

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL  
TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS HÍDRICOS**

---



**Idayana da Costa Marinho**

**Otimização dos fatores que influenciam a biodegradação e adsorção do  
alquilbenzeno linear sulfonado no tratamento anaeróbio**

**Recife, 2015.**

**Idayana da Costa Marinho**

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

### **OTIMIZAÇÃO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM A BIODEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DO ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO NO TRATAMENTO BIOLÓGICO**

**Dissertação de Mestrado**

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil com ênfase em Tecnologia Ambiental, pela Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, sob a orientação do Prof. Dr. Mário Takayuki Kato.”

Área de concentração: Saneamento ambiental

Recife, 2015.

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

M338o Marinho, Idayana da Costa.

Otimização dos fatores que influenciam a biodegradação e adsorção do alquilbenzeno linear sulfonado no tratamento anaeróbio / Idayana da Costa Marinho. - Recife: O Autor, 2015.

132 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Mário Takayuki Kato.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2015.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Civil. 2. LAS. 3. Planejamento experimental. 4. Anaeróbio. 5. Biodegradação. 6. Adsorção. I. Kato, Mário Takayuki. (Orientador). II. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-196



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

**OTIMIZAÇÃO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM A BIODEGRADAÇÃO  
E A ADSORÇÃO DO ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO  
NO TRATAMENTO ANAERÓBIO**

defendida por

Idayana da Costa Marinho

Considera a candidata APROVADA

Recife, 31 de julho de 2015.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Mario Takayuki Kato - UFPE  
(orientador)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sávvia Gavazza dos Santos Pessôa – UFPE  
(examinadora interna)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Fernanda Pimentel – UFPE  
(examinadora externa)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luiza Feitosa Cordeiro de Souza – ASCES  
(examinadora externa)

*A Deus, causa primeira de todas as coisas, dedico.*

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, a Deus, causa primária de todas as coisas.

Aos meus pais, pelo auxílio prestado em minha educação moral e intelectual.

Ao Rodrigo, esposo, amigo e incentivador incondicional.

Ao orientador, Prof. Mario Takayuki Kato pelos conhecimentos transmitidos, pela confiança e, principalmente pela oportunidade.

À Prof.<sup>a</sup> Luiza Feitosa de Souza pela contribuição no meu trabalho, tanto do ponto de vista humano quanto teórico.

À Lindinaura pela grande amizade e pelo apoio.

À Cláudia, amiga que me apresentou o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFPE

Ao Valmir e ao Prof. Alexandre Ricardo Pereira Schuler, por ter aberto as portas do LCI para as análises do LAS.

Ao Prof. Mohand Benachour e à Prof.<sup>a</sup> Yana Batista Brandão por ter me auxiliado com o HPLC, e assim ter viabilizado a finalização das análises de LAS.

À Juan, Ana Maria e Léa pelo apoio na estatística.

Ao Luiz Galdino, pela grande contribuição com os cromatógrafos, e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao amigo-irmão, Adams, que contribuiu imensamente, para que fosse possível realizar as análises com Valmir e o Prof. Mohand Benachour. Agradeço ainda pelo incentivo moral e espiritual.

À Danúbia por me auxiliar na operação dos cromatógrafos, e inclusive pela doçura.

Ao Prof. Robson da UFOP, pelo auxílio nas dúvidas de cromatografia.

À Prof.<sup>a</sup> Sávnia Gavazza pelos conhecimentos de microbiologia, e pela atenção dispensada.

À Carolina Karen e à Ester pelo grande aprendizado e pela oportunidade.

Aos colegas do LSA, Poliana Januário, Clara, Thais, Juliana Melo, Cândida Natally, Lariza, Fernanda, Denise, Mariana, Maximiliano, Edécio, Robson, Jailson, Marcos, Celinha, Shyrlane, Rayane, Leonardo, Iago, Oucilane, Marcius, José Luiz, Antônio, Lucas. Em especial, Gabriela Valones e Tayane.

Ao Ronaldo e à Tamillys, pelo imenso suporte na compra dos materiais.

Às secretárias da Pós-Graduação em Engenharia Civil, Andrea, Claudiana e Cleide o meu obrigado pelos esclarecimentos e ajuda durante estes dois anos.

*Sem a cooperação nada disso seria possível.*

## RESUMO

O tensoativo LAS, obtido a partir do petróleo é largamente empregado na fabricação de detergentes, porém pode ser acumulado no lodo das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE's). Por outro lado, se presente dissolvido nos corpos receptores, pode causar prejuízo à tensão superficial da água, conseqüentemente a sobrevivência de espécies. Diante deste contexto, o presente trabalho permitiu avaliar as melhores condições para a biodegradação anaeróbia do LAS e seus homólogos (C10, C11, C12 e C13), bem como para a adsorção/dessorção. Um planejamento experimental foi constituído por seis variáveis, entre elas tempo (tr), concentração de substrato (CS), pH, fonte de LAS (detergente ou padrão - D:P), temperatura (T) e concentração de cálcio (Ca), organizado para um fatorial  $2^k$ . A fim de determinar o erro experimental ainda foram realizadas cinco réplicas no ponto central do planejamento, das quais três foram escolhidas, pois em duas ocorreram um erro grosseiro advindo da agitação dos reatores. Ao todo, doze respostas puderam ser avaliadas pelo planejamento, dentre estas as eficiências de biodegradação, adsorção/dessorção de LAS total de seus homólogos (C10, C11, C12 e C13), bem como as remoções da DQO e do sulfato. Os experimentos foram inoculados com lodo coletado de um reator UASB que tratava esgoto doméstico, e com 30 mg LAS.L<sup>-1</sup>, num volume útil de 50 mL, com o mesmo volume de *headspace*. O efeito principal médio mais significativo sobre a maioria das respostas estudadas foi CS. Para a biodegradação ele foi negativo, e para adsorção/dessorção foi positivo. Porém outros efeitos principais médios, bem como interações de segunda e terceira ordem também exerceram influência sobre as respostas avaliadas. A condição ótima (CO), obtida a partir da maior biodegradação do LAS (72%) e maior dessorção do LAS (78%) foi obtida nas seguintes condições: tr = 40 dias, CS = 50 mg DQO.L<sup>-1</sup>, pH 8,0, e como fonte de LAS empregou-se o detergente comercial, T = 30°C e Ca = 10 mg .L<sup>-1</sup>. Nesta condição ocorreu formação de sulfato (>420%) e uma razoável remoção da DQO (88%). A maior adsorção do LAS (62%) foi obtida no menor tempo (20 dias), com utilização do LAS padrão (*Sigma-Aldrich*), T = 20°C, mantendo as demais condições iguais a CO. Nesta situação houve menor remoção de DQO (73%) que CO, como também menor produção de sulfato (> 200%). Para a maioria das condições empregadas, a remoção de DQO foi maior que a biodegradação do LAS total (BIO). Além disso, quando a BIO aumentava a adsorção diminuía. Para grande parte dos experimentos, em que foi identificada a formação de sulfato, simultaneamente ocorreu dessorção do LAS, ao invés de adsorção.

**Palavras-chaves:** LAS. Planejamento experimental. Anaeróbio. Biodegradação. Adsorção.

## ABSTRACT

Tensoactive LAS obtained from oil is widely used in the manufacture of detergents. However it has been accumulated in the sludge of Wastewater Treatment Plant (WWTP's). Conversely, if present dissolved in receiving bodies, can damage the surface tension of water, thus the continued survival. Given this context, this study allowed to evaluate the best conditions for anaerobic biodegradation of LAS and its homologues (C10, C11, C12 and C13), as well as for the adsorption / desorption. An experimental design consisted of six variables, including time (tr), substrate concentration (CS), pH, source of LAS (or standard detergent - D: P), temperature (T) and the concentration of calcium (Ca), arranged for a factorial 2k. In order to determine the experimental error were still held five replicates at the midpoint of planning, three of which were chosen because in two occurred a gross error arising from the bustle of the reactors. In total, twelve responses could be evaluated for planning, among these biodegradation efficiency, adsorption / desorption of the total LAS its homologues (C10, C11, C12 and C13), as well as the removal of COD and sulphate. The experiments were inoculated with sludge collected from a UASB reactor was sewage, and 30 mg LAS.L<sup>-1</sup>, a useful volume of 50 mL with the same volume of headspace. The most significant average major effect on most of the answers was studied CS. For the biodegradation it was negative, and adsorption / desorption was positive. But other major average effects, as well as second and third-order interactions also exerted influence on the evaluated answers. The optimum condition (CO), obtained from most of the LAS biodegradation (72%) and increased desorption LAS (78%) was obtained under the following conditions: reaction time = 40 days, 50 mg COD.L<sup>-1</sup>, pH 8.0, and a source of LAS was employed commercial detergent, T = 30 ° C = 10 mg Ca .L<sup>-1</sup>. This condition occurred sulphate production (> 420%) and a reasonable COD removal (88%). The higher adsorption LAS (62%) was obtained in the shortest time (20 days), using the standard LAS (Sigma-Aldrich), T = 20 ° C, keeping the other conditions equal CO. In this situation there was a lower COD removal (73%) to CO, as well as lower production sulphate (> 200%). For most conditions employed, the COD removal was greater than the total LAS biodegradation (BIO). Furthermore, when the BIO increased adsorption decreased. For most experiments, it was identified training sulfate, LAS desorption occurred simultaneously, rather than adsorption.

**Keywords:** LAS. Experimental design. Anaerobic. Biodegradation. Adsorption

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura química ionizada para o alquilbenzeno linear sulfonado de sódio.	21
<b>Figura 2.</b> Diagrama de potencial redox.	22
<b>Figura 3.</b> Rota anaeróbia proposta por Lara-Martín <i>et al.</i> (2010).	23
<b>Figura 4.</b> Esquema da água em contato com diferentes superfícies e a variação do ângulo de contato, onde: caso (A) a superfície é muito polar, caso (B) superfície com polaridade intermediária e caso (C) superfície sob a influência do surfactante.	28
<b>Figura 5.</b> Comportamento do surfactante na água com formação de micela com óleo em seu interior.	29
<b>Figura 6.</b> Propriedades de detergência, pressão, tensão, condutividade equivalente e tensão versus concentração do surfactante. A concentração micelar crítica está marcada pela barra vertical.	30
<b>Figura 7.</b> Tipos de agregados de micelas.	30
<b>Figura 8.</b> Fluxograma exemplo para as variáveis de entrada no tratamento anaeróbio do LAS.	46
<b>Figura 9.</b> Fluxograma com as etapas da pesquisa.	49
<b>Figura 10.</b> Pré-tratamento da biomassa.	50
<b>Figura 11.</b> Fluxograma com as determinações realizadas na biomassa.	50
<b>Figura 12.</b> Extração em fase sólida com <i>soxlet</i> e metanol como solvente, para retirada do LAS adsorvido.	52
<b>Figura 13.</b> Aclimação da biomassa, onde: (1) é o volume da solução de AGVs adicionado para que a concentração final na aclimação seja de 500 mg DQO.L <sup>-1</sup> , (2) corresponde aos 100 mL da solução de macronutrientes+ micronutrientes, (3) é o volume da solução de NaHCO <sub>3</sub> adicionado para que a concentração final na aclimação seja de 1 g NaHCO <sub>3</sub> para 1 g DQO.	54
<b>Figura 14.</b> Esquema explicativo para inoculação dos reatores.	58
<b>Figura 15.</b> Determinações realizadas para caracterizar as fases líquida, inicial e final dos experimentos.	59
<b>Figura 16.</b> Equipamento de campo utilizado na medição de pH, OD, potencial redox e condutividade.	60
<b>Figura 17.</b> Esquema proposto para balanço mássico de LAS.	62
<b>Figura 18.</b> Comportamento do pH no início e no final dos experimentos.	65

<b>Figura 19.</b> Gráficos de Pareto referentes às eficiências de biodegradação para os homólogos C10, C11, C12 e C13), para o nível de confiança de 95%, onde tr: é o tempo de reação .....	72
<b>Figura 20.</b> Gráfico de Pareto referente à eficiência de biodegradação do LAS-total, para o nível de confiança de 95%, onde: tr é o tempo de reação ou tempo de inoculação; CS: co-substrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), pH, D:P é a fonte de LAS, T é a temperatura e Ca: cálcio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), p é o nível de significância.. .....	73
<b>Figura 21.</b> Valores previstos em função dos observados para as eficiências de biodegradação dos homólogos (C10, C11, C12 e C13) e o LAS total, para o nível de confiança de 95%. .....	76
<b>Figura 22.</b> Gráficos de resíduos com o valor esperado normalizado as eficiências de biodegradação dos homólogos (C10, C11, C12 e C13) e o LAS total, para o nível de confiança de 95%. .....	77
<b>Figura 23.</b> Gráfico de Pareto referente à eficiência de adsorção/dessorção dos homólogos (C10, C11, C12 e C13), para o nível de confiança de 95%. .....	79
<b>Figura 24.</b> Gráfico de Pareto referente à eficiência de adsorção/dessorção do LAS-total, para o nível de confiança de 95%, onde: tr é o tempo de reação ou tempo de inoculação; CS: co-substrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), pH, D:P é a fonte de LAS, T é a temperatura e Ca: cálcio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), p é o nível de significância. ....	80
<b>Figura 25.</b> Gráficos de Pareto referente à eficiência de remoção DQO ( $\text{REM}_{\text{DQO}}$ ) e sulfato ( $\text{REM}_{\text{SUL}}$ ), para o nível de confiança de 95%. .....	82
<b>Figura 26.</b> Gráfico dos valores previstos em função dos observados (A) e gráfico de resíduo com o valor esperado normalizado (B) para as eficiências de remoção de DQO e sulfato, no nível de confiança de 95%. .....	83
<b>Figura 27.</b> Comparação entre a razão DQO/SULFATO para o líquido final dos experimentos com produção de sulfato.....	86
<b>Figura 28.</b> Comparação entre a eficiência de dessorção do LAS e a produção de sulfato .....	87
<b>Figura 29.</b> Comparação entre as remoções de sulfato e DQO.....	88
<b>Figura 30.</b> Comparação entre as eficiências de adsorção e biodegradação do LAS. ....	89
<b>Figura 31.</b> Comparação entre as eficiências de adsorção e dessorção do LAS. ....	90
<b>Figura 32.</b> Comparação entre as eficiências de remoção da DQO e biodegradação do LAS. ....	90

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Concentração média de LAS para diferentes matrizes ambientais.....	31
<b>Tabela 2.</b> Eficiência de remoção, adsorção e biodegradação para diferentes processos. .....	38
<b>Tabela 3.</b> Reagentes empregados na obtenção da solução de micronutrientes.....	48
<b>Tabela 4.</b> Planilha com as variáveis de entrada ou parâmetros a serem estudados neste trabalho, onde a fonte de LAS (D:P) apresentou 30 mg LAS.L <sup>-1</sup> e foi composta ou por padrão, ou detergente ou a mistura de ambos. ....	55
<b>Tabela 5.</b> Ordem aleatória de execução dos experimentos.....	56
<b>Tabela 6.</b> Planejamento experimental, em que: I- é o tempo de reação em dias (tr), II - é a concentração do substrato (CS) em mg DQO.L <sup>-1</sup> , III - é o pH, IV - é a fonte de LAS, ou detergente (D), ou padrão (P) ou a mistura (D:P) mg, V - é a temperatura (T) em °C, VI - é a concentração de cálcio (Ca) em mg.L <sup>-1</sup> e os números de 1 a 64 são a numeração de cada experimento.....	57
<b>Tabela 7.</b> Composição da fase móvel para determinação do LAS. ....	60
<b>Tabela 8.</b> Gradiente para a fase móvel na determinação cromatográfica do LAS. ....	60
<b>Tabela 9.</b> Faixas de concentração (mg.L <sup>-1</sup> ) para os homólogos do LAS.....	61
<b>Tabela 10.</b> Caracterização da biomassa inicial. ....	64
<b>Tabela 11.</b> Caracterização dos parâmetros físico-químicos do líquido inicial. ....	64
<b>Tabela 12.</b> Valores das réplicas para as respostas avaliadas .....	67
<b>Tabela 13.</b> Teste-t para variâncias diferentes entre BIO e ADS.....	68
<b>Tabela 14.</b> Teste-t considerando variâncias diferentes entre DQO e SUL.....	68
<b>Tabela 15.</b> Eficiências obtidas a partir das condições de inoculação do planejamento fatorial. ....	69
<b>Tabela 16.</b> Valor do coeficiente de determinação obtido para os ajustes da biodegradação para os homólogos e o LAS total.....	75
<b>Tabela 17.</b> Medição do potencial redox e do oxigênio dissolvido nos experimentos, onde: NM não foi medido, PR é o potencial redox.....	85
<b>Tabela 18.</b> Teste t para variâncias diferentes, ao considerar as REM <sub>DQO</sub> e REM <sub>SUL</sub> dos experimentos (1, 2, 5, 6, 9, 13, 17, 26), onde as eficiências foram estatisticamente iguais. ....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLA: Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins  
AF: Adsorção física  
AGV: Ácidos graxos voláteis  
AIS: Associação Internacional de Sabões e Detergentes  
AISE: Associação Internacional para Sabões, Detergentes e Produtos de Conservação  
ALS: Ausência de luz solar  
AME: Atividade metanogênica específica  
ANOVA: Análise de variância  
ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
AOCS: American Oil Chemists' Society  
AQ: Adsorção química  
BLH: Balanço líquido hidrofílico  
BRS: Bactéria redutora de sulfato  
Ca: Concentração de cálcio  
CA: Carvão ativado  
CG – EM: Cromatógrafo à gás com espectrômetro de massas  
CG- DIC: Cromatógrafo à gás com detector de ionização de chama  
CL-EM: Cromatografia líquida com espectrômetro de massas  
CLAE: Cromatografia líquida de alta eficiência  
CLAE-EM-IT: Cromatografia líquida de alta eficiência com espectrometria de massa e íon trap  
cmc: Concentração micelar crítica  
COMPESA: Companhia Pernambucana de Saneamento  
COT: Carbono orgânico total  
CS: concentração de substrato  
DATS: Dialquiltetralina sulfonado  
DBO: Demanda bioquímica por oxigênio  
D:P: Razão detergente padrão  
DQO: Demanda química por oxigênio  
EGSB: *Expanded granular sludge bed* (reator granular de leito expandido)

EP: Eficiência do processo

ETE: Estação de tratamento de esgoto

FACEPE: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Pernambuco

FB: Filtro biológico

FIFE: Federação Internacional das Associações de Fabricantes de Produtos de Limpeza

LAB: *Linear alkylbenzene* (Alquilbenzeno linear)

LAS: *Linear alkylbenzene sulfonate* (Alquilbenzeno linear sulfonado)

LAS-Na: *Sodium linear alkylbenzene sulfonate* (Alquilbenzeno linear sulfonado de sódio)

LF: Leito fluidizado

LSA: Laboratório de Saneamento Ambiental

m<sub>ADS</sub>: percentual mássico de LAS removido por adsorção

m<sub>DEG</sub>: percentual mássico de LAS removido por degradação

OD: Oxigênio dissolvido

pH: Potencial hidrogeniônico

PV: Pérola de vidro

RE - Recuperação da extração

SPC: *Sulphophenylcarboxilates* (Ácido sulfofenil carboxílico)

SPE: *Solid phase extraction* (Extração em fase sólida)

SSF: Sólidos suspensos fixos

SSV: Sólidos suspensos voláteis

ST: Sólidos totais

STF: Sólidos totais fixos

STV: Sólidos totais voláteis

T: Temperatura

tr: Tempo de reação

TDH: Tempo de detenção hidráulica

TOFMS: *Time-of-flight mass spectrometry* (espectrômetro de massa com triplo quadrupolo)

UASB: *Upflow anaerobic sludge blanket* (Reator anaeróbio de leito de lama)

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	18
2	OBJETIVOS.....	19
<b>2.1</b>	<b>Geral .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Específicos .....</b>	<b>19</b>
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
<b>3.1</b>	<b>Definições .....</b>	<b>20</b>
3.1.1	Surfactantes .....	20
3.1.2	Alquilbenzeno linear sulfonado .....	21
3.1.3	Biodegradação.....	21
3.1.4	Adsorção .....	25
<b>3.2</b>	<b>Propriedades do LAS .....</b>	<b>27</b>
3.2.1	Tensão superficial .....	27
3.2.2	Presença de homólogos e isômeros.....	28
3.2.3	Toxicidade.....	28
3.2.4	Concentração micelar crítica.....	29
<b>3.3</b>	<b>Impactos à saúde e ao meio-ambiente .....</b>	<b>31</b>
<b>3.4</b>	<b>Fatores interferentes na remoção do LAS .....</b>	<b>32</b>
3.4.1	Temperatura .....	32
3.4.2	Salinidade.....	33
3.4.3	Tamanho da cadeia alquílica.....	34
3.4.4	Ausência ou presença de oxigênio .....	34
3.4.5	Concentração de LAS .....	35
3.4.6	População de microrganismos .....	36
3.4.7	Reator .....	38
3.4.8	Cosubstratos .....	40

3.4.9 Dureza da água.....	41
3.4.10 pH .....	43
<b>3.5 Remoção do LAS do lodo.....</b>	<b>44</b>
<b>3.6 Planejamento fatorial de experimentos .....</b>	<b>45</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1 Reagentes.....</b>	<b>48</b>
<b>4.2 Etapas da pesquisa .....</b>	<b>49</b>
4.2.1 Coleta da biomassa.....	49
4.2.2 Pré-tratamento da biomassa .....	49
4.2.3 Caracterização da biomassa .....	50
4.2.4 Aclimação da biomassa anaeróbia .....	53
4.2.5 Avaliação das condições de trabalho / Planejamento fatorial.....	55
4.2.6 Montagem dos reatores / Inoculação dos experimentos .....	58
4.2.7 Caracterização do líquido inicial e final do experimento.....	59
4.2.8 Cálculo das eficiências.....	62
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>64</b>
<b>5.1 Caracterização da biomassa .....</b>	<b>64</b>
<b>5.2 Caracterização do líquido inicial e final dos experimentos .....</b>	<b>64</b>
<b>5.3 Planejamento experimental e análise estatística.....</b>	<b>66</b>
<b>5.4 Biodegradação .....</b>	<b>70</b>
5.4.1 Efeitos significativos.....	70
5.4.2 Análise de variância .....	74
<b>5.5 Adsorção/dessorção .....</b>	<b>78</b>
5.5.1 Efeitos significativos.....	78
5.5.2 Análise de variância .....	81
<b>5.6 Remoção de DQO e sulfato.....</b>	<b>81</b>
5.6.1 Efeitos significativos.....	81

5.6.2	Análise de variância .....	83
<b>5.7</b>	<b>Melhor condição de biodegradação/adsorção.....</b>	<b>83</b>
<b>5.8</b>	<b>Avaliação do efeito de cada variável.....</b>	<b>90</b>
5.8.1	Efeito principal do tempo.....	90
5.8.2	Efeito principal do substrato .....	91
5.8.3	Efeito principal do pH.....	92
5.8.4	Efeito principal da fonte de LAS .....	93
5.8.5	Efeito principal da temperatura.....	93
<b>5.9</b>	<b>Interação de segunda e terceira ordem .....</b>	<b>94</b>
5.9.1	Temperatura e dureza.....	94
5.9.2	pH e temperatura.....	95
5.9.3	Concentração de substrato e pH.....	95
6	CONCLUSÕES.....	96
	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	98
	REFERÊNCIAS .....	99
	APÊNDICE A .....	110
	APÊNDICE B.....	111
	APÊNDICE C.....	112
	APÊNDICE D .....	112
	APÊNDICE E.....	113
	APÊNDICE F.....	114
	APÊNDICE G .....	115
	APÊNDICE H .....	116
	APÊNDICE I.....	117
	APÊNDICE J.....	118
	APÊNDICE K .....	119
	APÊNDICE L.....	120

APÊNDICE M.....	121
APÊNDICE N .....	122
APÊNDICE O .....	123
APÊNDICE P .....	124
APÊNDICE Q .....	125
APÊNDICE R.....	126
APÊNDICE S .....	127
APÊNDICE T .....	128
APÊNDICE U .....	129
APÊNDICE V .....	130
APÊNDICE W.....	131
APÊNDICE X .....	132

## 1 INTRODUÇÃO

Com o advento da modernidade, diversos produtos ganharam destaque no cenário internacional, dentre eles destacam-se os detergentes. Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins (ABIPLA), o detergente e o sabão em pó alcançaram em 2013 um crescimento de 7,4% nas vendas, enquanto no faturamento foi de 16% em relação ao ano de 2012. No Brasil, são consumidos em torno de 5 kg de detergente/pessoa ao ano. Já na Europa este valor é mais que o dobro. Outro impulso no setor é o aumento das vendas de lavadoras automáticas (ABIPLA, 2013).

