dos corantes *Congo Red* (CR) e *Reactive Black 5* (RB5). Eles utilizaram lodo de reator UASB em testes em batelada com garrafas em regime anaeróbico, utilizando etanol como cossustrato na concentração de $1,5 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$, corantes em concentração de $0,3 \text{ mM}$ e sulfato com concentrações de 100, 250, 500 e 1000 mg/L . Além disso, realizaram teste em reatores UASB com TDH de 8 h, com carga orgânica de $2,5 \text{ kDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, corantes em concentração de $0,6$ e $1,2 \text{ mM}$ para o CR e $0,3 \text{ mM}$ para o RB5, além de sulfato de sódio na concentração de $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Eles identificaram que, de modo geral, a presença de sulfato não influenciou no processo de redução do corante. Em alguns casos, como em situações em que não houve a adição de cossustrato, houve uma alta remoção comparado às outras configurações que não contemplaram a presença do sulfato, chegando a valores de $96,5\%$, enquanto que, sem sulfato, chegou a apenas $47,8\%$.

Nitrato e nitrito, compostos usualmente presentes em efluente têxtil, em concentrações em torno de 40 a $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (CARLIELL *et al.*, 1998), também apresentam características inibitórias na remoção do corante. São compostos que advém do processo de tingimento, em que sais, como o nitrato de sódio, são utilizados para melhorar a fixação dos corantes nas fibras têxteis (CIRIK; KITIS; CINAR, 2012). O problema do nitrato é semelhante ao oxigênio, pela sua competição com o corante pelos elétrons disponíveis no sistema, inibindo assim a redução do corante e seu consequente tratamento (CIRIK; KITIS; CINAR, 2012).

Panswad e Luangdilok (2000) avaliaram o efeito da presença de nitrato na redução do corante RB5 a $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em um RBS com glicose como doador de elétrons com concentração de $860 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, utilizando concentrações de 5 e 10 mM de nitrato. Eles identificaram um efeito inibitório da presença do íon na redução do RB5, com uma queda de aproximadamente 20% da redução de corante.

3.3.2.5.7 Concentração de biomassa

A concentração de biomassa também é um fator importante para a remoção de corantes. Lourenço *et al.* (2000) identificaram que, ao reduzir a concentração da biomassa de 2 para 1.2 gSSV·L⁻¹ e a idade do lodo de 15 para 10 dias em um sistema RBS, houve uma redução na redução do corante de 90 para 30%. Assim, sistemas que apresentem maior retenção de biomassa podem ser mais efetivos na remoção de cor (VAN DER ZEE; VILLAVARDE, 2005).

3.3.2.5.8 Temperatura

A redução dos corantes ocorre de duas formas: biológica e química, ou seja, os equivalentes redutores biologicamente gerados reduzem quimicamente os corantes. Em geral, essa reação química obedece a equação de Arrhenius. Assim, um aumento na temperatura pode aumentar a ocorrência de colisão dos reagentes, melhorando a cinética da reação (DOS SANTOS, 2005). Essa hipótese é reforçada por Dafale *et al.* (2008) e Dos Santos (2005) (Tabela 1), que identificaram uma melhora ao aumentar a temperatura na remoção de cor de efluentes coloridos.

3.3.2.5.9 Toxicidade do corante

A toxicidade dos corantes azo nos microrganismos presentes nos sistemas biológicos é usualmente associada a alguns fatores como: as altas concentrações dos corantes presentes, a existência de metais pesados (corantes ftalocianinos) ou à presença de grupos reativos não hidrolisados (corantes reativos) (VAN DER ZEE; VILLAVARDE, 2005). Chen *et al.* (2018) verificaram que, ao aumentar a concentração do corante de 50 para 200 mg L⁻¹, a remoção de DQO caiu de 86 para 67% e que a remoção de nitrogênio decaiu de 82 para 41%. Entretanto, após um longo período de exposição, essa remoção tenha voltado a patamares próximos ao inicial. Os autores atribuíram o ocorrido ao aumento da produção intracelular de espécies reativas de oxigênio, que causaram o aumento do valor do potencial de oxirredução e diminuíram as atividades da amônia monooxigenase e nitrito oxidoreductase.

3.3.2.5.10 Mediador redox

De acordo com os mecanismos de biodegradação anaeróbia dos corantes azo, o fenômeno da redução do corante está atrelado principalmente ao tipo de doador de elétrons e o número de mediadores redox presentes (FIELD *et al.*, 2000; DAI *et al.*, 2016), ao tipo de corante e à presença de aceptores alternativos (VAN DER ZEE; VILLAVARDE, 2005).

Mediadores redox (MR) são compostos capazes de transferir elétrons em reações redox entre uma grande variedade de compostos inorgânicos e orgânicos (OLIVEIRA JÚNIOR, 2020). Eles são bastantes eficazes para a remoção de corantes do grupo azo, possivelmente pela natureza do seu grupo cromóforo, que é eletronicamente instável e tem capacidade de receber elétrons na forma reduzida do mediador (AMORIM, 2010).

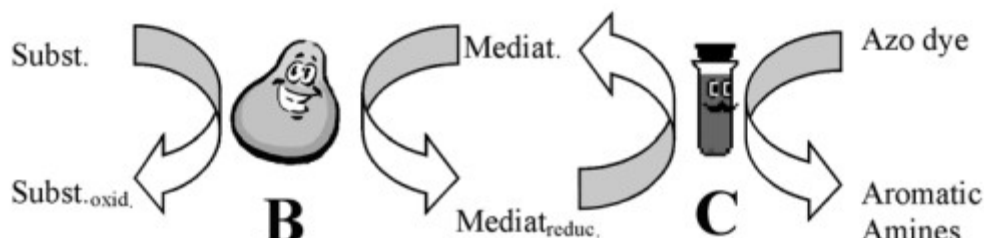
Um dos desafios na etapa anaeróbia de remoção do corante é a competição pela doação de elétrons com a metanogênese. Logo, a presença dos mediadores redox pode auxiliar na facilitação do processo de redução do corante. Além disso, a redução desses componentes é um processo naturalmente lento, que requer altos tempos de retenção hidráulica (TDH) para chegarem a níveis satisfatórios. Logo, a capacidade dos mediadores de acelerarem essa remoção permite a redução desse TDH (DA SILVA; FIRMINO; DOS SANTOS, 2012).

A aplicação de mediadores redox aumenta consideravelmente a cinética das reações de degradação reductiva dos corantes azo (MENEZES, 2016). Porém, para que o MR reaja de maneira satisfatória, é necessário que haja uma interação eletroquímica entre os doadores primários de elétrons e os possíveis MR e os corantes presentes no meio (BAÊTA, 2012). De modo geral, a remoção ocorre em duas fases: primeiro ocorre a redução enzimática, não específica, do mediador redox através dos elétrons ou equivalentes reduzidos gerados nos processos oxidativos seguido da transferência desses elétrons para os corantes azo, com consequente regeneração do mediador redox (AMORIM, 2010). A Figura 4 mostra um esquema de como o processo ocorre.

Alguns trabalhos já utilizaram os mediadores redox para facilitar a degradação de corantes azo. Baêta *et al.* (2011) estudaram os impactos do extrato de levedura na degradação do corante azo *Blue* HFRL a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizando um reator UASB com TDH de 19 h, com análise especial acerca da influência da riboflavina, um mediador redox presente no extrato, como facilitador dessa degradação. Tendo o sistema a glicose como substrato, verificou-se que, para altas cargas de extrato de levedura ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), a remoção de cor apresentou

significativa melhora, de 65% para a 93%, com um gradual aumento na remoção ao longo do tempo, indicando uma aclimatação do lodo na degradação do corante.

Figura 4 – Ação do mediador redox na redução do corante.



Fonte: Dos Santos (2005).

Martins *et al.* (2014) utilizaram garrafas de polipropileno como reatores UASB de pequena escala para a remoção do corante azo *Remazol Golden Yellow RNL* aplicando riboflavina imobilizada extraída de fibra de celulose como mediador redox. Para o experimento, foi utilizado uma concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante, com glicose sendo utilizada como substrato a $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os autores obtiveram resultados na ordem de 89,4% de descoloração, na presença do mediador, e de 72%, sem a sua presença. Esses resultados foram atingidos após 48 h de reação em meio anaeróbio.

Wang *et al.* (2021) utilizaram AQS imobilizado em *biochar* para o tratamento de efluente com RR2 com o uso do lodo granular anaeróbio em experimentos de batelada. Eles realizaram bateladas de 36 h utilizando o RR2 a uma concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e glicose como substrato com DQO de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,5 \text{ gSSV}\cdot\text{L}^{-1}$ de lodo, $0,5 \text{ mM}$ de AQS imobilizado e $0,34 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de *biochar*. Tanto o AQS quanto o próprio *biochar* são mediadores e apresentaram melhoras significativas na remoção do corante, conseguindo um aumento na remoção de 53,12% para 92,3%.

Da Silva, Firmino e Dos Santos (2012) avaliaram o efeito do mediador antraquinona-2,6-disulfonato (AQDS) no tratamento do corante *Reactive Red 2* (RR2), comparando sistema anaeróbio de um estágio com de dois estágios. De acordo com o trabalho deles, adotando um TDH de 12 h para ambos os sistemas e utilizando etanol como doador de elétrons a uma concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o AQDS ($25 \text{ }\mu\text{M}$) apresentou um impacto significativo na remoção do corante ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), melhorando o desempenho no primeiro sistema de 23% para 85% e o segundo de 52 para 84%.

Castañon *et al.* (2019) utilizaram o mediador antraquinona-2-sulfonato (AQS) imobilizado em manta de carbono ativado para a otimização da descoloração de efluente com RR2 em ensaios de batelada de 76 h usando lodo granular anaeróbio. Os autores adotaram uma concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante e glicose com concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ como substrato. A remoção com o uso apenas do lodo apresentou eficiências da ordem de 37%, enquanto, com o uso apenas da manta a $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, esse valor subiu para 45% e, por fim, com a introdução do AQS a 1 mM, atingiu valores próximos a 86%.

Cui *et al.* (2020) avaliaram os impactos de diferentes tipos de mediadores no processo de redução do corante azo *Methyl Orange* usando reator UASB. Eles adotaram um TDH de 24 h para o sistema e avaliaram a remoção de $0,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante utilizando quatro diferentes tipos de compostos quinóides como mediadores redox a $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo eles: ácido bromamínico, AQS, *lawsone* e menadiona. Eles identificaram que os efeitos dos mediadores dependem da cultura e do corante utilizado. Assim, o efeito dos mediadores depende de diversos fatores, não necessariamente sendo apenas o potencial redox padrão, supondo que fatores, como peso molecular, estrutura química e grupos funcionais, seriam mais importantes. Assim, é necessária a realização de estudos mais aprofundados acerca dos mecanismos de remoção, especialmente suas influências individuais na remoção dos corantes.

4 METODOLOGIA

4.1. Ensaios em batelada

4.1.1 Descrição geral

Todos os experimentos em batelada tiveram duração de 12 h (6 h anaeróbias e 6 h aeróbias) e foram realizados, em duplicata, à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C.

Inicialmente, garrafas de vidro de 1 L, com tampa de rosca e septo de borracha butílica, eram inoculadas com 1g SSV·L⁻¹ de LGA (IVL₃₀/IVL₅ = 0,86) previamente cultivado em RBS convencional de acrílico, em escala laboratorial (diâmetro de 100 mm, altura de 1 m e volume útil de 7,2 L), a partir de lodo aeróbio de sistema de lodo ativado convencional de uma estação de tratamento de esgotos domésticos, utilizando efluente sintético contendo propionato (1 g DQO·L⁻¹) como fonte de carbono, operado à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C em ciclos de 6 h (30 min de alimentação anaeróbia, 60 min de reação anaeróbia, 263 min de reação aeróbia, 5 min de sedimentação, 1 min de descarte e 1 min de descanso) e troca volumétrica de 50%.

Em seguida, as garrafas eram preenchidas com 400 mL de uma solução aquosa (meio reacional) contendo 50 µM de corante azo, 1 g DQO·L⁻¹ de substrato doador de elétrons, 50 mg NH₄⁺-N·L⁻¹, 10 mg PO₄³⁻-P·L⁻¹, 5 mg Mg²⁺·L⁻¹, 10 mg Ca²⁺·L⁻¹, 1 mL·L⁻¹ de uma solução de micronutrientes (ROLLEMBERG *et al.*, 2019) e 1 g NaHCO₃·L⁻¹ (tampão para manter o pH próximo de 7). Quando necessário, outros compostos (mediadores redox e aceptores alternativos de elétrons) eram adicionados ao meio reacional. Então, após tampadas, era feita a troca gasosa (purga) do seu *headspace* por N₂ (~3 min) para garantir as condições anaeróbias durante as seis primeiras horas do ensaio, realizado sob agitação orbital constante de 150 rpm (TE-140, TECNAL).

Após o fim da fase anaeróbia, as garrafas eram destampadas, e o seu conteúdo vertido em béqueres de vidro de 600 mL para iniciar a fase aeróbia, durante a qual a aeração será feita por minicompressor (Maxxi Pro-6000) acoplado a pedra porosa (difusor) de forma a garantir concentração mínima de oxigênio dissolvido (OD) de 2 mg·L⁻¹.

Quando necessário, também foram realizados controles químicos (ausência de LGA) e abióticos (LGA inibido com 50 mg·L⁻¹ de HgCl₂) para avaliação da remoção de cor

por degradação química e por adsorção, respectivamente. Os parâmetros cor (concentração de corante), DQO, pH, potencial redox (ORP), condutividade elétrica e OD foram monitorados a cada duas horas.

4.1.2 Efeito do substrato doador de elétrons

A descoloração redutiva de corantes azo depende diretamente do tipo de substrato doador de elétrons (VAN DER ZEE; VILLAVÉRDE, 2005). Embora um consórcio microbiano possa utilizar diferentes tipos de substrato nesse processo, há aqueles que podem garantir maiores eficiências a depender da afinidade dos microrganismos envolvidos (COSTA et al., 2010a). Portanto, foram avaliados individualmente acetato, etanol, propionato e glicose ($1 \text{ g DQO}\cdot\text{L}^{-1}$) no processo de descoloração do corante diazo *Reactive Black 5* ($50 \text{ }\mu\text{M}$, $\sim 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (50%, *Sigma Aldrich*, EUA) (Figura 5).

