

III-861 – Avaliação do Potencial de Descoloração de Corantes Azo por Lodo Granular Aeróbio

Renan da Silva Xavier⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutorando em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Plínio Tavares Barbosa⁽²⁾

Químico pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte - IFRN, Brasil (2015). Mestre em Energias Renováveis pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE (2015). Doutorando em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

André Bezerra dos Santos⁽³⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (1998) e Mestre em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (2001). Doutor em *Environmental Sciences* (Wageningen University, Holanda, 2005). Especialista em *Ecological Sanitation* (Stockholm Environment Institute, Suécia, 2008). Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Marcos Erick Rodrigues da Silva⁽⁴⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (2003) e Mestre em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (2006). Doutor em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) na Universidade Federal do Ceará (2011). Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Paulo Igor Milen Firmino⁽⁵⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (2006), Mestre em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (2009) e Doutor em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará (2013). Professor Adjunto C do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Endereço⁽¹⁾: Rua Campus do Pici – Bloco 713 (1º andar) - Bairro Pici - Fortaleza - CE - CEP: 60440-900 - Brasil - Tel: (85) 99865-1021 - e-mail: renansilva.xavier@gmail.com

Endereço⁽²⁾: Rua Campus do Pici – Bloco 713 (1º andar) - Bairro Pici - Fortaleza - CE - CEP: 60440-900 - Brasil - Tel: (85) 98809-2779 - e-mail: pliniob30@hotmail.com

Endereço⁽³⁾: Rua Campus do Pici – Bloco 713 (1º andar) - Bairro Pici – Fortaleza – CE- CEP: 60400-900 - Brasil - Tel: (85) 3366-490 - e-mail: andre23@ufc.br

Endereço⁽⁴⁾: Av. Treze de Maio 2081 – Benfica – Fortaleza – CE- CEP: 60040-531 - Brasil - Tel: (85) 33073-719 - e-mail: marcoserick16@gmail.com

Endereço⁽⁵⁾: Rua Campus do Pici – Bloco 713 (1º andar) - Bairro Pici – Fortaleza – CE- CEP: 60400-900 - Brasil - Tel: (85) 3366-9623 - e-mail: igor@deha.ufc.br

RESUMO

O presente trabalho avaliou os efeitos de diferentes substratos doadores de elétrons (acetato, etanol, propionato e glicose), mediadores redox (AQS e AQDS), estruturas de corantes (*Reactive Black 5*, *Reactive Orange 16* e *Reactive Red 120*) e aceptores alternativos de elétrons (nitrato e sulfato) com ensaios em batelada de 12h com lodo granular aeróbio, sendo compreendido por 6 h de fase anaeróbia e 6 h aeróbia. Os ensaios mostraram que o propionato foi o melhor substrato, enquanto que o AQS foi o melhor mediador, para a descoloração do RB5. O mediador redox teve maior impacto no RO16 e RR120, sendo estes corantes mais recalcitrantes que o RB5 sem AQS. A presença de nitrato e sulfato inibiu a redução do corante, possivelmente porque eles competem com o corante pelos elétrons no meio. No entanto, o AQS minimizou a influência desses aceptores no processo.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo Granular Aeróbio, Tratamento de Efluentes, Corantes.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um importante setor econômico no mundo, tendo sido responsável por 1,8% das exportações mundiais em 2018. No Brasil, essa indústria tem sido bastante relevante no desenvolvimento do país. No Nordeste, o Ceará é o maior produtor e empregador, com 5,2% dos empregos no Brasil (OLIVEIRA JÚNIOR, 2020).

Assim, observou-se um crescimento na produção de efluente têxtil, por meio dos quais grandes quantidades de corantes, principalmente do grupo azo ($N=N$) (~50% da produção mundial) estão presentes.

O descarte desses efluentes representa um sério problema ambiental e de saúde pública, pois, além de afetar a estética e a transparência, muitos corantes e seus subprodutos são tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (ALMEIDA et al., 2012).

Dentre os diferentes métodos de descoloração de efluentes contendo corantes, o tratamento biológico tem recebido bastante destaque (MOGHADDAM; MOGHADDAM, 2016). Entretanto, a remoção de cor de corantes por bactérias aeróbias é normalmente baixa. Por outro lado, sob condições anaeróbias, tais corantes são usualmente os únicos aceptores finais de elétrons, alcançando melhores remoções.