Os detergentes apresentam em sua composição várias substâncias, cuja presença nos corpos hídricos pode afetar o ecossistema negativamente. Uma destas substâncias é o LAS (alquilbenzeno linear sulfonado), intitulado tensoativo aniônico, o qual é responsável pela dupla interação de cargas. Assim, o mesmo interage com a água (polar), tanto com as gorduras (apolar).

Apesar de vantajoso sobre este ponto de vista, há relatos científicos de sua toxicidade para os organismos marinhos, tais como peixes, ostras, mariscos. Além disso, em função de sua concentração causa alteração na tensão superficial da água, consequentemente afeta a sobrevivência de espécies. Ele ainda é adsorvido pelos sedimentos, devido a sua interação com a areia e a troca iônica.

Dentre os diversos contaminantes emergentes, o LAS recebe destaque, uma vez que foi encontrado em diversas matrizes ambientais tais como: sedimento (BERNA *et al.*, 2007), solo, lodo aeróbio e anaeróbio (CANTARERO; PRIETO; LÓPEZ; TADEO *et al.*; CLER 2012; 2012; 2014), e ainda em água potável na concentração de 1,6 a 3,3  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (EICHHORN; RODRIGUES; BAUMANN; KNEPPER, 2002). Vários estudos apontam o LAS com dificuldade removido por tratamento anaeróbio (BERNA *et al.*, 1997), porém nenhum deles estudou a influência da combinação de dois, ou até mesmo três condições operacionais sobre a eficiência de remoção. Nem tampouco o efeito de variações no afluente sob as eficiências de remoção. Este trabalho foi desenvolvido a fim de avaliar quais parâmetros (tempo de inoculação, concentração de co-substrato, pH, fonte de LAS, temperatura, concentração de cálcio) influenciam na remoção do LAS via tratamento anaeróbio.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Avaliar a influência dos parâmetros (tempo de reação, concentração de co-substrato, pH, fonte de LAS, temperatura e concentração de cálcio), bem como suas interações de segunda e terceira ordem sobre as eficiências dos processos de biodegradação, adsorção/dessorção do LAS e das remoções de sulfato e DQO.

### 2.2 Específicos

- i) Estudar os efeitos principais médios e suas interações sobre a eficiência de biodegradação/adsorção do LAS, ao promover variações dos parâmetros estudados (tempo de reação, concentração de co-substrato, pH, fonte de LAS, temperatura e concentração de cálcio);
- ii) Identificar para cada um dos quatro homólogos (C10, C11, C12 e C13) do LAS, qual ou quais parâmetro(s) promovem maior eficiência de biodegradação e menor adsorção, sejam combinados entre si ou individualmente;
- iii) Identificar a condição ótima de trabalho considerando as condições experimentais avaliadas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 DEFINIÇÕES

##### 3.1.1 Surfactantes

O termo surfactante provém da junção de três palavras (superfície, ativa e agente), onde seu significado refere-se à habilidade deste em alterar as propriedades interfaciais de líquidos com diferentes polaridades (GUERTECHIN, 1999). Surfactantes ou ainda chamados, agentes tensoativos são grandes moléculas orgânicas, ligeiramente solúveis na água, e que formam espuma em plantas de tratamento de efluentes, bem como na superfície da água. Este conjunto de substâncias é formado por um grupo fortemente hidrofóbico, ie, sem afinidade química pela água e outro fortemente hidrofílico, ou seja, com grande afinidade pela água. Comumente, o grupo hidrofóbico é formado por um radical genérico de hidrocarboneto composto por cerca de 10 a 20 átomos de carbono. Há dois tipos de radicais hidrofóbicos: (i) aqueles que ionizam em água, (ii) e aqueles que não ionizam em água (METCALF & EDDY, 2003). Os surfactantes podem ser classificados em três grupos, conforme o tipo de carga, do qual são portadores (METCALF & EDDY, 2003). O primeiro grupo refere-se aos aniônicos, os quais quando meio aquoso são dotados de carga negativa, o segundo são os catiônicos dotados de carga positiva e o terceiro os não-iônicos, que não possuem carga.

Já Guertechin (1999) reportou que a classificação dos surfactantes deve apresentar dependência da afinidade destes pela molécula de água, assim divide os mesmos em três classes: (a) aniônicos, (b) catiônicos e (c) anfotéricos. Conforme relatos do autor, os surfactantes aniônicos são mais sensíveis à dureza da água. Por exemplo, os sulfatos etoxilados alcoólicos possuem menor sensibilidade a metais alcalinos terrosos (Ca, Mg) do que os homólogos sulfatos alcoólicos. Dessa maneira, o uso destes surfactantes em água dura é restrito, pois pode causar a precipitação. Além disso, essa propriedade é bem estudada durante o desenvolvimento dos detergentes, já que se relaciona com a solubilidade deste produto com água. Os não iônicos podem auxiliar na solubilização do Ca e do Mg dos aniônicos. O balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) no surfactante aniônico pode ser realizado, através do ajuste da unidade polar.

### 3.1.2 Alquilbenzeno linear sulfonado

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é um surfactante aniônico, o qual apresenta um anel aromático com um grupamento  $\text{SO}_3\text{H}$  aderido ao mesmo por uma extremidade, e na outra uma cadeia saturada, linear e homogênea de carbonos, a qual pode apresentar de 10 a 14 carbonos. Porém há variações desse LAS, onde pode ser colocado um metal como o sódio em substituição ao H do grupamento  $\text{SO}_3\text{H}$ , formando o LAS-Na. Este é produzido a partir do LAS, que por sua vez tem como matéria-prima o alquilbenzeno linear (LAB), o qual é produzido pela parafina obtida do refino de petróleo (ABIPLA, 2011).

Em torno de 98% do LAB produzido é destinado à produção do LAS, o qual é usado para produção de detergentes (AOCS, 2014). Além disso, é esperado que de 2010 até 2015 ocorra um crescimento próximo de 2,7% por ano, para a demanda de LAB, principalmente, devido ao crescente uso de detergentes. Durante o mesmo período, regiões como América do Sul, China e Índia apresentaram taxas de demanda maiores, em torno de 3,5 a 5,0 % (AOCS, 2014). O LAS-Na é um tensoativo comumente, encontrado nos rótulos de detergentes líquidos e em pó, por todo o mundo. A **Figura 1** apresenta uma estrutura química para o sal de LAS, também conhecido pelo nome de dodecilbenzeno sulfonado de sódio.

**Figura 1.** Estrutura química ionizada para o alquilbenzeno linear sulfonado de sódio.



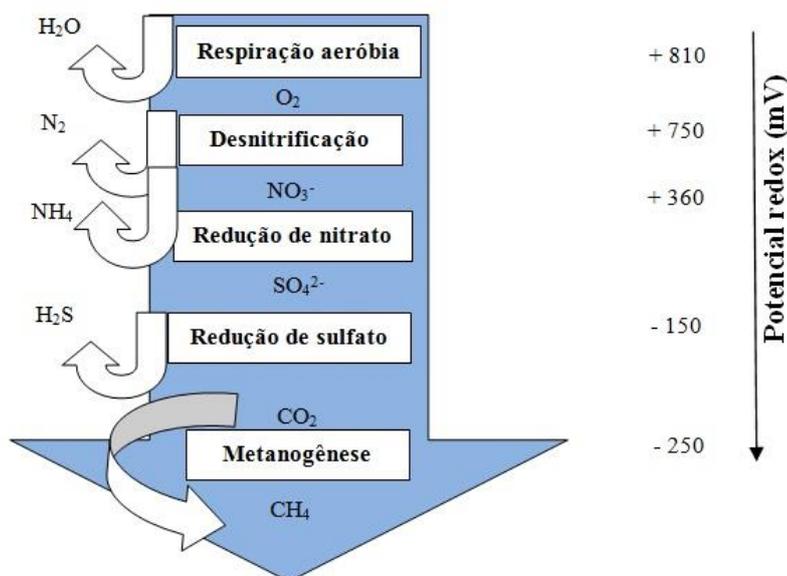
### 3.1.3 Biodegradação

Segundo a EPA britânica (2009), a biodegradação pode ser definida como um processo no qual os microrganismos modificam a estrutura de um determinado composto pela atuação de enzimas. A biodegradação pode ocorrer em ambientes anaeróbios, facultativos, estritamente anaeróbios, aeróbios e anóxico, bem como sintróficos,. Em ambientes anóxicos, o oxigênio utilizado está na forma combinada como sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

A fim de avaliar o ambiente no qual ocorre a biodegradação, algumas medições podem ser realizadas, tais como a medição do potencial redox. Se o potencial redox

apresenta valor  $-250$  mV, a biodegradação é considerada estritamente anaeróbia (MOSEY, 1985). Outros pesquisadores apresentaram um diagrama de potencial redox, a fim de facilitar o entendimento da biodegradação. Este diagrama está apresentado na **Figura 2**.

**Figura 2.** Diagrama de potencial redox.



Adaptado de: BERNA *et al.*, 2007.

Em sedimentos anóxicos, a biodegradação anaeróbia primária do LAS foi monitorada, juntamente com intermediários. Os homólogos de cadeia curta são mais disponíveis para biodegradação, uma vez que são mais facilmente solúveis, portanto apresentam menor probabilidade de sofrer adsorção (LARA-MARTÍN *et al.*, 2007a).

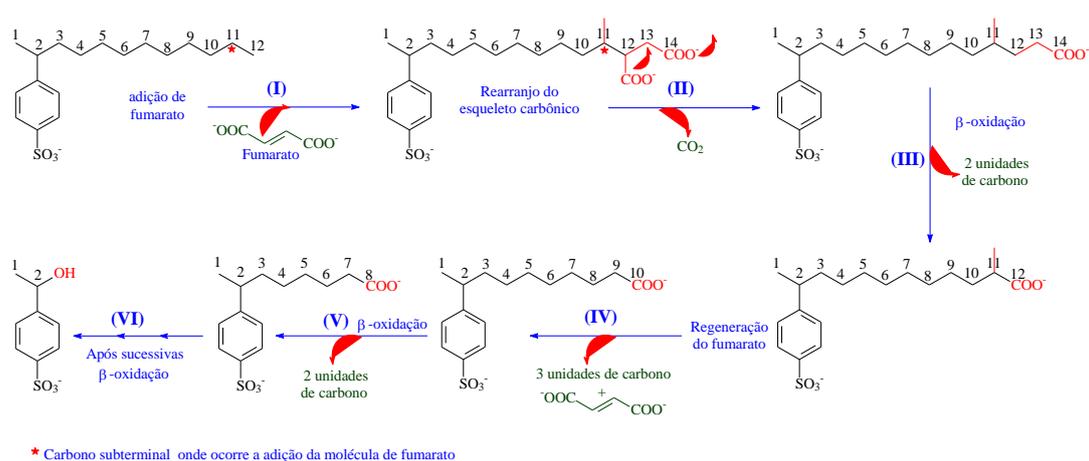
A biodegradação aeróbia do LAS envolve a oxidação do grupo final para formar um hidroperóxido, daí a álcool, a aldeído, posteriormente a ácido carboxílico. A etapa seguinte é caracterizada pela abertura do anel, onde o produto final são os metabólitos acetato e succinato. Eles afirmam que a biodegradação aumenta quanto maior é a proximidade do grupamento sulfonado do anel benzênico (LONG JUNIOR *et al.*, 1966).

### 3.1.3.1 Intermediários gerados na biodegradação

Os compostos intermediários, ácidos sulfofenilcarboxilatos, conhecidos do inglês por SPCs (*sulphophenylcarboxylates*) são produzidos a partir da biodegradação aeróbia do LAS (LEÓN *et al.*, 2006), como também da biodegradação anaeróbia (LARA-MARTÍN *et al.*, 2010). Geralmente eles apresentam polaridade superior ao LAS e interagem menos com o sedimento (LÉON; GONZÁLEZ-MAZO; GÓMEZ-PARRA, 2000). O LAS e muitos produtos de sua degradação podem sofrer a ação de compostos oxidantes (KRUEGER *et al.*, 1998).

Nos estudos de Lara-Martín (2010), foi avaliada a utilização de um sedimento marinho anóxico (rico em sulfato) e água do mar para biodegradação do LAS (10, 20 e 50 mg.L<sup>-1</sup>) em 165 dias. Os resultados permitiram inferir que através da adição de moléculas de fumarato ocorreu a formação dos SPCs. Destes compostos formaram-se outros oriundos da  $\beta$ -oxidação. A partir daí, outras oxidações deste mesmo tipo ocorrem de modo a acarretar a redução de tamanho da cadeia carbônica, posteriormente, ocorre a desulfonação pela atuação das BRS (**Figura 3**). Neste processo, o sulfato foi o principal aceptor de elétrons empregado, a fim de promover a biodegradação do LAS.

**Figura 3.** Rota anaeróbia proposta por Lara-Martín *et al.* (2010).



García *et al.* (2005) empregaram lodo anaeróbio, e um afluente com concentração de 20 mg LAS.L<sup>-1</sup>, em que diferentes homólogos foram testados (2 $\phi$ C<sub>10</sub> LAS, 2 $\phi$  C<sub>12</sub> LAS, 2 $\phi$  C<sub>14</sub> LAS), a fim de avaliar a produção de intermediários por cromatografia

líquida com espectrometria de massas (CL-EM). O tempo de contato foi 42 – 49 dias, com sólidos suspensos voláteis na concentração de 45 – 60%.

Conforme estudos de Heider *et al.* (2007), muitos hidrocarbonetos aromáticos alquilados sob condições anóxicas podem ser ativados. Neste processo o fumarato, é incorporado à cadeia alquílica.

Quando ocorre a presença dos SPCs, há indicação que a biodegradação seja iniciada pela  $\omega$ -oxidação da cadeia alquílica ligada ao anel aromático, a qual culmina com a formação do SPC semelhante em tamanho ao homólogo que lhe deu origem. A partir deste, haveria as  $\alpha$  e  $\beta$  oxidações, cujo efeito seria proporcionar o encurtamento da cadeia do SPC. A desulfonação é a reação final, cujo efeito é promover a abertura do anel e a liberação do enxofre (LARA-MARTÍN *et al.*, 2007a). O tópico a seguir descreve brevemente a reação de desulfonação.

#### 3.1.3.2 Reação de desulfonação

Estas reações podem ocorrer ao ser empregados os substratos arilsulfonados, como por exemplo, LAS, ácidos sulfofenilcarboxilatos. Há relatos na literatura de que a reação ocorre com consumo de ligações C-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sob condições anóxicas, ie, ambientes com sulfato, nitrato, nitrito como aceptores de elétrons (DENGER & COOK, 1999) ou aeróbias, nas quais o oxigênio é aceptor.

#### 3.1.3.3 Redução do sulfato

A redução do sulfato é um dos principais mecanismos envolvidos na sua remoção do afluente, bem como da remoção da matéria orgânica. Neste processo, a forma que o sulfeto se apresenta tem grande dependência do pH, uma vez que em pH ácido, o sulfeto volátil predomina como H<sub>2</sub>S. Já em pH neutro há predominância da forma HS<sup>-</sup>, e no básico prevalece S<sup>2-</sup> (KOYDON, 2004). Do ponto de vista termodinâmico, a reação é bem favorecida, uma vez que a energia livre de Gibbs ( $\Delta G < 0$ ) é menor que zero (HARPER e POHLAND, 1986). Assim, desde que haja condições de temperatura e pH, a redução pode ser atingida.

Um substrato, como o ácido acético pode realizar a função de doador de elétrons, o qual sofre oxidação via redução de sulfato. No entanto, é um processo desvantajoso porque leva a formação de gás sulfídrico, o qual causa odores indesejados

e corrosão (MUYZER e STAMS, 2008). Nas reações a seguir, pode ser observada a redução do sulfato através do hidrogênio (rota 1 / mais favorável), e do acetato (rota 2 / menos favorável):



As bactérias e as arqueas redutoras de sulfato são os microrganismos anaeróbios, localizados em ambiente anóxicos e que empregam o sulfato comoceptor de elétrons, por esta razão elas são intituladas bactérias redutoras de sulfato (BRS). Outros autores consideram que as BRS mesmo em ambientes aeróbios apresentam condições de desenvolvimento (MUYZER e STAMS, 2008). As BRS desempenham duas funções importantes: (a) causam a degradação incompleta de compostos orgânicos a acetato ou (b) causam a degradação completa de compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$ .

A razão DQO/sulfato do afluente é citada como o fator chave na disputa das BRS e as metanogênicas. Rinzema e Lettinga (1988) indicaram que uma razão  $> 10$  para que o tratamento anaeróbio seja aplicado com êxito. Já outros pesquisadores como Hu *et al.* (2015) citam que houve problemas no tratamento anaeróbio de uma planta no Japão, o que foi explicado pela variação da razão para faixa de 1 a 5.

### 3.1.4 Adsorção

A adsorção consiste em uma operação unitária, a qual envolve a transferência de um composto da fase fluida para a superfície de uma fase sólida. A fase sólida é chamada de adsorvente, uma vez que este adsorve o composto em consequência de interações microscópicas entre eles. A fase fluida é conhecida como adsorvato, pois é aprisionada pelo adsorvente (FOUST *et al.*, 1982; GEANKOPLIS, 1998).

A adsorção pode ser um processo reversível ou não, porém é quase sempre reversível, uma vez que a mudança de temperatura ou mesmo de pressão pode acarretar remoção do soluto adsorvido sob o sólido. Uma característica dos adsorventes refere-se à seletividade que apresentam frente a determinados solutos (FOUST *et al.*, 1982). Como exemplo de adsorventes utilizados na remoção de contaminantes podem ser citados a argila bentonita (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015), a bauxita

(CRAIG; STILLINGS; DECKER; THOMAS, 2015; GEANKOPLIS, 1998), carvão ativado granular (ISLAM *et al.*, 2015; GEANKOPLIS, 1998), sílica gel (COSSERON *et al.*, 2013) e lodo anaeróbio (SANZ *et al.*, 2003; SOUZA, 2013; OKADA *et al.*, 2013a; OKADA *et al.*, 2013c, CLER, 2014).

A adsorção pode ser classificada em adsorção física (AF) ou química (AQ). Na AF, também conhecida como de *Van der Waals*, as forças atrativas entre as moléculas da fase líquida são menores do que as forças intermoleculares entre as moléculas da fase líquida e a superfície do adsorvente (GEANKOPLIS, 1998). Esta interação do adsorvente e do adsorvato estabelece um equilíbrio, o qual pode ser expresso em termos das isotermas de *Langmuir* ou *Freudlich*.

Na AQ, também conhecida como quimissorção, ocorre uma interação química entre o adsorvato e o adsorvente. A grande desvantagem deste tipo de adsorção é a irreversibilidade do processo, muito embora possa ocorrer a separação (FOUST *et al.*, 1982). Neste tipo de adsorção, por exemplo, ocorre através de seis etapas: (a) difusão do reagente A para o interior da partícula, (b) adsorção de A na superfície do sólido, (c) reação na superfície de A para formar B, (d) dessorção de B da superfície, (e) difusão de B do interior da partícula para superfície externa e (f) transferência de massa de B para fora da superfície sólida para o seio do fluido (FOGLER, 2009).

Conforme relatos de Rubio *et al.* (1996), a recuperação do LAS adsorvido dos ambientes marinhos é muito baixa, fato este atribuído a alta força iônica do meio, pois quanto maior esta força, maior é afinidade com a cauda negativa do LAS. Além disso, essa forte adsorção pode ter sido causa da baixa concentração de LAS, juntamente com a grande área superficial e matéria orgânica. Os autores citam sobre a irreversibilidade na dessorção do LAS pelos sedimentos marinhos. Esta irreversibilidade no processo de adsorção é atribuída por Foust *et al.* (1982) como uma adsorção física. Dentre as interações envolvidas no processo adsorvativo pode ser citado a troca iônica.

Westall *et al.* (1999) relatam que sólidos com altas quantidades de fração suspena volátil tendem a adsorver mais o LAS. Além disso, ambientes com cargas positivas favorecem mais a adsorção do que ambientes carregados negativamente. Quanto maior foi adição de cálcio, mais a adsorção foi favorecida. O aumento do pH também favoreceu a adsorção.

Os pesquisadores Paria & Kilar (2004) relatam que o acréscimo da temperatura promove um decréscimo da adsorção do surfactante iônico, porém Souza *et al.* (2013) verificaram que a elevação da temperatura de 20°C para 30°C, juntamente com a variação da dureza de 50 para 1000 mg CaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> não afetaram a adsorção, nem tampouco a dessorção do LAS no lodo anaeróbio.