4.1.3 Efeito do mediador redox

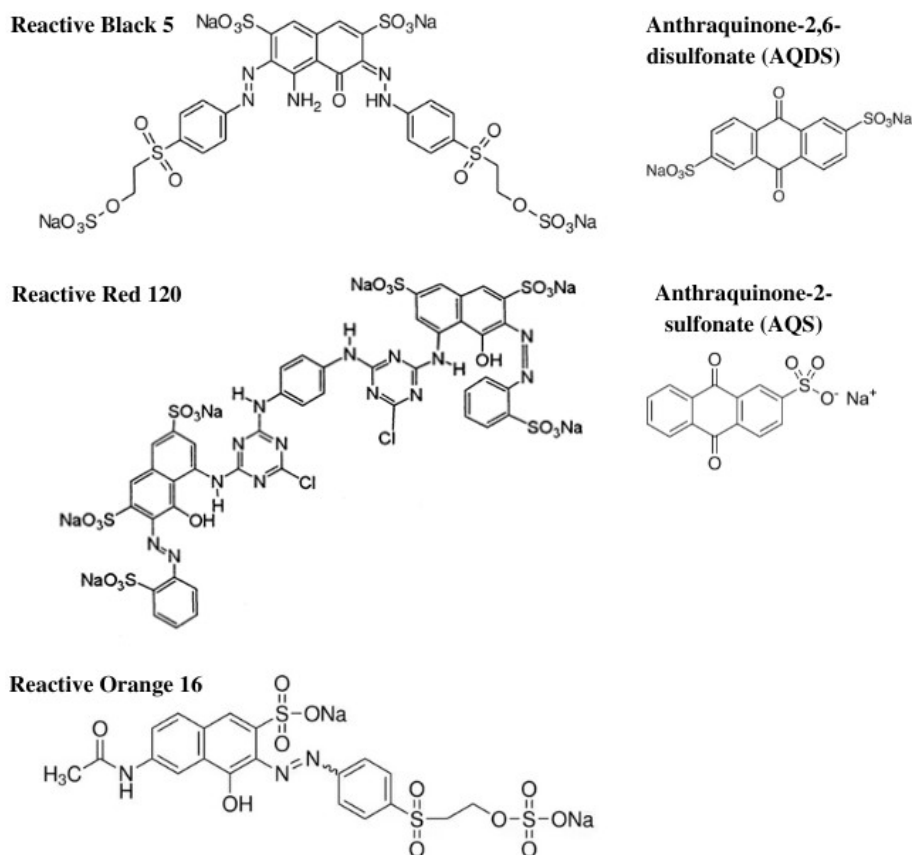
Compostos quinônicos podem atuar como mediadores redox, acelerando a transferência de elétrons do substrato (doador) para o corante azo (aceptor) e, conseqüentemente, aumentando a taxa de descoloração (VAN DER ZEE; CERVANTES, 2009). Portanto, foram avaliados individualmente os mediadores redox AQS e AQDS (97%, *Sigma Aldrich*, EUA) (Figura 5), em duas concentrações diferentes (25 e $50 \text{ }\mu\text{M}$), no processo de descoloração do corante diazo *Reactive Black 5* ($50 \text{ }\mu\text{M}$, $\sim 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (50%, *Sigma Aldrich*, EUA), utilizando propionato ($1 \text{ g DQO}\cdot\text{L}^{-1}$) como substrato doador de elétrons (devido aos melhores resultados obtidos no experimento descrito na seção 2.1.2).

4.1.4 Efeito da estrutura do corante

A estrutura do corante azo podem afetar significativamente a sua descoloração (CUI et al., 2020). Portanto, foram avaliados individualmente os processos de descoloração dos corantes monoazo *Reactive Orange 16* ($50 \text{ }\mu\text{M}$, $\sim 31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (70%, *Sigma Aldrich*, EUA) (Figura 5), diazo *Reactive Black 5* ($50 \text{ }\mu\text{M}$, $\sim 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (50%, *Sigma Aldrich*, EUA) e diazo *Reactive Red 120* ($50 \text{ }\mu\text{M}$, $\sim 74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (50%, *Sigma Aldrich*, EUA) (Figura 2), utilizando propionato ($1 \text{ g DQO}\cdot\text{L}^{-1}$) como substrato doador de elétrons, na ausência e na presença do

mediador redox AQS (97%, *Sigma Aldrich*, EUA), em duas concentrações diferentes (25 e 50 μM) (devido aos melhores resultados obtidos no experimento descrito na seção 2.1.3).

Figura 5 - Estrutura molecular dos corantes e mediadores redox utilizados.



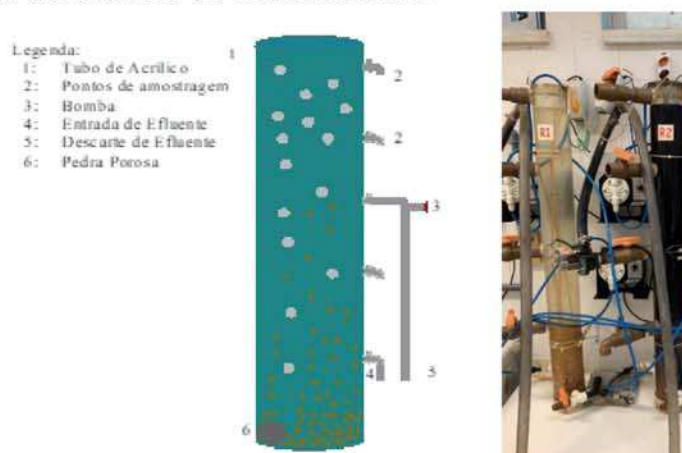
4.1.5 Efeito da presença de aceptores alternativos de elétrons

A presença de aceptores alternativos no meio pode gerar uma competição por elétrons com o corante azo, dificultando a sua redução e, logo, sua descoloração (CIRIK; KITIS; CINAR, 2012). Portanto, foram avaliados individualmente os aceptores alternativos de elétrons nitrato e sulfato, em diferentes concentrações (100 e 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), no processo de descoloração do corante diazo *Reactive Black 5* (50 μM , $\sim 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (50%, *Sigma Aldrich*, EUA), utilizando propionato (1 g $\text{DQO}\cdot\text{L}^{-1}$) como substrato doador de elétrons, na ausência e na presença do mediador redox AQS (50 μM) (97%, *Sigma Aldrich*, EUA) (devido aos melhores resultados obtidos no experimento descrito na seção 2.1.3).

4.2 Experimento em fluxo contínuo

Para avaliar a estabilidade e o desempenho do LGA durante o tratamento de efluente sintético contendo o corante azo RB5 na ausência e na presença do mediador redox AQS (50 μM) em fluxo contínuo, foram utilizados dois RBS convencionais de acrílico (diâmetro de 100 mm, altura de 1 m e volume útil de 7,2 L) (Figura 6), inoculados com LGA (1,61 g $\text{SSV}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{IVL}_{30}/\text{IVL}_5 = 0,86$) previamente cultivado conforme descrito na seção 2.1.1.

Figura 6 - Configuração dos reatores do ensaio contínuo.



Fonte: Do Autor (2023).

Os reatores, R1 (controle) e R2 (adicionado de RB5), foram operados à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C em ciclos de 12 horas (60 min de alimentação anaeróbia, 300 min de reação anaeróbia, 354 min de reação aeróbia, 5 min de sedimentação e 1 min de descarte) e troca volumétrica de 50 %, e alimentados com efluente sintético contendo 1 g $\text{DQO}\cdot\text{L}^{-1}$ de propionato, 50 mg $\text{NH}_4^+\text{-N}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$, 5 mg $\text{Mg}^{2+}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 mg $\text{Ca}^{2+}\cdot\text{L}^{-1}$, 1 mL $\cdot\text{L}^{-1}$ de uma solução de micronutrientes (ROLLEMBERG *et al.*, 2019) e 1 g $\text{NaHCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ (tampão para manter o pH próximo de 7). Para o R2, o efluente sintético era adicionado de 50 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ do corante azo RB5 (50%, *Sigma Aldrich*, EUA).

Os afluentes de ambos os reatores eram armazenados em refrigeradores, a uma temperatura de aproximadamente 5 °C, para evitar uma possível proliferação de microrganismos nos tanques de alimentação e, conseqüentemente, sua degradação prematura. Os reatores eram alimentados por bombas dosadoras (BL20, Black Stone, Romênia), e o descarte do efluente, por eletrobombas (Mondial, Emicol, Brasil). A aeração era feita por

compressores de ar (ACO-003, Sunsun, China), fornecendo vazão de 10 L ar·min⁻¹ e velocidade ascensional das bolhas de ar de 2,1 cm·s⁻¹.

O experimento foi conduzido em duas etapas. Na Etapa I, os reatores R1 e R2 foram alimentados com efluente sintético livre de mediador redox e, na Etapa II, foram suplementados com 50 µM de AQS. Durante esse experimento, o parâmetro cor (concentração de corante) foi monitorado diariamente, enquanto os parâmetros DQO, OD, pH, ORP, condutividade elétrica, nitrito, nitrato, fosfato, SSV e IVL foram monitorados, no mínimo, duas vezes por semana.

4.3 Análises

A concentração dos corantes azo (cor) foi determinada em espectrofotômetro (DR6000, Hach, EUA) no comprimento de onda de absorbância máxima na faixa de luz visível (400-700 nm), ou seja, 598 nm para o RB5, 493 nm para o RO16 e 535 nm para o RR120.

OD, pH, ORP e condutividade elétrica foram determinados por sonda multiparamétrica (HI9828, HANNA), DQO e SSV foram determinados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012), e o IVL dinâmico nos tempos de 5 (IVL₅), 10 (IVL₁₀) e 30 min (IVL₃₀) (SCHWARZENBECK; ERLEY; WILDERER, 2004).

Nitrito, nitrato e fosfato foram determinados por cromatógrafo de íons *Dionex*TM ICS-1100 equipado com pré-coluna *Dionex*TM *IonPac*TM AG23 (2×50 mm), coluna *Dionex*TM *IonPac*TM AS23 (2×250 mm) e supressora *Dionex*TM AERSTM 500 (2 mm) (*Thermo Scientific*, EUA) (NASCIMENTO et al., 2021).

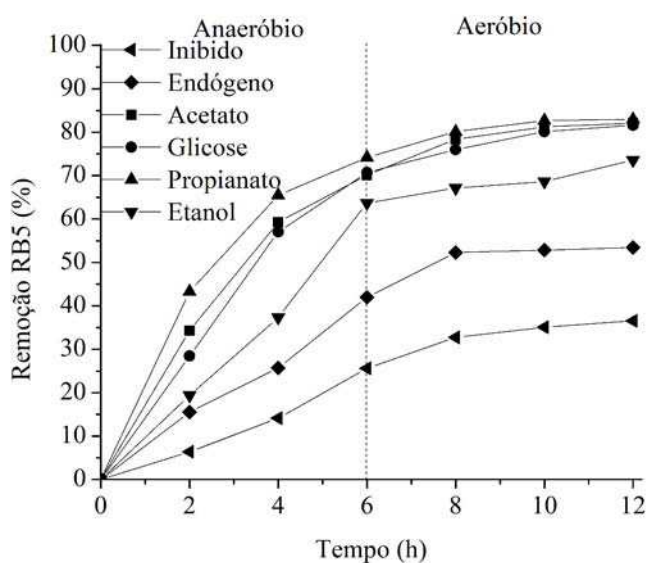
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito do substrato doador de elétrons

A remoção de cor variou a depender do substrato utilizado (Figura 7). O propionato possibilitou valores próximos a 83% de remoção, enquanto o etanol apresentou uma remoção mais baixa, próxima a 75%, não sendo um substrato preferencial para o consórcio microbiano utilizado para a descoloração do RB5. O acetato veio em segundo, com 82,1% de eficiência, seguido pela glicose, com 81,6%. O elevado desempenho do propionato deve-se possivelmente à sua utilização como fonte de carbono na alimentação do reator em que o LGA foi cultivado, sendo os microrganismos presentes mais especializados na utilização desse substrato, já que eram alimentados diariamente com ele.

A Tabela 2 apresenta as constantes cinéticas de primeira ordem (k_1) do ensaio. Não houve uma diferença tão grande entre as constantes do acetato, glicose e propionato, embora o último tenha apresentado uma constante ligeiramente melhor (10% mais rápida que as outras duas). O etanol apresentou o pior resultado, tendo um valor de k_1 45% inferior à média dos outros três, não se mostrando novamente como um substrato interessante para a remoção do RB5.

Figura 7 - Remoção da cor do corante RB5 com o LGA na presença dos diferentes substratos orgânicos.



Fonte: Do Autor (2023).

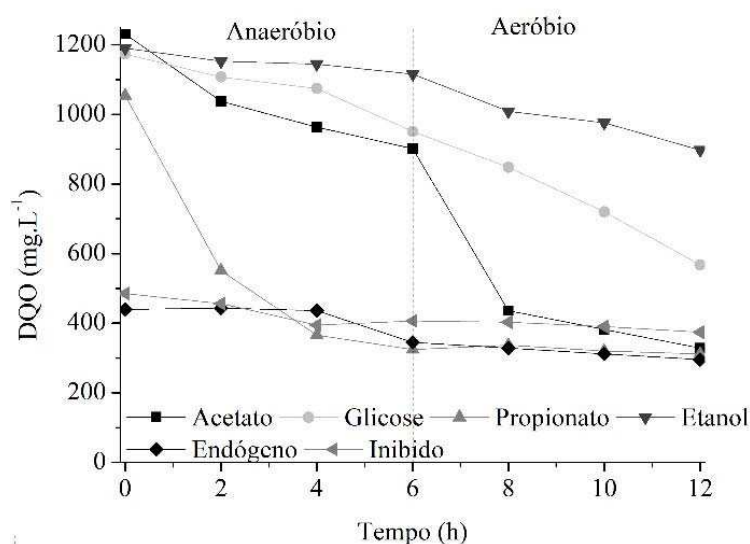
Tabela 2 - Constantes cinéticas e eficiências de remoção de cor do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença dos diferentes substratos orgânicos.

| Teste | Eficiência anaeróbia (%) | Eficiência total (%) | k_1^a |
|------------|--------------------------|----------------------|---------|
| Inibido | 25,6 | 36,6 | 0,96 |
| Endógeno | 42,0 | 53,4 | 1,68 |
| Acetato | 70,1 | 82,1 | 5,04 |
| Glicose | 70,7 | 81,6 | 5,04 |
| Propionato | 74,2 | 83,0 | 5,52 |
| Etanol | 63,7 | 73,6 | 2,88 |

^a k_1 : considerado apenas a fase anaeróbia.