Conclui-se que a descoloração microbiana dos corantes azo é mais eficaz sob condições anaeróbias. Entretanto, essas condições conduzem a formação de aminas aromáticas, que são consideradas mutagênicas e tóxicas para os seres humanos, exigindo uma fase oxidativa subsequente (aeróbia) para a sua degradação.

Assim, são comuns na literatura estudos que utilizam tratamentos biológicos combinados anaeróbios/aeróbios para efluentes contendo corantes utilizando consórcios microbianos (VAN DER ZEE AND VILLAVERDE, 2005; LODATO et al., 2007).

Nesse contexto, destaca-se a tecnologia de lodo granular aeróbio (LGA) como opção inovadora e promissora para o tratamento de efluentes industriais. Os grânulos aeróbios são aglomerados de microrganismos auto agregados com excelentes propriedades de sedimentação. Zonas aeróbias e anóxicas/anaeróbias podem coexistir dentro do mesmo grânulo, em resposta ao ajuste de períodos aerados e não aerados no ciclo.

Até onde se sabe, pesquisas sobre o tratamento de efluentes têxteis usando lodo granular aeróbio em reatores em bateladas sequenciais (RBS) são poucas (MUDA et al., 2010; LOURENÇO et al., 2015; LOTITO, et al., 2014; MOGHADDAM; MOGHADDAM, 2016). Além disso, poucos trabalhos têm avaliado o uso de mediadores redox com intuito de acelerar a redução do corante na fase anaeróbia, tendo uma escassez de trabalhos que utilizaram mediadores redox no estudo da remoção com LGA.

MATERIAL E MÉTODOS

Configuração experimental

Nesse trabalho, foram realizados ensaios em batelada com béqueres de 500 mL utilizando lodo granular aeróbio (LGA) cultivado no laboratório com concentração de SSV de $1,61 \text{ g.L}^{-1}$ e relação IVL 30/5 de 86,2%. Em todos os ensaios, a concentração de SSV do LGA era ajustada para 1 g/L . Além do lodo, o sistema reacional era constituído de meio basal (macro e micronutrientes) (ROLLEMBERG et al., 2019), substrato com DQO de 1 g.L^{-1} e corante na concentração de $50 \text{ }\mu\text{M}$. Durante a fase aeróbia dos ciclos, os béqueres eram aerados por meio de um mini compressor de ar.

Procedimento experimental

Os ensaios em batelada foram realizados com ciclos de 12 horas, (6 horas de fase anaeróbia seguida de 6 horas aeróbia) em temperatura ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$). Ao longo de cada ciclo eram realizadas as análises, a cada duas horas, de cor, DQO, OD, pH, ORP e condutividade elétrica.

Foram testados quatro tipos diferentes de substratos nos experimentos em batelada, sendo eles: ácido propiônico, etanol, ácido acético e glicose. Em uma batelada, foi utilizado o HgCl_2 (Cloreto de Mercúrio) com concentração

de 50 mg.L⁻¹ para inibir a atividade biológica do lodo (controle biológico). Durante a avaliação do melhor substrato, utilizou-se o corante RB5 (*Reactive Black 5*) com concentração teórica de 50 µM.

Com o intuito de avaliar o efeito do mediador redox na remoção de cor através do LGA, foram testados os mediadores redox AQS e AQDS nas concentrações de 25 e 50 µM utilizando o melhor substrato obtido nos ensaios anteriores com o corante RB5 na concentração de 50 µM.

Com o objetivo de avaliar o efeito da estrutura dos corantes azo no desempenho do LGA, foram realizados ensaios em batelada com o corante RO16 (*Reactive Orange 16*) sob as condições ambientais otimizadas nos testes com o corante RB5 (fonte de carbono e mediador redox). A concentração do corante testada foi mantida em 50 µM.

Na perspectiva de entender melhor o comportamento do LGA na remoção dos corantes azo, optou-se por avaliar a presença de aceptores de elétrons alternativos no meio reacional. Para tanto, foram realizados ensaios com a adição de nitrato e sulfato nas concentrações de 100 e 200 mg.L⁻¹, individualmente. O efeito do nitrato e sulfato foi conduzido na presença e ausência do mediador redox.