Segundo Bera *et al.* (2013), a adsorção de um surfactante é dependente de propriedades como: pH, temperatura, força iônica, dosagem do adsorvente e concentração do eletrólito. Qualquer variação de alguns destes parâmetros pode ocasionar variações significantes na adsorção. Os autores ainda afirmaram que o processo adsorptivo é fenômeno formado pela transferência de massa e reação química, o que faz dele um pouco mais complexo. Eles avaliaram o efeito da temperatura (30°C, 40°C e 50°C), do pH, concentração de sal e dosagem de adsorvente. Na temperatura de 30°C a adsorção do surfactante aumentou com o aumento da salinidade. O aumento da temperatura diminuiu a espontaneidade da reação, ou seja, menos produto foi adsorvido.

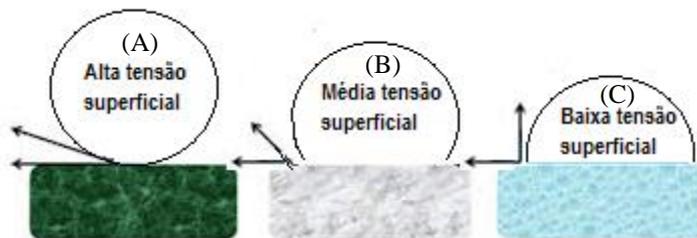
Anachkov *et al.* (2015) avaliaram a adsorção do LAS na interface óleo-água, onde estudaram o efeito dos íons Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>. No estudo, os pesquisadores inferiram que o comportamento do sódio frente ao LAS é de natureza eletrostática, em paradoxo à interação com o Ca<sup>2+</sup>, a qual é mais específica. Disto entende-se que a particularidade do Ca<sup>2+</sup> é a possibilidade deste favorecer a precipitação do LAS.

## 3.2 PROPRIEDADES DO LAS

### 3.2.1 Tensão superficial

Por ser anfifílico, o LAS promove a solubilização de uma gama de compostos, desde inorgânicos até os orgânicos. Este comportamento se torna uma desvantagem em termos de alteração da tensão superficial da água, conforme é possível observar na **Figura 4**. O LAS altera a tensão superficial, pois diminui as forças que prendem as moléculas de água. Em outras palavras, o LAS interfere no ângulo de contato entre o líquido e o sólido, assim quanto maior este ângulo, maior é a chance do sólido ser molhado.

**Figura 4.** Esquema da água em contato com diferentes superfícies e a variação do ângulo de contato, onde: caso (A) a superfície é muito polar, caso (B) superfície com polaridade intermediária e caso (C) superfície sob a influência do surfactante.



Fonte: Adaptado de TEACHENGINEERING (2015).

### 3.2.2 Presença de homólogos e isômeros

O LAS pode apresentar vários homólogos, entre eles o  $C_{10}$  ( $2\text{-}\phi C_{10}$  LAS),  $C_{11}$  ( $2\text{-}\phi C_{11}$  LAS),  $C_{12}$  ( $2\text{-}\phi C_{12}$  LAS),  $C_{13}$  ( $2\text{-}\phi C_{13}$  LAS) e  $C_{14}$  ( $2\text{-}\phi C_{14}$  LAS). Os homólogos de cadeia carbônica curta são o  $C_{10}$  e o  $C_{11}$ , e os de cadeia mais longa podem ser o  $C_{13}$  e o  $C_{14}$ . Adicionalmente, a presença de isômeros seria outra propriedade intrínseca ao surfactante, uma vez que cada homólogo pode apresentar diferentes isômeros, sejam interno ou externo (LARA MARTÍN *et al.*, 2010).

Como exemplos são conhecidos os isômeros  $2\text{-}\phi C_{11}$  LAS e o  $5\text{-}\phi C_{11}$  LAS,  $4\text{-}\phi C_{10}$  LAS, o  $5\text{-}\phi C_{10}$  LAS e o  $\phi C_{10}$  LAS (GARCÍA *et al.*, 2005). Dessa forma, as propriedades químicas do LAS têm relação direta com a presença dos mesmos. No que se refere às características físicas, não há variação considerável, pois independentemente da cadeia, o LAS continua a apresentar características de sólido.

### 3.2.3 Toxicidade

Renaud *et al.* (2011) estudaram a cinética de sorção-dessorção do LAS e avaliaram a toxicidade do LAS para o fitoplâncton microalga marinha. Ao final do estudo, inferiram que a concentração tóxica celular do LAS- $C_{12}$  foi  $0,38 \pm 0,09 \text{ mg.g}^{-1}$ , e ainda que a toxicidade prejudicou um crescimento as algas. No que se refere à mudança de homólogo, esta não causou diferença significativa sob a toxicidade do LAS, quando avaliado os homólogos  $2\phi C_{10}$  LAS,  $5\phi C_{10}$  LAS,  $2\phi C_{12}$  LAS e  $2\phi C_{14}$  LAS. No entanto, a concentração aguda (EC) foi semelhante para os dois primeiros homólogos, já para o homólogo  $C_{14}$  a EC foi  $2,1 \text{ mg.L}^{-1}$  (GARCÍA *et al.*, 2005).

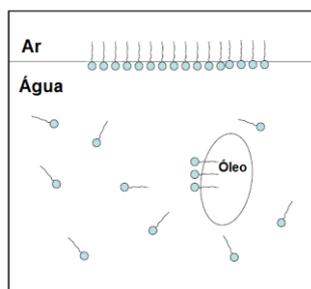
Outro organismo afetado negativamente pelo LAS foi a *Laminara saccharina*, uma vez que a exposição ao LAS interferiu na e na mobilidade dos zoósporos (PYBUS, 1993). A literatura citada justificou tal prejuízo através de dois fatores: ou o surfactante ataca os flagelos proteicos, dessa forma haveria relação com o item discutido anteriormente ou pela disrupção da membrana. Outros grupos de organismos afetados pelo surfactante, inapropriadamente descartado no meio-ambiente são os crustáceos, principalmente porque prejudica a atividade de locomoção de larvas e adultos para as concentrações estudadas de 1-10 mg.L<sup>-1</sup> (SWEDMARK *et al.*, 1971).

### 3.2.4 Concentração micelar crítica

Quando em soluções diluídas, os tensoativos são ditos dispersos na água, porém em altas concentrações formam agregados, os quais possuem cerca de 50-100 moléculas, as quais são intituladas de micelas (RIZZATTI *et al.*, 2009). O ponto de partida de formação dessas micelas é denominado de concentração micelar crítica (cmc). Esta é uma característica intrínseca do tensoativo a uma dada condição, como temperatura e concentração eletrolítica (MINATTI *et al.*, 1996).

A **Figura 5** mostra o surfactante na interface ar-água, na parte superior e mais abaixo a interação com uma partícula de óleo (apolar). Abaixo da cmc temos apenas monômeros e acima temos monômeros e micelas (MANIASSO, 2001).

**Figura 5.** Comportamento do surfactante na água com formação de micela com óleo em seu interior.

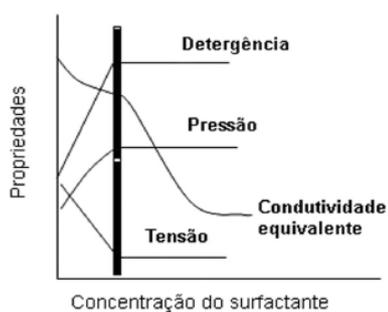


Fonte: Andersen (2009).

A importância do estudo da concentração micelar crítica deve-se à razão das micelas promoverem a solubilização das gorduras e, ainda, a catálise micelar. A cauda apolar interage com a água e a outra com o óleo.

Na **Figura 6** pode ser observado que no ponto de máximas detergência e pressão, bem como mínima tensão, está associada uma concentração, na qual denominou-se cmc, além disso ela foi medida com o uso de um potenciômetro (MANIASSO, 2001). A cmc pode ser determinada pela medição da condutividade e da tensão superficial (ROSSI *et al.*, 2006; RIZATTI *et al.*, 2009).

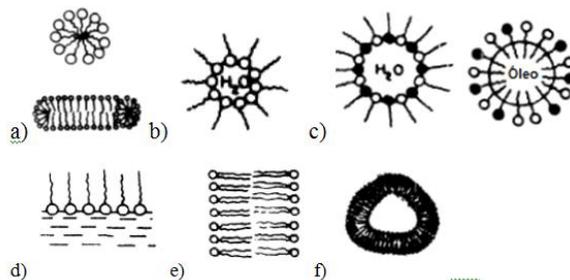
**Figura 6.** Propriedades de detergência, pressão, tensão, condutividade equivalente e tensão versus concentração do surfactante. A concentração micelar crítica está marcada pela barra vertical.



Fonte: RIZATTI *et al.* (2009).

Os agregados micelares interferem na cinética química da reação, pois elas podem atuar no grau de agregação do soluto ou do solvente. Assim, o agente tensoativo pode originar diferentes tipos de agregados a depender do tipo de solvente empregado. Segundo Maniasso (2001), estes agregados podem ser de seis tipos descritos a seguir: (a) micelas; (b) micelas inversas; (c) microemulsões com micelas inversas e diretas; (d) monocapas; (e) bicapas e (f) vesículas (**Figura 7**). Porém não foi encontrada informação na literatura de como estes agregados podem desfavorecer ou não a remoção do LAS.

**Figura 7.** Tipos de agregados de micelas.



Fonte: Adaptado de MANIASSO (2001).

### 3.3 IMPACTOS À SAÚDE E AO MEIO-AMBIENTE

A **Tabela 1** mostra algumas referências com as respectivas concentrações de LAS na água. Muitas pesquisas têm sido direcionadas no sentido de identificar e quantificar a ocorrência do LAS em águas de diversas fontes, dentre as quais: rios (TUBAL *et al.*, 2010), esgoto doméstico (CAMACHO-MUÑOZ *et al.*, 2014), esgoto industrial (CAMACHO-MUÑOZ *et al.*, 2012), água potável (TUBAL *et al.*, 2010), água subterrânea (JURADO *et al.*, 2012), e até em ambientes marinhos (GONZÁLEZ *et al.*, 2004).

**Tabela 1.** Concentração média de LAS para diferentes matrizes ambientais

Amostra	LAS ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Referência
Água de torneira	1	TUBAU <i>et al.</i> (2010)
Água subterrânea	5,06	JURADO <i>et al.</i> (2012)
Água potável	> 25	GOMEZ <i>et al.</i> (2011)
Afluente ETE	>3900	
Entrada do rio Besòs	48	
Afluente ETE Depurbaix	307-1920	TUBAL <i>et al.</i> (2010)
Afluente / Efluente da ETE Besos	532-1635 / 126/872	
Afluente/Efluente ETE Tarragona	525- 595/ 17 - 73	
Água do mar (julho)*	1,3	GONZÁLEZ; PETROVIC; BARCELÓ (2004)
Água do mar (outubro)*	5,5	
Sedimentos mar*	160 – 86.000	
Lago Dianchi	52,6	WANG <i>et al.</i> (2010)
Efluente ETE	30 - 480	OKBAH <i>et al.</i> (2012)

\* próximo ao ponto de descarga da ETE

Nas estações de verão/outono de 1991, e na primavera do ano seguinte, Tarbor & Barber (1995) estudaram a presença do LAS numa extensão de 2800 km no rio Mississipe (EUA). Ele foi encontrado tanto adsorvido nos sedimentos, quanto dissolvido na água. Porém a concentração adsorvida no sólido foi muito maior do que a dissolvida, no qual a primeira se concentrou na faixa de  $0,01 - 20 \text{ mg.kg}^{-1}$ , enquanto na segunda o surfactante foi encontrado em menos que 25% das amostras, na faixa máxima de  $28,2 \mu\text{g L}^{-1}$ . Na China, o LAS foi citado como o segundo composto mais tóxico ao ambiente marinho (WANG *et al.*, 2010).

González *et al.* (2004) afirmam que o LAS descartado pela ETE tende a acumular-se nos sedimentos marinhos, além disso, sugerem que a biodegradação de compostos acumulados em sedimentos ocorra de forma lenta. Segundo Gomez *et al.*

(2011), o tratamento convencional não permite remover os surfactantes, como o LAS do esgoto. Assim, outros processos devem ser aplicados para que se possam alcançar remoções satisfatórias.

Segundo relatório da *European Oilfield Speciality Chemicals Society* (2000), no ambiente marinho os organismos mais afetados pelo descarte indiscriminado dos surfactantes aniônicos são em ordem decrescente: (1) algas e algumas espécies de peixes, (2) moluscos, (3) crustáceos. Porém as larvas de crustáceos mostram uma sensibilidade maior para esses compostos em relação aos crustáceos adultos. Os efeitos tóxicos de um surfactante aniônico são mais severos para copépodes, quando em ambientes de alta salinidade (LEWIS, 1992).

### 3.4 FATORES INTERFERENTES NA REMOÇÃO DO LAS

As condições experimentais são variáveis, as quais podem ser alteradas ou fixadas e combinadas entre si, de forma obter um melhor efeito na remoção do surfactante. Alguns serão descritos, brevemente, nessa seção, tais como: i) temperatura, ii) salinidade, iii) ausência ou presença de oxigênio, iv) concentração de LAS, v) população de microrganismos, vi) reator, vii) co-substratos, viii) dureza da água e ix) pH.

#### 3.4.1 Temperatura

O efeito da temperatura sobre as reações bioquímicas pode ser avaliado pela equação de Arrhenius, desde que a enzima não sofra alterações em sua estrutura. Com o acréscimo da temperatura a velocidade da reação tende a aumentar até um ponto de máximo, então começa a decrescer (FOGLER, 2009).

Mauffret *et al.* (2011) estudaram a biodegradabilidade do LAS em biofilmes marinhos, para quatro temperaturas diferentes (6, 12, 16 e 21°C), as quais foram avaliadas pela equação de *Arrhenius*. Eles inferiram que o aumento da temperatura causou uma maior solubilidade do LAS, e este aumento causou uma maior mineralização, que teve como consequência uma maior dessorção. Este comportamento ocorre a fim de manter a distribuição do LAS em equilíbrio. Quanto maior foi a

temperatura, maior a cinética de mineralização do LAS. Do ponto de vista dos microrganismos envolvidos na biodegradação, eles dependem da origem dos mesmos.

Prats *et al.* (1997) estudaram a interferência desse efeito no processo aeróbio para três temperaturas, em °C:  $25,0 \pm 0,5$ ,  $15,0 \pm 0,5$  e  $9,0 \pm 0,5$ . As demais condições do processo foram: TDH = 6 h, tempo de detenção do lodo (TDL) = 10 h, OD = 4 – 6 mg.L<sup>-1</sup>, LAS = 10 mg.L<sup>-1</sup>, dureza em CaCO<sub>3</sub> = 150 mg.L<sup>-1</sup>. A 9°C, a remoção de LAS em termos de carbono orgânico dissolvido foi menor do que a 25°C, porém essa diferença não foi muito significativa, pois foi menor que 4%. Assim, não houve influência tão significativa com a variação de temperatura. Apesar disso, verificaram que a redução da temperatura foi determinante para reduzir o processo metabólico dos microrganismos presentes na biomassa. Esse resultado está concordante com León *et al.* (2003) embora tenham feito uso da água do mar.

Quiroga & Sales (1989) avaliaram o efeito da temperatura na degradação do LAS e observaram que em temperaturas acima de 15°C a remoção de LAS é mais eficiente do que abaixo desta temperatura. Porém, segundo dados de Lobner *et al.* (2005), quando a temperatura decai de 55 para 32°C, a remoção do LAS é prejudicada e ocorre aumento na produção de ácidos graxos voláteis (AGV's).

Souza *et al.* (2013) não observaram diferença significativa quando a degradação anaeróbia do LAS (30 mg LAS.L<sup>-1</sup>) foi conduzida a 20°C ou 30°C em reator batelada (2g SSV.L<sup>-1</sup>), no qual a biomassa era oriunda do esgoto doméstico coletado do reator UASB.

### 3.4.2 Salinidade

Yang *et al.* (2010) avaliaram a capacidade adsorptiva da montmorillonita (um mineral presente em solos argilosos) pelo LAS-Na. A adição de NaCl melhorou a adsorção de LAS pelo adsorvente com Ca<sup>2+</sup>. Desse modo, o NaCl adicionado pode atuar como inibidor na formação de micelas na superfície do sólido. Em outras palavras a diminuição da dureza pode ocorrer pela adição de NaCl, e conseqüentemente a precipitação é reduzida. A partir dos resultados dos pesquisadores, podemos inferir que a remoção do LAS por adsorção pode depender da troca iônica do meio, devido à disponibilidade de cargas do composto LAS (Na<sup>+</sup>), além das cargas disponíveis no adsorvente, o qual no caso do tratamento biológico é o lodo.

Segundo Vives-Rego *et al.* (1987), a degradação do LAS é mais efetiva em água doce frente ao ambiente marinho, devido à interação e à força iônica do meio, ie, aos sais dissolvidos. Ao contrário deles, Quiroga & Sales (1991) afirmaram que sedimentos marinhos podem melhorar a degradação do LAS, devido à presença de enzimas proteolíticas.

### **3.4.3 Tamanho da cadeia alquílica**

Há trabalhos que relatam o aumento da biodegradação com o aumento da cadeia alquílica, assim ocorre uma maior degradação no LAS-C<sub>14</sub> do que no LAS-C<sub>10</sub>. Quando se refere aos isômeros, esta biodegradabilidade é superior quando o grupamento sulfônico está mais afastado do radical metil pertencente à cadeia alquílica. Sucintamente, a produção de metano é incrementada quanto maior é a massa molar do homólogo (GARCÍA *et al.*, 2005).

Já Rubio *et al.* (1996) avaliaram a dependência da adsorção para os homólogos do LAS, entre os quais LAS-C<sub>10</sub> ao LAS- C<sub>13</sub>, onde inferiram que a adsorção é maior quanto maior é o homólogo, fato concordante Souza *et al.*(2013). Assim, os resultados de Garcia *et al.* (2005) são discrepantes com os apresentados por Rubio *et al.* (1996) e Souza *et al.* (2013).

### **3.4.4 Ausência ou presença de oxigênio**

Souza *et al.* (2013) estudaram alguns fatores atuantes na biodegradação anaeróbia do LAS e observaram a interação dos efeitos: pH, SSV: SSF e aeração inicial, quando a concentração de biomassa foi 2 g.SSV.L<sup>-1</sup>. A aeração prévia foi determinante, juntamente com os demais fatores para promover a biodegradação.

Larson *et al.* (1993) destacaram que o LAS somente é degradado anaerobicamente, se houver uma exposição prévia ao oxigênio. Neste sentido, Souza *et al.* (2013) e eles concordaram. Assim, muito embora se faça referência ao processo anaeróbio, micronichos aeróbios podem ocorrer e, dessa forma, podem ser os responsáveis por retirar do efluente o oxigênio tóxico aos macronichos anaeróbios (KATO, 1994). Estes micronichos também degradam o substrato presente na fase líquida, porém a velocidades reduzidas, devido à reduzida população. Larson *et al.* (1993) e Souza *et al.* (2013) não investigaram a interferência desses micronichos na

degradação do LAS, somente afirmaram que a biodegradação anaeróbia é auxiliada quando o efluente recebe aeração prévia.

Conforme relatos de Denger & Cook (1999), nas reações de desulfonação é fundamental a presença de oxigênio, a fim de incentivar sua ocorrência seria necessário ocorrer aeração prévia do efluente, embora o processo seja anaeróbio.

### 3.4.5 Concentração de LAS

Segundo estudos de Battersby & Wilson (1989), o LAS quando em altas concentrações inibe a formação de biogás na biodegradação anaeróbia, porém se em baixas concentrações favorece a formação de biogás. Outros pesquisadores como Garcia & Campos (2006) obtiveram conclusões análogas, além disso, reportaram a faixa de concentração de 5 - 10 g LAS de Na kg<sup>-1</sup> como aquela na qual a produção de biogás decresce.

Garcia *et al.* (2009) avaliaram o efeito da concentração do surfactante aniônico sulfonado, em termos de conversão a metano e notaram que o aumento dela desfavoreceu este rendimento energético. Ao utilizarem 15 mg.L<sup>-1</sup> do composto LAS ocorreu uma produção máxima de 40 mL, porém ao aumentarem para 170 mg.L<sup>-1</sup>, sua produção foi apenas 5 mL. Alguns pesquisadores como Sanz *et al.* (1999) estudaram o efeitos de toxicidade do LAS para as bactérias metanogênicas e inferiram o LAS como inibidor da atividade metanogênica (AME). Em estudo anterior Garcia *et al.* (2005) relatam que a biodegradação é melhorada do homólogo mais leve (C<sub>10</sub>-LAS) para o mais pesado (C<sub>14</sub>-LAS), ou seja, com o incremento do comprimento da cadeia.

Segundo Lara-Martín *et al.* (2007b), quando a concentração de LAS foi superior a 20 mg.L<sup>-1</sup>, ocorreu inibição da atividade dos microrganismos. Neste trabalho foi estudada a faixa de concentração de 10 – 50 mg.L<sup>-1</sup>, para a qual houve boa atividade dos organismos redutores de sulfato. Os SPCs sofreram aumento ao longo do tempo.

Conforme o trabalho de Souza *et al.* (2011) o aumento da concentração inicial de LAS da faixa de 10 a 100 mg.L<sup>-1</sup> desfavoreceu a atividade metanogênica específica (AME), ou seja, a produção de metano.

### 3.4.6 População de microrganismos

As técnicas de biologia molecular, como a reação em cadeia da polimerase (PCR - *Polimerase Chain Reaction*), eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE - *Denaturing Gradient Gel Electrophoresis*) (WEISS *et al.*, 2012), clonagem e sequenciamento do gene 16S rDNA (ASOK e JISHA, 2012) foram utilizadas a fim de identificar os microrganismos envolvidos na degradação do LAS.

As bactérias anaeróbias podem utilizar o LAS, quantitativamente, como única fonte de enxofre e a partir de um meio com sais de glicose (DENGER & COOK, 1999). Os autores explicam que ocorre uma dessulfonação, sob condições anóxicas e reportaram a participação da  $\gamma$ -*proteobacteria*.

Há registros na literatura do uso de consórcio de bactérias anaeróbias facultativas (*Pantoea agglomerans* e *Serratia odorífera* 2) para biodegradação do LAS, em que a biodegradação com cada uma delas, separadamente, não resultou numa biodegradação tão satisfatória quanto conjuntamente (KHLEIFAT, 2006). O autor testou a faixa de concentração de 200 – 700 mg LAS.L<sup>-1</sup> e 70% de biodegradação foi obtida para a menor concentração, e com as demais condições em: caldo nutriente ou co-substrato (5 g.L<sup>-1</sup> de peptona, 5 g.L<sup>-1</sup> de NaCl, 1,5 g.L<sup>-1</sup> de extrato de carne e 1,5 g.L<sup>-1</sup> de extrato de levedura), pH = 7,5, T= 37°C, agitação de 150 rpm. Já com todas as condições iguais e, somente, agitação mudada para 75 rpm, a biodegradação foi cerca de 40%.