A falta de substrato também induziu uma remoção mais baixa (Figura 7), indicando a importância do seu uso para a redução do corante. É importante mencionar que, durante a fase anaeróbia, não houve consumo total da DQO (substrato) (Figura 8), ou seja, o substrato não era um fator limitante, existindo em abundância tanto para a redução do corante quanto para as vias metabólicas de obtenção de energia da microbiota.

Figura 8 - Remoção de DQO do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença dos diferentes substratos orgânicos.



Fonte: Do Autor (2023).

Assim, o tipo de substrato acaba sendo um fator bastante importante. Costa *et al.* (2010b) avaliaram o impacto de diferentes substratos (acetato, glicose, etanol e formiato) na remoção do corante azo *Reactive Red 2* (RR2). Eles utilizaram lodo de reator UASB para a realização de um ensaio em batelada, avaliando a cinética de descoloração do corante a uma

concentração de 0,3 mM na presença de 1500 mg DQO·L⁻¹ de cada doador de elétrons, tendo o acetato apresentando o pior resultado ($k_1 = 0,31 \text{ dia}^{-1}$), seguido do etanol ($k_1 = 0,54 \text{ dia}^{-1}$), da glicose ($k_1 = 1,3 \text{ dia}^{-1}$) e do formiato ($k_1 = 1,48 \text{ dia}^{-1}$). Comparado aos resultados obtidos no presente trabalho, as constantes obtidas por Costa et al. (2010b) foram menores. Isso pode ser devido à maior recalcitrância do RR2, conferida pela presença do anel diclorotriazínico na sua estrutura, comparado ao RB5 (Costa *et al.*, 2012), fazendo com que o corante tenha uma maior dificuldade de ser reduzido (impedimento estérico). Ainda, Dos Santos (2005b) argumenta que o acetato é um pobre doador de elétrons comparado ao etanol e à glicose. A degradação anaeróbia de substratos mais complexos, principalmente pela ação bactérias fermentativas acidogênicas, promove uma maior geração de elétrons, tornando, assim, esses substratos mais efetivos para a redução do corante do que substratos mais simples.

Como esperado, a maior parte da remoção de cor ocorreu na fase anaeróbia (Figura 4), devido à ausência ou baixa presença de oxigênio, como reportado na literatura (DOS SANTOS, 2005a; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007). Uma eficiência de 70% foi obtida nas primeiras seis horas com acetato, glicose e propionato, enquanto um pouco mais de 60% foi registrado nesse mesmo período na presença de etanol.

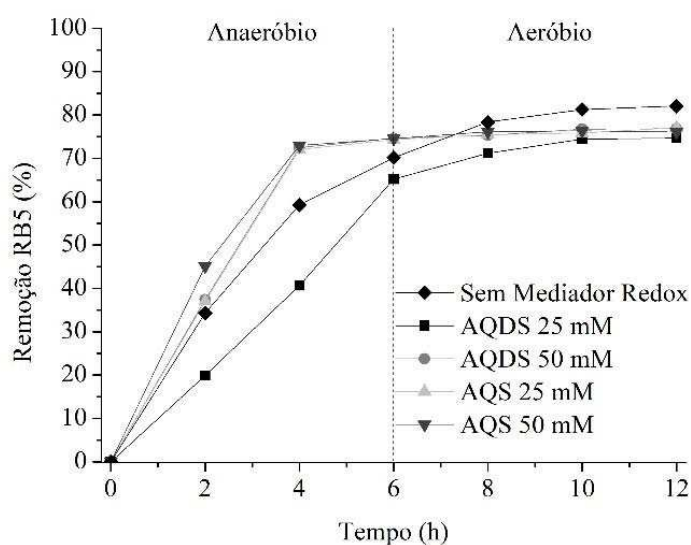
O resultado obtido é próximo aos reportados por autores utilizando tecnologia anaeróbia para tratar o RB5 no mesmo tempo de reação (SPONZA; ISIK, 2004a; KARAKTAS; DURSUN; ARGUN, 2009). Por exemplo, Sponza e Isik (2004a) realizaram um ensaio em batelada anaeróbio para avaliar a descoloração do corante RB5 (200 mg·L⁻¹), na presença de 3000 mg·L⁻¹ de DQO (glicose), e obtiveram uma eficiência de remoção de cor de 60% nas primeiras 6 horas do experimento, porém atingindo 95% após 30 h de reação. Karaktas, Dursun e Argun (2009) utilizaram o RB5 em um ensaio em batelada sob condições anaeróbias por 24 h, utilizando 150 mg·L⁻¹ de corante e 3000 mg·L⁻¹ de DQO (glicose), e obtiveram uma remoção em torno de 63% nas primeiras 6 horas, chegando, ao final do ensaio, a 99% de redução.

Assim, aparentemente, um maior tempo de reação anaeróbia é necessário para se obter melhores eficiências de descoloração do RB5. Provavelmente, a recalcitrância desse corante azo está associada à sua estrutura molecular, pois o grande volume molecular do RB5 pode representar um impedimento estérico e dificultar a sua redução, reduzindo a eficiência de remoção de cor (SILVA et al.; 2012).

5.2. Efeito do mediador redox

Embora pesquisas tenham comprovado o potencial catalisador dos mediadores redox na descoloração de corantes azo em sistemas anaeróbios, ainda não está muito claro em sistemas LGA. No presente estudo, os mediadores não tiveram um impacto muito significativo na eficiência de descoloração do RB5, com o AQS apresentando uma performance ligeiramente melhor (Figura 9). Inesperadamente, na presença de AQDS a 25 μM , o impacto foi negativo. O aumento da concentração de mediador redox não repercutiu em uma grande melhora na remoção, havendo apenas um aumento pequeno na redução do RB5.

Figura 9 - Remoção de cor do corante RB5 com o LGA na presença dos mediadores redox AQDS e AQS.



Fonte: Do Autor (2023).

A influência deles ocorre especialmente na fase anaeróbia, quando ocorre a redução do corante, fazendo com que se chegue no pico de remoção mais rapidamente do que sem a presença dos mediadores redox. Cineticamente, o AQDS não apresentou clara diferença quando comparado ao controle e, como mencionado anteriormente, em determinado caso (25 μM) até piorou a remoção (Tabela 3). Diferentemente, o AQS, quando na concentração de 50 μM , melhorou consideravelmente a cinética, apresentando uma constante 30% superior à do controle e à do ensaio com AQDS 50 μM , indicando ser o mediador mais recomendável para acelerar a redução do RB5. Como o potencial redox padrão (E_0') de ambos os mediadores são

próximos (-0,184 V para o AQDS e 0,225 V para o AQS), o melhor desempenho do AQS se deve possivelmente a diferenças entre fatores estéricos e eletroquímicos entre os mediadores, que acabam por afetar sua interação com o RB5 (DOS SANTOS, 2005b). Na fase aeróbia, a remoção de cor se manteve praticamente constante, coerente com o que se espera da redução do corante na presença de oxigênio.

Tabela 3 - Constantes cinéticas e eficiências do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença dos mediadores redox AQDS e AQS.

| Teste | Eficiência anaeróbia (%) | Eficiência total (%) | k_1 |
|-----------------------|--------------------------|----------------------|-------|
| Sem mediador redox | 74,2 | 83,0 | 5,52 |
| AQS 25 μM | 74,3 | 77,1 | 5,52 |
| AQS 50 μM | 74,6 | 76,0 | 7,92 |
| AQDS 25 μM | 65,2 | 74,6 | 4,32 |
| AQDS 50 μM | 74,7 | 76,8 | 5,52 |

^a k_1 : considerado apenas a fase anaeróbia.

AQS, antraquinona-2-sulfonato; AQDS, antraquinona-2,6-dissulfonato.

Dos Santos *et al.* (2004) utilizaram um lodo anaeróbio aclimatado em um EGSB (leito granular expandido) em um ensaio em batelada para a remoção de três corantes, sendo eles o RR2, o *Acid Orange 7* (AO7) e o *Mordant Yellow 10* (MY10), com todos a uma concentração de 0,3 mM na presença de 2000 de mg DQO·L⁻¹ glicose. Os autores avaliaram o impacto dos mediadores redox AQDS e AQS (ambos a 12 μM) e identificaram que o AQS foi melhor que o AQDS em todas as situações, apresentando valores de k_1 superiores, sendo alguns mais proeminentes (7,3 dia⁻¹ para o AQS, 5,38 dia⁻¹ para o AQDS e 4,2 dia⁻¹ para o controle no ensaio com o corante AO7) e outros mais próximos (0,66 dia⁻¹ para o AQS, 0,64 dia⁻¹ para o AQDS e 0,44 dia⁻¹ para o controle no ensaio com o corante MY10). Costa *et al.* (2012), quando avaliaram o efeito dos mediadores AQDS e riboflavina na remoção de vários corantes em uma batelada anaeróbia, dentre eles o RB5, verificaram que, ao adicionar os mediadores a uma concentração de 0,3 mM, a cinética da reação (descoloração redutiva do RB5) melhorou consideravelmente, indo de 0,59 dia⁻¹ para 1,85 dia⁻¹, com o AQDS, e 4,32 dia⁻¹, com a riboflavina.

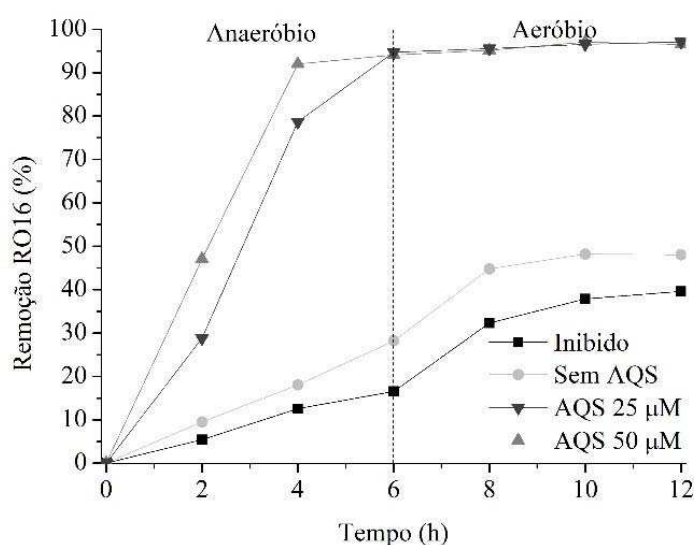
O efeito da redução do tempo de descoloração proporcionado pelos mediadores já foi identificado por outros autores. Sharma *et al.* (2016) utilizaram a cepa *Aeromonas jandaei* para realizar ensaios em batelada com 100 mg·L⁻¹ do corante *Methyl Red* (MR) e 1000 mg·L⁻¹ de DQO (50% glicose e 50% acetato), em que avaliaram o efeito do AQDS em diferentes concentrações para a redução do corante. Eles identificaram que, para uma concentração de

100 μM , a remoção não foi tão diferente da situação sem mediador, levando 8 h para remover 95% do corante. Entretanto, quando essa concentração subiu para 300 μM , essa mesma remoção levou 7 h, indicando que a presença do mediador pode levar a uma melhora na cinética da reação.

5.3 Efeito da estrutura do corante

Uma remoção de 48% de RO16 foi obtida sem mediador redox, enquanto, na presença de AQS, a remoção subiu consideravelmente, chegando a 96,5% (25 μM) e 97,1% (50 μM). Isso indica um impacto significativo do mediador redox na remoção do corante RO16, com um incremento de mais de 50% na redução (Figura 10). A análise cinética reforça o efeito do AQS na redução do RO16, em que as constantes são consideravelmente mais elevadas na presença do mediador (Tabela 4). O AQS a 25 μM conseguiu um k_1 92% superior ao do controle, indicando um aumento de 9 vezes na velocidade da reação. Logo, a remoção do RO16 foi altamente sensível à introdução do AQS no sistema. O aumento da concentração para 50 μM propiciou um aumento de 35% na constante se comparado ao de 25 μM . Assim, para o RO16, aumentos na concentração de AQS são efetivos em melhorar a sua remoção.

Figura 10 - Remoção de cor do corante RO16 com o LGA na presença do mediador redox AQS.



Fonte: Do Autor (2023).

Tabela 4 - Constantes cinéticas e eficiências dos ensaios dos corantes com o LGA na presença do mediador redox AQS.

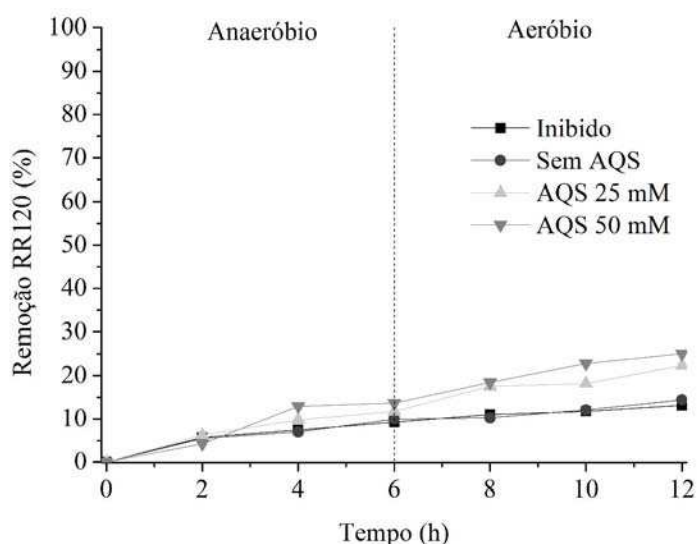
| Corante | RO16 | | | RR120 | | | RB5 | | |
|-----------|--------------------------|------------------------|----------------|--------------------------|------------------------|----------------|--------------------------|----------------------|----------------|
| | Eficiência anaeróbia (%) | Eficiência a total (%) | k ₁ | Eficiência anaeróbia (%) | Eficiência a total (%) | k ₁ | Eficiência anaeróbia (%) | Eficiência total (%) | k ₁ |
| Inibido | 16,6 | 39,6 | 0,72 | 9,3 | 13,1 | 0,24 | 25,6 | 36,6 | 0,96 |
| Sem AQS | 28,2 | 48,0 | 1,20 | 9,9 | 14,4 | 0,48 | 74,2 | 83,0 | 5,52 |
| AQS 25 µM | 94,1 | 96,5 | 15,60 | 11,7 | 22,3 | 0,48 | 74,3 | 77,1 | 5,52 |
| AQS 50 µM | 94,7 | 97,1 | 10,08 | 13,6 | 25,0 | 0,48 | 74,6 | 76 | 7,92 |

^ak₁: considerado apenas a fase anaeróbia.

AQS, antraquinona-2-sulfonato.

