

II-011 REMOÇÃO DE COR EM REATORES ACIDOGÊNICO E DE LODO GRANULAR AERÓBIO: EFEITO DO MEDIADOR REDOX

Plínio Tavares Barbosa ⁽¹⁾

Licenciado em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), Me. em Energias Renováveis pelo Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará (IFCE), Doutorando em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Emanuelle Vasconcelos de Oliveira ⁽²⁾

Graduanda do curso de Tecnologia em Saneamento Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará (IFCE)

André Bezerra dos Santos ⁽³⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). PhD em Environmental Sciences pela Wageningen University, Holanda. Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Marcos Erick Rodrigues da Silva ⁽⁴⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC), Dr. em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental, Professor Efetivo do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Paulo Igor Milen Firmino ⁽⁵⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC), Doutor em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental, Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Endereço⁽¹⁾: Rua Campus do Pici - Bloco 713 - Bairro Pici - Fortaleza – CE, CEP: 60440-900 - Brasil - Tel: +55 (85) 98809-2779 - e-mail: pliniob30@hotmail.com

RESUMO

O descarte de efluentes coloridos representa um sério problema ambiental e de saúde pública. O tratamento biológico de efluentes têxteis tem se destacado por ser menos nocivo ao meio ambiente e apresentar boas eficiências de remoção de cor. O presente trabalho teve o objetivo de investigar o impacto do mediador redox antraquinona-2-dissulfonato de sódio – AQS na descoloração do corante azo *Reactive Black 5* (RB5) em efluentes sintéticos utilizando reatores acidogênico associado a um reator de lodo granular aeróbio como pós-tratamento. Foram utilizados dois reatores acidogênicos em fluxo contínuos, R₁-AC (com AQS) e R₂-AC (controle) com dimensões de 100 mm de diâmetro, 40 cm de altura, volume útil de 2,8 L, operados em 3 etapas (TDH de 3h, 2h e 1h). Como pós-tratamento, foram utilizados dois reatores de lodo granular aeróbio (LGA) (R₁-LGA e R₂-LGA) com diâmetro de 100 mm, 1 m de altura, volume útil de 6,5 L, volume de descarte de 50% e TDH de 12 h. O ciclo de operação dos reatores foi mantido em 6 h e consistia de: 28 min de alimentação, 1 hora e 30 min de fase anaeróbia, 3 horas e 56 min de fase aeróbia, 5 min de sedimentação, e 1 min de descarte do efluente. Os sistemas foram alimentados com efluente sintético contendo 50 mg·L⁻¹ do corante azo RB5. Ao afluente do R₁-AC foi adicionado 50 µM de AQS. As maiores médias de remoções de cor do RB5 foram obtidas durante a etapa I, com aproximadamente 68% de remoção em R₁-AC e 45% em R₂-AC sem mediador. As eficiências totais dos LGA, foi de aproximadamente 71% em R₁-LGA com o AQS e de 62% em R₂-LGA. O uso do mediador redox no sistema acidogênico seguido de LGA resultou em melhor remoção de cor e estabilidade, os LGA apresentaram boa adaptação ao corante, com relação IVL₃₀/IVL₅ superiores 80% a partir da segunda etapa. As remoções de DQO e amônia não sofreram impactos negativos, apresentando remoções superiores a 90% em todas as etapas. Os reatores apresentaram um baixo desempenho na remoção de fósforo, com valores em torno de 20% nos dois sistemas. Com base nos resultados, conclui-se que os reatores acidogênico e LGA foram capazes de remover cor do corante RB5 em todas as configurações avaliadas, apresentaram boa adaptação ao corante e altas eficiências de remoção de nutrientes, matéria orgânica.

PALAVRAS-CHAVE: Corante azo, lodo granular aeróbio, mediador redox e remoção de cor

1. INTRODUÇÃO

A remoção de cor ainda é uma das maiores dificuldades enfrentadas pelas estações de tratamento de efluentes das indústrias têxteis. O descarte sem tratamento adequado das águas residuais têxteis pode causar sérios problemas para os ecossistemas aquáticos e para a saúde humana. Os corantes e pigmentos são compostos fabricados para serem resistentes à biodegradação e, portanto, podendo permanecer no meio ambiente por longos períodos de tempo (BERRADI, et al., 2019; HAO, 2000).

A presença de corantes nas águas, impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética e diminuindo a solubilidade de oxigênio do meio, resultando na deterioração da qualidade da água, resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (M. YUSUF, 2018). Diante da problemática, o tratamento biológico se destaca por ser menos nocivo ao meio ambiente, apresenta custos menores e boas eficiências de remoção de corantes e outros contaminantes presentes nos efluentes têxteis (MOGHADDAM; MOGHADDAM, 2016).