Análises laboratoriais

A análise de cor era realizada com o espectrofotômetro (DR6000, Hach, EUA) com varredura na faixa de 0 a 1000 nm. A concentração dos corantes era avaliada a partir das leituras nos comprimentos de máxima absorbância (598 nm para o RB5 e 493 nm para o RO16). As amostras foram previamente diluídas (proporção 1:5) em água ultrapura antes da leitura.

As análises de OD, pH, ORP e condutividade elétrica foram feitas em sonda multiparamétrica, e a DQO realizada de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

RESULTADOS

Efeito do substrato doador de elétrons

A remoção de cor variou conforme o substrato utilizado (Fig. 1), com o propionato apresentando a melhor remoção, próxima a 83%, enquanto o etanol mostrou uma remoção abaixo dos demais, próxima dos 75%, não sendo um substrato preferencial para a descoloração do RB5. O acetato foi o segundo melhor, com uma eficiência de 82,1%, 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, havendo então uma adaptação da microbiota ao substrato, tornando-o mais eficiente.

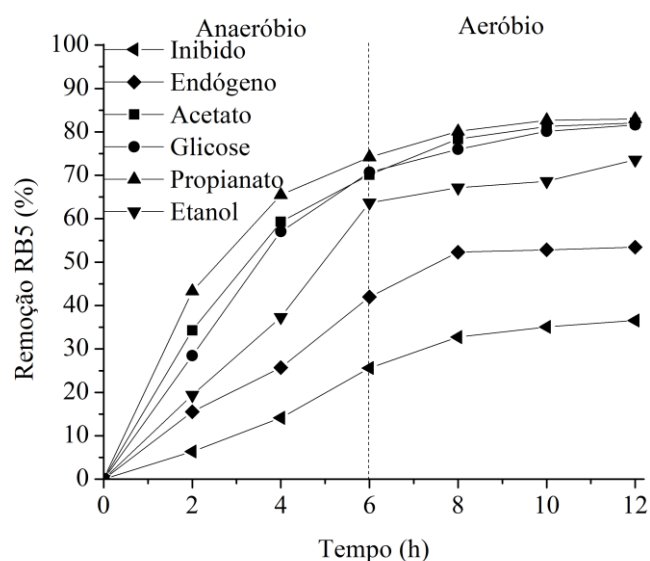


Figura 1: Remoção da cor do corante RB5 com o LGA na presença dos diferentes substratos orgânicos.

A Tabela 1 apresenta as constantes cinéticas de primeira ordem (k_1) do ensaio. Não houve uma diferença tão grande entre as constantes de acetato, glicose e propionato, com o último apresentando o melhor resultado (10% mais rápida do que as outras duas). O etanol obteve novamente o pior resultado, tendo um valor de k_1 45% inferior à média das outras três, não sendo uma alternativa indicada para a remoção do RB5.

Tabela 1: 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 apresentou uma remoção abaixo dos demais (Fig. 1), indicando a necessidade do seu uso na redução do corante. É importante destacar que, durante o período anaeróbio, não houve consumo total de DQO (Fig. 2), ou seja, o substrato não foi um fator limitante, existindo em quantidade mais que suficiente tanto para a redução do corante como para as vias metabólicas de obtenção de energia pela microbiota.

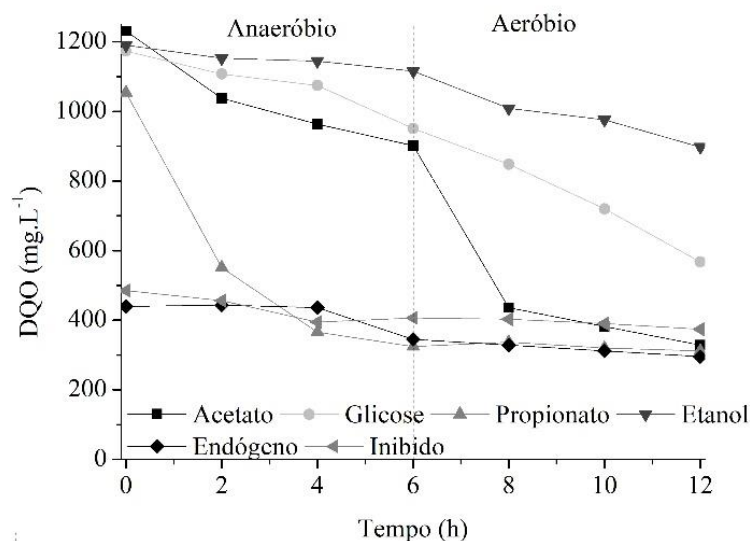


Figura 2: Remoção de DQO do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença dos diferentes substratos orgânicos.