Lara-Martín *et al.* (2007b) identificaram os microrganismos envolvidos na biodegradação anóxica do LAS, cujo as BRS foram o subgrupo mais numeroso encontrado pela técnica CARD-FISH (hibridização fluorescente *in-situ* por deposição catalisada). Entre as BRS estavam *Desulfobacterium* sp., *Desulfocapsa* sp. e *Desulfosarcina* sp. (*Desulfobacteralese*). A *Desulfosarcina* foi 97% similar a linhagem oXyS1, a qual existe relatos de crescimento em petróleo, xileno e tolueno, e pode mineralizar os compostos aromáticos pela redução do sulfato a sulfeto (HARMS *et al.*, 1999). Alguns microrganismos responsáveis pela dessulfonação do anel aromático foram identificados, tais como *Sulforhopalus singaporensis*, *Firmicutes/Clostridiales*. Outras bactérias responsáveis pela degradação anaeróbia do LAS foram a *Pseudomonas* e *Geobacter*. Para concentração de 50 mg LAS.L<sup>-1</sup>, a banda da *Sedimentibacter* foi eliminada, o que pode ter sido ao efeito inibitório sob as bactérias.

Os pesquisadores Oliveira *et al.* (2010) relataram a presença dos microrganismos pertencentes ao filo Bacteroidetes, Firmicutes, Actinobacteria e Proteobacteria. Conforme estudo de Spormann (2000), as BRS capazes de biodegradar os alcanos são predominantemente pertencentes à subclasse- $\delta$  da Proteobacteria.

Recentemente, Delforno *et al.* (2014) aplicaram a técnica de pirosequenciamento, a fim de avaliar a população de microrganismos envolvidos no processo de biodegradação anaeróbia do LAS, através do reator EGSB com lodo oriundo do reator UASB de abatedouro. Os filos predominantes foram em ordem decrescente: *Proteobacteria* (15-35%), *Firmicutes* (12 -17%), *Synergistetes* (4 – 7%), *Verrucomicrobia* (4 – 7%) e *Chloroflexi* (5 – 6%). O primeiro filo apresentou predominantemente, as famílias: *Desulfobulbaceae* (3 – 27%), *Syntrophorhabdaceae*, *Syntrophaceae* e *Syntrophobacteraceae*.

No trabalho dos pesquisadores foi realizado um 1º teste com biomassa adaptada com LAS sintético antes de receber o LAS de um efluente real, oriundo de uma lavanderia. Um 2º teste foi realizado sem esta adaptação e o pirosequenciamento mostrou que a *Desulfobulbaceae* era mais numerosa quando a biomassa não foi adaptada, ie, 3% e 27%, para o 1º e 2º testes, respectivamente. Além disso, o LAS removido por degradação foi ligeiramente, maior no 2º teste em relação ao 1º, ou seja, 78% versus 73%. Esta bactéria utiliza sulfato com acceptor de elétrons e o produz sulfeto por redução. A *Desulfobulbaceae* mostra habilidade para degradação de compostos aromáticos e realiza a remoção de carbono, através da redução dissimilatória de sulfato, assim torna-se suscetível a degradar o LAS e removê-lo. No caso de Mauffret *et al.*(2011), a adaptação da biomassa ao LAS causou diminuição da diversidade microbiana.

Segundo Hua *et al.* (2012), sem a interação adequada entre o composto LAS e os microrganismos no biofilme a biodegradação do alquilbenzeno linear sulfonado é mínima no período de 36 horas. Outros pesquisadores como Liu *et al.* (2004) reportaram que a alta concentração de OD (oxigênio dissolvido) promove facilidade à biodegradação, já um pH alto deve promover o processo de hidrólise.

### 3.4.7 Reator

O reator de leito granular expandido (EGSB) apresenta uma melhor eficiência, tanto pelo contato íntimo entre o esgoto e a biomassa, quanto pela taxa de recirculação do esgoto (KATO *et al.*, 1994 *apud* OKADA *et al.*, 2013a). Estes fatores podem explicar a melhor eficiência do EGSB para a degradação do surfactante alquilbenzeno linear sulfonado, conforme podemos observar através da **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Eficiência de remoção, adsorção e biodegradação para diferentes processos.

Referência	Reator	REM <sub>LAS</sub> (%)	ADS <sub>LAS</sub> (%)	BIO <sub>LAS</sub> (%)	LAS (mg.L <sup>-1</sup> )
DELFORNO <i>et al.</i> (2014)	EGSB / BA	63 ± 10 76 ± 18	9 7	56 73	13,2 ± 2,3 11,2 ± 5,3
	EGSB / BNA	79 ± 17	3	78	11,5 ± 5,4
SOUZA <i>et al.</i> (2013)	Batelada	84	34	84	30
OKADA <i>et al.</i> (2013a)	EGSB	-	6	46 ± 6	14,3 ± 0,8
OKADA <i>et al.</i> (2013a)	UASB	-	6	19 ± 8	13,8 ± 1,2
OKADA <i>et al.</i> (2013b)	UASB	84	8	76	12 – 13
OKADA <i>et al.</i> (2013c)	UASB	-	-	28,5	14
DELFORNO <i>et al.</i> (2012)	EGSB	57	9	48	14
OLIVEIRA <i>et al.</i> (2010)	LF com CA	96	10	86	14,7 ± 4,9
	LF com PV	99	0,5	98,5	18,8 ± 4,2
OLIVEIRA <i>et al.</i> (2009)	BIAH	70	-	28 e 27	14

Onde: REM<sub>LAS</sub> é a eficiência de remoção do LAS da fase líquida; ADS<sub>LAS</sub> é a percentagem de LAS removido por adsorção; BIO<sub>LAS</sub> é a eficiência de biodegradação do LAS; LF ao leito fluidizado; BA à biomassa adaptada; BNA à biomassa não adaptada; BIAH à biomassa imobilizada anaeróbio de fluxo horizontal; CA ao carvão ativado; PV corresponde às pérolas de vidro.

Delforno *et al.* (2014) empregaram um reator de leito granular expandido (EGSB), a fim de tratar o LAS com uma biomassa adaptada, proveniente do reator UASB de abatedouro, através de dois estágios de alimentação. No primeiro, a biomassa foi alimentada somente com LAS sintético, já no segundo estágio, a alimentação foi trocada para um LAS contido num efluente real, de lavanderia. A mudança da fonte de LAS não afetou, significativamente, o percentual mássico de LAS removido por adsorção ( $m_{ADS}$ ), pois os valores obtidos foram 9 e 7%, no 1º e 2º estágios, respectivamente. Já o percentual mássico de LAS removido por degradação ( $m_{DEG}$ ) foram 56 e 73%, respectivamente. Eles atingiram uma eficiência de remoção de DQO de 90 – 92%, e de sulfato ( $84,9 \pm 17,0$ )% com biomassa adaptada, e ( $87,5 \pm 25,0$ )%, com biomassa não adaptada.

Quando uma biomassa não adaptada foi utilizada no mesmo reator, com alimentação de efluente real os seguintes valores foram alcançados:  $m_{ADS} = 3\%$  e  $m_{DEG} = 78\%$ . Desse modo, é mais vantajoso empregar biomassa não adaptada, pois o processo

é mais rápido e mais econômico, além disso, consegue-se minimizar a remoção por adsorção, conseqüentemente, maximizar a biodegradação. A mudança da fonte de LAS não afetou a eficiência de remoção de DQO, pois antes era de 9%, e posteriormente, passou a 92%. Além disso, garantiu uma baixa concentração de AOVs, ao final do 2º estágio.

Okada *et al.*(2013b) realizaram seus experimentos em reator UASB e alcançaram como melhor resultado 76% de biodegradação e 8% de adsorção, totalizando 84% de remoção. No entanto, podemos notar que empregaram um concentração de LAS na faixa de 12 a 13 mg LAS.L<sup>-1</sup>. As demais condições são especificadas a seguir: carga orgânica específica (g DQO.g<sup>-1</sup> SVT): 0,03 ± 0,01; ii) sólidos totais (g ST): 1,6 ± 0,1; iii) sólidos voláteis totais (g SVT): 1,3 ± 0,1; iv) TDH (d): 92; v) cosubstrato - metanol, etanol e extrato de levedura (mg DQO.L<sup>-1</sup>): 19; vi) DQO afluente (mg DQO.L<sup>-1</sup>): 57 ± 4; vii) NaHCO<sub>3</sub> (mg.L<sup>-1</sup>): 700; T (°C): 30 ± 1; pH = 7; viii) lodo oriundo de abatedouro do reator UASB.

A baixa concentração de substrato neste trabalho pode ter sido a causa da boa taxa de biodegradação, pois conforme já verificado em outros estudos, o LAS a partir de uma determinada concentração pode provocar uma inibição da metanogênese (SOUZA *et al.*, 2011). Ou mesmo quando ela interage com outros fatores operacionais, como o pH, SSV:SSF e aeração prévia.

Souza *et al.* (2013) obtiveram uma biodegradação máxima de 84%, através dos seguintes parâmetros operacionais: sólidos suspensos voláteis = 2 g SSV.L<sup>-1</sup>; SSV/ SSF: 1/1; TDH = 20 d; cosubstratos – carboidratos, proteínas e lipídeos = 50 mg DQO.L<sup>-1</sup>; concentração de óleo = 0; T = 20 e 30°C; pH = 6; 8 mL de macro e micronutrientes; lodo do reator UASB; aeração prévia do afluente; concentração de LAS = 30 mg LAS.L<sup>-1</sup>.

Souza *et al.* (2013) realizaram o tratamento anaeróbio com concentração de LAS maior que Okada *et al.* (2013b), cujo TDH era menor, apesar disso, obtiveram uma biodegradação superior. Este comportamento pode ser atribuído ao melhor contato promovido pelo reator, já que o primeiro consistiu em um reator batelada e o segundo a um UASB. Outra explicação poderia ser referente à origem da biomassa, pois o primeiro provém do esgoto doméstico e o segundo do abatedouro.

Oliveira *et al.* (2010) realizaram a biodegradação do LAS, através de reator de leito fluidizado com o emprego de diferentes recheios. Assim, observaram que a melhor biodegradação foi obtida com pérolas de vidro (PV), onde somente 0,5% do LAS foi adsorvido ao recheio, e, cerca de 98,5% sofreu biodegradação.

Já Oliveira *et al.* (2009) empregaram dois reatores com biomassa imobilizada de fluxo horizontal, cujo primeiro teve como recheio *Charcoal* e o outro foi colocado uma mistura de argila com espuma de poliuretano. Algumas condições utilizadas foram  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) =  $30 \pm 2$ ; TDH = 12 h; DQO =  $550 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH = 7,2 a 7,8. O consumo de LAS ao longo dos reatores foi avaliado por CLAE e a matéria orgânica por DQO, os quais permitiram inferir que a presença de LAS não afetou a remoção de DQO. Em termos de LAS biodegradado, o primeiro reator contribuiu com 28% e o segundo com 27%. Enquanto no que se refere à adsorção, o reator de *Charcoal* apresentou menor adsorção que o segundo. Este resultado já era esperado, uma vez que o primeiro material suporte apresentava área superficial de  $3,51 \text{ m}^2$ , já a argila e a espuma de poliuretano estavam com  $1,08$  e  $43,8 \text{ m}^2$ , respectivamente. Os autores removeram o extrato de carne (fonte de carbono) e alimentaram os reatores apenas com LAS, bicarbonato de sódio e solução salina e observaram uma redução drástica na produção de metano.

### 3.4.8 Cosubstratos

Larson *et al.* (1993) forneceram como cosubstrato o nitrogênio para melhorar a biodegradação do LAS. Eles apontaram ainda, o nitrogênio como fornecimento energético adicional para biodegradação anaeróbia. Cosubstratos alcoólicos já foram utilizados, juntamente com extrato de levedura, a fim de verificar sua influência sobre a remoção do LAS, entre eles metanol e etanol (OKADA *et al.*, 2013c). As concentrações foram adicionadas no reator em quatro estágios, onde ambas as concentrações foram  $550$ ,  $500$ ,  $150$  e  $200 \text{ mg DQO.L}^{-1}$ , para o estágio I, II, III e IV, respectivamente. E o extrato de levedura só foi adicionado no estágio IV, numa concentração de  $200 \text{ mg DQO.L}^{-1}$ , fato que propiciou o aumento na remoção de LAS, em relação aos demais estágios, onde não houve adição do extrato.

Quando a concentração de cosubstrato foi acrescentada de  $50$  para  $1000 \text{ mg DQO.L}^{-1}$  houve um aumento de 72% para a concentração de LAS adsorvida na

biomassa. Porém quando a concentração de óleo aumentou de 0 para 10 g.L<sup>-1</sup> ocorreu um aumento menor no LAS da biomassa, em apenas 38% (SOUZA *et al.*, 2013).

Okada *et al.* (2013a) estudaram os efeitos das diferentes concentração de ácidos graxos voláteis sobre a degradação do tensoativo LAS, através do reator UASB e EGSB. Para o UASB, quando a faixa de concentração do ácido acético estava entre 2-45 mg/L. Nas referências a, b e c de Okada *et al.* (2013) foram empregadas alcoóis de cadeia curta como co-substratos, em substituição à glicose, maltose, pois segundo os autores podem reduzir os custos. Porém, no trabalho de Okada *et al.* (2013c) verificou-se que a adição de extrato de levedura ao co-substrato (metanol e etanol) aumentou a taxa de remoção de LAS. Além disso, foi observado um acréscimo na comunidade das *archaeas* metanogênicas e nas bactérias anaeróbias, o que levou a uma perda da biomassa. Conforme os dados reportados, foi possível obter uma remoção de 40% para o LAS sem a adição do extrato de levedura, e após a adição, 50% de remoção.

Costa *et al.* (2007) estudaram a concomitante digestão anaeróbia dos seguintes compostos: (i) detergente, (ii) óleo, (iii) lodo de esgoto. O TDH para o sistema sob estudo foi superior ao de Souza *et al.* (2013), cujo valor foi 150 dias. Além disso, empregou-se T = 28 – 32°C, 200 mL lodo (26,7 g.SSV.L<sup>-1</sup>), proveniente do reator UASB da estação de tratamento de esgoto de Campina Grande foi imobilizado por 20 horas com 600 mL da mistura de cada substrato e 100 mL da solução de nutrientes. Posteriormente, adicionaram o mesmo volume de substrato, onde as concentrações foram: LAS (1,0; 1,5 e 3,0 g.L<sup>-1</sup>), óleo (0,03 e 0,06), água (900 mL).

Para cinco dos seis experimentos, a fonte de nutrientes foi uma solução de nutrientes sintética e, para o último experimento, o esgoto foi empregado como fonte de nutrientes. O experimento com a maior produção de metano foi aquele com as condições operacionais: LAS = 3,0 g, óleo = 0,03 g e 100 mL da solução de nutrientes. Em seguida, o tratamento com esgoto ao invés da solução de nutrientes foi o mais produtivo em termos de metano, onde a concentração de LAS foi 50% maior que experimento anterior, porém a massa de óleo igual. Segundo os pesquisadores, as concentrações de LAS não foram tóxicas para as bactérias metanogênicas.

### **3.4.9 Dureza da água**

Três mecanismos podem atuar na remoção do LAS: adsorção, biodegradação e precipitação (BOLUDA-BOTELLA *et al.*, 2010), onde este último se refere à interação

de cargas entre o LAS, as substâncias presente no efluente, a água e o adsorvente. A dureza da água, a concentração de íon  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  interferirá na solubilização ou precipitação do LAS na forma de  $\text{Ca}(\text{LAS})_2$ , fato que reduz a disponibilidade e toxicidade do surfactante uma vez precipitado (OKBAH *et al.*, 2012).

Este aspecto é um dos mais importantes, visto que a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  influencia a tendência em promover a precipitação do LAS do efluente ou a solubilização (OKBAH *et al.*, 2012). Quanto maior essa concentração, maior é a tendência em ocorrer precipitação, em que o LAS precipita na forma de  $\text{Ca}(\text{LAS})_2$  e  $\text{Mg}(\text{LAS})_2$ .

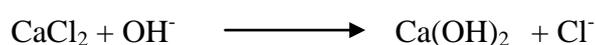
Adicionalmente, quando a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  diminui o LAS adsorvido pelo lodo aumenta, pois diminui a repulsão eletrostática com a cauda polar do LAS. Uma vez estudada a influência da dureza de água sob o LAS, pode ser utilizada uma ferramenta auxiliar intitulada diagrama de fases. Através deste é possível conhecermos o produto de solubilidade do LAS em cálcio, e a partir daí conhecer, para qual concentração ocorre precipitação do surfactante. Essa concentração é conhecida como concentração micelar crítica (cmc), já explicada em tópicos anteriores.

Yang *et al.* (2010) observaram que o  $\text{Ca}^{2+}$  liberado para a solução varia com a quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  presente no adsorvente, e conseqüentemente, a quantidade de LAS precipitado varia com a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  disponível em solução. Os autores inferiram que o adsorvente removeu pouco o LAS, quando o adsorbato foi saturado com  $\text{Na}^+$ , porém a eficiência de adsorção foi superior quando o  $\text{Na}^+$  foi substituído pelo  $\text{Ca}^{2+}$ . Estes resultados estão concordantes com resultados anteriores (PIN-HUA *et al.*, 2006).

Souza *et al.* (2013) relatam que ocorreu um aumento médio para a biodegradação do LAS em 23%, quando a temperatura foi fixada em  $30^\circ\text{C}$  e a concentração de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) foi aumentada de 10 para  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . A opção por este sal como fonte de cálcio não foi a mais adequada, devido sua baixa solubilidade em água, apresentada por O'Neil (2006) como praticamente insolúvel. Outras fontes de cálcio tais como o hidróxido de cálcio e cloreto de cálcio apresenta maior solubilidade em água, cerca de  $185 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $745 \text{ g.L}^{-1}$  (GREEN & PERRY, 2008). No entanto, o primeiro é prejudicial a muitos microrganismos, enquanto o cloreto de cálcio pode ser convertido ao hidróxido de cálcio, uma vez que depende do pH da solução.

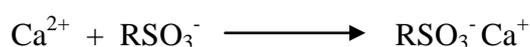
Matheson; Cox e Smith (1985) investigaram a dinâmica de precipitação do LAS com os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ , os quais foram precipitados a sulfonato de cálcio. Estes íons causaram diminuição no poder de detergência do surfactante, uma vez que parte do LAS foi precipitado como cálcio. Os pesquisadores obtiveram um diagrama de fases, conhecido por diagrama trifásico, no qual a concentração de LAS é a variável dependente e a concentração de cálcio a independente. O cloreto de cálcio foi empregado como fonte de cálcio.

Dependendo do pH do meio, o  $\text{Ca}^{2+}$  pode precipitar na forma de hidróxido de cálcio, conforme pode ser observado na reação química a seguir:



O hidróxido de cálcio é apontado pelo estudo de Estrela *et al.* (1994), como inibidor de enzimas bacterianas e como ativador da enzima tecidual, cujo exemplo pode-se citar a fosfatase alcalina. Esta enzima é hidrolítica e atua na faixa de pH de 8,6 a 10,3. Além disso, apontaram o hidróxido de cálcio como prejudicial sob as bactérias aeróbias, anaeróbias e micro-aerofílicas.

Segundo Westall (1999), a adsorção do LAS é incrementada com o aumento da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ . Este fenômeno pode ser atribuído a possível formação de um complexo do LAS com o  $\text{Ca}^{2+}$ , carregado positivamente, o qual pode ser adsorvido na superfície do sólido de carga oposta, conforme a reação.



#### 3.4.10 pH

O controle do pH é fundamental na regulação proteica, no transporte celular, no metabolismo, bem como em outras atividades biológicas (LEHNINGER, 1986). Os pesquisadores Rubin e Farber (1990) afirmam que em pH elevado, os íons hidroxilas afetam o transporte químico na membrana, cujo processo foi denominado de peroxidação lipídica ou saponificação. Este mecanismo bioquímico promove a destruição dos ácidos graxos insaturados, bem como os fosfolipídios. Os íons hidrogênio removidos pelos íons hidroxilas são convertidos a radical lipídicos, que por sua vez reagem com oxigênio, os quais formam mais um radical lipídico. Este processo ocorre em cadeia, assim ocorre até que todas as espécies estejam disponíveis.

A influência do pH sobre a biodegradação e adsorção de LAS foi avaliada, conjuntamente, com outros fatores como SSV: SSF e aeração prévia do efluente (SOUZA *et al.*, 2013). Desse modo, inferiram que na ausência de aeração prévia a adsorção foi maior a pH = 6, já na presença foi maior a pH = 8. Em outras palavras, presença de íons H<sup>+</sup> provoca maior interação do LAS com o lodo.

Há uma forte interação dos surfactantes com as proteínas, pois ambos mostram um comportamento anfifílico, desta forma, mostram uma natureza de interação hidrofóbica e eletrostática (JONES, 1992; OTZEN *et al.*, 1999). O efeito da interação eletrostática sofre bastante influência do pH, pois quando este encontra-se alcalino a interação é fraca. Enquanto em pH ácido esta é forte, já que as proteínas transportam uma carga positiva. Dessa maneira, contribui para interação com a cauda negativa do surfactante aniônico (ANDERSEN *et al.*, 2009).

### 3.5 REMOÇÃO DO LAS DO LODO

O LAS tem sido largamente utilizado para auxiliar na solubilidade e estabilidade de compostos apolares em água (CASTRO; OJEDA; CIRELLI, 2014), além disso, podem influenciar a mobilidade natural das moléculas. Dessa maneira, seu uso é comum em processos de bioremediação de hidrocarbonetos aromáticos (MAO *et al.*, 2015), pesticidas, hidrocarbonetos saturados com a finalidade de melhorar a biodegradação. No entanto, em outras situações observou-se a facilidade de auxiliar a adsorção, dentre as quais citamos a adsorção de tetracloreto, naftaleno e fenantreno em superfícies de óxido de alumínio, conforme Park & Jaffe (1993).

Segundo Yoshida *et al.* (2013), a massa de LAS remanescente no lodo secundário é praticamente nula, em relação à massa de LAS no lodo primário e ao efluente deixado pelo tratamento secundário. Além disso, podemos notar que a fração mássica de LAS contida no lodo desidratado foi muito inferior à fração mássica contida no centrifugado. Assim, o LAS antes adsorvido pelo lodo primário, sai dele após digestão anaeróbia, e desidratação, uma vez que é transferido para o centrifugado.