Diferentes técnicas baseadas em métodos físico-químicos especificamente, tais como, processos de oxidação avançada (POA) (MARTÍNEZ-LÓPEZ, et al., 2019; WAGHMODE, et al., 2019), coagulação e floculação (MOGHADDAM, et al., 2010), adsorção (MOGHADDAM, et al., 2012), nanofiltração (GOMES et al., 2005) e eletrocoagulação (VIANNEY et al., 2016), são empregados no tratamento de efluentes com corantes e degradação de corantes azo.

No entanto, essas tecnologias necessitam de alta dosagem de químicos (por exemplo, oxidantes e catalisadores) encarecendo o processo e, muitas vezes, não alcançando a mineralização completa dos contaminantes (LITTER, 2005). Essas deficiências têm levado os pesquisadores a recorrerem a tratamentos biológicos, que são alternativas mais seguras e econômicas (MOGHADDAM; MOGHADDAM, 2016).

O uso de sistemas anaeróbios de estágio múltiplo pode melhorar a descoloração reductiva de corantes azo, canalizando elétrons para reduzir preferencialmente as ligações azo na etapa da acidogênese da digestão anaeróbia (FIRMINO et al., 2010). No entanto, os metabólitos produzidos na descoloração reductiva são recalcitrantes à biodegradação anaeróbia, (PINHEIRO et al., 2004; PANDEY et al., 2007; IMRAN et al., 2016; SHARMA et al., 2016), exigindo uma fase oxidativa subsequente (aeróbia) para a sua degradação completa (COSTA et al., 2010). Nesse contexto, a tecnologia de lodo granular aeróbio (LGA) apresenta-se como uma opção promissora para o tratamento de efluentes industriais.

O LGA possui excelentes propriedades de sedimentação e maior tolerância a poluentes tóxicos, quando comparados com os flocos convencionais de lodo ativado. Zonas aeróbias e anóxicas/anaeróbias podem coexistir dentro do mesmo grânulo, em resposta ao ajuste de períodos aerados e não aerados nos ciclos, os microrganismos anaeróbios estritos podem sobreviver com facilidade, uma vez que o oxigênio somente penetra parcialmente nos grânulos durante a fase aerada do processo (ROLLEMBERG et al., 2018; DE KREUK, et al. 2007; LIU, TAY, 2004).

Lotito et al. (2014) desenvolveram um sistema híbrido, composto por LGA e biofilmes, para o tratamento de águas residuais têxteis diluídas com esgoto. Como resultado, eles observaram uma alta eficiência de remoção de poluentes, com reduções de DQO superiores a 82%, suspensos totais < 94% e nitrogênio total kjeldahl (NTK) superior a 87%. Em outro estudo, Muda et al. (2010) avaliaram o processo de granulação de um LGA para tratar um efluente têxtil sintético contendo uma mistura de três corantes com concentração total de 50 mg·L⁻¹. Os pesquisadores observaram um aumento no tamanho dos grânulos e na velocidade de sedimentação, além de eficiências de remoção de DQO, amônia e cor de aproximadamente 94%, 95% e 62%, respectivamente. Esses resultados sugerem que a utilização de sistemas híbridos de tratamento de efluentes pode ser uma alternativa promissora para a remoção de poluentes de águas residuais têxteis.

Uma outra abordagem que pode ser utilizada no tratamento biológico de efluentes que contêm corantes é a aplicação de mediadores redox. Estudos anteriores têm demonstrado que compostos quinônicos podem acelerar significativamente a cinética da reação (DOS SANTOS et al., 2005; CERVANTES et al., 2001; FIRMINO et al., 2010; SILVA et al., 2012). Teoricamente, esses mediadores redox são eficazes na redução de corantes azo devido à natureza do grupo azo R₁-N=N-R₂, que tem a capacidade de receber elétrons da forma reduzida do mediador redox (DOS SANTOS et al., 2005). Portanto, o uso de mediadores redox representa uma estratégia promissora para melhorar a eficiência do tratamento biológico de efluentes que contêm corantes.

Porém, ainda são poucos os estudos que buscam associações de sistemas biológicos anaeróbio/aeróbio ou uso de compostos mediadores redox visando o melhorar desempenho no tratamento dos efluentes têxteis. O presente trabalho teve o objetivo de investigar o impacto do mediador redox antraquinona-2-dissulfonato de sódio – AQS nos

processos de descoloração do corante azo *Reactive Black 5* (RB5) em efluentes sintéticos utilizando reator acidogênico associado a um reator de lodo granular aeróbio como pós-tratamento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Configuração experimental

- Reatores Acidogênicos

Foram confeccionados dois reatores (R_1 -AC e R_2 -AC) do tipo *up-flow anaerobic sludge blanket* - UASB em escala laboratorial (Figura 1). Os reatores possuíam 100 mm de diâmetro, 40 cm de altura e com volume útil de 2,8 L. Foram inoculados com lodo anaeróbio ($\sim 30 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$) proveniente de um reator UASB de uma estação de tratamento de efluentes domésticos localizada em Fortaleza-CE.