A remoção do corante RR120 foi consideravelmente baixa (Figura 11), indicando uma elevada recalcitrância desse corante. Foi obtida uma remoção de 14,4% sem mediador, que conseguiu chegar, com a presença do AQS, a 22,3% (25 μ M) e 25% (50 μ M). Isso indica um impacto de quase 100% do mediador em comparação com a remoção inicial (sem mediador), entretanto ainda consideravelmente baixa em termos de concentração total. A Tabela 4 apresenta as constantes cinéticas do ensaio. A presença do AQS acabou não impactando na cinética, com as constantes se mantendo iguais não importando a concentração do mediador adotada. Isso novamente reforça a elevada recalcitrância do RR120.

Figura 11 - Remoção de cor do corante RR120 com o LGA na presença do mediador redox AQS.



Fonte: Do Autor (2023).

Comparando os corantes, observa-se que o RB5 se apresentou como o menos recalcitrante na condição sem mediador, comparado ao RO16 e o RR120, tanto na eficiência quanto na constante cinética (com RB5 apresentando k_1 4,6 vezes superior à do RO16 e 11,5 vezes superior à do RR120). Entretanto, com a adição do AQS esse panorama muda, com o RO16 apresentando melhores resultados na presença do mediador (k_1 2,8 vezes superior à do RB5 com AQS 50 μ M). Isso possivelmente está relacionado à recalcitrância dos corantes, já que corantes mais recalcitrantes tendem a ter respostas mais expressivas que corantes menos recalcitrantes (COSTA *et al.*, 2012).

Embora o impacto tenha sido menor no RR120, o efeito positivo da presença do mediador ocorreu em todos os corantes azo testados, corroborando a ideia da efetividade do

mediador redox, especialmente o AQS, como um facilitador do processo de redução de corantes azo. Segundo Costa *et al.* (2012), a recalcitrância apresentada pelos corantes é possivelmente devida à sua estrutura. Esses autores avaliaram individualmente, em um experimento em batelada com lodo anaeróbico e etanol ($1500 \text{ mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$), a descoloração de diversos corantes azo ($0,3 \text{ mM}$ cada): RR2, Congo Red (CR), Direct Red 81 (DR81), RO16, RR120 e RB5. Eles verificaram que a constante cinética do CR ($3,8 \text{ dia}^{-1}$) foi 15,2 e 7 vezes superior aos encontrados para o RR120 ($0,25 \text{ dia}^{-1}$) e o RR2 ($0,54 \text{ dia}^{-1}$). Eles argumentam que a melhor remoção do CR é devida à sua estrutura mais linear se comparada aos outros corantes testados. Além disso, a elevada recalcitrância do RR120 e o RR2 é possivelmente devida à competição por elétrons entre os átomos de nitrogênio do grupo triazina presente nesses corantes e os da ligação azo. Situação semelhante ao CR foi identificado com o DR81 ($k_1 = 7,8 \text{ dia}^{-1}$), que apresentou uma constante cinética 3,7 vezes superior ao do RO16 ($2,7 \text{ dia}^{-1}$). O DR81 apresenta uma estrutura mais simples se comparado ao RO16, que tem um volume molecular maior e menos linear, possivelmente aumentando o efeito estérico e, assim, dificultando a redução.

Costa *et al.* (2012) também utilizaram AQDS ($50 \mu\text{M}$) para avaliar seu impacto na remoção desses corantes e verificaram que o mediador melhorou a remoção em todos os casos, tendo uma melhora na k_1 de 1,3 e 3,14 vezes para o RO16 e o RB5, respectivamente. Além disso, eles também não identificaram correlação entre a redução dos corantes e seu peso molecular, com a constante cinética do RB5 ($991,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sendo 1,8 vezes superior à encontrado para o RR2 ($615,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Eles associaram o efeito do mediador no corante à recalcitrância dos corantes aos processos redutivos e não ao seu peso molecular.

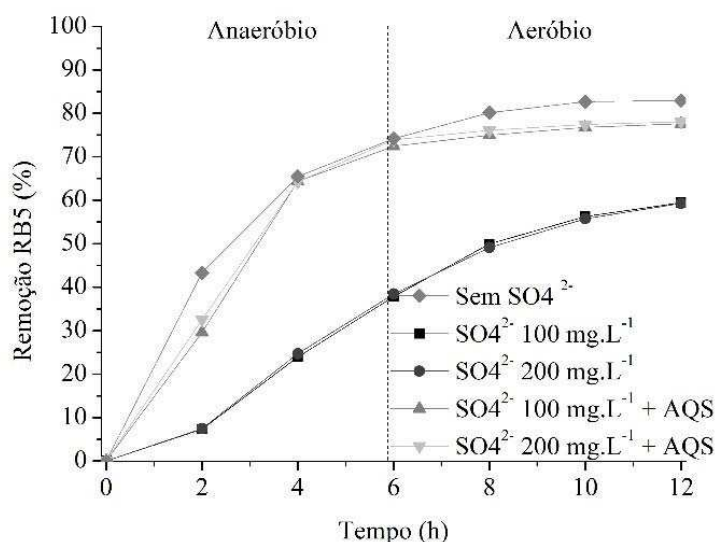
O número de ligações azo também não se configurou como um parâmetro influente na remoção, já que o RO16 (monoazo) se apresentou, em condições sem AQS, menos recalcitrante que o RB5 (diazó), enquanto o RR120, mesmo sendo diazo como o RB5, foi muito mais recalcitrante que o último. Isso vai de encontro com o observado por Apostol *et al.* (2012), que utilizaram lodo granular anaeróbico em ensaios em batelada para tratar corantes azo de diferentes tipos: monoazo (AO7, MY10 e RR2), diazo (RR120), triazo (DB71) e poliazó (DB19) utilizando AGV ($2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) como substrato. Eles observaram que, ao utilizar $0,3 \text{ mM}$ de corante, as remoções foram variadas, mas sem apresentar, necessariamente, uma relação com a quantidade de ligações azo, com os monoazo apresentando remoções variadas: AO7 com 73%, MY10 com 87% e RR2 com 55%, o diazo RR120 com 87%, o triazo DB71 com 69% e o poliazó DB19 com 26% de remoção.

5.4 Efeito da presença de aceptores alternativos de elétrons

O sulfato pode estar relacionado a uma redução da remoção de cor devido à sua capacidade de ser um aceptor preferencial de elétrons. Logo, para avaliar o potencial de influência dele no processo de descoloração de RB5, foram testadas duas concentrações, $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A presença de sulfato inibiu a descoloração do RB5 (Figura 12), sendo obtida eficiência de remoção de 60% na presença de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato, valor inferior ao obtido na ausência do aceptor alternativo (82%). Quando a concentração de sulfato foi aumentada para $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, não foi identificada alteração na remoção de cor, permanecendo nos 60%. Com a introdução do AQS ($50 \mu\text{M}$) no sistema, houve uma melhora na remoção do RB5. Para a concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato, a remoção aumentou de 60 para 77,6%, enquanto, para $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a remoção foi de 60 para 78,1%. A Tabela 5 apresenta as constantes cinéticas do experimento, reforçando tanto o efeito inibidor da presença de sulfato quanto o impacto positivo da presença do AQS na redução do corante. De fato, com a introdução do AQS, a k_1 aumentou 2,2 vezes, sendo apenas 4% inferior à obtida no controle.

Figura 12 - Remoção de cor do corante RB5 com o LGA na presença de sulfato.



Fonte: Do Autor (2023).

Tabela 5 - Constantes cinéticas do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença de sulfato.

| Teste | Eficiência anaeróbia (%) | Eficiência total (%) | k_1 |
|--|--------------------------|----------------------|-------|
| Sem SO_4^{2-} | 74,2 | 83,0 | 5,52 |
| SO_4^{2-} 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 37,8 | 59,3 | 2,4 |
| SO_4^{2-} 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 38,4 | 59,3 | 2,4 |
| SO_4^{2-} 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ + AQS | 72,5 | 77,6 | 5,28 |
| SO_4^{2-} 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ + AQS | 73,9 | 78,1 | 5,28 |

^a k_1 : considerado apenas a fase anaeróbia.

SO_4^{2-} , sulfato, AQS, antraquinona-2-sulfonato.

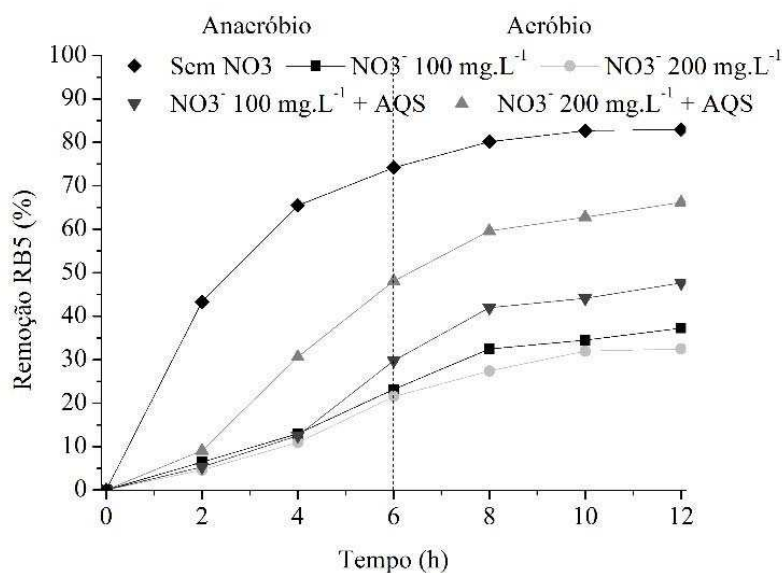
Em contraste, Costa *et al.* (2010a) não observaram, em ensaios em batelada, inibição na descoloração anaeróbia do corante RB5 (0,3 mM), na presença de etanol (1500 $\text{mg DQO}\cdot\text{L}^{-1}$), ao utilizarem sulfato em diferentes concentrações (100, 250, 500 e 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Na verdade, a cinética da reação de descoloração foi melhorada, com a k_1 na presença de 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato chegando a ser 1,7 vezes superior à do controle e eficiência de remoção de cor chegando a 87%. Embora, num primeiro momento, possa haver uma competição pelos elétrons gerados entre as vias de redução de corante e de redução de sulfato (em que esta é preferencial), num segundo momento, o sulfeto gerado pode agir como um agente redutor, promovendo a redução do corante (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011). Entretanto, essa capacidade catalítica do sulfeto não é tão efetiva sozinha. Na presença de um mediador redox, a taxa de reação de descoloração pode ser aumentada, já que com ele age como uma ponte entre o sulfeto e o corante (CERVANTES *et al.*, 2006; VAN DER ZEE *et al.*, 2003). De fato, Costa *et al.* (2010a), com o uso de AQDS como mediador (50 μM), obtiveram uma constante cinética 1,2 vezes maior do que sem AQDS.

Por outro lado, Cervantes *et al.* (2006), assim como neste trabalho, identificaram um efeito inibitório da presença de sulfato na redução de corante azo. Eles verificaram que, ao realizarem um ensaio em batelada utilizando glicose (1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) como substrato na remoção de RO14 (0,15 mM), a presença de sulfato acabou por reduzir a remoção do corante em 53%. Porém, isso ocorreu apenas em concentrações bastante elevadas (10.000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), quando o sulfato passou a disputar efetivamente pelos elétrons com o corante. Eles também perceberam que, ao adicionarem riboflavina (20 μM), a cinética da redução quase dobrou, indo de 1,23 dia^{-1} (k_1 para remoção com 10.000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato) para 2,34 dia^{-1} . Assim, o uso de mediador redox pode ser uma boa estratégia para minimizar efeitos inibitórios do sulfato.

Além do sulfato, o nitrato também é um aceptor de elétrons que disputa com o corante pelos elétrons disponíveis. Assim, foi testado em diferentes concentrações (100 e 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) na ausência e na presença de AQS (50 μM) (Figura 13).

Com a introdução de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato, a eficiência de descoloração de RB5 passou de 82% para 37,2%. Com o aumento dessa concentração para 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, não houve tanta diferença, com a remoção caindo para 32,5%. Analisando a cinética do experimento, como apresentado na Tabela 6, a constante k_1 apresentou uma queda de 87% em ambos os casos se comparada a situação controle. Entretanto, a introdução do AQS no sistema minimizou o efeito inibitório do nitrato na remoção de cor, sendo obtidos 66,2% (100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato) e 47,6% (200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato). O valor da constante cinética do ensaio suplementado com 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato aumentou 4,7 vezes com a adição do mediador redox, porém, com a concentração de nitrato de 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o valor da constante manteve-se o mesmo da situação sem AQS, reforçando novamente o efeito inibitório da presença do nitrato como aceptor preferencial em relação à redução do corante azo.

Figura 13 - Remoção de cor do corante RB5 com o LGA na presença de nitrato.



Fonte: Do Autor (2023).

Tabela 6 - Constantes cinéticas do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença de nitrato.

| Teste | Eficiência anaeróbia (%) | Eficiência total (%) | k_1 |
|---|--------------------------|----------------------|-------|
| Sem NO_3^- | 74,2 | 83,0 | 5,52 |
| NO_3^- 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 23,2 | 37,5 | 0,72 |
| NO_3^- 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 21,5 | 32,5 | 0,72 |
| NO_3^- 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ + AQS | 48,1 | 66,2 | 3,36 |
| NO_3^- 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ + AQS | 29,7 | 47,6 | 0,72 |

^a k_1 : considerado apenas a fase anaeróbia.

NO_3^- , nitrato, AQS, antraquinona-2-sulfonato.

Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados por Cirik, Kitis e Çinar (2012), que avaliaram a influência do nitrato (2,2-113 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) na remoção do corante azo *Remazol Brilliant Violet 5R* (100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando um RBS anaeróbio-aeróbio com um ciclo de 12 h, sendo 6 h anaeróbias seguidas de 6 h aeróbias, com glicose (1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) como substrato. Eles identificaram que, em 6 h de reação anaeróbia, a remoção inicial do corante era total quando não se tinha nitrato no meio. Entretanto, houve uma queda da redução do corante, proporcional ao aumento da concentração de nitrato, com o valor de 113 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentando a pior remoção de 63%. Eles observaram que a queda na redução foi temporária, correspondente ao período em que ocorreu a desnitrificação no meio, já que, após um determinado período, com a redução completa do nitrato, a redução do corante acelerou, e isso resultou em um aumento da remoção.