Os resultados de Yoshida *et al.* (2013) são concordantes com Mugray & Kumar (2008), pois eles inferiram que lodos digeridos em condições aeróbias, possuem um menor percentual de LAS, em relação aos lodos primários e os lodos digeridos anaerobicamente. Conforme inferiu Yoshida *et al.* (2013) somente 33,8% do LAS foi

removido, através do processo de digestão anaeróbia, já o processo aeróbio removeu 77,9%, fato este já confirmado por outros estudos (BERNA *et al.*, 1989; PRATS *et al.*, 1997).

Prats *et al.* (1997) relatam ocorrer baixa remoção de surfactantes aniônicos no tratamento por digestão anaeróbia, enquanto Mösche & Meyer (2002) estudaram a influência do tempo de exposição para a toxicidade do LAS neste mesmo tratamento. Já Terzic *et al.* (1992) destacam a facilidade do LAS em ser removido sob condições aeróbias, onde apresenta tempo de meia-vida da ordem de poucos dias.

Mugray & Kumar (2009) conseguiram eficiência de remoção para LAS de 8 – 30%, através de um sistema UASB. Essa baixa remoção eles atribuíram ao fenômeno da adsorção pelo lodo. Além disso, testaram um sistema composto por: um tanque UASB e uma lagoa de polimento e, ainda dessa maneira, não obtiveram êxito na remoção do LAS, devido à adsorção.

Conforme dados de Mcevoy & Giger (1996), o lodo, cujo tratamento foi anaeróbio apresenta concentração de LAS elevada, ie, na faixa de 5 a 10 g LAS.kg<sup>-1</sup> de sólido seco. Da mesma forma, Berna *et al.* (1989) demonstraram uma concentração muito inferior para o lodo proveniente do tratamento aeróbio, cerca de 100 vezes menor do que a mostrada o lodo anaeróbio.

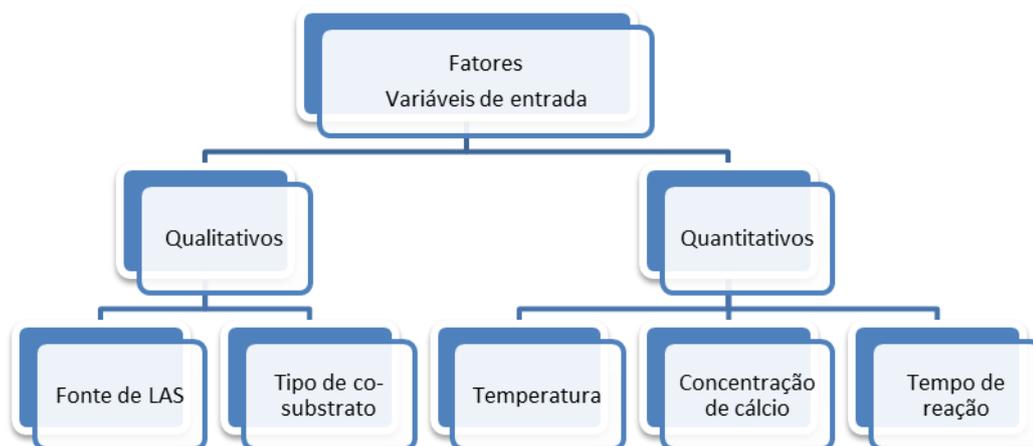
Há relatos da presença de LAS em lodo tratado e aplicado no solo como fertilizante, além disso, já foi encontrado adsorvido ao lodo, antes mesmo de ser tratado na estação de tratamento de esgoto (CLER, 2014). Segundo Matthijs & Henau (1985) *apud* Cler (2014), em torno de 30% do LAS oriundo na rede é adsorvido ao lodo antes de chegar para tratamento. O LAS encontrado do solo apresenta tempo de meia vida de 5 a 33 dias (CLER, 2014), fato que poderia ser atribuído à radiação solar e à presença de consórcio de microrganismos, os quais podem sofrer condições mais adequadas à biodegradação.

### 3.6 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

Fatores qualitativos e quantitativos, denominados variáveis de entrada podem interferir na resposta do experimento (BARROS NETO *et al.*, 2010). Ao citarmos como

exemplo a de biodegradação anaeróbia do LAS (resposta) poder-se-iam atribuir como alguns fatores envolvidos, os mostrados no fluxograma exemplo da **Figura 8**. Como fonte de LAS poderiam ser empregadas: detergente líquido, detergente em pó, padrão analítico ou esgoto.

**Figura 8.** Fluxograma exemplo para as variáveis de entrada no tratamento anaeróbio do LAS.



Fonte: Baseado em BARROS NETO, 2010.

Barros Neto *et al.* (2010) recomendam que sejam respondidas três indagações antes de iniciarmos a execução do planejamento:

- 1ª indagação – Quais os fatores ou variáveis de entrada?
- 2ª indagação - Quais as respostas de interesse os variáveis de saída?
- 3ª indagação – Quais ou quais objetivos(s) almeja-se alcançar?

Para construção de modelos empíricos relacionando as variáveis de entrada com as de saída são geralmente utilizados *softwares* como *Statistica* (SOUZA, 2013), *Matlab* (BREITKREITZ; SOUZA; POPPI, 2014). As equações geradas pelos *softwares* poderiam ser utilizadas, posteriormente, para realizar previsões. No tratamento anaeróbio, a saída pode ser as eficiências de remoção da DQO, COT, remoção de LAS, adsorção ou biodegradação.

Segundo Montgomery (2001), um planejamento fatorial com  $k = 2$  fatores, em dois níveis (-1, +1) pode ser representado pelo modelo linear, dado pela Equação (1):

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + \varepsilon \quad (1)$$

Onde:

$\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_{12}$ : são os parâmetros determinados no modelo;

$x_1$  e  $x_2$ : são as variáveis;

$y$ : é a resposta.

$\varepsilon$ : é o termo que representa os erros aleatórios.

Souza *et al.* (2013) avaliaram a interferência de alguns fatores sobre o aumento da degradação anaeróbia do LAS. Para isto, realizaram um planejamento fatorial  $2^k$ , onde executaram três experimentos divididos em subexperimentos, todos com a mesma concentração de LAS ( $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ), mesmo teor de SSV ( $2 \text{ g SSV.L}^{-1}$ ), e tempo de detenção hidráulico (TDH) de 20 dias.

No primeiro, um planejamento foi  $2^3$ , o que equivale a oito experimentos, nos quais observaram a influência do pH, da relação sólidos suspensos voláteis: sólidos suspensos fixos (SSV: SSF), bem como da aeração prévia do afluente. Os experimentos posteriores foram executados segundo um planejamento  $2^2$ , no qual foi avaliada a interferência da concentração do co-substrato ( $\text{mg DQO.L}^{-1}$ ) e da concentração de óleo.

Nos experimentos finais, o planejamento foi com duas variáveis, no qual os efeitos avaliados foram temperatura e dureza da água em termos de carbonato de cálcio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). Os pesquisadores observaram que não havia efeito individual destas grandezas sob a adsorção ou biodegradação, embora tenham verificado interação significativa dos efeitos pH, SSV: SSF e aeração prévia. Além disso, observaram maior adsorção do LAS na biomassa sob as condições de: pH = 6, DQO =  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  (co-substrato),  $10 \text{ g.L}^{-1}$  (óleo), SSV: SSF = 1:2 e aeração inicial. Enquanto que a maior biodegradação ocorreu para este mesmo pH, DQO =  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , sem a presença de óleo, SSV:SSF = 1:1 e aeração inicial.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

Como fontes de LAS foram empregadas: o padrão *sodium dodecylbenzenesulfonate* (*Sigma-Aldrich*) e o detergente comercial (*Minuano Fresh*), ambos com pureza determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O substrato foi preparado a partir dos ácidos acético (*Ensure*, 100%), propiônico (*Merck*, > 99%) e butírico (*Fluka*,  $\geq 99,5\%$ ), que corresponderam aos ácidos graxos voláteis (AGVs). O cloreto de cálcio anidro (*Vetec*, 96%) foi empregado como fonte de cálcio e o bicarbonato de sódio (*Fmaia*, 99,7 – 100,3%) foi empregado a fim de garantir tamponamento do sistema, em que foi obedecida à proporção de 1 g DQO para 1 g  $\text{NaHCO}_3$ . Uma base de hidróxido de sódio foi empregado para ajustar o pH, assim como o ácido acético glacial (*Dinâmica*, PA)

A solução de micronutrientes foi composta pelas substâncias da **Tabela 3**. Enquanto que na solução de macronutrientes foram utilizados cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), hidrogenofosfato de potássio ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) e extrato de levedura, nas concentrações de 280, 100, 252 e 100  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Uma vez obtida, a solução de micronutrientes foi adicionada à solução de macronutrientes na proporção de 0,1% do volume da solução de macronutrientes. A solução de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) foi obtida separadamente.

**Tabela 3.** Reagentes empregados na obtenção da solução de micronutrientes.

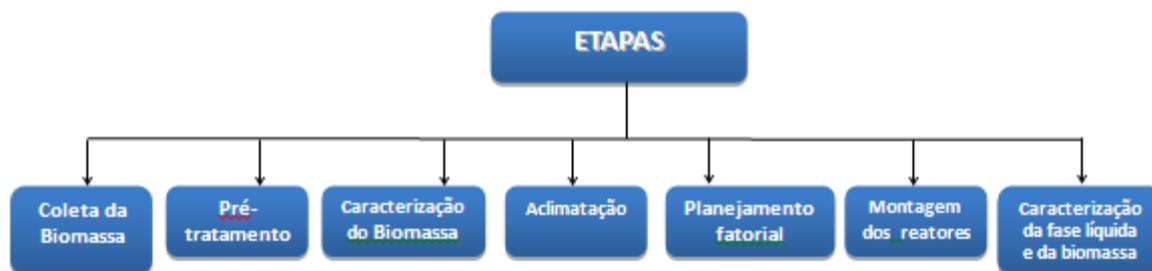
Nº	Substâncias químicas	Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Nº	Substâncias químicas	Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
1	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$2,0 \cdot 10^3$	7	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38
2	$\text{ZnCl}_2$	50	8	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$2,0 \cdot 10^3$
3	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500	9	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90
4	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	142	10	$(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
5	$\text{NaSeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	164	11	EDTA	$1,0 \cdot 10^3$
6	$\text{H}_3\text{BO}_3$	50	12/13	Resazurina / HCl	200 / 1 $\text{mL.L}^{-1}$

Fonte: FLORENCIO, 1994

## 4.2 Etapas da pesquisa

As etapas do presente trabalho podem ser observadas na **Figura 9**, cuja etapa seis, da esquerda para direita (montagem dos reatores) pode ser chamada também de inoculação dos experimentos.

**Figura 9.** Fluxograma com as etapas da pesquisa.



### 4.2.1 Coleta da biomassa

A biomassa foi coletada de uma, das oito células do reator anaeróbio de leito de lama (UASB), localizado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Mangueira em Recife / PE.

### 4.2.2 Pré-tratamento da biomassa

Uma vez coletada, a biomassa foi submetida a uma etapa de pré-tratamento (elutrição), na qual a biomassa foi transferida a um béquer e lavada com água potável. Ao final de cada lavagem, aguardou-se a sedimentação do lodo para remover a água do sobrenadante. Estas lavagens e sedimentações foram realizadas sucessivas vezes, até que a água do sobrenadante estivesse clarificada (**Figura 10**).

**Figura 10.** Pré-tratamento da biomassa.

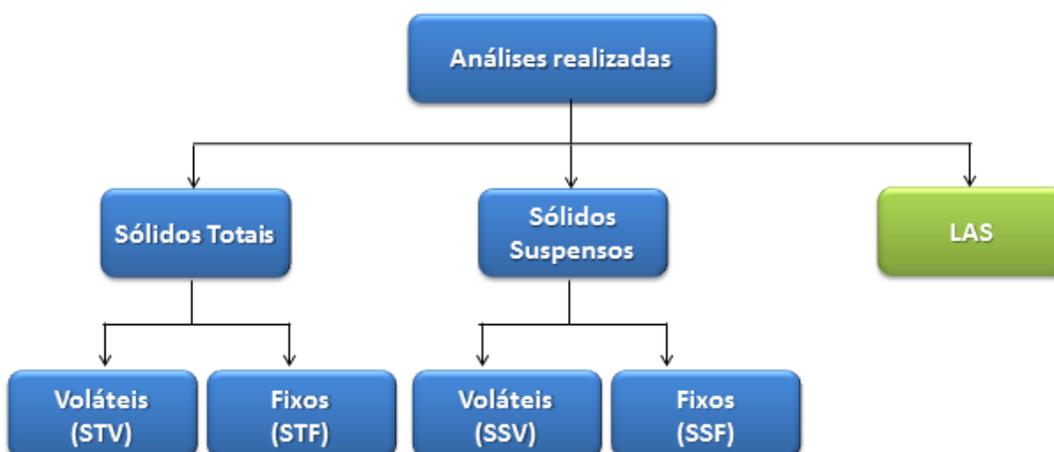


Posteriormente, o sólido foi armazenado em geladeira a 4°C, onde foi deixado em torno de 10% do volume de líquido sobrenadante, para que o lodo permanecesse úmido. Além disso, a garrafa com a biomassa pré-tratada foi armazenada com um volume de *headspace* correspondente a 20% do volume da garrafa e uma folga na tampa, a fim de evitar eventual rompimento da garrafa pelo acúmulo de gases.

### 4.2.3 Caracterização da biomassa

Uma vez pré-tratada a biomassa foi caracterizada conforme mostra o fluxograma da **Figura 11**, cujas análises foram descritas no tópico a seguir.

**Figura 11.** Fluxograma com as determinações realizadas na biomassa.



#### 4.2.3.1 Determinação de sólidos

Os sólidos totais fixos (STF) e os sólidos totais voláteis (STV) foram determinados, conforme APHA (2000). Assim, 100 mL de lodo úmido ( $V_{\text{biomassa}}$ ) foi centrifugado a 300 rpm por 5 min. Posteriormente, foram retirados cerca de 5 g do sedimentado que foram pesados ( $m_1$ ) em uma cápsula de porcelana de massa conhecida ( $m_1'$ ), a fim de ser levada à estufa aquecida a 105°C por 24 h. Uma vez retirada, a cápsula foi levada a um dessecador para que atingisse a temperatura ambiente para então ser pesada, a qual foi denominada massa ( $m_2$ ). Em seguida, a cápsula foi colocada em mufla por 2 h, a 550°C. Uma vez encerrado, foi transferida ao dessecador, para posterior pesagem e registro da massa ( $m_3$ ). Com as Equações (2), (3) e (4) foram computados os STF, STV e sólidos totais (ST), respectivamente. Ambas as medidas foram realizadas em triplicata.

$$\text{STF (g.L}^{-1}\text{)} = [m_3 - (m_1 + m_1')].10^3. (1/V_{\text{biomassa}}) \quad (2)$$

$$\text{STV (g.L}^{-1}\text{)} = (m_2 - m_3).10^3. (1/ V_{\text{biomassa}}) \quad (3)$$

$$\text{ST (g.L}^{-1}\text{)} = [(m_1 + m_1') - m_2].10^3. (1/V_{\text{biomassa}}) \quad (4)$$

Uma membrana de celulose (0,45  $\mu\text{m}$ ) foi lavada com água deionizada, seca em estufa a 105°C por 1 h, e colocada em dessecador até temperatura constante. Posteriormente, esta foi pesada com precisão  $\pm 0,0001$  g, cuja massa intitulou-se  $m_4$ . Para a determinação dos sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV), e fixos (SSF), o sobrenadante do centrifugado foi filtrado na membrana. Então, foi colocado em estufa a 105°C por 1 h, depois colocada em dessecador, a seguir foi pesada, cuja massa denominou-se  $m_5$ . Logo, foi colocado o conjunto em mufla por 15 min a 550°C. Uma vez resfriada, foi levada ao dessecador e pesada, cuja massa foi  $m_6$ . Os SST, SSV e SSF podem ser calculados através das Equações (5), (6) e (7):

$$\text{SST (mg.L}^{-1}\text{)} = (m_5 - m_4).10^6. (1/V_{\text{amostra}}) \quad (5)$$

$$\text{SSV (mg.L}^{-1}\text{)} = (m_5 - m_6).10^6. (1/V_{\text{amostra}}) \quad (6)$$

$$\text{SSF (mg.L}^{-1}\text{)} = (m_6 - m_4).10^6. (1/V_{\text{amostra}}) \quad (7)$$

#### 4.2.3.2 Umidade

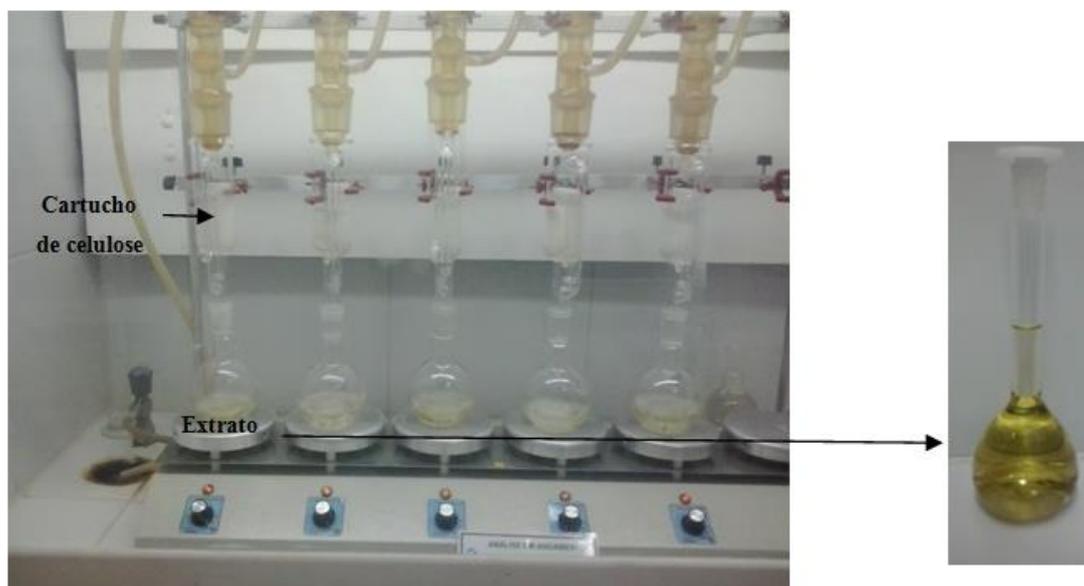
A partir dos dados para a determinação de sólidos, a umidade (UMID) foi calculada a partir da Equação (8).

$$\text{UMID (\%)} = [(m_1 + m_1') - m_2] \cdot 100 / m_1 \quad (8)$$

#### 4.2.3.3 Determinação de alquilbenzeno linear sulfonado

O LAS foi determinado na biomassa e na fase líquida. No caso da biomassa, esta foi lavada, conforme descrito anteriormente. Posteriormente foi seca em estufa por 24 h, e então colocada em dessecador após este intervalo. Cerca de 1 g da biomassa seca foi pesada dentro de um cartucho de celulose. O cartucho foi transferido ao *soxlet* do conjunto (**Figura 12**), onde 150 mL de metanol comercial foram adicionados ao balão de fundo chato, onde havia pérolas de bórax, a fim de auxiliar a transferência de massa.

**Figura 12.** Extração em fase sólida com *soxlet* e metanol como solvente, para retirada do LAS adsorvido.



Fonte: Autoria própria

Após 8 h de extração, o aquecimento foi desligado e aguardou-se resfriamento do sistema. Então, o conteúdo do balão de fundo chato foi transferido ao balão volumétrico de 100 mL. O restante do metanol presente no *soxlet* foi empregado para arrastar o LAS disponível nas pérolas e nas paredes do balão de fundo chato, até

completar menisco. Caso o volume disponível no balão de fundo chato ultrapassasse o conteúdo do balão volumétrico, evaporava-se cerca de 25% do conteúdo, depois ressuspensava-se para 100 mL. Cerca de 1 mL foi retirado e filtrado em membrana de *nylon* de 22  $\mu\text{m}$ . Em um *vial* de 1,5 mL, adicionou-se 500  $\mu\text{L}$  do filtrado e 500  $\mu\text{L}$  de água classe A (*Mili-q*).

#### 4.2.4 Aclimação da biomassa anaeróbia

Antes da aclimação a biomassa, foram determinados os SSV, conforme APHA (2000). Com esse resultado, empregou-se a Equação (9) para a determinação da massa de biomassa utilizada em cada um dos experimentos (PIVELI; KATO, 2005). A concentração de SSV definida para cada reator foi igual a 2 g SSV.L<sup>-1</sup>.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (9)$$

Onde:

$C_1$  = é a concentração de SSV da biomassa bruta;

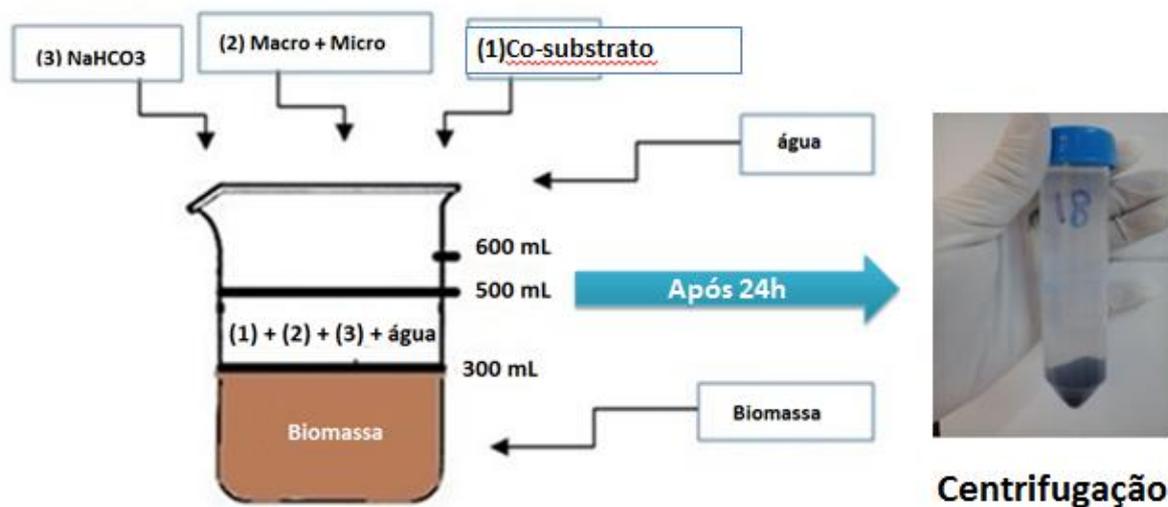
$C_2$  = é a concentração no reator;

$V_1$  = é o volume de biomassa;

$V_2$  = é o volume útil do reator.