Figura 1 – Reatores Acidogênicos

- Reatores de LGA

Foram utilizados dois reatores de lodo granular aeróbio (R_1 -LGA e R_2 -LGA) operados em batelada sequencial (RBS) (Figura 2). Esses reatores foram confeccionados em acrílico com diâmetro de 100 mm, altura de 1 m e volume útil de 6,5 L. O lodo utilizado para inocular os reatores LGA foi coletado em uma estação de tratamento do tipo lodo ativado utilizada para tratar efluentes domésticos de uma indústria localizada em Fortaleza-Ce. Após 60 dias de cultivo, o lodo utilizado no experimento possuía as seguintes características: sólidos suspensos voláteis – SSV de $3,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e o Índice Volumétrico de Lodo – $\text{IVL}_{30}/\text{IVL}_5$ de 88,6 %.



Figura 2 – Reator de Lodo Granular Aeróbio

2.2 Planejamento Experimental

O experimento com efluente sintético contendo corante foi realizado em 3 etapas (Tabela 1). Na primeira etapa foi adotado o TDH de 3 h para os reatores acidogênicos R₁-AC e R₂-AC. Posteriormente, o TDH dos reatores acidogênicos foi reduzido para 2 h (etapa II) e, em seguida, para 1 h (etapa III), a fim de avaliar o impacto dessa diminuição no desempenho dos sistemas na presença do corante e mediador redox.

Nos reatores de lodo granular aeróbio R₁-LGA e R₂-LGA foi adotado um volume de descarte de 50%, os tempos de detenção hidráulica de 12 h em todas etapas. O ciclo de operação dos reatores foi mantido em 6 h e consistia de: 28 min de alimentação, 1 hora e 30 min de fase anaeróbia, 3 horas e 56 min de fase aeróbia, 5 min de sedimentação, e 1 min de descarte do efluente. A aeração dos reatores LGA foi realizada através de mini compressor de ar, com velocidade ascensional de ar de 1,5 cm·s⁻¹ e concentração de mínima de 5 mg OD·L⁻¹.

Tabela 1 - Planejamento experimental dos ensaios para remoção de cor

Etapa	Reator Acidogênico		Reator de LGA	
	TDH	Concentração de corante	TDH	Troca volumétrica
I	3 h	50 mg·L ⁻¹	12 h	50%
II	2 h			
III	1 h			

2.3 Alimentação dos sistemas Acidogênico + LGA

Os reatores foram operados em paralelos e alimentados com esgoto sintético composto de uma solução de macronutrientes (mg·L⁻¹): NH₄Cl (280), K₂HPO₄ (250), MgSO₄·7H₂O (100), CaCl₂·2H₂O (10) e de micronutrientes (mg/L): H₃BO₃ (50), FeCl₂·4H₂O (2000), ZnCl₂ (50), MnCl₂·4H₂O (500), CuCl₂ (30), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (50), AlCl₃·6H₂O (90), CoCl₂·6H₂O (2000), NiCl₂·6H₂O (90). Na₂S₂O₃·5H₂O (160), EDTA (1000), (FIRMINO et al. 2010).

Como fonte de carbono utilizou-se 1,5 g·L⁻¹ de glicose e 1 g·L⁻¹ de bicarbonato de sódio com fonte de tampão. Para simular um efluente têxtil foi dosado no afluente 50 mg·L⁻¹ do corante azo *Reactive Black 5* (RB5) fornecido pela Sigma Aldrich® - EUA (grau de pureza de 50%). Na alimentação do R₁-AC foi adicionado 50 µM de antraquinona-2-dissulfonato de sódio – AQS (Sigma Aldrich® - EUA) como mediador redox. Todos os reatores foram operados em temperatura ambiente ~28 °C.

A alimentação dos reatores acidogênicos foi realizada por bombas peristáltica Gilson minipuls® 3 (EUA). Já alimentação dos reatores de LGA foi realizada a partir dos efluentes gerados nos reatores (R₁-AC e R₂-AC) que foi recalçada por bombas dosadoras Blackstone, BL20-2, (Romênia). O descarte do efluente dos LGA foi realizado por eletrobombas Mondial, Emicol (Brasil). Para a aeração dos reatores LGA foi empregado um mini compressor de ar Maxxi Pro-6000 (China), com velocidade ascensional de bolha de 1,5 cm·s⁻¹ e concentração de mínima de 5 mg OD·L⁻¹.