Lourenço, Novais e Pinheiro (2000) também realizaram testes utilizando o *Remazol Brilliant Violet 5R* com RBS anaeróbio-aeróbio, operando com um TDH de 15 dias e concentração do corante de 90 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e obtiveram uma remoção estável de 90%. Eles, então, introduziram o nitrato ao meio em concentrações de 45 e 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e verificaram o impacto na remoção do corante. Eles identificaram que, à medida que se aumentava a concentração de nitrato, pior ficava a redução do corante no meio, chegando a valores próximos a 70% de redução, indicando o efeito inibitório da presença do nitrato no tratamento de corantes azo por meio anaeróbio.

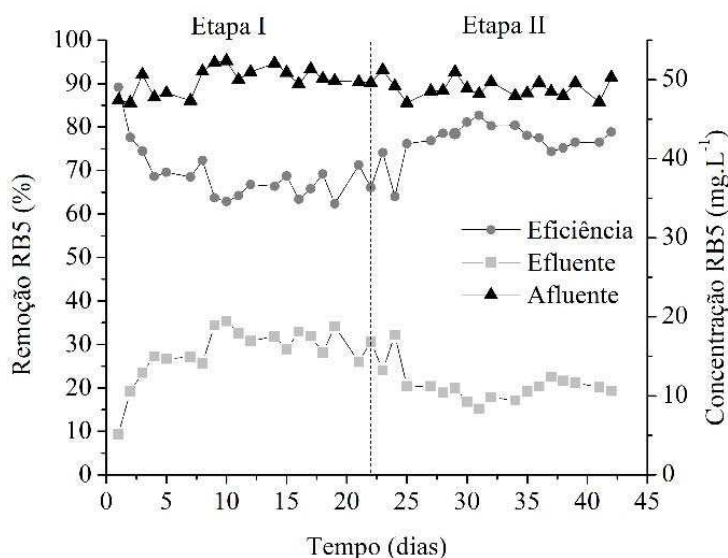
O efeito de mediadores redox na melhora da redução de corantes na presença de nitrato ainda não está claro. O resultado observado nesse trabalho pode ser atribuído a uma diminuição do tempo necessário para a redução do nitrato no sistema pela presença do mediador redox, visto que pode acelerar a redução do nitrato a nitrito (ZHANG *et al.*, 2022).

Assim, com a completa redução do nitrato, o corante pode voltar a ser reduzido sem competição, como sugerido por Cirik, Kitis e Çınar (2012).

5.5 Estabilidade e desempenho de reator de LGA durante tratamento de efluente têxtil sintético

Foram utilizados dois reatores nessa fase: R1, controle, e R2, que era suplementado com o corante RB5 a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os reatores de LGA operaram por 42 dias, sendo 21 dias constituídos pela primeira etapa, quando não houve presença do mediador redox AQS, seguido de mais 21 dias pertencentes a segunda etapa, quando houve a introdução do mediador redox AQS na alimentação (Figura 14).

Figura 14 - Remoção do corante RB5 no reator 2 em ambas as etapas ao longo do experimento contínuo.



Fonte: Do Autor (2023).

A remoção do corante RB5 no R2 começou elevada (89,2%). Entretanto, após os primeiros 5 dias de operação, a remoção caiu para cerca de 65%, mantendo-se nesse patamar até o fim da Etapa I. Presume-se que a elevada remoção inicial pode ser explicada pela adsorção do corante no grânulo. Isso também foi identificado por Fan *et al.* (2022), que estudaram as rotas de remoção do corante AO7 ($5, 10$ e $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando lodo de um reator de LGA e acetato ($240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) como substrato, em um ensaio em batelada que avaliou o lodo em duas situações: estéril e ativo. Após algum tempo (12 h), o LGA apresentou uma

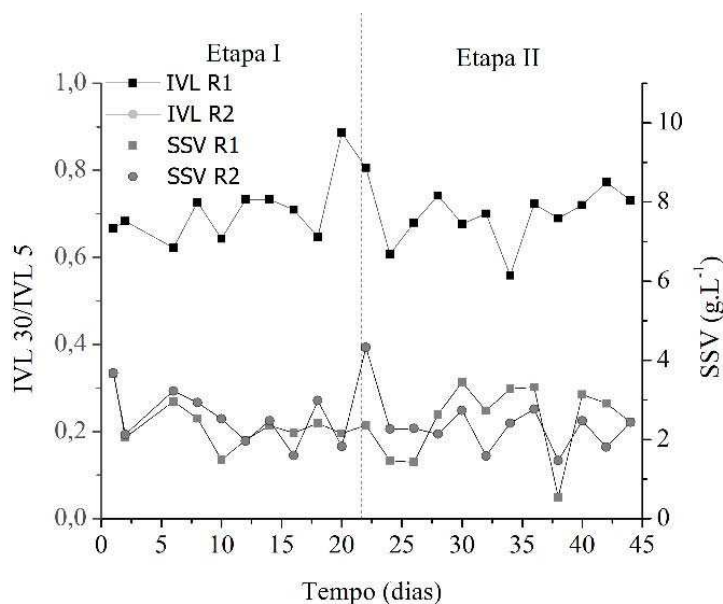
saturação de adsorção do corante, e, mesmo aumentando a concentração de AO7, a remoção não se alterou, o que os autores atribuíram à saturação da capacidade de adsorção.

Os resultados obtidos neste experimento foram inferiores aos de Silva *et al.* (2012), que utilizaram um reator UASB com TDH de 12 h para tratar efluente sintético contendo 200 mg·L⁻¹ de RB5 e etanol como substrato (1000 mg DQO·L⁻¹), obtendo eficiências de remoção de cor de 75% mesmo para uma concentração de corante quatro vezes maior do que a utilizada no presente trabalho. Entretanto, é importante destacar que o TDH do reator UASB (12 h) foi consideravelmente superior ao período anaeróbio (alimentação + reação) adotado no R2 (6 h). Assim, o período anaeróbio mais curto pode ter sido uma das causas da baixa remoção de cor de um corante recalcitrante como o RB5. Essa hipótese é reforçada pelos resultados de Oliveira Júnior (2020). Esse autor também utilizou um RBS de LGA para tratar efluente sintético contendo a mesma concentração de RB5 (50 mg·L⁻¹) e acetato como substrato (1000 DQO mg·L⁻¹), porém operado em ciclos de apenas 6 h, em que o período anaeróbio (alimentação + reação) era de 3 h. Conseqüentemente, uma menor eficiência de remoção de cor foi alcançada (52,3%).

Na etapa II (adição de AQS), o reator conseguiu melhoras significativas na remoção do corante, chegando a valores próximos a 80%. Considerando as condições estáveis de operação entre as duas etapas, pode-se inferir um incremento de quase 15% na remoção do RB5 com a presença do AQS. Além disso, destaca-se a estabilidade proporcionada pela sua presença, já que o desvio padrão reportado na Etapa II foi menor que a observada na Etapa I. O incremento obtido neste trabalho foi semelhante ao obtido por Oliveira Júnior (2020) (15%) quando suplementou seu RBS de LGA com AQDS (50 µM), reforçando os efeitos positivos de compostos quinônicos na descoloração do corante azo RB5.

Com relação à estabilidade dos grânulos, o IVL oscilou bastante, com valores máximos próximos a 0,90 e valores mínimos próximos a 0,55 (Figura 15). Porém, esse comportamento foi semelhante em ambos os reatores, não sendo, provavelmente, resultado da presença do corante ou do AQS. Esses resultados estão coerentes com outros trabalhos que adotaram LGA para tratar efluentes contendo corantes em concentrações próximas à utilizada neste experimento (50 mg·L⁻¹), já que também não identificaram efeitos tóxicos ao longo do tempo ao grânulo (MOGHADDAM; MOGHADDAM, 2016; MATA *et al.*, 2015). Por exemplo, Moghaddam e Moghaddam (2016), durante o tratamento de efluente sintético contendo o corante azo *Acid Red 18* (AR18) (50 mg·L⁻¹) e acetato (894 mg·L⁻¹), verificaram que, após introduzir o corante no seu RBS de LGA, a relação IVL₃₀/IVL₅ se manteve elevada (~0,75) durante toda a fase (30 dias).

Figura 15 - IVL e SSV dos reatores em ambas as etapas ao longo do experimento contínuo.



Fonte: Do Autor (2023).

A remoção de DQO do reator manteve-se estável e semelhante à do controle (> 90%) durante todo o experimento (Tabela 7), indicando que a presença do corante e do AQS não inibiram a capacidade de remoção de matéria orgânica do LGA. Franca *et al.* (2015) operaram um reator de LGA para descolorir o corante *Acid Red 14* (AR14) ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando *Emsize E1* ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) como substrato. Eles registraram eficiências de remoção de DQO de 80-90% durante o período estudado (50 dias), sem identificar, então, efeitos negativos do corante no desempenho do reator.

Com relação ao nitrogênio, a remoção de amônia no experimento foi, em média, 98%, valor que se manteve em ambos os reatores. Porém, a remoção de nitrogênio total manteve-se abaixo de 80%, já que houve um acúmulo de nitrato semelhante em ambos os reatores nas duas etapas (Tabela 7). Logo, o impacto do RB5 ou do AQS na nitrificação e na desnitrificação do sistema não foi tão evidente. Sarvajith *et al.* (2018) também não observaram efeitos negativos do corante *Reactive Yellow 15* ($5\text{-}50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) na remoção de nitrogênio (remoção de amônia de 82,4% e de nitrogênio total de 67,3%) de um RBS de LGA alimentado com efluente sintético contendo lactose ($3,74 \text{ mM}$) e operado sob condições microaeróbias.

Tabela 7 - Valores médios da remoção de corante, matéria orgânica e nutrientes dos reatores.

| Etapa Reator | Etapa I | | Etapa II | | |
|-----------------------|---|-------------|-------------|--------------|--------------|
| | R1 | R2 | R1 | R2 | |
| Duração (dias) | 21 | 21 | 21 | 21 | |
| RB5 | Afluente (mg·L⁻¹) | - | 50,2±1,5 | - | 49,9±1,2 |
| | Efluente (mg·L⁻¹) | - | 16,4±2 | - | 11,5±1,1 |
| | Eficiência de remoção (%) | - | 67,4±3,6 | - | 77,0±4,1 |
| DQO | Afluente (mg·L⁻¹) | 2019,5±48,6 | 2096,4±98,2 | 1912,6±164,4 | 1887,7±159,5 |
| | Efluente (mg·L⁻¹) | 113,9±36,5 | 129,0±55,9 | 71,4±56,0 | 106,1±42,3 |
| | Eficiência de remoção (%) | 94,4±1,8 | 93,9±2,6 | 96,3±3,0 | 94,4±2,1 |
| Nitrogênio | NH₄⁺-N afluente (mg·L⁻¹) | 61,5±6,8 | 60,6±6,7 | 61,6±19,4 | 62,7±19,7 |
| | NH₄⁺-N efluente (mg·L⁻¹) | 0,9±0,6 | 1,5±0,4 | 0,9±0,8 | 0,9±0,41 |
| | NO₂⁺-N efluente (mg·L⁻¹) | 3,3±0,1 | 4,4±1,2 | 3,4±1,5 | 3,4±1,6 |
| | NO₃⁺-N efluente (mg·L⁻¹) | 11,2±1,5 | 12,3±1,7 | 11,4±3,4 | 11,7±1,7 |
| | Eficiência de remoção (%) | 75,0±3,0 | 71,0±4,0 | 76,0±2,0 | 74,0±4,0 |
| Fósforo | PO₄³⁻-P afluente (mg·L⁻¹) | 9,6±1,2 | 10,3±0,9 | 10,0±0,7 | 10,4±0,2 |
| | PO₄³⁻-P efluente (mg·L⁻¹) | 8,5±0,6 | 8,8±2,9 | 7,8±0,3 | 8,8±0,4 |
| | Eficiência de remoção (%) | 16,6±9,2 | 14,8±4,8 | 20,7±6,5 | 15,1±3,9 |

NH₄⁺-N, amônio; NO₂⁺-N, nitrito; NO₃⁺-N, nitrato; PO₄³⁻-P, fosfato.

O desvio padrão é apresentado em parênteses.

Com relação à remoção de fósforo, baixas eficiências (< 30%) foram obtidas nas etapas I e II nos dois reatores (Tabela 7). Portanto, provavelmente, esse processo não foi afetado pelo corante ou pelo mediador redox, mas pela provavelmente elevada idade de lodo

dos sistemas, já que não foi adotado protocolo de descarte de lodo para controle desse parâmetro neste experimento. Castellanos *et al.* (2021) avaliaram o efeito da idade de lodo na remoção de fósforo em um RBS de LGA (TDH de 4,7 h, 400 mg·L⁻¹ de DQO e 16 mg·L⁻¹ de fósforo). A falta de controle da idade de lodo levou ao pior desempenho (15% de remoção de fósforo), enquanto a idade de lodo de 15 dias garantiu o melhor resultado (próximo de 100%). Duarte (2019) buscou controlar a idade de lodo (15 dias) de seu reator de LGA para o tratamento de efluente contendo o corante *Reactive Red 239* (10-30 mg·L⁻¹) e acetato (400 mg DQO·L⁻¹), melhorando significativamente a eficiência de remoção ao longo do experimento (de 9,5% a 70%). Portanto, destaca-se a importância manutenção da idade de lodo próxima a 15 dias (CASTELLANOS *et al.*, 2021) para se obter uma boa remoção de fósforo.

6 CONCLUSÕES

Os ensaios em batelada com os diferentes substratos mostraram que o propionato acabou tendo o melhor resultado, atingindo valores da ordem de 83%.

Os corantes apresentaram uma reação variada à presença do AQS, que pode estar relacionada à recalcitrância dos compostos, visto que o RO16 e o RR120 se mostraram mais resistentes à degradação sem AQS do que o RB5, tendo o AQS apresentando um impacto maior nos corantes mais recalcitrantes.

A adição tanto do nitrato quanto do sulfato inibiu a remoção do corante, possivelmente, por serem aceptores de elétrons e competirem com o corante azo pelos elétrons disponíveis no meio. Entretanto, a presença do AQS compensou seus efeitos negativos, minimizando o impacto deles na remoção.

Os resultados da fase contínua mostraram que a presença do corante RB5 e do mediador redox AQS não alterou as características físicas dos grânulos do LGA operado em fluxo contínuo.

Com relação ao desempenho operacional, não foi observado qualquer efeito da presença do corante e do mediador redox na capacidade de remoção de matéria orgânica e nutrientes do sistema de LGA. Finalmente, o efeito do mediador redox AQS na remoção do corante azo RB5 não foi tão intenso, com incremento de apenas ~10% na eficiência média.

REFERÊNCIAS

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.

ALBUQUERQUE, M. G. E.; LOPES, A. T.; SERRALHEIRO, M. L.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M. Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic–aerobic sequencing batch reactors. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 36, n. 5-6, p. 790-799, 2005.

AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; Li, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A. G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H.; FU, Y.; SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, 2022.

ALMEIDA, Darne Germano de; SILVA, Maria da Glória C.; MENDONÇA, Rita de Cássia; MACIEL, Carla do Couto Soares; GUSMÃO, Norma Buarque de. Descoloração do corante Índigo Carmim e produção de Lacase por fungos filamentosos. **Scientia Plena**, [s. l.], v. 8, ed. 5, 2012.

AMINI, Masoud; ARAMI, Mokhtar; MAHMOODI, Niyaz Mohammad; AKBARI, Ahmad. Dye removal from colored textile wastewater using acrylic grafted nanomembrane. **Desalination**, [s. l.], v. 267, ed. 1, p. 107-113, 2011.

AN, X.; CHEN, Y.; CHEN, G.; FENG, L.; ZHANG, Q. Integrated metagenomic and metaproteomic analyses reveal potential degradation mechanism of azo dye-Direct Black G by thermophilic microflora. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 196, p. 110557, 2020.

AO, X. W.; ELORANTA, J.; HUANG, C. H.; SANTORO, D.; SUN, W. J.; LU, Z. D.; LI, C. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review. **Water Research**, v. 188, p. 116479, 2021.

APHA, 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd ed. Amer Public Health Ass, Washington, DC, USA

APOSTOL, L. C.; PEREIRA, L.; PEREIRA, R.; GAVRILESCU, M.; ALVES, M. M. Biological decolorization of xanthene dyes by anaerobic granular biomass. **Biodegradation**, v. 23, n. 5, p. 725-737, 2012.

AQUINO NETO, S. D.; MAGRI, T. C.; SILVA, G. M. D.; ANDRADE, A. R. D. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. **Química Nova**, v. 34, p. 1468-1471, 2011.

ASSEM, Ágata Abrão Mustafá. **Análise da degradação de diferentes corantes azoicos a partir do crescimento do fungo *Pleurotus ostreatus florida***. 2017. 1 CD-ROM. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/202968>>.

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**, [s. l.], v. 23, p. 199-208, 2011.

BAÊTA, Bruno Eduardo Lobo. **Tratamento de Efluentes de Indústria Têxtil Utilizando Reatores Anaeróbios de Membranas Submersas (SAMBR) com e sem Carvão Ativado em Pó (CAP)**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, [S. l.], 2012.

BALAPURE, Kshama; BHATT, Nikhil; MADAMWAR, Datta. Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste water using down flow microaerophilic fixed film bioreactor. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 175, p. 1-7, 2015.

BARROS, Antônio Ricardo Mendes. **Lodo Granular Aeróbio (LGA): Efeito de Cátions Divalentes e Micropoluentes Emergentes na Formação, Remoção, Microbiologia e Estabilidade Operacional**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, [S. l.], 2020.

BARSING, Prashant; TIWARI, Arti; JOSHI, Taruna; GARG, Sanjeev. Application of a novel bacterial consortium for mineralization of sulphonated aromatic amines. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, p. 765-771, 2010.

BASSIN, J. P.; KLEEREBEZEM, R.; DEZOTTI, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures. **Water Research**, v. 46, n. 12, p. 3805–3816, 2012.

BERLIN, Lilyan Guimarães. A Indústria têxtil brasileira e suas adequações na implementação do desenvolvimento sustentável. **ModaPalavra**, [s. l.], v. 7, p. 15-45, 8 maio 2014.

BHATIA, Deepika; SHARMA, Neeta Raj; SINGH, Joginder; KANWAR, Rameshwar S. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 47, p. 1836-1876, 13 dez. 2017.

BRÁS, R.; GOMES, A; FERRA, M. I. A.; PINHEIRO, H. M.; GONÇALVES, I. C. Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic UASB reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 115, p. 57-66, 2005.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Resoluções 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br> Acesso em 11 de janeiro de 2021

BRAÚNA, Carlos Henrique da Costa; MOTA, Suetônio; SANTOS, André Bezerra dos. Reductive decolorization of the azo dye RR2 in the absence and presence of redox mediator and the electrons acceptor nitrate. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, p. 275-284, 2009.

CARLIELL, C. M.; BARCLAY, S. J.; SHAW, C.; WHEATLEY, A. D.; BUCKLEY, C. A. The effect of salts used in textile dyeing on microbial decolourisation of a reactive azo dye. **Environmental technology**, v. 19, n. 11, p. 1133-1137, 1998.

CASTAÑON, Daniel; ALVAREZ, Luis H.; PEÑA, Karen; GARCÍA-REYES, Refugio B.; MARTINEZ, Claudia M.; PAT-ESPADAS, Aurora. Azo dye biotransformation mediated by AQS immobilized on activated carbon cloth in the presence of microbial inhibitors. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 252, p. 1163-1169, 2019.

CASTELLANOS, R. M.; DIAS, J. M. R.; BASSIN, I. D.; DEZOTTI, M.; BASSIN, J. P. Effect of sludge age on aerobic granular sludge: Addressing nutrient removal performance and biomass stability. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 149, p. 212-222, 2021.

CERVANTES, F. J.; ENRIQUEZ, J. E.; MENDOZA-HERNANDEZ, M. R.; RAZO-FLORES, E.; FIELD, J. A. The role of sulphate reduction on the reductive decolorization of the azo dye reactive orange 14. **Water science and technology**, v. 54, n. 2, p. 171-177, 2006.

CERVANTES, Francisco J.; DOS SANTOS, André B. Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria: microbiological and biochemical aspects. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 10, p. 125-137, 2011.

CHEN, Si Hui; TING, Adeline Su Yien. Biosorption and biodegradation potential of triphenylmethane dyes by newly discovered *Penicillium simplicissimum* isolated from indoor wastewater sample. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 103, p. 1-7, 2015.

CHEN, Aihui; YANG, Bairen; ZHOU, Yuanqiang; SUN, Yuze; DING, Cheng. Effects of azo dye on simultaneous biological removal of azo dye and nutrients in wastewater. **Royal society of chemistry**, [s. l.], v. 5, ed. 8, jul. 2018.

ÇINAR, Özer; YAŞAR, Semra; KERTMEN, Metin; DEMİRÖZ, Kevser; YIGIT, Nevzat Özgü; KITIS, Mehmet. Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 86, ed. 6, p. 455-460, 2008.

CIRIK, Kevser; KITIS, Mehmet; CINAR, Ozer. Effect of nitrate on anaerobic azo dye reduction. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 36, ed. 1, p. 69-79, 2012.

CONGO, Marina da Cunha. **Estudo de Caracterização e Disposição dos Resíduos de uma Indústria Têxtil do Estado do Rio Grande do Sul**. 2011. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2011.

COSTA, M. C.; MONTEIRO, G. A.; MENDONÇA, G. L. F.; LIMA, D. D.; DOS SANTOS, A. B. Avaliação do potencial catalítico do AQDS e do efeito da redução de sulfato nas taxas de remoção de cor sob condições anaeróbias. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 3., 2008, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, 2008.

COSTA, Mayara Carantino; DOS SANTOS, André Bezerra; MOTA, Francisco Suetônio B.; MENDONÇA, Glaydson Leandro Farias; DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira. Descoloração reductiva de corantes azo e o efeito de mediadores redox na presença do acceptor de elétrons sulfato. **Química Nova**, [s. l.], v. 33, ed. 7, 2010a.

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**, [s. l.], v. 101, ed. 1, p. 105-110, 2010b.

COSTA, M. C.; MOTA, F. S. B.; SANTOS, A. B. D.; MENDONÇA, G. L. F.; NASCIMENTO, R. F. D. Effect of dye structure and redox mediators on anaerobic azo and anthraquinone dye reduction. **Química Nova**, v. 35, p. 482-486, 2012.

CUI, Daizong; ZHANG, Miao; WANG, Jianqi; WANG, He; ZHAO, Min. Effect of quinoid redox mediators during azo dye decolorization by anaerobic sludge: Considering the catalyzing mechanism and the methane production. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 202, ed. 1, 2020.

DA SILVA, Marcos Erick Rodrigues; FIRMINO, Paulo Igor Milen; DOS SANTOS, André Bezerra. Impact of the redox mediator sodium anthraquinone-2,6-disulphonate (AQDS) on the reductive decolourisation of the azo dye Reactive Red 2 (RR2) in one- and two-stage anaerobic systems. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 121, p. 1-7, 2012

DA SILVA, M. E. R.; FIRMINO, P. I. M.; DE SOUSA, M. R.; DOS SANTOS, A. B. Sequential anaerobic/aerobic treatment of dye-containing wastewaters: colour and COD removals, and ecotoxicity tests. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 166, p. 1057-1069, 2012.

DAFALE, Nishant; WATE, Satish; MESHARAM, Sudhir; NANDY, Tapas. Kinetic study approach of remazol black-B use for the development of two-stage anoxic–oxic reactor for decolorization/biodegradation of azo dyes by activated bacterial consortium. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 159, ed. 2-3, p. 319-328, 2008.

DAI, Ruobin; CHEN, Xiaoguang; LUO, Ying; MA, Puyue; NI, Shengsheng; XIANG, Xinyi; LIA, Gang. Inhibitory effect and mechanism of azo dyes on anaerobic methanogenic wastewater treatment: Can redox mediator remediate the inhibition?. **Water Research**, [s. l.], v. 104, p. 408-417, 2016.

DALVAND, Arash; EHRAMPOUSH, Mohammad Hassan; GHANEIAN, Mohammad Taghi; MOKHTARI, Mehdi; EBRAHIMI, Ali Asghar; AHMADI, Roya Malek; MAHVI, Amir Hossein. Application of Chemical Coagulation Process for Direct Dye Removal from Textile Wastewater. **Journal of Environmental Health and Sustainable Development**, [s. l.], v. 2, ed. 3, 10 ago. 2017.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

DE KREUK, M.K.; PRONK, M.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Formation of aerobic granules and conversion processes in an aerobic granular sludge reactor at moderate and low temperatures. **Water Research**, v. 39, ed. 18, p. 4476-4484, 2005.

DELLAMATRICE, Priscila Maria; SILVA-STENICO, Maria Estela; DE MORAES, Luiz Alberto Beraldo; FIORE, Marli Fátima; MONTEIRO, Regina Teresa Rosim. Degradation of textile dyes by cyanobacteria. **Brazilian Journal of Microbiology**, [s. l.], v. 48, ed. 1, p. 25-31, 2017.

DO PRADO, Luciane Lemos; JUNIOR, Edson Costa; MELO, Vander de Freitas; BRAGA, Maria Cristina Borba. UTILIZAÇÃO DE LODO DE ESGOTO TERMICAMENTE TRATADO COMO ADSORVENTE DE NITROGÊNIO AMONÍACAL. Congresso ABES/Fenasan 2017, [s. l.], 2017.

DOS SANTOS, A. B., BISSCHOPS, I. A., 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, n. 9, p. 1149-1157, 2004.

DOS SANTOS, André Bezerra. **Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge**. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen Universiteit, 2005a.

DOS SANTOS, André Bezerra. Fundamentos da biotecnologia aplicada à remoção de cor de esgotos têxteis. **Revista Tecnologia**, v. 26, n. 1, 2005b.

DOS SANTOS, A. B.; 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.

DOS SANTOS, A.B; BISSCHOPS, I.A.E; F.J, Cervantes. Closing process water cycles and product recovery in textile industry: perspective for biological treatment. In: DOS SANTOS, A.B; BISSCHOPS, I.A.E; F.J, Cervantes. **Advanced biological treatment processes for industrial wastewaters**. [S. l.]: International Water Association, 2006. v. 01.

DOS SANTOS, André B.; DE MADRID, Marta P.; DE BOK, Frank A.M.; STAMS, Alfons J.M.; VAN LIER, Jules B.; CERVANTES, Francisco J. The contribution of fermentative bacteria and methanogenic archaea to azo dye reduction by a thermophilic anaerobic consortium. **Enzyme and Microbial Technology**, [s. l.], v. 39, ed. 1, p. 38-46, 2006.

DOS SANTOS, André Bezerra; CERVANTES, Francisco Javier; VAN LIER, Jules Bernardus. Impacto dos mediadores redox na remoção de cor de corantes azo e

antraquinônico por lodo granular anaeróbio sob condições mesofílicas e termofílicas.

Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 12, p. 102-108, 2007.

DÓRIA, A. R.; PUPO, M.; SANTOS, G. D. O. S.; DA SILVA VILAR, D.; TORRES, N. H.; FERREIRA, L. F. R.; EGUILUZ, K.I.B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Electrochemical oxidation of indanthrene blue dye in a filter-press flow reactor and toxicity analyses with *Raphidocelis subcapitata* and *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 198, p. 110659, 2020.

DUARTE, Kalina Lígia de Souza. **Estabilidade e desempenho de lodo granular aeróbio no tratamento de efluentes complexos**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

EKAMA, George A. Recent developments in biological nutrient removal. **Water SA**, [s. l.], v. 41, ed. 4, 2015.

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

EL-SHEEKH, Mostafa M.; ABOU-EL-SOUOD, Ghada W.; EL ASRAG, Hayam A. Biodegradation of Some Dyes by The Green Alga *Chlorella vulgaris* and the Cyanobacterium *Aphanocapsa elachista*. **Egyptian Journal of Botany**, [s. l.], v. 58, ed. 3, p. 311-320, 2018.

ERTUGAY, Nese; ACAR, Filiz Nuran. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1158-S1163, 2017.

FAN, J.; LI, W.; ZHANG, B.; SHI, W.; LENS, P. N. Unravelling the biodegradation performance and mechanisms of acid orange 7 by aerobic granular sludge at different salinity levels. **Bioresource Technology**, v. 357, p. 127347, 2022.

FANG, H. H. Microbial distribution in UASB granules and its resulting effects. **Water Science and Technology**, v. 42, n. 12, p. 201-208, 2000.

FAOUZI, Ahmadi Mohamed; NASR, Bensalah; ABDELLATIF, Gadri. Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 86-89, 2007.

FIEG. Relatório sobre o posicionamento da Indústria Brasileira 2018. Goiana.

FIELD, J. A.; BRADY, J. Riboflavin as a redox mediator accelerating the reduction of the azo dye Mordant Yellow 10 by anaerobic granular sludge. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 6, p. 187-193, 2003.

FIELD, J.A.; CERVANTES, F.J.; VAN DER ZEE, F.P.; LETTINGA, G. Role of quinones in the biodegradation of priority pollutants: a review. **Water Science & Technology**, [s. l.], v. 42, ed. 5-6, p. 215-222, 2000.