A biomassa foi aclimatada um dia antes da montagem dos reatores, em um béquer de 600 mL, onde o volume útil ocupado foi 500 mL, conforme pode ser observado na **Figura 13**.

**Figura 13.** Aclimação da biomassa, onde: (1) é o volume da solução de AGVs adicionado para que a concentração final na aclimação seja de  $500 \text{ mg DQO.L}^{-1}$ , (2) corresponde aos 100 mL da solução de macronutrientes+ micronutrientes, (3) é o volume da solução de  $\text{NaHCO}_3$  adicionado para que a concentração final na aclimação seja de  $1 \text{ g NaHCO}_3$  para  $1 \text{ g DQO}$ .



Fonte: Autoria própria

Inicialmente 300 mL da biomassa foram adicionadas ao béquer. O volume da solução de macronutrientes correspondeu a 20% do volume útil. Uma solução AGVs, composta por 1 g de ácido acético ( $\text{C}_2$ ), 1 g ácido propanoico ( $\text{C}_3$ ) e 1 g ácido butírico ( $\text{C}_4$ ) foi o substrato empregado, cuja concentração final em termos de DQO foi de  $440 \text{ g DQO.L}^{-1}$ . O pH dos AGVs foi ajustado com NaOH a 40% até  $\text{pH} = 7$ . A quantidade de substrato empregada foi determinada com base no volume útil do reator de condicionamento. Assim, pela teoria da diluição foi a concentração de AGVs final na aclimação foi  $500 \text{ mg DQO.L}^{-1}$ . Posteriormente, foi completado com água até a marca de 500 mL. O pH foi verificado, e caso necessário ajustado para  $\text{pH} = 7$ , empregando uma solução de NaOH a 40%. O reator foi coberto com papel alumínio e colocado em uma sala com temperatura controlada ( $30^\circ\text{C}$ ). Após 24 horas, o reator da **Figura 16** teve seu sobrenadante removido, e a biomassa aclimatada foi centrifugada por 2 min a 300 rpm. O lodo foi separado para a montagem dos reatores.

#### 4.2.5 Avaliação das condições de trabalho / Planejamento fatorial

Um planejamento fatorial do tipo  $2^k$  foi realizado, com  $k$  fatores ( $k = 6$ ) em dois níveis, mais (+) e menos (-), incluindo um ponto central (0), no qual cinco réplicas foram escolhidas, a fim de investigar a interferência da variação destes parâmetros na biodegradação e na adsorção do LAS e seus homólogos (C10, C11, C12 e C13). Além disso, outras respostas foram avaliadas entre elas: remoção de DQO e sulfato. No total, foram montados 69 experimentos. O *software StatSoft Statistica 8* foi uma ferramenta auxiliar na avaliação das respostas. Cada nível refere-se a um valor do parâmetro, os quais podem ser observados com mais detalhes na **Tabela 4**. Baseado na literatura sobre biodegradação do LAS, os valores dos parâmetros da **Tabela 4** foram escolhidos (OKADA *et al.*, 2013 a; 2013b; 2013c; SOUZA *et al.*, 2013; SANZ *et al.*, 2003).

**Tabela 4.** Planilha com as variáveis de entrada ou parâmetros a serem estudados neste trabalho, onde a fonte de LAS (D:P) apresentou 30 mg LAS.L<sup>-1</sup> e foi composta ou por padrão, ou detergente ou a mistura de ambos.

Nível	tr (d)	Co-substrato (mg DQO.L <sup>-1</sup> )	pH	D:P	T (°C)	Ca (mg.L <sup>-1</sup> )
-1	20	50	6,0	Só padrão (P)	20	10
0	30	275	7,0	Mistura D e P	25	255
+1	40	500	8,0	Só detergente (D)	30	500

tr – tempo de reação; CS: é a concentração de co-substrato em termos da mistura de AGVs; D: P – fonte de LAS (detergente: padrão); T – temperatura e Ca – a concentração de cálcio;

O parâmetro tr, é o tempo de reação ou tempo que o experimento permaneceu inoculado em frasco do tipo sacrifício. O controle da temperatura (T) foi realizado em três lugares diferentes: (i) uma geladeira para 20°C, (ii) uma incubadora para 25°C e uma sala controlada a 30°C.

Segundo Montgomery (2001), um planejamento fatorial deve ser realizado na ordem aleatória de maneira a evitar tendências. Assim, os experimentos foram executados de forma aleatória, como pode ser observado na **Tabela 5**. Esta tabela é possível observar que as siglas M1 até M9 correspondem a cada montagem realizada, onde a cada uma foi atribuída uma cor diferente. Em cada montagem foram inoculados oito experimentos por semana, com exceção da M9, cuja quantidade de experimentos inoculados foi cinco. O primeiro experimento inoculado corresponde à sigla (1° EXP<sub>INOC</sub>), e assim sucessivamente até o 8° EXP<sub>INOC</sub>.

**Tabela 5.** Ordem aleatória de execução dos experimentos.

Montagem	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
1° EXP <sub>INOC</sub>	57	31	11	51	1	42	52	35	41
2° EXP <sub>INOC</sub>	19	10	50	69	20	49	27	8	61
3° EXP <sub>INOC</sub>	4	67	21	39	36	56	38	18	30
4° EXP <sub>INOC</sub>	65	3	63	24	12	33	17	54	29
5° EXP <sub>INOC</sub>	25	16	9	66	62	48	68	15	28
6° EXP <sub>INOC</sub>	43	2	44	22	45	55	5	6	
7° EXP <sub>INOC</sub>	7	32	46	53	23	13	37	47	
8° EXP <sub>INOC</sub>	14	59	34	58	64	40	60	26	

Com o objetivo de avaliar o erro experimental foram consideradas as respostas das réplicas do ponto central, entre as respostas incluíram-se: remoção DQO, adsorção/dessorção e biodegradação do LAS e seus homólogos e remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Como o tratamento biológico é um sistema complexo, o erro aleatório é elevado. Por isso, é importante realizar muitas réplicas, a fim de evitar a subestimação do erro puro. Quanto maior o número de repetições melhor é a estimativa do erro puro. A **Tabela 6** encontra-se a combinação dos parâmetros para cada um dos 64 experimentos.

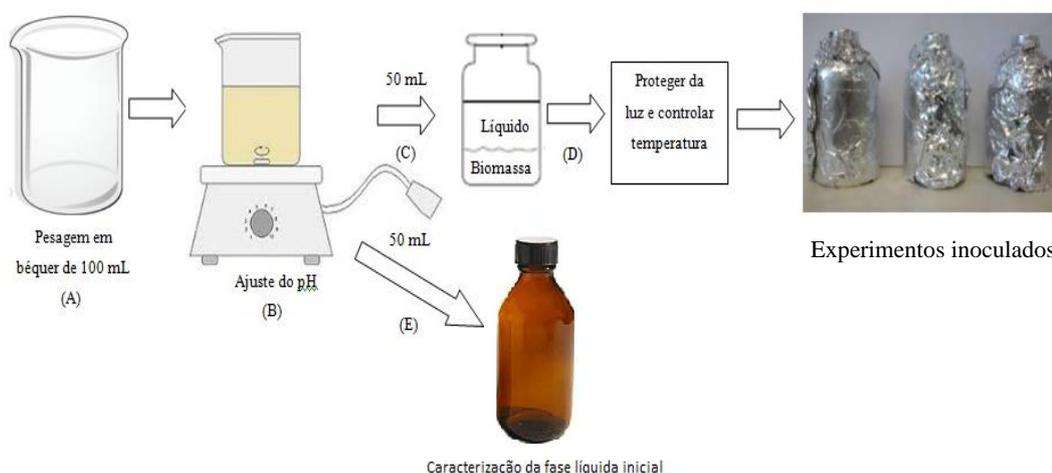
**Tabela 6.** Planejamento experimental, em que: I – é o tempo de reação em dias (tr), II – é a concentração do substrato (CS) em mg DQO.L<sup>-1</sup>, III – é o pH, IV – é a fonte de LAS, ou detergente (D), ou padrão (P) ou a mistura (D:P) mg, V – é a temperatura (T) em °C, VI – é a concentração de cálcio (Ca) em mg.L<sup>-1</sup> e os números de 1 a 64 são a numeração de cada experimento.

EXP	PARÂMETROS						EXP	PARÂMETROS					
	I	II	III	IV	V	VI		I	II	III	IV	V	VI
	tr	CS	pH	D:P	T	Ca		tr	CS	pH	D:P	T	Ca
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	33	+1	+1	+1	+1	+1	-1
2	-1	+1	+1	+1	+1	+1	34	-1	+1	+1	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1	+1	+1	+1	35	+1	-1	+1	+1	+1	-1
4	-1	-1	+1	+1	+1	+1	36	-1	-1	+1	+1	+1	-1
5	+1	+1	-1	+1	+1	+1	37	+1	+1	-1	+1	+1	-1
6	-1	+1	-1	+1	+1	+1	38	-1	+1	-1	+1	+1	-1
7	+1	-1	-1	+1	+1	+1	39	+1	-1	-1	+1	+1	-1
8	-1	-1	-1	+1	+1	+1	40	-1	-1	-1	+1	+1	-1
9	+1	+1	+1	-1	+1	+1	41	+1	+1	+1	-1	+1	-1
10	-1	+1	+1	-1	+1	+1	42	-1	+1	+1	-1	+1	-1
11	+1	-1	+1	-1	+1	+1	43	+1	-1	+1	-1	+1	-1
12	-1	-1	+1	-1	+1	+1	44	-1	-1	+1	-1	+1	-1
13	+1	+1	-1	-1	+1	+1	45	+1	+1	-1	-1	+1	-1
14	-1	+1	-1	-1	+1	+1	46	-1	+1	-1	-1	+1	-1
15	+1	-1	-1	-1	+1	+1	47	+1	-1	-1	-1	+1	-1
16	-1	-1	-1	-1	+1	+1	48	-1	-1	-1	-1	+1	-1
17	+1	+1	+1	+1	-1	+1	49	+1	+1	+1	+1	-1	-1
18	-1	+1	+1	+1	-1	+1	50	-1	+1	+1	+1	-1	-1
19	+1	-1	+1	+1	-1	+1	51	+1	-1	+1	+1	-1	-1
20	-1	-1	+1	+1	-1	+1	52	-1	-1	+1	+1	-1	-1
21	+1	+1	-1	+1	-1	+1	53	+1	+1	-1	+1	-1	-1
22	-1	+1	-1	+1	-1	+1	54	-1	+1	-1	+1	-1	-1
23	+1	-1	-1	+1	-1	+1	55	+1	-1	-1	+1	-1	-1
24	-1	-1	-1	+1	-1	+1	56	-1	-1	-1	+1	-1	-1
25	+1	+1	+1	-1	-1	+1	57	+1	+1	+1	-1	-1	-1
26	-1	+1	+1	-1	-1	+1	58	-1	+1	+1	-1	-1	-1
27	+1	-1	+1	-1	-1	+1	59	+1	-1	+1	-1	-1	-1
28	-1	-1	+1	-1	-1	+1	60	-1	-1	+1	-1	-1	-1
29	+1	+1	-1	-1	-1	+1	61	+1	+1	-1	-1	-1	-1
30	-1	+1	-1	-1	-1	+1	62	-1	+1	-1	-1	-1	-1
31	+1	-1	-1	-1	-1	+1	63	+1	-1	-1	-1	-1	-1
32	-1	-1	-1	-1	-1	+1	64	-1	-1	-1	-1	-1	-1

#### 4.2.6 Montagem dos reatores / Inoculação dos experimentos

A fase líquida de cada experimento foi preparada, inicialmente em um béquer de 100 mL (**Figura 14**), através de pesagem em balança semi-analítica ( $\pm 0,1$  g). A ordem de adição dos reagentes foi a seguinte: (i)  $\text{CaCl}_2$ , (ii)  $\text{NaHCO}_3$ , (iii) mistura das soluções de macro + micronutrientes, (iv) AGVs, (v) fonte de LAS. A fim de auxiliar na solubilidade duas soluções de LAS foram preparadas, onde uma com LAS do detergente comercial e outra com LAS do padrão, a fim de que a concentração final no reator fosse aproximadamente  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ .

**Figura 14.** Esquema explicativo para inoculação dos reatores.



Fonte: Autoria própria.

Uma vez adicionado os reagentes, o pH foi ajustado com ácido acético glacial ou  $\text{NaOH}$  a 40%, para o valor definido no planejamento fatorial (**Figura 11**). O ajuste do pH ocorreu sob agitação, a fim de auxiliar na homogeneização dos componentes (**Figura 14B**). Posteriormente, cerca de  $(0,8 \pm 0,1)$  g da biomassa pré-tratada e centrifugada foi adicionada ao frasco de penicilina (reator batelada) de 100 mL. A seguir, 49,2 mL da fase líquida (de pH ajustado) foi transferida ao frasco. O volume da fase líquida remanescente foi armazenado em frasco âmbar (**Figura 14E**) para caracterização do líquido inicial.

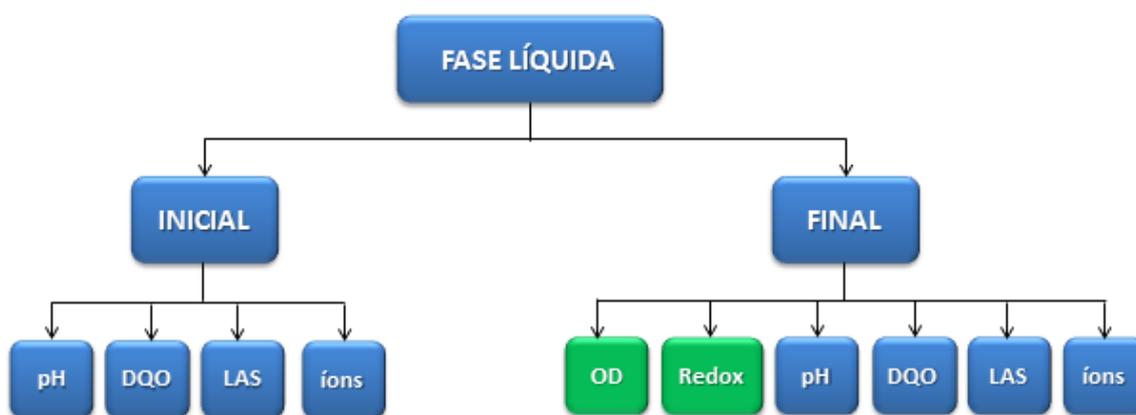
O volume útil e o *headspace* do reator foram ambos iguais a 50 mL. Após a adição da fase líquida e da biomassa ao frasco, este foi rotulado, lacrado e protegido da luz, sendo envolvido com papel alumínio (**Figura 14D**). Então o experimento foi inoculado a temperatura controlada em três situações: (i) uma sala com temperatura

(30°C), (ii) uma incubadora (25°C) e (iii) uma geladeira (20°C). Após o tempo de inoculação, que foram 20 dias, 30 dias e 40 dias (planejamento fatorial) os experimentos foram caracterizados para a fase líquida final, conforme tópico seguinte. Posteriormente, foi avaliada a influência de cada parâmetro estudado, bem como de suas interações através dos gráficos de Pareto e da tabela de efeitos significativos.

#### 4.2.7 Caracterização do líquido inicial e final do experimento

No fluxograma da **Figura 15** pode ser observada a sequência de caracterizações realizadas na fase líquida (inicial e final) dos experimentos.

**Figura 15.** Determinações realizadas para caracterizar as fases líquida, inicial e final dos experimentos.



Para o líquido inicial foram mensurados pH, DQO, LAS,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Enquanto que no líquido final foram mensurados na seguinte ordem: oxigênio dissolvido (OD), potencial redox e pH com o auxílio do equipamento de campo apresentado na **Figura 16**. Além disso, mensurou-se para o final a demanda química de oxigênio (DQO), o LAS e os íons ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Ao final do tempo de inoculação, os experimentos foram retirados do frasco sacrifício e transferidos para um béquer, pois como a boca do frasco era estreita em relação às sondas não era possível medir OD, potencial redox e OD diretamente no frasco. Porém nesse processo de transferência ocorreu uma ligeira agitação manual, o que pode ter ocasionado um ligeiro contato das bactérias anaeróbias e anóxicas com o oxigênio. Uma vez transferido o conteúdo do frasco sacrifício, as medições foram realizadas.

**Figura 16.** Equipamento de campo utilizado na medição de pH, OD, potencial redox e condutividade.



Fonte: Autorial própria

#### 4.2.7.1 Determinação de alquilbenzeno linear sulfonado

Foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), da marca *Agilent*, modelo 1100 Series, dotado de detector UV-Vis, sistema desgaseificador e auto-amostrador. A coluna utilizada foi a *Chromosep (Merck)* com dimensões 250 mm x 4,6 mm, e com 5  $\mu\text{m}$  para o tamanho de partículas. Outras condições empregadas nesta determinação foram as seguintes: volume de injeção = 100  $\mu\text{L}$ , fluxo total da fase móvel = 1,00 mL/min, pressão da bomba= 110 bar, comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 230 nm e temperatura do forno (T) = 40,0 °C. A composição da fase móvel é mostrada na **Tabela 7**, onde o ácido acético foi chamado de HAc, enquanto que o gradiente das fases eluentes pode ser observado na **Tabela 8**.

**Tabela 7.** Composição da fase móvel para determinação do LAS.

Eluente	Composição
A	Água classe A + 5 mM de HAc + 5 mM de trietilamina
B	Acetonitrila

**Tabela 8.** Gradiente para a fase móvel na determinação cromatográfica do LAS.

Tempo (min)	Composição em volume	Volume eluente A (mL)	Volume eluente B (mL)
0 – 20	70% eluente A e 30% eluente B	14,0	6,0
20 – 33	40% eluente A e 60% eluente B	4,2	7,8
33 – 34	40% eluente A e 60% eluente B	0,4	0,6
34 – 40	70% eluente A e 30% eluente B	4,2	1,8
		$\Sigma V = 22,8 \text{ mL}$	$\Sigma V = 16,2 \text{ mL}$

Duas curvas de calibração foram realizadas para o LAS, cujas faixas de concentração, em  $\text{mg.L}^{-1}$ , para cada um dos homólogos estão apresentadas pela **Tabela 9**. Cada padrão de calibração foi realizado em triplicata.

**Tabela 9.** Faixas de concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) para os homólogos do LAS.

<b>Homólogos</b>	Faixa da curva baixa	Faixa da curva alta
<b>C10</b>	0,123 – 1,91	2,48-7,66
<b>C11</b>	0,284 – 4,41	5,73 – 17,7
<b>C12</b>	0,230 – 3,57	4,65 – 14,3
<b>C13</b>	0,168 – 2,60	3,38 – 10,4
<b>TOTAL</b>	0,806 – 12,5	16,0 – 50,0

O padrão de dodecilbenzeno (*Aldrich*) com pureza de 51,5% foi empregado como fonte de LAS, cujas purezas individuais foram medidas pela injeção no cromatógrafo. Estas purezas foram de: 15,3%, 35,3%, 28,6% e 20,8%, para os homólogos C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> e C<sub>13</sub>, respectivamente. No caso do detergente comercial (*Minuano Fresh*), o conteúdo de LAS foi de 6,1%, a qual foi determinada por CLAE.

#### 4.2.7.2 Determinação da DQO

A determinação da demanda química de oxigênio foi realizada a fim de avaliar a eficiência de remoção da matéria orgânica, química e biológica, a qual foi realizada como APHA (2000).

#### 4.2.7.3 Determinação dos teores de cálcio, sódio e potássio

Uma curva de calibração foi construída a partir de uma solução mãe de 1000  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , obtida com  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  e  $\text{NaCl}$ . A partir desta, as soluções estoque de 5, 10, 25, 50 e 100  $\text{mg.L}^{-1}$  foram obtidas. Um fotômetro de chama (*Digimed DM-61*) foi o equipamento utilizado, o qual permitiu determinar as concentrações de  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  em  $\text{mg.L}^{-1}$  no líquido inicial.

#### 4.2.7.4 Determinação de ânions

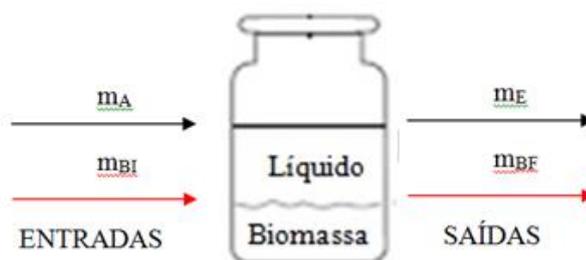
A cromatografia de íons permitiu determinar a concentração dos ânions  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$  na fase líquida, através do método da *Environmental Protection American* (EPA). Cada amostra injetada foi filtrada em membrana de nylon de  $0,45\mu\text{m}$ , e uma vez injetada foi eluída num intervalo de tempo de 25 min e o volume injetado foi  $10\mu\text{L}$ . A curva de calibração foi construída com os padrões comerciais (*Dionex*) formado por uma mistura de 7 ânions.

Uma vez filtrada, foi colocada em vial até seu menisco. A fase móvel a determinação dos ânions correspondeu a uma mistura de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (4,5mM) e  $\text{NaHCO}_3$  (0,8 mM). A vazão empregada foi de  $0,25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e uma corrente igual a 7 mA. O supressor estava configurado para o tipo “ASRS-2m”. A coluna e a pré-coluna apresentaram especificações: *Ion Pack AS23* (2 x 250 mm) e *Ion Pack AG23* (2 x 50 mm).

#### 4.2.8 Cálculo das eficiências

A **Figura 17** apresenta um esquema proposto para o balanço mássico de LAS no reator anaeróbio, no qual são especificadas as entradas e as saídas também pelas Equações (10) e (11).