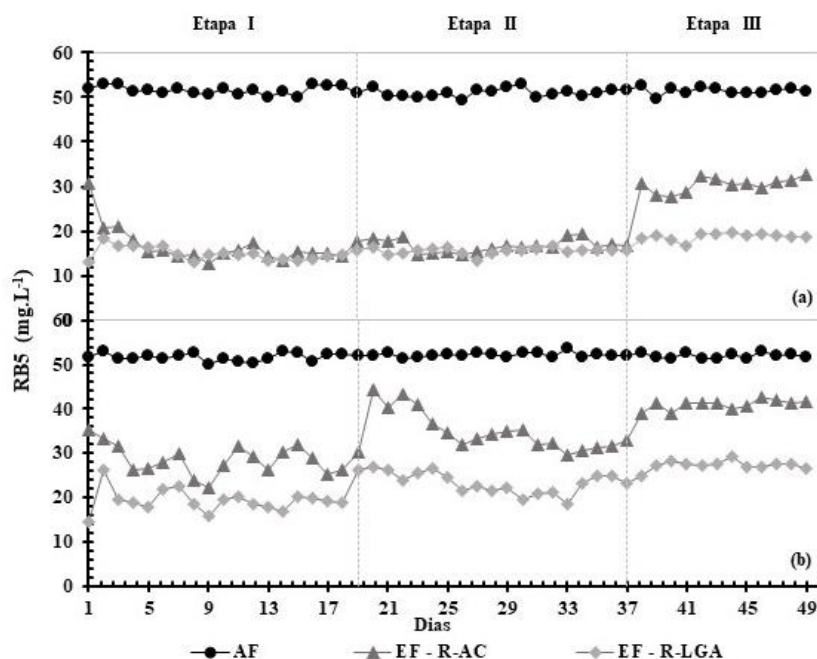
2.4 Análises físico-químicas

As análises de DQO, pH, amônia e sólidos suspensos voláteis foram determinados de acordo com o Standard Methods (APHA, 2012). As frações nitrogenadas e fosfato foram determinados por cromatografia de íons Dionex™ ICS-1100 (Thermo Scientific®) (ROLLEMBERG et al., 2018). O processo de granulação aeróbia foi avaliado por meio de ensaios de sedimentabilidade, pelo índice volumétrico de lodo (IVL) dinâmico nos tempos de 5 (IVL₅), 10 (IVL₁₀) e 30 min (IVL₃₀) (SCHWARZENBECK; BORGES; WILDERER, 2004).

A descoloração do efluente com RB5 foi determinada por espectrofotometria UV-Vis (DR6000, Hach, EUA) com absorvância de máxima de 598 nm. As amostras eram previamente centrifugadas a 13000 rpm por 10 min (Mini Spin, Eppendorf®).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a inoculação dos reatores, os sistemas foram alimentados com efluente sintético contendo 50 mg·L⁻¹ do corante azo RB5 e um dos sistemas foi suplementado com 50 µM de AQS. Na Figura 3 é apresentada a remoção de cor do corante RB5 nos sistemas biológicos R₁-AC + R₁-LGA (Figura 1 (a) com AQS) e R₂-AC + R₂-LGA (Figura 1 (b) sem AQS) durante as etapas do experimento.



AF: Afluente dos reatores, EF - R-AC: Efluente reator acidogênico; EF - R-LGA: Efluente reator LGA; (a) Com adição de AQS, (b) Sem adição de AQS.

Figura 3: Remoção de cor dos sistemas de tratamento compostos por reator acidogênico seguido do reator de LGA com (a) e sem AQS (b).

3.1 Efeito do mediador redox na remoção de cor

Com base nas informações apresentadas nas Tabelas 2 e 3, pode-se observar que a etapa I do sistema com adição de AQS apresentou as maiores eficiências de remoção do RB5. A remoção média no reator acidogênico suplementado com AQS (R1-AC) foi de aproximadamente 68%, enquanto que o reator acidogênico R2-AC, sem a suplementação do mediador, removeu em média quase 45% do corante. Observa-se que após a etapa de pós-tratamento com o LGA, a eficiência média do sistema com o AQS foi de 71% e de 63% no sistema sem o mediador. Dessa forma, o efeito do mediador redox na remoção do corante no reator acidogênico foi significativo e o reator de LGA teve um efeito pouco expressivo, com incremento de apenas 3% na remoção do corante. Contudo, nota-se que a contribuição do LGA no sistema sem o AQS foi muito maior, aumentando em quase 20% a remoção de cor do sistema.