FIRMINO, P. I. M. **Remoção de cor de corantes de efluentes sintético e real em sistemas anaeróbios de um e dois estágios suplementados ou não com doador de elétrons e mediador redox**. 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

FITZGERALD, Sean W.; BISHOP, Paul L. Two stage anaerobic/aerobic treatment of sulfonated azo dyes. **Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology**, [s. l.], v. 30, ed. 6, p. 1251-1276, 1995.

FORSS, Jörgen; WELANDER, Ulrika. Biodegradation of azo and anthraquinone dyes in continuous systems. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s. l.], v. 65, ed. 1, p. 227-237, 2011.

FRANCA, R. D.; VIEIRA, A.; MATA, A. M.; 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.

FRANCA, R. D.; PINHEIRO, H. M.; VAN LOOSDRECHT, M. C.; LOURENÇO, N. D. Stability of aerobic granules during long-term bioreactor operation. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 1, p. 228-246, 2018.

FRANCA, Rita Dias Guardão; PINHEIRO, Helena Maria; LOURENÇO, Nídia Dana. Recent developments in textile wastewater biotreatment: dye metabolite fate, aerobic granular sludge systems and engineered nanoparticles. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, [s. l.], v. 19, p. 149-190, 2020.

FRANCISCON, Elisangela; MENDONÇA, Danilo; SEBER, Samile; MORALES, Daniel Alexandre; ZOCOLO, Guilherme Julião; ZANONI, Maria Valnice Boldrin; GROSSMAN, Matthew James; DURRANT, Lucia Regina; FREEMAN, Harold S.; UMBUZEIRO, Gisela Aragão. Potential of a bacterial consortium to degrade azo dye Disperse Red 1 in a pilot scale anaerobic–aerobic reactor. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 50, n. 816-825, ed. 5, 2015.

FRANCISCON, Elisangela; PIUBELI, Francine; FANTINATTI-GARBOGGINI, Fabiana; DE MENEZES, Cristiano Ragagnin; SILVA, Isis Serrano; CAVACO-PAULO, Artur; GROSSMAN, Matthew James; DURRANT, Lucia Regina. Polymerization study of the aromatic amines generated by the biodegradation of azo dyes using the laccase enzyme. **Enzyme and Microbial Technology**, [s. l.], v. 50, ed. 5, p. 816-825, 2010.

FUJITA, Renata Mayumi Lopes; JORENTE, Maria José. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **ModaPalavra**, [s. l.], 2015.

GAO, Jingfeng; ZHANG, Qian; SU, Kai; CHEN, Ranni; PENG, Yongzhen. Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 174, p. 215-225, 10 jan. 2010.

GARCIA, S.; NÄÄS, I. A.; VENDRAMETTO, O. Algodão Colorido Como Apoio À Sustentabilidade Da Indústria Têxtil Brasileira. **BioEng**, [s. l.], 2012.

GARCÍA, Pablo Marcelo Pérez; IBÁÑEZ-CALERO, Sandra Liliana; ESCALERA, Ramiro. Degradation Of Synthetic Organic Dyes In Solution By Ferrate – Hypochlorite Or Calcium Hypochlorite. **INVESTIGACION & DESARROLLO**, [s. l.], v. 1, ed. 17, p. 43-53, 2017.

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M. V. V. R.;

RAMAKRISHNAN, V. V. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **J Chem Eng Process Technol**, v. 5, n. 1, p. 1-19, 2014.

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.

GOSAVI, Vikas Dinkar; SHARMA, Sandip. A general review on various treatment methods for textile wastewater. **Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology**, v. 3, n. 1, p. 29-39, 2014.

GUPTA, Vinod Kumar; JAIN, Rajeev; VARSHNEY, Shaily. Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents. **Journal of colloid and interface science**, v. 312, n. 2, p. 292-296, 2007.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

GUO, G., HAO, J.; TIAN, F.; LIU, C.; DING, K.; XU, J.; ZHOU, W.; GUAN, Z.

Decolorization and detoxification of azo dye by halo-alkaliphilic bacterial consortium: Systematic investigations of performance, pathway and metagenome. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 204, p. 111073, 2020.

GUPTA, V. K.; GUPTA, B.; RASTOGI, A.; AGARWAL, S.; NAYAK, A. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 1, p. 891-901, 2011.

GUPTA, Neha; KUSHWAHA, Atul K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S707-S716, 2016.

HADDAD, Maroua; ABID, Sami; HAMDI, Moktar; BOUALLAGUI, Hassib. Reduction of adsorbed dyes content in the discharged sludge coming from an industrial textile wastewater treatment plant using aerobic activated sludge process. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 223, p. 936-946, 1 out. 2018.

HAI, Faisal Ibney; YAMAMOTO, Kazuo; FUKUSHI, Kensuke. Hybrid treatment systems for dye wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 315-377, 2007.

HAMZA, R.; RABII, A.; EZZAHRAOUI, F. Z.; MORGAN, G.; IORHEMEN, O. T. A review of the state of development of aerobic granular sludge technology over the last 20 years: Full-scale applications and resource recovery. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, p. 100173, 2021.

Holkar, C. R.; Jadhav, A. J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N. M.; Pandit, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

ISHCHI, Totiya; SIBI, G. Azo dye degradation by *Chlorella vulgaris*: optimization and kinetics. **Int. J. Biol. Chem**, v. 14, n. 1, p. 1-7, 2020.

IŞIK, Mustafa; SPONZA, Delia Teresa. Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process. **Enzyme and Microbial Technology**, [s. l.], v. 31, ed. 1-2, p. 102-110, 2002.

IŞIK, Beta Mustafa; SPONZA, Delia Teresa. Aromatic Amine Degradation in a UASB/CSTR Sequential System Treating Congo Red Dye. **Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 38, ed. 10, p. 2301-2315, 2003.

IŞIK, Mustafa; SPONZA, Delia Teresa. Decolorization of azo dyes under batch anaerobic and sequential anaerobic/aerobic conditions. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 39, n. 4, p. 1107-1127, 2004a.

IŞIK, Mustafa; SPONZA, Delia Teresa. Anaerobic/aerobic sequential treatment of a cotton textile mill wastewater. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 79, ed. 11, p. 1268-1274, 2004b.

IŞIK, Beta Mustafa; SPONZA, Delia Teresa. Monitoring of toxicity and intermediates of C.I. Direct Black 38 azo dye through decolorization in an anaerobic/aerobic sequential reactor system. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 114, ed. 1-3, p. 29-39, 2004.

IŞIK, Mustafa; SPONZA, Delia Teresa. Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 60, ed. 1, p. 64-72, 2008.

ISMAIL, Guntur Adisurya; SAKAI, Hiroshi. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere**, p. 132906, 2021.

JADHAV, Ananda Jaysing; SRIVASTAVA, Vimal Chandra. Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon. **Chemical engineering journal**, v. 229, p. 450-459, 2013.

JAMAL, Farrukh; SINGHA, Sangram; QIDWAI, Tabish; PANDEYA, Prabhash Kumar; SINGHA, Dushyant. Optimization of internal conditions for biocatalytic dye color removal and a comparison of redox mediator's efficiency on partially purified *Trichosanthes dioica* peroxidase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [s. l.], v. 74, ed. 1-2, p. 116-124, 15 jan. 2012.

JAROSZ-WILKOŁAZKA, A.; KOCHMAŃSKA-RDEST, J.; MALARCZYK, E.; WARDAS, W.; LEONOWICZ, A. Fungi and their ability to decolourize azo and anthraquinonic dyes. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 30, n. 4, p. 566-572, 2002.

JIANG, H. L.; TAY, J. H.; LIU, Y.; TIONG-LEE TAY, S. Ca²⁺ augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors. **Biotechnology letters**, v. 25, n. 2, p. 95-99, 2003.

JONSTRUP, M.; KUMAR, N.; MURTO, M.; MATTIASSON, B. Sequential anaerobic–aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability. **Desalination**, [s. l.], v. 280, ed. 1-3, p. 339-346, 2011.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR. *In: ENEMP-CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS*, 2015, São Carlos-SP. Anais [...]. [S. l.: s. n.], 2015.

KAPDAN, Ilgi Karapinar; TEKOL, Meryem; SENGUL, Fusun. Decolorization of simulated textile wastewater in an anaerobic–aerobic sequential treatment system. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 7, p. 1031-1037, 2003.

KARA, I.; AKAR, S. T.; AKAR, T.; OZCAN, A. Dithiocarbamated *Symphoricarpus albus* as a potential biosorbent for a reactive dye. **Chemical engineering journal**, v. 211, p. 442-452, 2012.

KATHERESAN, Vanitha; KANSEDO, Jibrail; LAU, Sie Yon. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.

KANT, Rita. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, [s. l.], v. 4, ed. 1, p. 22-26, 2012.

KAPOOR, R. T.; DANISH, M.; SINGH, R. S.; RAFATULLAH, M.; HPS, A. K. Exploiting microbial biomass in treating azo dyes contaminated wastewater: Mechanism of degradation and factors affecting microbial efficiency. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102255, 2021.

KARATAS, Mustafa; DURSUN, Sukru; ARGUN, Mehmet Emin. Decolorization of reactive dyes under batch anaerobic condition by mixed microbial culture. **African journal of biotechnology**, v. 8, n. 24, 2009.

KATHERESAN, Vanitha; KANSEDO, Jibrail; LAU, Sie Yon. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, ed. 4, p. 4676-4697, 2018.

KIM, S. H., KIM, T. W., CHO, D. L., LEE, D. H., KIM, J. C.; MOON, H. Application of characterization procedure in water and wastewater treatment by adsorption. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 5, p. 895-902, 2002.

KHAN, Mohammad Zain; MONDAL, Pijush Kanti; SABIR, Suhail. Aerobic granulation for wastewater bioremediation: a review. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, n. 6, p. 1045-1058, 2013.

KHEHRA, Manjinder Singh; SAINI, Harvinder Singh; SHARMA, Deepak Kumar; CHADHA, Bhupinder Singh; CHIMNI, Swapandeep Singh. Biodegradation of azo dye C.I. Acid Red 88 by an anoxic-aerobic sequential bioreactor. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 70, ed. 1, p. 1-7, 2006.

KOUPAIE, E. Hosseini; MOGHADDAM, M.R. Alavi; 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. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 127, p. 415-421, 2013.

KOUPAIE, E. Hosseini; MOGHADDAM, M.R. Alavi; HASHEMI, S.H. Post-treatment of anaerobically degraded azo dye Acid Red 18 using aerobic moving bed biofilm process: Enhanced removal of aromatic amines. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 195, p. 147-154, 2011.

KULKARNI, A. N.; KADAM, A. A.; KACHOLE, M. S.; GOVINDWAR, S. P. LICHEN *Permelia perlata*: A novel system for biodegradation and detoxification of disperse dye Solvent Red 24. **Journal of hazardous materials**, v. 276, p. 461-468, 2014.

LADNORG, S.; JUNIOR, N. L.; DALL, P.; DOMINGOS, D. G.; MAGNUS, B. S.; WICHERN, M.; GEHRING, T.; DA COSTA, R. H. R. Alginate-like exopolysaccharide extracted from aerobic granular sludge as biosorbent for methylene blue: Thermodynamic,

kinetic and isotherm studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103081, 2019.

LAU, Y. Y.; WONG, Y. S.; TENG, T. T.; MORAD, N.; RAFATULLAH, M.; ONG, S. A. Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil. **Chemical engineering journal**, v. 246, p. 383-390, 2014.

LEE, J. W.; CHOI, S. P.; THIRUVENKATACHARI, R.; SHIM, W. G.; MOON, H. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. **Dyes and pigments**, v. 69, n. 3, p. 196-203, 2006.

LEE, D. J.; CHEN, Y. Y.; SHOW, K. Y.; WHITELEY, C. G.; TAY, J. H. Advances in aerobic granule formation and granule stability in the course of storage and reactor operation. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 6, p. 919-934, 2010.

LIBRA, Judy A; BORCHERT, Maren; VIGELAHN, Lothar; STORM, Thomas. Two stage biological treatment of a diazo reactive textile dye and the fate of the dye metabolites. **Chemosphere**, [s. l.], v. 56, ed. 2, p. 167-180, 2004.

LIMA, Sandra Meirelles. **Avaliação da Interferência de Diferentes Doadores de Elétrons e Mediadores Redox sobre a Remoção Anaeróbia de Cor em Efluentes Têxteis**. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Pernambuco, [S. l.], 2010.

LIN, H.; MA, R.; HU, Y.; LIN, J.; SUN, S.; JIANG, J.; LI, T.; LIAO, Q.; LUO, J. Reviewing bottlenecks in aerobic granular sludge technology: Slow granulation and low granular stability. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114638, 2020.

LIU, J.; CHEN, J.; ZUO, K.; Li, H.; PENG, F.; RAN, Q.; JIANG, Z.; SONG, H. Chemically induced oxidative stress improved bacterial laccase-mediated degradation and detoxification of the synthetic dyes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 226, p. 112823, 2021a.

LIU, Y. Q.; MAULIDIANY, N.; ZENG, P.; HEO, S. Decolourization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes using aerobic granules: Acclimatization and long-term stability. **Chemosphere**, v. 263, p. 128312, 2021b.

LIU, Yu; TAY, Joo-Hwa. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. **Biotechnology advances**, v. 22, n. 7, p. 533-563, 2004.

LIU, Y. Q.; MOY, B.; KONG, Y. H.; TAY, J. H. Formation, physical characteristics and microbial community structure of aerobic granules in a pilot-scale sequencing batch reactor for real wastewater treatment. **Enzyme and microbial technology**, v. 46, n. 6, p. 520-525, 2010.

LOGRONO, Washington; PEREZ, Mario; URQUIZO, Gladys; KADIER, Abudukeremu; ECHEVERRÍA, Magdy; RECALDE, Celso; RAKHELY, Gabor. Single chamber microbial fuel cell (SCMFC) with a cathodic microalgal biofilm: A preliminary assessment of the generation of bioelectricity and biodegradation of real dye textile wastewater. **Chemosphere**, [s. l.], v. 176, p. 378-388, 1 mar. 2017.

LOTITO, Adriana Maria; FRATINO, Umberto; MANCINI, Annalisa; BERGNA, Giovanni; DI IACONI, Claudio. Effective aerobic granular sludge treatment of a real dyeing textile wastewater. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s. l.], v. 69, p. 62-88, 13 fev. 2012.

LOURENÇO, N.D.; NOVAIS, J.M.; PINHEIRO, H.M. Reactive textile dye colour removal in a sequencing batch reactor. **Water Science & Technology**, [s. l.], v. 42, ed. 5-6, p. 321-328, 2000.