**Figura 17.** Esquema proposto para balanço mássico de LAS.



Fonte: Autoria própria

ENTRA NO REATOR = SAI DO REATOR

$$m_{\text{ENTRA}} = m_{\text{LI}} + m_{\text{BI}} \quad (10)$$

$$m_{\text{SAI}} = m_{\text{LF}} + m_{\text{BF}} \quad (11)$$

Onde:

$m_{ENTRA}$  = massa de LAS que entra no reator

$m_{SAI}$  = massa de LAS que sai do reator

$m_{LI}$  = massa de LAS no líquido inicial

$m_{LF}$  = massa de LAS no líquido final

$m_{BI}$  = massa de LAS na biomassa inicial = massa de LAS adsorvido inicialmente

$m_{BF}$  = massa de LAS na biomassa final =  $m_{BI} \pm$  (massa de LAS adsorvido ou dessorvido)

Com isso:

Se a massa for adsorvida ela será acrescentada a biomassa inicial, caso seja dessorvida será retirada. Assim, no primeiro caso o sinal resultante é positivo (+), já no segundo caso é negativo (-). Porém se for representada com DES emprega-se sinal positivo. No que se refere às eficiências de biodegradação (BIO), adsorção/dessorção (ADS/DES) e remoção (REM) de LAS podem ser escritas as Equações (5), (6), (7) e (8):

$$BIO (\%) = [(m_{LI} + m_{BI}) - (m_{LF} - m_{BF})].100. (m_{LI} + m_{BI})^{-1} \quad (12)$$

$$ADS/DES (\%) = [(m_{BI} + m_{BF})].100. (m_{BF})^{-1} \quad (13)$$

$$REM (\%) = [(m_{LI} + m_{LF})].100. (m_{LI})^{-1} \quad (14)$$

Enquanto que as eficiências de remoção da DQO ( $REM_{DQO}$ ), remoção de sulfato/produção de sulfato ( $REM_{SUL}/PROD_{SUL}$ ) podem ser determinadas a partir da equação (15) e (16), respectivamente.

$$REM_{DQO} (\%) = (DQO_{LI} - DQO_{LF}).100. (DQO_{LI})^{-1} \quad (15)$$

$$REM_{SUL} / PROD_{SUL} (\%) = (SUL_{LI} - SUL_{LF}).100. (SUL_{LI})^{-1} \quad (16)$$

Onde:

$DQO_{LI}$  = concentração de DQO no líquido inicial (mg DQO.L<sup>-1</sup>)

$DQO_{LF}$  = concentração de DQO no líquido final (mg DQO.L<sup>-1</sup>)

$SUL_{LI}$  = concentração de sulfato no líquido inicial (mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.L<sup>-1</sup>)

$SUL_{LF}$  = concentração de sulfato no líquido final (mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.L<sup>-1</sup>)

Se o resultado da equação (19) for negativo ocorreu produção de sulfato. Então deve-se multiplicar este resultado por (-1) para que a produção (> 0). Assim, considera-se  $REMSUL = 0$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da biomassa

A **Tabela 10** apresenta a caracterização da biomassa empregada no estudo. Todos os parâmetros foram determinados em triplicata. A unidade para determinação de LAS foi dada em mg de LAS por mg de lodo. É possível observar que a massa de LAS obtida por g de lodo foi 5,31 mg. Segundo Sanz *et al.* (2003) uma concentração de LAS no lodo anaeróbio de até 5 mg LAS. g<sup>-1</sup> lodo não prejudica a atividade metanogênica do lodo.

**Tabela 10.** Caracterização da biomassa inicial.

BIOMASSA INICIAL			
ST (g.L <sup>-1</sup> )	122,0 ± 0,5	LAS - C <sub>10</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	0,11 ± 0,02
STF (g.L <sup>-1</sup> )	65,6 ± 5,2	LAS - C <sub>11</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	0,79 ± 0,04
STV (g.L <sup>-1</sup> )	57,8 ± 2,0	LAS - C <sub>12</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	1,85 ± 0,05
SSV (mg.L <sup>-1</sup> )	131 ± 1	LAS - C <sub>13</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	2,56 ± 0,29
SSF (mg.L <sup>-1</sup> )	85,8 ± 2	LAS total (mg.g <sup>-1</sup> )	5,31 ± 0,31
UMID <sup>a</sup> (%)	72,7 ± 0,2		

<sup>a</sup>umidade.

### 5.2 Caracterização do líquido inicial e final dos experimentos

Na **Tabela 11** foram reportados os dados de caracterização do afluente para os seguintes parâmetros: C10, C11, C12, C13 e LAS-total, sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), ortofosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) e potássio (K<sup>+</sup>).

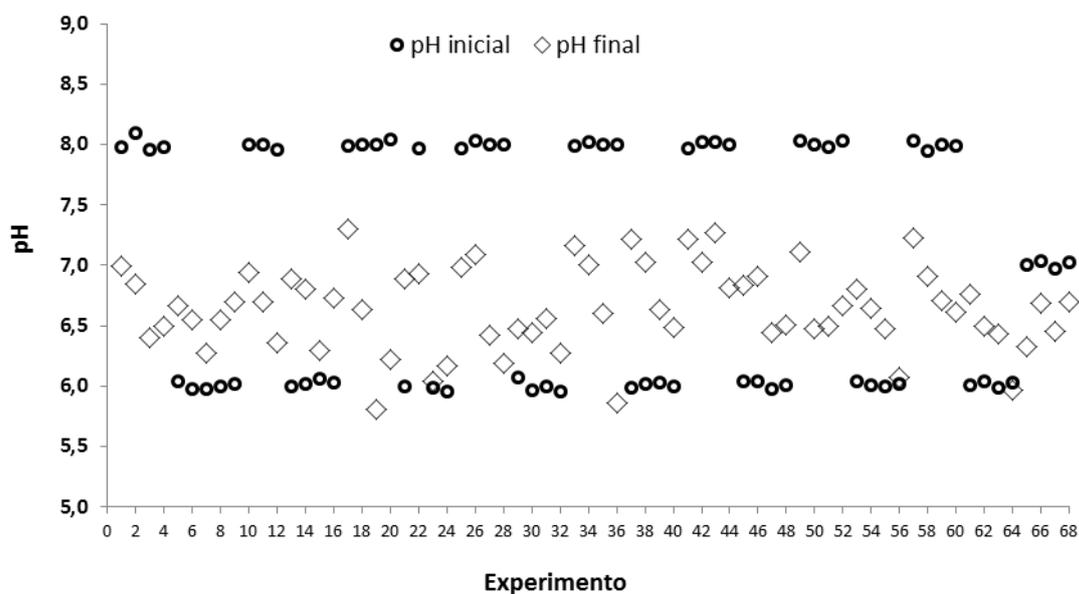
**Tabela 11.** Caracterização dos parâmetros físico-químicos do líquido inicial.

Parâmetro		Parâmetro	
LAS <sup>D</sup> - C <sub>10</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	4,51 ± 1,20	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	15,5 ± 2,9
LAS <sup>D</sup> - C <sub>11</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	10,4 ± 2,3	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	23,4 ± 8,8
LAS <sup>D</sup> - C <sub>12</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	7,85 ± 1,89	K <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	24,0 ± 1,8
LAS <sup>D</sup> - C <sub>13</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	5,05 ± 1,59		
LAS <sup>D</sup> - total (mg.L <sup>-1</sup> )	27,8 ± 6,4		

<sup>D</sup>: detergente; <sup>P</sup>: padrão.

A **Figura 18** apresenta os dados de pH no início e no final dos experimentos. É possível notar que os experimentos com pH = 8,0 e pH =7,0 (no início) sofreram uma queda de pH.

**Figura 18.** Comportamento do pH no início e no final dos experimentos.

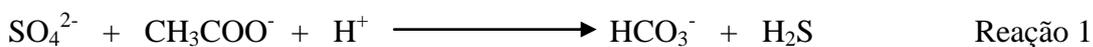


Esta queda pode ter sido causada pela acumulação de ácidos graxos voláteis (AGVs) ou  $H_2$ . Esta queda pode ter sido causada pela acumulação de acetato e  $H_2$ , que posteriormente pode ter provocado ainda a acumulação de propionato e butirato (AQUINO *et al.*, 2005).

Provavelmente, uma limitação na sintrofia entre os metanogênicos hidrogenotróficos, consumidores de hidrogênio e os acetogênicos, produtores do hidrogênio pode ter ocasionado este desequilíbrio entre produção e consumo. Um bom desempenho de um reator anaeróbio não depende apenas dos organismos metanogênicos, mas também de microrganismos que degradam compostos como propionato e butirato (sintrotóxicos acetogênicos), os quais não podem ser metabolizados diretamente pelas metanogênicas (AQUINO *et al.*, 2005). ou mesmo porque a alcalinidade não foi suficiente para a manter o pH na faixa de interesse.

Por outro lado, a maioria dos experimentos com pH inicial 6,0 sofreram um aumento de pH, o que pode ter sido causado pela produção de alcalinidade. Segundo Harper e Pohland (1986), pode haver a produção de alcalinidade a partir da redução de

sulfato (Reação 1), ao empregar acetato com doador de elétrons ou também quando ocorre hidrólise de amônia (Reação 2). Outra possibilidade de ocorrer a produção de alcalinidade seria na produção de metano a partir do acetato (Reação 3), porém pH 6,0 não é recomendado para atuação das metanogênicas.



Na **Tabela 11** foram reportados os valores de OD final, potencial-redox final (PR) e sulfatos inicial e final. O OD variou de 0,16 a 3,51 mg.L<sup>-1</sup> e os valores de PR apresentaram variação entre -280 mV < PR < 13 mV. A faixa de PR pode indicar que, os experimentos mostraram comportamento anóxico ou anaeróbio (BERNA *et al.*, 2007). Dos experimentos que tiveram o PR medido, doze deles apresentaram comportamento anaeróbio, uma vez que PR < -200 mV.

Vale ressaltar que ao final dos experimentos o OD e o PR foram medidos fora dos frascos de sacrifício, uma vez que o diâmetro do frasco de penicilina era menor que o diâmetro das sondas de medição. Então, o líquido final foi transferido do frasco de penicilina para um béquer, onde foi medido o PR e o OD. Neste processo foi necessário agitar a biomassa com o líquido, o que pode ter acarretado em maiores valores de OD e PR, ou mesmo uma ligeira discrepância entre os parâmetros.

### 5.3 Planejamento experimental e análise estatística

Os resultados deste planejamento foram avaliados separadamente para cada uma das 12 respostas (cinco respostas para biodegradação, cinco para adsorção/dessorção LAS, uma para remoção sulfato e uma para remoção DQO), os quais foram divididos por tópicos. A escolha dos níveis de cada variável independente (tr, CS, pH, D:P, T e Ca) foi realizada a partir de observações da literatura (SOUZA, 2013). De acordo com cada conjunto das eficiências obtidas realizou-se uma análise de variância (ANOVA), na qual foi possível inferir se o modelo poderia ser aceito ou ignorado.

Não foram apresentadas superfícies de respostas, devido ao grande número de fatores e interações significativas. Além disso, a representação por superfície de resposta necessita fixar variáveis e determinados níveis, e variar apenas duas, o que não fornece uma boa visualização do comportamento observado para as respostas com planejamento  $2^6$ , quando muitos fatores e interações de 3ª ordem apresentam significância.

Das cinco réplicas realizadas, duas foram ignoradas (65 e 68), uma vez que para a biodegradação do LAS (BIO), a adsorção (ADS) e a dessorção (DES), a réplica 65 apresentou valor estatisticamente diferente das demais réplicas. Além disso, a réplica 68 apresentou valor de remoção em sulfato ( $REM_{SUL}$ ) estatisticamente diferente das demais réplicas (**Tabela 12**).

**Tabela 12.** Valores das réplicas para as respostas avaliadas

Réplicas	BIO (%)	ADS (%)	DES (%)	$REM_{DQO}$ (%)	$REM_{SUL}$ (%)
65	63	0	54	85	79
66	13	38	0	82	94
67	9	42	0	84	92
68	32	20	0	75	78
69	15	37	0	80	93
Média	$26 \pm 22$	$27 \pm 17$	$11 \pm 24$	$81 \pm 4$	$87 \pm 8$
Máximo	48	44	35	85	95
Mínimo	4	10	-13	77	79

BIO: biodegradação do LAS; ADS: adsorção do LAS; DES: dessorção do LAS;  $REM_{DQO}$ : remoção da DQO;  $REM_{SUL}$ : remoção de sulfato.

Apesar do resultado do teste afirmar que a réplica 65 não pode ser aceita, isso já era esperado, uma vez que ao longo deste experimento foi realizada agitação manual do reator, o que pode ter favorecido a maior BIO e DES. A proximidade das réplicas (66, 67 e 69) com base no desvio padrão, permitiu aceitá-las para realizar o tratamento de dados no programa.

Um teste-t foi realizado com as respostas, BIO e ADS, considerando que as variâncias eram diferentes. Este teste permitiu avaliar se diferentes respostas (do ponto central) apresentavam semelhanças entre suas médias. Na **Tabela 13** pode ser observado o resultado desse teste.

**Tabela 13.** Teste-t para variâncias diferentes entre BIO e ADS.

Respostas	BIO (%)	ADS (%)
Média	26	27
Variância	495,8	305,8
Observações	5	5
Hipótese da diferença de média	0	
GI	8	
Stat t	-0,07898	
P(T<=t) uni-caudal	0,469495	
t crítico uni-caudal	1,859548	
P(T<=t) bi-caudal	0,93899	
t crítico bi-caudal	2,306004	

Observa-se que o valor de P (T <=t) bi-caudal foi maior que 0,05, o que permite inferir que as eficiências de BIO e ADS no ponto central são estatisticamente iguais. Estas respostas apresentaram valor médio de 26% e 27%, para BIO e ADS, respectivamente. Então pode ser observado que nas condições do ponto central (tr = 30 dias, CS = 275 mg DQO.L<sup>-1</sup>, pH 7,0, fonte de LAS composta pela mistura entre detergente e padrão, T = 25°C, Ca = 255 mg. L<sup>-1</sup>), a BIO é numericamente igual a ADS.

Um teste-t também foi realizado com as respostas, DQO e SUL, considerando que as variâncias eram diferentes. Este teste permitiu inferir que as respostas, DQO e SUL são estatisticamente semelhantes no ponto central, assim como foi a BIO e a ADS. Os valores médios para DQO e SUL são apresentados na **Tabela 14**.

**Tabela 14.** Teste-t considerando variâncias diferentes entre DQO e SUL.

Teste-t	DQO (%)	SUL (%)
Média	81	87
Variância	15,7	63,7
Observações	5	5
Hipótese da diferença de média	0	
GI	6	
Stat t	-1,50566	
P(T<=t) uni-caudal	0,091433	
t crítico uni-caudal	1,94318	
P(T<=t) bi-caudal	0,182865	
t crítico bi-caudal	2,446912	

A **Tabela 15** apresenta as respostas obtidas para o planejamento fatorial, após considerar apenas as réplicas (66, 67 e 69), agora denominadas 65, 66 e 67.

**Tabela 15.** Eficiências obtidas a partir das condições de inoculação do planejamento fatorial.

Experimento	BIO (%)	ADS (%)	DES (%)	REM <sub>DQO</sub> (%)	REM <sub>SUL</sub> (%)	PROD <sub>SUL</sub> (%)
1	22	33	0	90	89	0
2	22	32	0	89	82	0
3	55	0	10	61	90	0
4	58	0	20	69	0	12
5	42	14	0	89	94	0
6	41	16	0	89	92	0
7	56	0	15	52	90	0
8	16	40	0	91	86	0
9	27	32	0	89	93	0
10	12	38	0	85	77	0
11	28	30	0	70	0	91
12	17	41	0	67	0	6
13	36	12	0	81	81	0
14	32	27	0	36	95	0
15	12	41	0	70	84	0
16	8	46	0	78	20	0
17	54	0	10	85	83	0
18	51	0	10	80	61	0
19	67	0	51	71	0	974
20	63	0	32	59	0	183
21	25	33	0	82	94	0
22	36	12	0	81	100	0
23	58	0	20	69	0	697
24	19	19	0	54	100	0
25	11	44	0	82	89	0
26	7	39	0	87	90	0
27	62	0	32	71	0	499
28	63	0	32	79	0	21
29	12	52	0	66	92	0
30	14	42	0	81	77	0
31	70	0	70	70	0	378
32	20	38	0	50	0	524
33	23	52	0	85	91	0
34	57	0	16	83	0	111
35	72	0	78	88	0	424
36	64	0	39	70	0	287
37	28	31	0	83	95	0
38	9	45	0	73	92	0
39	40	17	0	68	86	0
40	48	4	0	70	0	203
41	37	21	0	78	91	0
42	12	38	0	71	92	0
43	71	0	77	41	0	135
44	62	0	39	55	48	0
45	39	56	0	80	90	0
46	2	29	0	81	85	0
47	62	0	31	56	0	184
48	57	0	15	69	0	114
49	4	34	0	84	90	0
50	26	29	0	81	90	0
51	62	0	29	65	0	136
52	55	0	10	69	0	282
53	24	22	0	82	92	0
54	42	13	0	51	77	0
55	60	0	30	65	88	0
56	69	0	59	62	0	364
57	43	12	0	75	90	0
58	0	34	0	69	59	0
59	70	0	71	79	0	615
60	31	62	0	73	0	249
61	34	25	0	74	92	0
62	24	51	0	69	95	0
63	66	0	50	60	0	318
64	62	0	31	52	0	377
66	13	38	0	82	94	0
67	9	42	0	84	92	0
69	15	37	0	80	93	0

Onde as siglas das eficiências foram as seguintes: BIO é a biodegradação do LAS, ADS: a adsorção do LAS, DES: a dessorção do LAS, REM<sub>DQO</sub> é a remoção da DQO, REM<sub>SUL</sub>: é a remoção de sulfato, PROD<sub>SUL</sub> é a produção de sulfato.

## 5.4 Biodegradação

### 5.4.1 Efeitos significativos

Na **Figura 21** podem ser observados os gráficos de Pareto por homólogo (C10, C11, C12 e C13), para o nível de significância de 0,05. Um efeito é significativo quando ultrapassa a linha tracejada ( $p < 0,05$ ). Cada um dos gráficos representam em ordem decrescente os fatores e as interações mais significativos responsáveis pela a biodegradação dos homólogos. Os círculos coloridos e os valores numéricos representam os três efeitos principais médios e/ou interações mais significativos em cada um dos quatro homólogos.

No caso do C10 (**Figura 19**), os 1º e o 2º efeito mais significativo referem-se a efeitos principais médios, causados pela concentração do substrato (CS) e fonte de LAS (D:P). Já o terceiro efeito foi causado pela interação entre os fatores CS, pH e a concentração de cálcio (Ca). Os valores numéricos indicados nas setas referem-se ao grau de magnitude do efeito, bem como a característica de influenciar a resposta para mais ou para menos. Neste caso, o 1º efeito principal médio, causado por CS influencia negativamente (efeito = -33,4) a resposta da BIO de C10, enquanto que D:P influencia positivamente (efeito = 17,2). Da mesma forma, o terceiro efeito influencia negativamente (-13,1). Os resultados numéricos dos demais efeitos apresentados na **Figura 19** podem ser observados no APÊNDICE A.

No caso de C11 (**Figura 19**), os três mais significativos foram em ordem decrescente: o efeito principal médio de CS (1º efeito), o efeito principal médio de Ca (2º efeito) e a interação de segunda ordem entre CS e Ca (3º efeito). Os dois primeiros efeitos foram negativos (-38,0 e - 16,5), enquanto o terceiro foi positivo (9,2).

Para C12, CS foi o efeito principal médio de valor, -23,7 (1º efeito mais significativo), seguido do Ca (-14,5), e da interação de terceira ordem entre pH, T e Ca (-10,5). Por fim, C13 apresentou a interação entre pH, T e Ca (1º efeito), seguido de uma interação de segunda ordem entre CS e T (2º efeito = 10,4) e o efeito principal médio de tr (3º efeito= 8,8).

É possível visualizar, através do círculo de cor salmon que, o efeito principal médio de CS foi o mais significativo para a biodegradação da maioria dos homólogos

(C10, C11, C12). Por outro lado, a interação de CS com T foi altamente significativa para o C13.

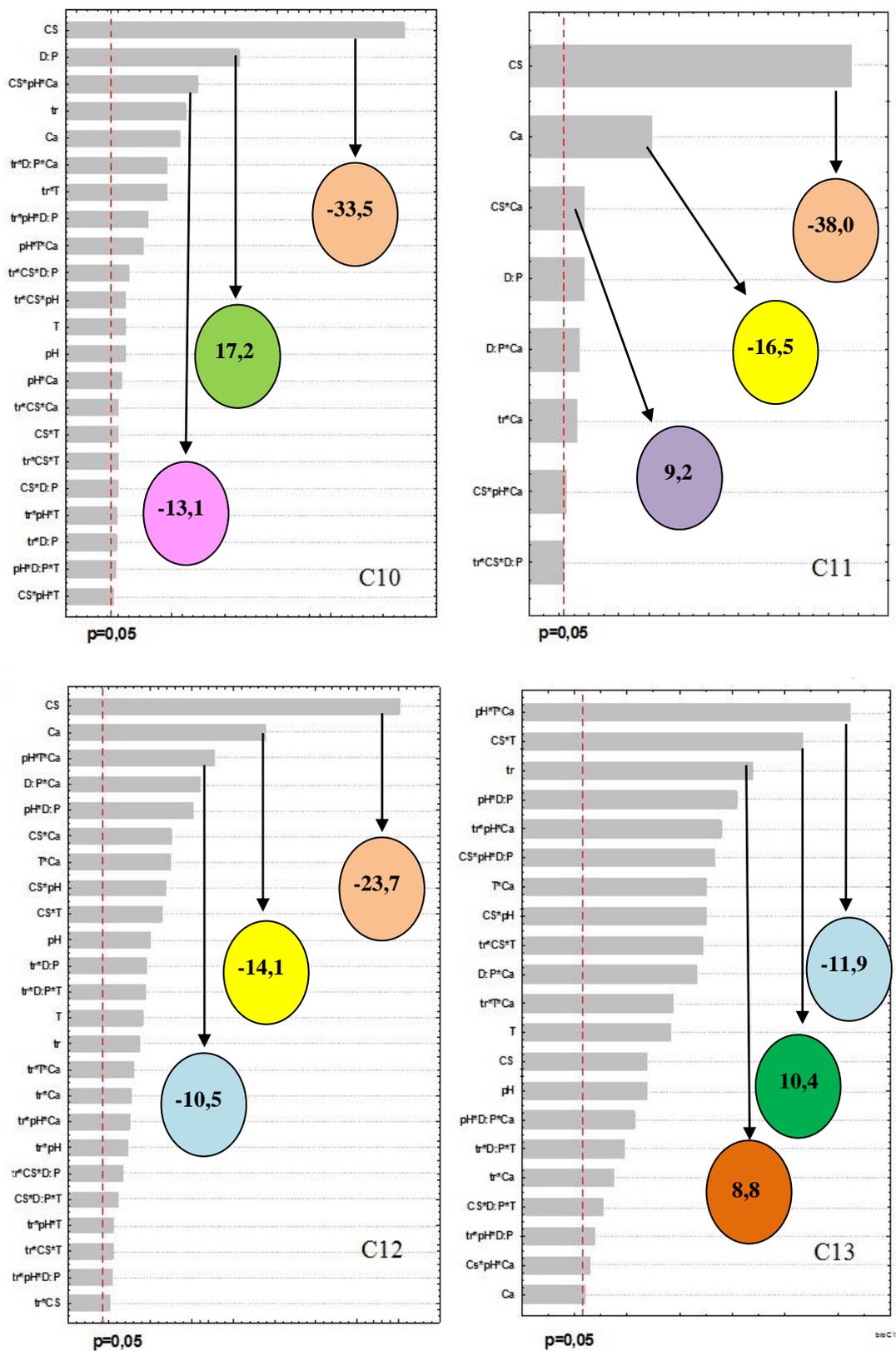
A temperatura, o pH e o tr foram efeitos significativos principais médios para todos os casos, menos para o C11. Além disso, o homólogo não apresentou qualquer tipo interação com a temperatura, diferentemente dos demais. Pelo número reduzido de fatores e interações encontrados em C11, em relação aos homólogos, ele parece ser o homólogo, no qual a biodegradação ocorre com menor complexidade.