Observa-se na Figura 3 (a) que, apesar da redução do TDH para 2 h na etapa II do experimento, o sistema com AQS manteve uma eficiência estável na remoção do corante RB5, alcançando valores próximos de 70% (Tabela 2). Em contrapartida, o sistema sem mediador (Figura 3 (b)), apresentou uma diminuição na eficiência de remoção de cor de mais de 7%, em comparação à etapa anterior (Tabela 3). Assim, a presença do mediador parece dar mais robustez ao sistema quanto à remoção de cor e, ao que indica esses resultados prévios, possibilita a operação do reator acidogênico com TDH de 2 h.

Já durante a etapa III, com TDH de apenas 1 h no acidogênico, a eficiência de remoção de cor apresentou redução significativa nos dois sistemas de tratamento experimentados. O sistema com AQS apresentou eficiências média próxima a 63%, enquanto o sistema sem AQS sofreu um impacto maior, alcançando eficiência de remoção média de apenas 47% (Tabela 2 e 3). Esses resultados indicam que um TDH mais curto pode afetar negativamente a eficiência de sistemas biológicos na remoção de cor. Fica evidente que mesmo com a suplementação do AQS, o TDH muito baixo, próximo de 1 h, afeta consideravelmente o desempenho dos reatores acidogênicos na remoção de cor.

Embora a utilização do AQS como potencializador da descoloração do corante RB5 em sistemas biológicos não tenha sido frequentemente descrita na literatura, os resultados obtidos neste estudo sugerem que os mediadores redox quinônicos podem melhorar significativamente o desempenho na remoção de cor de corantes recalcitrantes.

Mesmo em configurações experimentais diferentes desta pesquisa, diversos autores obtiveram resultados relevantes ao aplicar a tecnologia de LGA no tratamento de efluentes contendo corantes recalcitrantes. Moghaddam et al. (2016) avaliaram a remoção do corante azo Acid Red 18 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em um RSB com LGA, também com ciclos de 6 h, os autores obtiveram remoção de cor de 55%.

Silva et al. (2012), avaliaram o efeito do mediador redox antraquinona-2,6-disulfonato de sódio – AQDS na descoloração do corante azo RR2 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em sistemas anaeróbios de dois estágios (acidogênico/metanogênico) e reportaram melhores eficiências de remoção de cor (52 a 62%) quando comparado com o sistema sem mediador redox (23 a 33%). Costa et al., (2010) também observaram maior estabilidade na remoção de cor em um sistema anaeróbio tratando os corantes azos Procion Red MX-5B e Congo Red, alcançando eficiências de descoloração superiores a 90%.

3.2 Estabilidade dos grânulos

Quando comparado aos dados de caracterização do lodo usado como inóculo dos reatores de LGA, foi observado uma diminuição da relação do $\text{IVL}_{30}/\text{IVL}_5$ nos dois reatores durante a primeira etapa com o TDH de 3 h, atingindo valores médios de aproximadamente 73% (Tabelas 1 e 2), esse fato pode estar associado à aclimação do lodo na presença do corante RB5. Contudo, observou-se o aumento do $\text{IVL}_{30}/\text{IVL}_5$ na etapa seguinte com o TDH de 2 h, alcançando valores superiores a 90%, indicando uma boa adaptação do lodo aeróbio à presença do corante. De acordo com De Kreuk et al. (2007) e Schwarzenbeck, Erley e Wilderer (2004), a relação $\text{IVL}_{30}/\text{IVL}_5$ pode ser usada como indicativo da granulação, sendo que valores acima de 80% são considerados satisfatórios.

O estudo realizado por Muda et al. (2010) examinou o processo de granulação de um LGA utilizando um efluente têxtil sintético que continha uma combinação de três corantes, cuja concentração total era de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De acordo com os pesquisadores, foi observado um aumento no tamanho dos grânulos e na velocidade de sedimentação. Também foi obtida uma remoção razoável de cor, com cerca de 62%.

Já no estudo conduzido por Franca et al. (2015), foi avaliado o desempenho de um reator de lodo granulado anaeróbio (LGA) no tratamento de um efluente têxtil sintético que continha o corante azo Acid Red 14, nas concentrações de 20 e $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Segundo os autores, a presença do corante não teve efeito no crescimento da biomassa do reator e, possivelmente, contribuiu para a manutenção da estabilidade do sistema a longo prazo, evitando a quebra dos grânulos. Adicionalmente, a eficiência de remoção do corante se manteve em torno de 90%, com valores estáveis alcançados após 11 dias de inoculação.

3.3 Desempenho operacional dos reatores

Nas Tabelas 2 e 3 estão apresentados os valores médios do desempenho operacional dos sistemas operados com e sem a suplementação do mediador redox AQS.

Tabela 2: Desempenho operacional dos reatores R1-AC e de R1-LGA com AQS.