Como esperado, a maior parte da descoloração ocorreu no período anaeróbio (Fig. 1) devido à ausência ou baixa presença de oxigênio, como exposto pela literatura (dos Santos, 2005; dos Santos et al., 2007). Uma eficiência de 70% foi obtida nas primeiras seis horas com acetato, glicose e propionato, enquanto que um pouco mais de 60% foi registrado na presença de etanol. Assim, aparentemente, tempos maiores de fase anaeróbia são necessários para obtenção de melhores resultados na descoloração do corante.

Efeito do mediador redox

Avaliando a presença dos mediadores redox, observou-se que eles não tiveram um impacto muito significativo na eficiência da descoloração do RB5, com um desempenho um pouco melhor do AQS nessa remoção (Fig. 3).

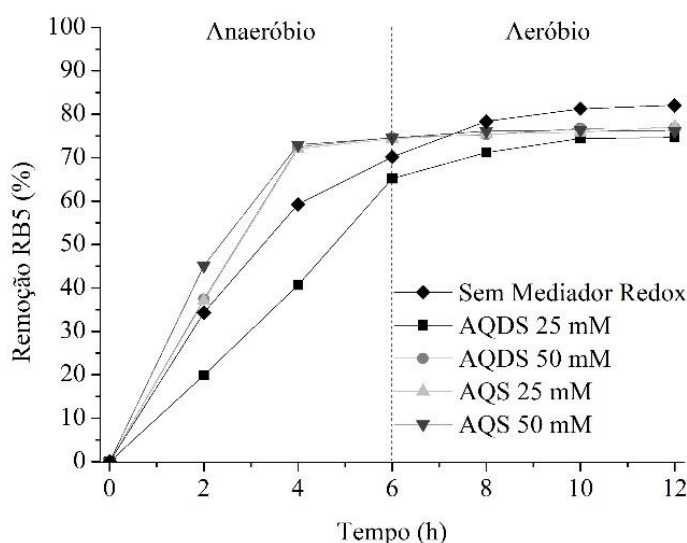


Figura 3: Remoção de cor do corante RB5 com o LGA na presença dos mediadores redox AQDS e AQS.

Surpreendentemente, na presença de AQDS a 25 μM , o impacto foi negativo. A remoção de cor não acompanhou o aumento da concentração de mediador, tendo apenas um pequeno aumento na redução do RB5. A sua influência ocorre especialmente no período anaeróbio, quando a redução do corante ocorre, fazendo com que a máxima remoção seja alcançada mais rapidamente com a presença do mediador. Cineticamente, o AQDS não mostrou uma diferença clara quando comparado com o controle, e, em determinada situação (25 μM), agravou a remoção (Tabela 2). Em contraste, o AQS, quando na concentração de 50 μM , melhorou significativamente a cinética, apresentando uma constante 30% maior que o controle e o teste com 50 μM de AQDS, indicando que é o mediador mais recomendado para acelerar a remoção do RB5.

Tabela 2: 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

Como o potencial redox padrão dos dois mediadores está próximo (-0,184 V do AQDS e 0,225 V do AQS), o melhor desempenho do AQS deve-se possivelmente a diferenças entre os fatores eletroquímicos e estéreos dos mediadores, o que pode afetar a sua interação com o corante (dos Santos, 2005). No período aeróbio, a remoção da cor manteve-se praticamente constante, comportamento dentro do esperado para redução de cor com a presença do oxigênio.

Efeito de aceptores alternativos de elétrons

A presença de sulfato inibiu a descoloração do RB5 (Fig. 5), com o uso de 100 mg.L^{-1} do aceptor alternativo obtendo uma eficiência de remoção de 60%, resultado abaixo do alcançado na ausência do sulfato (82%). Quando a concentração foi elevada para 200 mg.L^{-1} , não foi identificada qualquer alteração na redução do corante, permanecendo a 60%. Com a inserção do AQS (50 μM) no sistema, houve uma melhoria na remoção de RB5. Na situação com 100 mg.L^{-1} de sulfato, a remoção subiu de 60 para 77,6%, enquanto que, para 200 mg.L^{-1} , a remoção foi de 60 para 78,1%.