LOURENÇO, N.D.; NOVAIS, J.M.; PINHEIRO, H.M. Treatment of colored textile wastewater in SBR with emphasis on the biodegradation of sulfonated aromatic amines. **Water Practice & Technology**, [s. l.], v. 4, ed. 3, 2009.

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. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 24, ed. 6, p. 679-686, 2003.

MAHMOOD, Shahid; KHALID, Azeem; ARSHAD, Muhammad; MAHMOOD, Tariq; CROWLEY, David E. Detoxification of azo dyes by bacterial oxidoreductase enzymes. **Critical Reviews in Biotechnology**, [s. l.], v. 36, ed. 4, 2016.

MAKWANA, Abhipsa R. OPTIMIZATION OF ACTIVATED SLUDGE PROCESS SYSTEM FOR DYE WASTEWATER. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES & RESEARCH TECHNOLOGY**, [s. l.], 2017.

MARIA, Alexsandra; MUNIZ, Vieira. O CEARÁ E A INDÚSTRIA TÊXTIL NO ESPAÇO-TEMPO. *Boletim Goiano de Geografia*, [s. l.], 2016.

MARTINS, Luide Rodrigo; BAÊTA, Bruno Eduardo Lobo; GURGEL, Leandro Vinícius Alves; AQUINO, Sérgio Francisco; GIL, Laurent Frédéric. Application of cellulose-immobilized riboflavin as a redox mediator for anaerobic degradation of a model azo dye Remazol Golden Yellow RNL. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 65, p. 454-462, 6 mar. 2015.

MATA, A. M. T.; PINHEIRO, H. M.; LOURENÇO, N. D. Effect of sequencing batch cycle strategy on the treatment of a simulated textile wastewater with aerobic granular sludge. **Biochemical Engineering Journal**, v. 104, p. 106-114, 2015.

MEERBERGEN, Ken; CRAUWELS, Sam; WILLEMS, Kris A.; DEWIL, Raf; IMPE, Jan Van; APPELS, Lise; LIEVENS, Bart. Decolorization of reactive azo dyes using a sequential chemical and activated sludge treatment. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, [s. l.], v. 124, ed. 6, p. 668-673, 6 dez. 2017.

MENEZES, Maria Bahia. **Avaliação de Sistemas Combinados Anaeróbio-Aeróbio para o Tratamento de Efluente Têxtil Utilizando Leveduras Residuais como Fonte Nutricional**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, [S. l.], 2016.

MISHRA, Saurabh; MAITI, Abhijit. The efficacy of bacterial species to decolourise reactive azo, anthroquinone and triphenylmethane dyes from wastewater: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 9, p. 8286-8314, 2018.

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, n 4, p. 438-443, 2016.

NANCHARAIHAH, Y. V.; REDDY, G. Kiran Kumar. Aerobic granular sludge technology: mechanisms of granulation and biotechnological applications. **Bioresource technology**, v. 247, p. 1128-1143, 2018.

OLIVEIRA, Jean M.S.; DAMIANOVIC, Márcia H.R.Z.; FORESTI, Eugênio. Two-stage anaerobic digestion system for biotransformation of an azo dye in the presence of sulfate: Minimizing competition for reducing equivalents. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 47, 2022.

OLIVEIRA JÚNIOR, José Kleber Sousa. **Efeito Do Corante Azo Reactive Black 5 No Processo De Granulação Aeróbia Em Reator Em Batelada Sequencial**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, [S. l.], 2020.

O'NEILL, C.; LOPEZ, A.; ESTEVES, S.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; WILCOX, S. Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 53, p. 246-254, 2000.

PANSWAD, T.; LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4177-4184, 2000.

PARIKH, Amit; MADAMWAR, Datta. Textile dye decolorization using cyanobacteria. **Biotechnology letters**, v. 27, n. 5, p. 323-326, 2005.

PAŹDZIOR, Katarzyna; KLEPACZ-SMÓŁKA, Anna; LEDAKOWICZ, Stanisław; SÓJKA-LEDAKOWICZ, Jadwiga; MROZIŃSKA, Zdzisława; ŻYŁŁA, Renata. Integration of

nanofiltration and biological degradation of textile wastewater containing azo dye.

Chemosphere, [s. l.], v. 75, n. 2, p. 250-255, 2009.

PRONK, Mario. **Aerobic Granular Sludge: Effect of Substrate on Granule Formation**.

2016. (PhD Thesis)- Delft University of Technology, 2016.

PRONK, M.; GIESEN, A.; THOMPSON, A.; ROBERTSON, S.; VAN LOOSDRECHT, M.

Aerobic granular biomass technology: advancements in design, applications and further developments. **Water Practice & Technology**, v. 12, n. 4, p. 987-996, 2017.

RATHI, B. Senthil; KUMAR, P. Senthil. Sustainable approach on the biodegradation of azo dyes: A short review. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [s. l.], v. 33, 2022.

Rolleberg, S. L. 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. S. *et al.* Effects of carbon source on the formation, stability, bioactivity and biodiversity of the aerobic granule sludge. **Bioresource Technology**, v. 278, n. January, p. 195–204, 2019.

SALES, Marcos Adriano Marques Pessôa. **LODO AERÓBIO GRANULAR: REMOÇÃO DE NUTRIENTES DE ESGOTO SANITÁRIO E DINÂMICA DAS SUBSTÂNCIAS POLIMÉRICAS EXTRACELULARES**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, [S. l.], 2018.

SANDHYA, S. Biodegradation of Azo Dyes Under Anaerobic Condition: Role of Azoreductase. In: **BIODEGRADATION of Azo Dyes**. [S. l.: s. n.], 2010.

SARVAJITH, M.; REDDY, G. Kiran Kumar; NANCHARAI AH, Y.V. Textile dye biodecolourization and ammonium removal over nitrite in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 342, p. 536-543, 15 jan. 2018.

SHARMA, S. C. D.; SUN, Q.; LI, J.; WANG, Y.; SUANON, F.; YANG, J.; YU, C. P. Decolorization of azo dye methyl red by suspended and co-immobilized bacterial cells with mediators anthraquinone-2, 6-disulfonate and Fe₃O₄ nanoparticles. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 112, p. 88-97, 2016.

SHAW, C.B; CARLIELL, C.M; WHEATLEY, A.D. Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors. **Water Research**, [s. l.], v. 36, ed. 8, p. 1993-2001, 2001.

SHENG, Guo-Ping; YU, Han-Qing; LI, Xiao-Yan. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 6, p. 882-894, 2010.

SHOW, Kuan-Yeow; LEE, Duu-Jong; TAY, Joo-Hwa. Aerobic granulation: advances and challenges. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 167, n. 6, p. 1622-1640, 2012.

SILVA, A. C.; PIC, J. S.; SANT'ANNA JR, G. L.; DEZOTTI, M. Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media. **Journal of hazardous materials**, v. 169, n. 1-3, p. 965-971, 2009.

SINGH, P.; SANGHI, R.; PANDEY, A.; IYENGAR, L. Decolorization and partial degradation of monoazo dyes in sequential fixed-film anaerobic batch reactor (SFABR). **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2053-2056, 2007.

SINGH, Ram Lakhan; SINGH, Pradeep Kumar; SINGH, Rajat Pratap. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes – A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s. l.], v. 104, p. 21-31, 2015.

SINGH, Rajat Pratap; SINGH, Pradeep Kumar; SINGH, Ram Lakhan. Role of Azoreductases in Bacterial Decolorization of Azo Dyes. **Curr Trends Biomedical Eng & Biosci**, [s. l.], v. 9, ed. 3, 2017.

SOARES, O. S. G.; ORFAO, J. J.; PORTELA, D.; VIEIRA, A.; PEREIRA, M. F. R. Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1664-1673, 2006.

SPAGNI, Alessandro; GRILLI, Selene; CASU, Stefania; MATTIOLI, Davide. Treatment of a simulated textile wastewater containing the azo-dye reactive orange 16 in an anaerobic-biofilm anoxic-aerobic membrane bioreactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s. l.], v. 64, ed. 7, p. 676-681, 2010.

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, Delia Teresa; IŞIK, Beta Mustafa. Reactor performances and fate of aromatic amines through decolorization of Direct Black 38 dye under anaerobic/aerobic sequential. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 40, ed. 1, p. 35-44, 2005.

SPONZA, Delia Teresa; IŞIK, Beta Mustafa. Toxicity and intermediates of C.I. Direct Red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 40, ed. 8, p. 2735-2744, 2005.

TAN, Nico C.G.; LEEUWEN, Annemarie van; VOORTHUIZEN, Ellen M. van; SLENDERS, Peter; PRENAFETA-BOLDU, Francisc X.; TEMMINK, Hardy; LETTINGA, Gatz; FIELD, Jim A. Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines. **Biodegradation**, [s. l.], v. 16, p. 527-537, 2005.

THANS, Felipe Castellani. **CONTROLE OPERACIONAL DE REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS (RBS): AJUSTES NA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO VISANDO A REMOÇÃO DE NUTRIENTES**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, [S. l.], 2008.

VAN DER ZEE, F. P.; BISSCHOPS, I. A.; BLANCHARD, V. G.; BOUWMAN, R. H.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. **Water Research**, v. 37, n. 13, p. 3098-3109, 2003.

VAN DER ZEE, Frank P.; VILLAVERDE, Santiago. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes--a short review of bioreactor studies. **Water Research**, [s. l.], v. 39, ed. 8, p. 1425-1440, 2005.

VAN DER ZEE, Frank P.; CERVANTES, Francisco 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.

VASCONCELOS, V. M.; RIBEIRO, F. L.; MIGLIORINI, F. L.; ALVES, S. A.; STETER, J. R.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, G; LANZA, M. R. Electrochemical removal of Reactive Black 5 azo dye using non-commercial boron-doped diamond film anodes. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 484-493, 2015.

VASQUES, Andressa Regina; DE SOUZA, Selene M. A. Guelli U.; WEISSENBERG, Letícia; DE SOUZA, Antônio Augusto Ulson; VALLE, José Alexandre Borges. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S. l.], p. 245-252, 27 jul. 2011.

WAN, C.; FU, L.; LI, Z.; LIU, X.; LIN, L.; WU, C. Formation, application, and storage-reactivation of aerobic granular sludge: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 323, p. 116302, 2022.

WAN, C.; YANG, X.; LEE, D. J.; WANG, X. Y.; YANG, Q.; PAN, X. Aerobic granulation of aggregating consortium X9 isolated from aerobic granules and role of cyclic di-GMP. **Bioresource technology**, v. 152, p. 557-561, 2014.

WANG, M. et al. Flocculant for purification of printing and dyeing wastewater. **Univ Shanghai Normal**, 2006.

WANG, L.; LIU, X.; LEE, D. J.; TAY, J. H.; ZHANG, Y.; WAN, C. L.; & CHEN, X. F. Recent advances on biosorption by aerobic granular sludge. **Journal of hazardous materials**, v. 357, p. 253-270, 2018.

WANG, Guang-Yuan; YANG, Shan-Shan; DING, Jie; CHEN, Cheng-Xin; ZHONG, Le; DING, Lan; MA, Ming; SUN, Guo-Sheng; HUANG, Zong-Liang; REN, Nan-Qi.

Immobilized redox mediators on modified biochar and their role on azo dye biotransformation in anaerobic biological systems: Mechanisms, biodegradation pathway and theoretical calculation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 423, 2021.

WILEN, Britt-Marie; JIN, Bo; LANT, Paul. The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties. **Water research**, v. 37, n. 9, p. 2127-2139, 2003.

WILÉN, B. M.; LIÉBANA, R.; PERSSON, F.; MODIN, O.; HERMANSSON, M. The mechanisms of granulation of activated sludge in wastewater treatment, its optimization, and impact on effluent quality. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 102, n. 12, p. 5005-5020, 2018.

XIA, H.; LI, C.; YANG, G.; SHI, Z.; JIN, C.; HE, W.; XU, J.; LI, G. A review of microwave-assisted advanced oxidation processes for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 287, p. 131981, 2022.

XIAO, R.; MA, J.; LUO, Z.; ZENG, W.; WEI, Z.; SPINNEY, R.; HU, W.P; DIONYSIOU, D. D. Experimental and theoretical insight into hydroxyl and sulfate radicals-mediated degradation of carbamazepine. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113498, 2020.

YADAV, Anjali; MUKHERJI, Suparna; GARG, Anurag. Removal of Chemical Oxygen Demand and Color from Simulated Textile Wastewater Using a Combination of Chemical/Physicochemical Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, ed. 30, p. 10063–10071, 8 jul. 2013.

YOU, Sheng-Jie; TENG, Jun-Yu. Performance and dye-degrading bacteria isolation of a hybrid membrane process. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 172, ed. 1, p. 172-179, 2009.

ZAFAR, Sadia; BUKHARI, Dilara A.; REHMAN, Abdul. Azo dyes degradation by microorganisms-An efficient and sustainable approach. **Saudi Journal of Biological Sciences**, p. 103437, 2022.

ZAFIU, C.; PART, F.; EHMOSE, E. K.; KÄHKÖNEN, M. A. Investigations on inhibitory effects of nickel and cobalt salts on the decolorization of textile dyes by the white rot fungus *Phanerochaete velutina*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 215, p. 112093, 2021.

ZHANG, Y.; DONG, X.; NURAMKHAAN, M.; LEI, Z.; SHIMIZU, K.; ZHANG, Z.; ADACHI, Y.; LEE, D.J.; TAY, J. H. Rapid granulation of aerobic granular sludge: A mini review on operation strategies and comparative analysis. **Bioresour. Technol. Rep.**, v. 7, p. 100206, 2019.

ZHANG, S.; ALI, A.; SU, J.; HUANG, T.; LI, M. Performance and enhancement mechanism of redox mediator for nitrate removal in immobilized bioreactor with preponderant microbes. **Water Research**, v. 209, p. 117899, 2022.

ZHONG, Q. Q.; YUE, Q. Y.; LI, Q.; XU, X.; GAO, B. Y. Preparation, characterization of modified wheat residue and its utilization for the anionic dye removal. **Desalination**, v. 267, n. 2-3, p. 193-200, 2011.

ZHOU, Yu; LIANG, Zhen; WANG, Yanxin. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. **Desalination**, v. 225, n. 1-3, p. 301-311, 2008.

ZHOU, J.; ZHENG, G.; ZHANG, X.; ZHOU, L. Influences of extracellular polymeric substances on the dewaterability of sewage sludge during bioleaching. **Plos one**, v. 9, n. 7, p. e102688, 2014.