Parâmetro/ Reator	Etapa I		Etapa II		Etapa III	
	R1-AC	*R1-LGA	R1-AC	*R1-LGA	R1-AC	*R1-LGA
TDH	3h	6h	2h	6h	1h	6h
R. Cor (%)	67,9 (7,8)	71,1 (2,8)	61,1 (2,8)	69,5 (1,5)	40,9 (2,7)	63,4 (1,7)
DQO (%)	18,2 (5,2)	98,8 (0,5)	13,6 (6,4)	96,7 (2,1)	18,3 (7,0)	97,2 (2,1)
N-NH ₄ ⁺ (%)	23,6 (6,4)	96,7 (2,9)	13,2 (4,8)	95,1 (2,7)	20,8 (8,2)	96,5 (2,0)
NT (%)	-	76,9 (8,4)	-	73,3 (4,9)	-	75,2 (7,5)
P-PO ₄ ³⁻ (%)	7,8 (1,8)	16,7 (1,7)	8,1 (2,2)	18,1 (3,0)	9,3 (2,8)	18,9 (4,4)
IVL 30/5 (%)	-	71,5 (3,8)	-	91,9 (6,7)	-	84,6 (4,4)
SSV (g·L ⁻¹)	-	3,5 (0,8)	-	4,0 (0,7)	-	3,4 (0,3)
pH	5,9 (0,4)	8,2 (0,5)	6,0 (0,5)	8,0 (0,3)	6,4 (0,5)	7,7 (0,6)

DQO: Demanda Química de Oxigênio; N-NH₄⁺: Nitrogênio Amoniacal; NT: Nitrogênio Total; P-PO₄³⁻: Fósforo de Fosfato (Fósforo Total), pH: Potencial hidrogeniônico; (): Desvio Padrão, SSV: sólidos suspensos voláteis, IVL: Índice volumétrico de Lodo; (*): eficiência final do sistema.

Tabela 3: Desempenho operacional dos reatores R₂-AC e de R₂-LGA sem AQS.

Parâmetro/ Reator	Etapa I		Etapa II		Etapa III	
	R ₂ -AC	*R ₂ -LGA	R ₂ -AC	*R ₂ -LGA	R ₂ -AC	*R ₂ -LGA
TDH	3h	6h	2h	6h	1h	6h
R. Cor (%)	44,8 (6,4)	62,9 (4,9)	33,5 (8,7)	55,3 (4,9)	21,2 (2,2)	47,5 (2,1)
DQO (%)	21,9 (6,4)	98,7 (0,9)	13,5 (7,5)	97,5 (1,5)	22,7 (3,7)	97,7 (1,0)
N-NH₄⁺ (%)	27,0 (4,6)	98,1 (1,2)	18,3 (7,0)	95,9 (1,9)	18,1 (8,3)	97,0 (3,0)
NT (%)	-	79,2 (6,9)	-	75,4 (2,5)	-	73,5 (4,1)
P-PO₄³⁻ (%)	10,3 (2,5)	20,9 (3,0)	8,5 (2,4)	18,8 (3,8)	9,2 (2,9)	21,5 (4,2)
IVL 30/5 (%)	-	72,7 (2,0)	-	93,4 (4,1)	-	86,3 (4,9)
SSV (g·L⁻¹)	-	3,6 (0,9)	-	4,3 (0,4)	-	2,6 (0,3)
pH	6,1 (0,3)	7,9 (0,4)	6,3 (0,6)	8,1 (0,5)	6,1 (0,5)	8,2 (0,4)

DQO: Demanda Química de Oxigênio; N-NH₄⁺: Nitrogênio Amônia; NT: Nitrogênio Total; P-PO₄³⁻: Fósforo de Fosfato (Fósforo Total); pH: Potencial hidrogeniônico; (): Desvio Padrão, SSV: sólidos suspensos voláteis, IVL: Índice volumétrico de Lodo; (*): eficiência total do sistema.

Durante todas as fases do experimento, os sistemas biológicos apresentaram eficiências totais de remoção de matéria orgânica superiores a 96%. Por outro lado, nos reatores acidogênicos, a média de remoção de DQO foi de aproximadamente 25%, tanto no reator com AQS quanto no reator sem o mediador redox. Esse baixo nível de remoção de DQO nos reatores pode ser atribuído às características intrínsecas dos reatores acidogênicos, que não possuem todas as etapas anaeróbias necessárias para a completa degradação da matéria orgânica, uma vez que essas etapas são interrompidas durante a acidogênese.