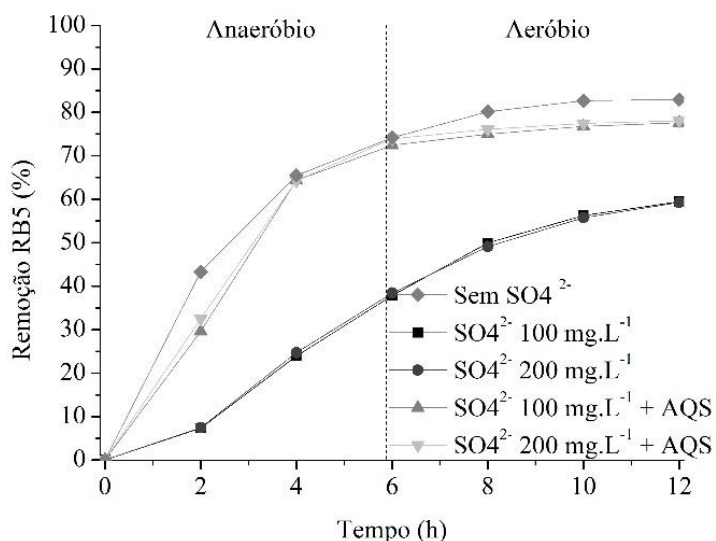


Figura 5: Remoção de cor do corante RB5 com o LGA na presença de sulfato.

A Tabela 4 mostra a análise cinética do experimento, reforçando tanto o efeito negativo da presença de sulfato como o aspecto benéfico da presença de AQS na redução do corante. De fato, com a introdução da AQS, o k_1 aumentou 2,2 vezes, sendo apenas 4% inferior do que o obtido no controle.

Tabela 4: Constantes cinéticas do ensaio do corante RB5 com o LGA na presença de sulfato.

Teste	Eficiência anaeróbia (%)	Eficiência total (%)	k1
Sem SO ₄ ²⁻	74,2	83,0	5,52
SO ₄ ²⁻ 100 mg.L ⁻¹	37,8	59,3	2,4
SO ₄ ²⁻ 200 mg.L ⁻¹	38,4	59,3	2,4
SO ₄ ²⁻ 100 mg.L ⁻¹ + AQS	72,5	77,6	5,28
SO ₄ ²⁻ 200 mg.L ⁻¹ + AQS	73,9	78,1	5,28

^ak₁: considerado apenas a fase anaeróbia.

SO₄²⁻, sulfato, AQS, antraquinona-2-sulfonato.

Embora, inicialmente, possa ocorrer uma competição pelos elétrons gerados entre os processos de redução do corante e de redução do sulfato (onde este último tem preferência), num segundo momento, o sulfeto gerado pode operar como agente redutor, estimulando a redução do corante (Cervantes e dos Santos, 2011). Entretanto, esta capacidade catalítica do sulfeto não é tão eficaz por si só. Na presença de um mediador redox, a velocidade da reação de redução pode ser aumentada, uma vez que atua como ponte entre o sulfeto e o corante (Cervantes et al., 2006; van der Zee et al., 2003).

Para além do sulfato, o nitrato também é um aceptor de elétrons que disputa com o corante pelos elétrons disponíveis. Assim, foi avaliado em duas concentrações (100 e 200 mg.L⁻¹) na presença e falta de mediador (AQS a 50 µM) (Fig. 6).