Os resultados obtidos no experimento para a remoção de DQO foram similares aos encontrados por Muda et al. (2010), que utilizaram um sistema RBS com LGA para tratar um efluente têxtil sintético e obtiveram uma remoção de DQO de 94%. Lotito et al. (2012) aplicaram um sistema híbrido, composto por LGA e biofilmes, para tratar efluentes têxteis diluídos com esgoto doméstico, e observaram altas taxas de remoção de DQO, superiores a 82%. No estudo de Franca et al. (2015), que avaliou o desempenho de um reator de LGA inoculado com lodo granulado no tratamento de um efluente têxtil sintético contendo o corante azo Acid Red 14, a eficiência de remoção de DQO foi de aproximadamente 80%.

A remoção de N-NH₄⁺ foi superior a 95% em ambos os sistemas. Durante todas as etapas, as eficiências de remoção de amônia nos reatores de LGA não foram afetadas negativamente. Esses resultados são consistentes com o estudo de Muda et al. (2010), que investigou o tratamento de efluentes têxteis sintéticos usando LGA e relatou remoções de amônia superiores a 90%.

As remoções de Fósforo (P) nos dois sistemas foram baixas, com o valor máximo alcançado de aproximadamente de 20% no sistema sem a adição de mediador redox (Tabelas 2 e 3). Esses resultados foram inesperados, considerando que o uso de ciclos anaeróbios e aeróbios nos reatores de LGA favorecem o crescimento de organismos acumuladores de fósforo (DE KREUK; VAN LOOSDRECHT, 2006).

A baixa remoção de fósforo pode estar associada ao acúmulo de nitrato presentes nos reatores LGA. Com o acúmulo desse íon, a alimentação ocorreu em um ambiente anóxico, o que favoreceu a competição por substrato entre organismos desnitrificantes heterotróficos – ODH e organismos acumuladores de polifosfato - OAP. Nesse caso, devido à cinética das reações envolvidas na remoção, OAP são desfavorecidas na competição com ODH (WANG et. al., 2018).

Outro fator que pode ter influenciado ao baixo rendimento na remoção de fósforo foi o não controle da idade de lodo dos reatores. Bassin et al., (2012) avaliaram o descarte seletivo de lodo baseado no tempo de retenção de sólidos - TRS de sistemas RBS, e observaram remoções de 99%. Aplicar descarte de lodo para controlar o TRS seleciona quais organismos devem permanecer no reator. Esse controle, quando bem aplicado, pode remover OAP antigos que provavelmente já estão saturados de P, permitindo a obtenção de organismos com menor teor de fósforo e renovação da microbiota (NANCHARAIH et al., 2018).

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que os reatores acidogênico e LGA foram capazes de remover cor do corante RB5 no efluente sintético. O sistema suplementado com AQS apresentou maior eficiência na remoção de cor em todas as configurações avaliadas quando comparado ao controle. Os reatores de LGA demonstraram excelente adaptabilidade à presença do corante durante todas as etapas, com altas eficiências de remoção de nutrientes, matéria orgânica e altas concentrações de SSV e IVL_{30}/IVL_5 . No entanto, a remoção de fósforo foi baixa quando comparada aos valores relatados por outros sistemas de LGA.

Além disso, o uso do mediador redox AQS no sistema acidogênico seguido de LGA resultou em melhor remoção de cor e estabilidade. Os resultados obtidos neste estudo fornecem informações importantes sobre o tratamento de águas residuárias contendo corantes recalcitrantes usando reatores acidogênico seguido por um pós-tratamento com LGA, o que pode ser uma opção promissora para a indústria têxtil.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido do Projeto Universal do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG e do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto – INCT ETEs Sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. . Biochemical Engineering Journal, v. 104, p. 57-63, 2015.
2. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twenty-second ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC, 2012.
3. BERRADI, M.; R. HSISSOU, M. KHUDHAIR, M. ASSOUAG, O. CHERKAOU, A. EL BACHIRI, A. EL HARFI, Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs, Heliyon, v. 5, p. 11, 2019.
4. CERVANTES, F. J.; VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Enhanced decolourisation of Acid Orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators. Water Science and Technology, v. 44, p. 123-128, 2001.
5. CHUANG, S. H.; OUYANG, C. F.; WANG, Y. B. Kinetic competition between phosphorus release and denitrification on sludge under anoxic condition. Water Research, v. 30, n. 12, p. 2961-2968, 1996.
6. COSTA, M. C.; MOTA, S.; NASCIMENTO, R. F.; SANTOS, A. B. dos. Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) as a catalyst to enhance the reductive decolourisation of the azo dyes Reactive Red 2 and Congo Red under anaerobic conditions. Bioresource Technology, v. 101, n.1, p.105-110, 2010.
7. DE KREUK, M. K.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Formation of aerobic granules with domestic sewage. Journal of Environmental Engineering, Rio de Janeiro, v. 132, n. 6, p. 694-697, 2006.
8. FIRMINO, P. I. M.; DA SILVA, M. E. R.; CERVANTES, F. J.; DOS SANTOS, A. B. Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems, Bioresour. Technol., v.101, p. 7773-7779. 2010.
9. FRANCA, R. D. G.; VIEIRA, A.; MATA, A. M. T.; CARVALHO, G. S.; PINHEIRO, H. M.; LOURENÇO, N. D. Effect of an azo dye on the performance of an aerobic granular sludge sequencing batch reactor treating a simulated textile wastewater. Water Research, v. 85, p. 327-336, 2015.
10. HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of wastewater. Critical Reviews in Environmental Science and Technology v. 30, p. 449–505. 2000
11. IMRAN, M.; ARSHAD, M.; NEGM, F.; KHALID, A.; SHAHAROUNA, B.; HUSSAIN, S.; MAHMOOD NADEEM, S.; CROWLEY, D. E. Yeast extract promotes decolorization of azo dyes by stimulating azoreductase activity in *Shewanella* sp. strain IFN4. Ecotoxicol. Environ. Saf. 124, 42–49, 2016.
12. LOTITO, A. M.; DE SANCTIS, M.; DI IACONI, C.; BERGNA, G. Textile wastewater treatment: Aerobic granular sludge vs activated sludge systems. Water Research, v. 54, p. 337-346, 2014.