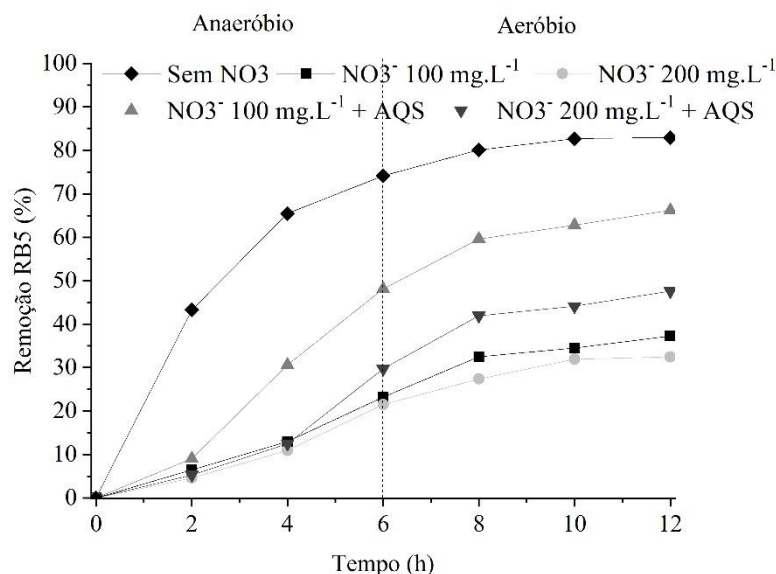


Figura 6: Remoção de cor do corante RB5 com o LGA na presença de nitrato.

Com a introdução de 100 mg.L⁻¹ de nitrato, também presente nos efluentes têxteis e gerado em LGA SBR por oxidação amoniacal, a eficiência de redução do RB5 diminuiu de 82% para 37,2%. O aumento da concentração para 200 mg.L⁻¹, não incorreu em mudanças relevantes, com a remoção diminuindo para 32,5%. A análise cinética é apresentada na tabela 5, a constante k_1 diminuiu 87% nos dois casos quando comparados com a situação controle. Contudo, a introdução do mediador no sistema minimizou o efeito inibidor do nitrato na remoção da cor, sendo obtido 66,2% (100 mg.L⁻¹ de nitrato) e 47,6% (200 mg.L⁻¹ de nitrato). A constante k_1 do ensaio com 100 mg.L⁻¹ de nitrato aumentou 4,7 vezes com a adição do mediador redox, contudo, no experimento com 200 mg.L⁻¹ de nitrato, com a introdução do AQS, o k_1 permaneceu o mesmo que na situação sem a sua presença, reforçando mais uma vez o efeito inibidor do nitrato como um aceptor preferencial em relação à redução do corante azo.

Teste	Eficiência anaeróbia (%)	Eficiência total (%)	k_1
Sem NO ₃ ⁻	74,2	83,0	5,52
NO ₃ ⁻ 100 mg.L ⁻¹	23,2	37,5	0,72
NO ₃ ⁻ 200 mg.L ⁻¹	21,5	32,5	0,72
NO ₃ ⁻ 100 mg.L ⁻¹ + AQS	48,1	66,2	3,36
NO ₃ ⁻ 200 mg.L ⁻¹ + AQS	29,7	47,6	0,72

^a k_1 : considerado apenas a fase anaeróbia.

NO₃⁻, nitrato, AQS, antraquinona-2-sulfonato.

O efeito dos mediadores redox na melhoria da redução do corante na presença de nitrato não está completamente elucidado. Como o mediador pode acelerar a redução de nitrato para nitrito (Zhang et al., 2022) isso acaba por reduzir a presença do nitrato, e consequentemente a competição pelos elétrons, e possibilitando a redução do corante presente no meio como sugerido por Cirik et al. (2012).

Efeito da estrutura do corante

A eficiência de remoção variou a depender do corante testado. O RO16 apresentou uma remoção de 48% sem a presença do AQS, valor que aumentou substancialmente com a introdução do mediador, atingindo 96,5% (25 µM) e 97,1% (50 µM). Isso representa um efeito significativo do AQS na remoção do corante, com um aumento de mais de 50% na eficiência (Fig. 3).

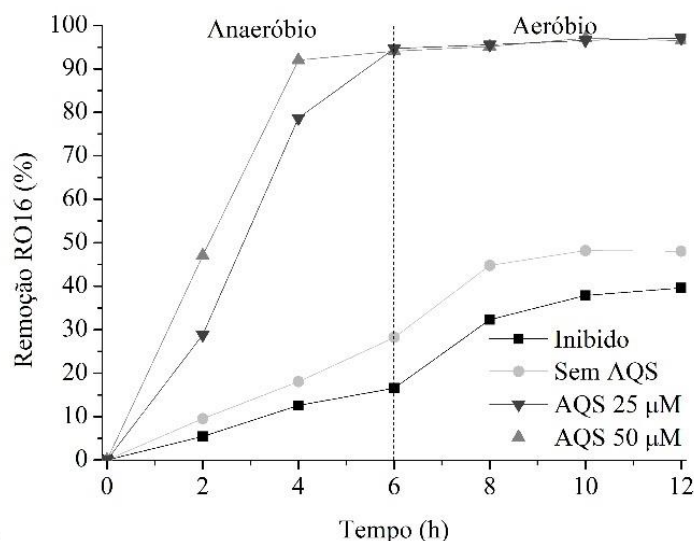


Figura 3: Remoção de cor do corante RO16 com o LGA na presença do mediador redox AQS.

No estudo cinético, verifica-se esse comportamento, em que as constantes são consideravelmente mais elevadas na presença do AQS (Tabela 3). O mediador a 25 µM obteve um k_1 92% mais elevado do que o controle, apresentando um incremento de 9 vezes na taxa de reação. Portanto, a redução do corante foi bastante afetada pela introdução do AQS no sistema. A elevação da concentração para 50 µM proporcionou um aumento do k_1 de 35% se comparado com a de 25 µM. Assim, para RO16, os aumentos na concentração do mediador são positivas na melhora da redução do corante.

Tabela 3: Constantes cinéticas e eficiências dos ensaios dos corantes com o LGA na presença do mediador redox AQS.

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

^a k_1 : considerado apenas a fase anaeróbia.

AQS, antraquinona-2-sulfonato.

Já o RR120 apresentou uma redução consideravelmente baixa (Fig. 4), indicando uma elevada recalcitrância deste corante. Foi alcançada, sem o uso de mediador, uma remoção de 14,4%, elevando, na presença de AQS, para 22,3% (25 µM) e 25% (50 µM).

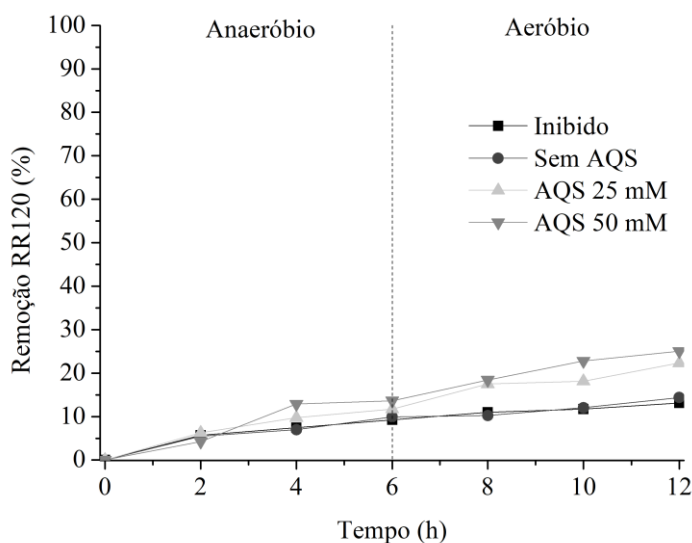


Figura 4: Remoção de cor do corante RR120 com o LGA na presença do mediador redox AQS.

Isto representa um aumento de quase 100% na remoção se comparado com a remoção inicial (sem mediador), sendo, no entanto, ainda baixo quanto a remoção total. A Tabela 3 apresenta as constantes cinéticas do ensaio. Observa-se que a presença do mediador não teve impacto na cinética, com as constantes se mantendo as mesmas independentemente da concentração do AQS.

Comparando os corantes, RB5 foi o menos recalcitrante na falta de um mediador, comparado com RO16 e RR120, apresentando k_1 4,6 vezes mais alto que RO16 e 11,5 vezes mais alto que RR120. No entanto, com a introdução do AQS, RO16 passou a apresentar o melhor desempenho, já que seu k_1 foi 2,8 vezes superior ao do RB5 com 50 μ M do mediador. Isto está possivelmente relacionado com a recalcitrância dos corantes, visto que corantes mais recalcitrantes tendem a apresentar reações mais expressivas à presença do mediador que corantes menos recalcitrantes (Costa et al., 2012).