13. M. YUSUF, Handbook of Textile Effluent Remediation, Jenny Stanford Publishing, 2018.
14. MARTÍNEZ-LÓPEZ, S., LUCAS-ABELLÁN, C., SERRANO-MARTÍNEZ, A., MERCADER-ROS, M.T., CUARTERO, N., NAVARRO, P., PÉREZ, S., GABALDÓN, J.A., GÓMEZ-LÓPEZ, V.M. Pulsed light for a cleaner dyeing industry: azo dye degradation by an advanced oxidation process driven by pulsed light. *J. Clean. Prod.* v. 217, p. 757–766. 2019.
15. MOGHADDAM, S. S.; ALAVI MOGHADDAM, M. R.; ARAMI, M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, Issues 1–3, p. 651–657, 2010.
16. MOGHADDAM, S. S.; ALAVI MOGHADDAM, M. R.; ARAMI, M. Response Surface Optimization of Acid Red 119 Dye Adsorption by Mixtures of Dried Sewage Sludge and Sewage Sludge Ash, *Clean-Soil, Air, Water*, v. 40, p. 652–660, 2012.
17. MOGHADDAM, S. S.; MOGHADDAM, M. R. A. Aerobic granular sludge for dye biodegradation in a sequencing batch reactor with anaerobic/aerobic cycles. *Clean-Soil, Air, Water*, v. 44, p. 438–443, 2016.
18. MUDA, K.; ARIS, A.; SALIM, M. S.; IBRAHIM, Z.; YAHYA, A.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; AHMAD, A.; NAWAHWI, M. Z. Development of granular sludge for textile wastewater treatment. *Water Research*, v. 44, p. 4341–4350, 2010.
19. PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* v. 59, p. 73–84. 2007.
20. PINHEIRO, H. M., TOURAUD, E., THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes Pigm.* 61, 121–139. 2004.
21. ROLLEMBERG, S. L. de S.; BARROS, A. R. M.; FIRMINO, P. I. M. & DOS SANTOS, A. B. Aerobic granular sludge: Cultivation parameters and removal mechanisms. *Bioresource Technology*, v. 270, p. 678–688, 2018.
22. SANTOS, A. B. dos; TRAVERSE, J., CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 89, p. 42–52, 2005.
23. SCHWARZENBECK, N.; BORGES, J. M.; WILDERER, P. A. Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* v.66, p.711–718, 2005.
24. 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. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 112, 88–97, 2016.
25. SILVA, M. E. R.; FIRMINO, P. I. M. & DOS SANTOS, A. B. Impact of the redox mediator sodium anthraquinone-2,6-disulphonate (AQDS) on the reductive decolourisation of azo dye Reactive Red 2 (RR2) in one- and two-stage anaerobic systems. *Bioresource Technology*, v.121, p.1–7, 2012.
26. VIANNEY, M. J. M., & MUTHUKUMAR, K. Studies on dye decolorization by ultrasound assisted electrocoagulation. *Clean - Soil, Air, Water*, v.44, p. 232–238, 2016.
27. WAGHMODE, T. R.; KURADE, M. B.; SAPKAL, R. T.; BHOSALE, C. H.; JEON, B. H.; GOVINDWAR, S. P. Sequential photocatalysis and biological treatment for the enhanced degradation of the persistent azo dye methyl red. *J. Hazard. Mater.* v. 371, p. 115–122. 2019.