Embora a reação do RR120 tenha sido menor, o efeito benéfico da presença do mediador ocorreu em todos os corantes azo testados, reforçando a ideia da eficácia do mediador redox, especialmente o AQS, como acelerador do processo de redução de corantes azo. O número de ligações azo também não foi um fator importante na remoção, uma vez que RO16 (monoazo) foi menos recalcitrante do que RB5 (diazó) em condições sem mediador, enquanto que o RR120, embora fosse um corante diazo como RB5, era muito mais recalcitrante do que este último.

CONCLUSÕES

Propionato e AQS foram o melhor substrato e mediador redox, respectivamente, para a descoloração de RB5. A presença de nitrato e sulfato inibiu a redução do corante, possivelmente porque concorrem com o corante para os elétrons no ambiente. Contudo, o AQS minimizou o seu impacto neste processo. O mediador redox teve um maior impacto no RO16 e RR120, que foram mais recalcitrantes do que o RB5 sem AQS.

Agradecimentos

Os autores agradecem as seguintes instituições brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, em especial Edital Universal CNPQ Processo Nº 431583/2018-8; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais; e Instituto Nacional de Ciência, e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, D. G.; SILVA, M. G. C.; MIRANDA, R. C. M.; MACIEL, C. C. S.; GUSMÃO, N. B. Descoloração do corante Índigo Carmim e produção de Lacase por fungos filamentosos. *Scientia Plena*, [s. l.], 3 maio 2012.
2. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd ed. Amer Public Health Ass, Washington, DC, USA, 2012
3. 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*, 54(2), 171-177, 2006. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.501>
4. Cervantes, F. J., Dos Santos, A. B.. Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria: microbiological and biochemical aspects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 10, 125-137, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11157-011-9228-9>
5. Cirik, K., Kitiş, M., Çinar, Ö. Effect of nitrate on anaerobic azo dye reduction. *Bioprocess and biosystems engineering*, 36, 69-79, 2012. <https://doi.org/10.1007/s00449-012-0762-9>
6. 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. *Quimica Nova*, 35, 482-486, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000300008>
7. DOS SANTOS, André Bezerra. Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen Universiteit, 2005.
8. Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., Van Lier, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource technology*, 98(12), 2369-2385, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.013>
9. LODATO, A.; ALFIERI, F.; OLIVIERI, G.; DONATO, A. Di; MARZOCHELLA, A.; SALATINO, P. Azo-dye conversion by means of *Pseudomonas* sp. OX1. *Enzyme and Microbial Technology*, [s. l.], v. 41, ed. 5, p. 646-652, 2007.
10. LOTITO, Adriana Maria; SANCTIS, Marco De; IACONI, Claudio Di; BERGNA, Giovanni. Textile wastewater treatment: Aerobic granular sludge vs activated sludge systems. *Water Research*, [s. l.], v. 54, ed. 1, p. 337-346, 2014.
11. LOURENÇO, N. D.; FRANCA, R. D. G.; MOREIRA, M. A.; GIL, F. N.; VIEGAS, C. A.; PINHEIRO, H. M. Comparing aerobic granular sludge and flocculent sequencing batch reactor technologies for textile wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 104, ed. 15, p. 57-63, 2015.
12. MOGHADDAM, Shabnam Sadri; MOGHADDAM, Mohammad Reza Alavi. Aerobic Granular Sludge for Dye Biodegradation in a Sequencing Batch Reactor With Anaerobic/Aerobic Cycles. *Clean - Soil, Air, Water*, [s. l.], v. 44, ed. 4, p. 438 - 443, 2016.
13. MUDA, Khalida; ARIS, Azmi; SALIM, Mohd Razman; IBRAHIM, Zaharah; YAHYA, Adibah;
14. VAN LOOSDRECHT, Mark C. M.; AHMADA, Azlan; NAWAHWI, Mohd Zaini. Development of granular sludge for textile wastewater treatment. *Water Research*, [s. l.], v. 44, ed. 15, p. 4341-4350, 2010.
15. 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.], 2022.
16. 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.
17. 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.
18. VAN DER ZEE, Frank P; VILLAVERDE, Santiago. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes--a short review of bioreactor studies. *Water Research*, [s. l.], 2005.
19. Zhang, S., Ali, A., Su, J., Huang, T., Li, M., 2022. Performance and enhancement mechanism of redox mediator for nitrate removal in immobilized bioreactor with preponderant microbes. *Water Research*, 209, 117899. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117899>