A fonte de LAS (D:P), como efeito principal médio interferiu apenas, na biodegradação dos homólogos (C10 e C11). Por outro lado, como interações ele interferiu em todos os homólogos. Os APÊNDICES A e C mostram efeitos positivos para o D:P, bem como a **Figura 19**. O valor do efeito de D:P positivo, significa que o uso de D:P = +1 (detergente) causa aumento na biodegradação. Logo, o emprego de detergente é preferível, ao invés do uso do padrão, porém é importante observar o comportamento nas interações.

Do ponto de vista das ETE's este resultado foi satisfatório, uma vez que o LAS presente no esgoto é praticamente todo oriundo dos detergentes e sabão em pó. Não foi encontrado na literatura nenhum estudo sobre influência da fonte de LAS (parâmetro qualitativo) sobre a biodegradação.

Neste sentido, este trabalho teve uma contribuição, uma vez que observamos pelos efeitos de Pareto que a fonte de LAS foi o segundo fator mais significativo para o homólogo C10. Além disso, algumas interações de segunda e terceira ordem tiveram a participação da fonte de LAS. Khleifat (2006) citou que parâmetros como temperatura e pH influenciam o processo de biodegradação do LAS. Esta afirmação foi comprovada neste trabalho.

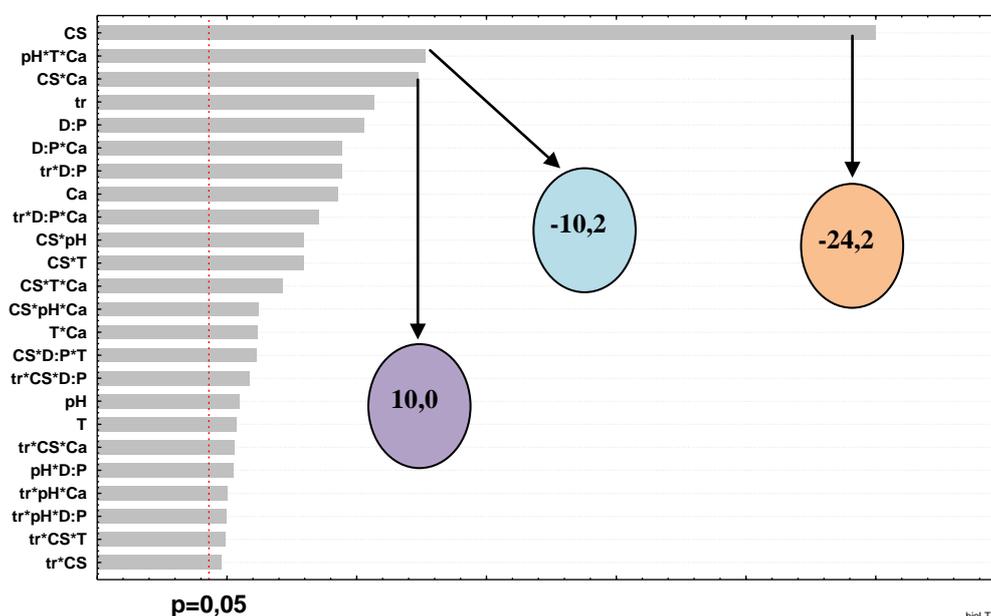
**Figura 19.** Gráficos de Pareto referentes às eficiências de biodegradação para os homólogos C10, C11, C12 e C13), para o nível de confiança de 95%, onde tr: é o tempo de reação .



Legenda: tr é o tempo de reação; CS: co-substrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), pH, D:P é a fonte de LAS, T é a temperatura e Ca: cálcio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), p é o nível de significância.

A **Figura 20** apresenta o gráfico de Pareto (diagrama de efeitos) para a biodegradação do LAS total. O fator CS apresentou maior magnitude, o que já era esperado após a análise do gráfico de Pareto dos homólogos. O gráfico de Pareto mostra que CS é um efeito principal médio que foi significativo a todos os casos (homólogos e LAS total), ainda que não tenha apresentado a mesma significância, conforme pode ser avaliado nas tabelas de efeitos nos APÊNDICES A, C, E, G e I.

**Figura 20.** Gráfico de Pareto referente à eficiência de biodegradação do LAS-total, para o nível de confiança de 95%, onde: tr é o tempo de reação ou tempo de inoculação; CS: co-substrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), pH, D:P é a fonte de LAS, T é a temperatura e Ca: cálcio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), p é o nível de significância..



A fim de simplificar a análise dos dados seria preferível escolher um efeito significativo que fosse compatível a todos os casos, mas que desse maior contribuição na biodegradação do LAS total. Este efeito seria o CS. O APÊNDICE I mostra que o efeito principal médio de CS sobre a biodegradação do LAS total foi negativo, assim como nos homólogos. Isto significa que um aumento de CS pode causar uma diminuição da BIO, porém é importante avaliar as interações, uma vez que muitas interações com CS foram significativas (**Figura 20**).

Da mesma forma que CS, a variável Ca mostrou um comportamento similar frente aos homólogos e ao LAS total, muito embora com um nível de significância

diferente. Nos APÊNDICES A, C, E, G e I podem ser observados o sinal de todos os efeitos principais médios e suas interações.

Nestes APÊNDICES ainda apresentou-se os coeficientes da equação (CE) para a biodegradação do C10, C11, C12, C13 e LAS total. Os fatores e interações reportadas foram estatisticamente significativos para o nível de confiança de 95%. Então, os efeitos com  $p < 0,05$  foram desconsiderados, por isso não se encontram reportados. Ainda foram determinados pelo *Statistica 8*®, o valor de cada efeito significativo, o erro padrão estimado a partir do erro puro (EPE), o coeficiente da equação (CE), erro do coeficiente da equação (ECE), além do limite de confiança (LC) para os efeitos e os CE.

#### 5.4.2 Análise de variância

Nos APÊNDICES B, D, F, H e J são reportados a análise de variância (ANOVA) para C10, C11, C12, C13 e o LAS total, respectivamente. Neles foi possível avaliar o ajuste do modelo linear ou a significância do modelo, para cada fator significativo. O teste-F de Fisher permitiu determinar a significância de cada coeficiente CE. Para que o valor de CE seja significante ou cause influência sobre o processo, ele deve apresentar  $F > F_{\text{tabelado}}$  (GHAFOORI *et al.*, 2015; BARROS-NETO *et al.*, 2010; MONTGOMERY, 2001).

De acordo com estes testes, apenas podem ser aceitos o ajuste dos compostos, C12, C13 e total, embora todos os valores de  $R^2$  sejam próximos de 1, conforme visualiza-se pela **Tabela 16**. A falta de ajuste de C10 e C11, supõe-se que tenha ocorrido devido ao alto valor de erro puro da média quadrática (EPMS). Diante disso, outras ferramentas do software podem explicar a falta de ajuste, como por exemplo, o gráfico de valores previstos versus observados.

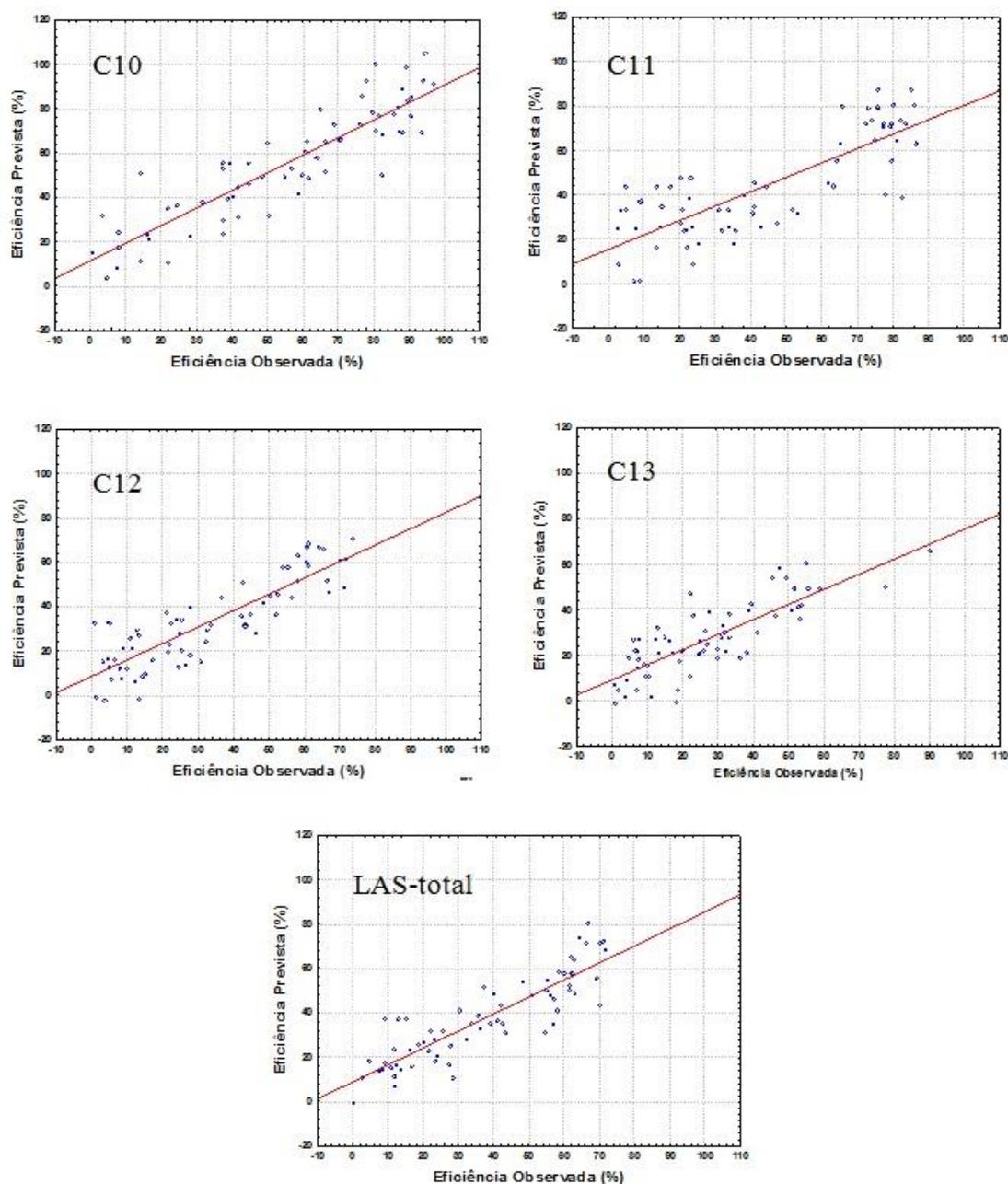
**Tabela 16.** Valor do coeficiente de determinação obtido para os ajustes da biodegradação para os homólogos e o LAS total.

Composto	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	EPMS*	EP <sup>a</sup>	EPE**	OBSERVAÇÃO
<b>C10</b>	0,794	0,691	17,66	35,31	1,05	NHA <sup>b</sup>
<b>C11</b>	0,647	0,599	41,84	83,67	1,62	NHA <sup>b</sup>
<b>C12</b>	0,739	0,590	5,58	11,17	0,59	HA <sup>c</sup>
<b>C13</b>	0,663	0,506	10,77	21,55	0,66	HA <sup>c</sup>
<b>LAS total</b>	0,768	0,635	10,38	20,75	0,81	HA <sup>c</sup>

\*erro puro da média quadrática; \*\* erro padrão estimado a partir do erro puro; <sup>a</sup>erro puro.; <sup>b</sup>não houve ajuste; <sup>c</sup>houve ajuste.

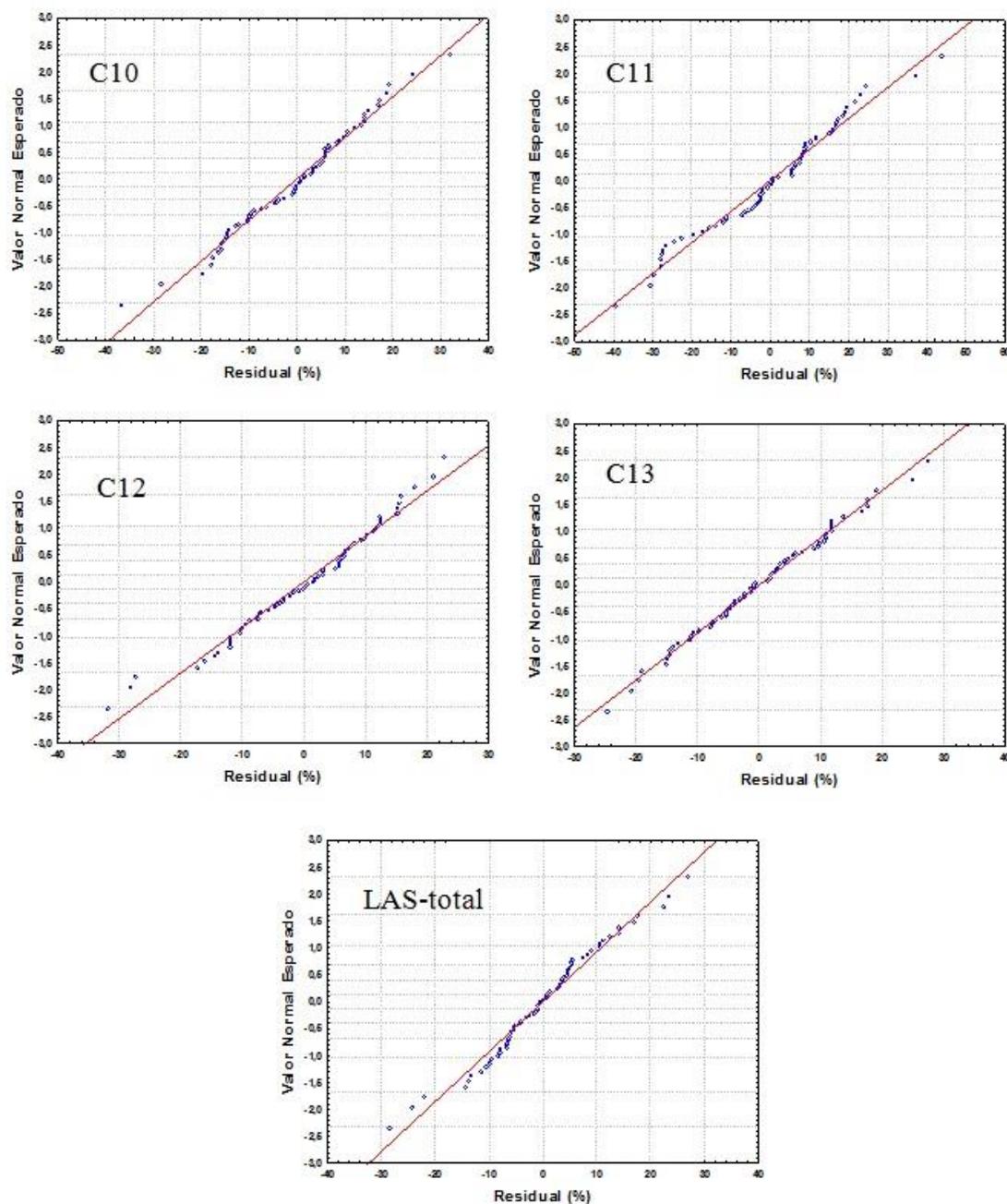
O ajuste dos pontos ao modelo obtido foi reportado nas **Figuras 21**, onde se observou que os pontos experimentais estão muito próximos ao ajuste. O próprio *software* revela se o modelo foi ajustado com sucesso. A eficiência foi prevista a partir do modelo.

**Figura 21.** Valores previstos em função dos observados para as eficiências de biodegradação dos homólogos (C10, C11, C12 e C13) e o LAS total, para o nível de confiança de 95%.



No gráfico de resíduos normalizado é possível investigar mais profundamente se não há erros na modelagem. Se os pontos estiverem próximo a uma reta, de preferência na parte central, o modelo está bem ajustado e pode ser aceito (MONTGOMERY, 2001). Porém a cauda mostra que alguns pontos se distanciam mais do comportamento encontrado no modelo. A **Figura 22** mostra o perfil do gráfico normalizado para as respostas de biodegradação.

**Figura 22.** Gráficos de resíduos com o valor esperado normalizado as eficiências de biodegradação dos homólogos (C10, C11, C12 e C13) e o LAS total, para o nível de confiança de 95%.



A determinação do limite de confiança (LC) considerou a distribuição *t* de *Student* e EPE. Para três réplicas, *t* de *Student* é representado por *t* (2), se fosse cinco réplicas *t* seria mostrado como *t* (4). Quanto menor for o número de réplicas, maior o valor de *t*, porém este ganho pode ser compensado no limite de confiança, se as respostas das réplicas forem aproximadamente as mesmas, o que garante um menor Erro Puro da Média Quadrática (EPMQ). Se o EPMQ é muito alto, o LC é muito

distante, e o ajuste pode não ocorrer. O LC foi calculado pela Equação (18), e tiveram seus valores reportados nos APÊNDICES A, C, E, G e I (MONTGOMERY, 2001).

$$LC = t(2) \cdot [(EPMQ/67)^{0,5}] \quad (18)$$

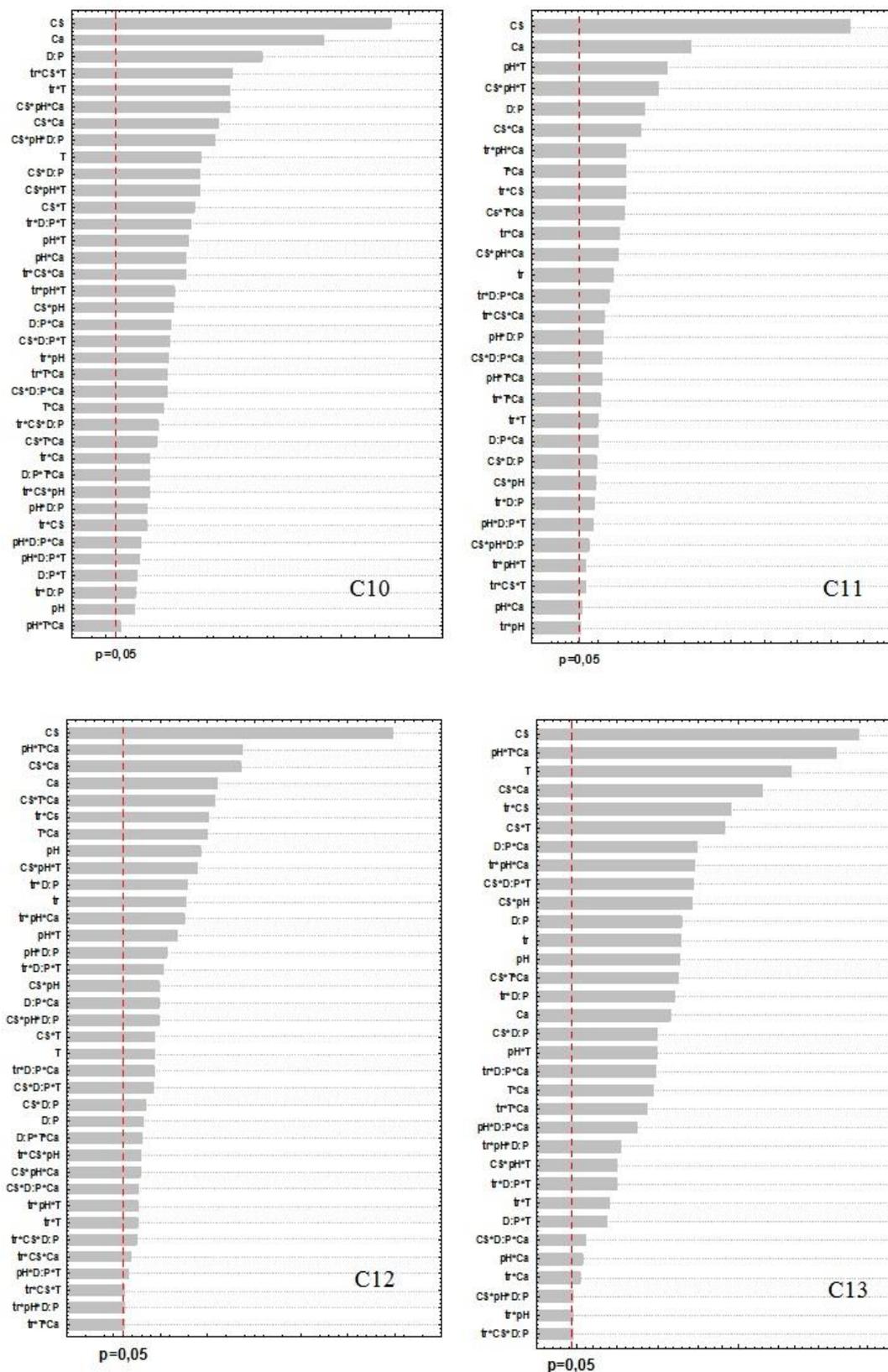
## 5.5 Adsorção/dessorção

### 5.5.1 Efeitos significativos

Nas **Figuras 23** e **24** podem ser observados os gráficos de Pareto, os quais mostram os efeitos mais significativos responsáveis pela a adsorção/dessorção dos homólogos e o LAS total. De todos os efeitos apresentados, um se destacou para todos os homólogos e ainda para o LAS total (**Figura 26**). Este efeito foi causado pelo fator co-substrato (CS), segundo os gráficos de Pareto. É provável que o aumento do substrato possa causar diminuição da solubilidade do LAS na fase líquida, então mais LAS é adsorvido ou mesmo precipitado.

No caso do C10 e C11, os dois efeitos mais significativos foram causados pelos mesmos fatores (CS e Ca), o que pode ser explicado pela solubilidade próxima dos homólogos, bem como pela hidrofobicidade.

**Figura 23.** Gráfico de Pareto referente à eficiência de adsorção/dessorção dos homólogos (C10, C11, C12 e C13), para o nível de confiança de 95%.

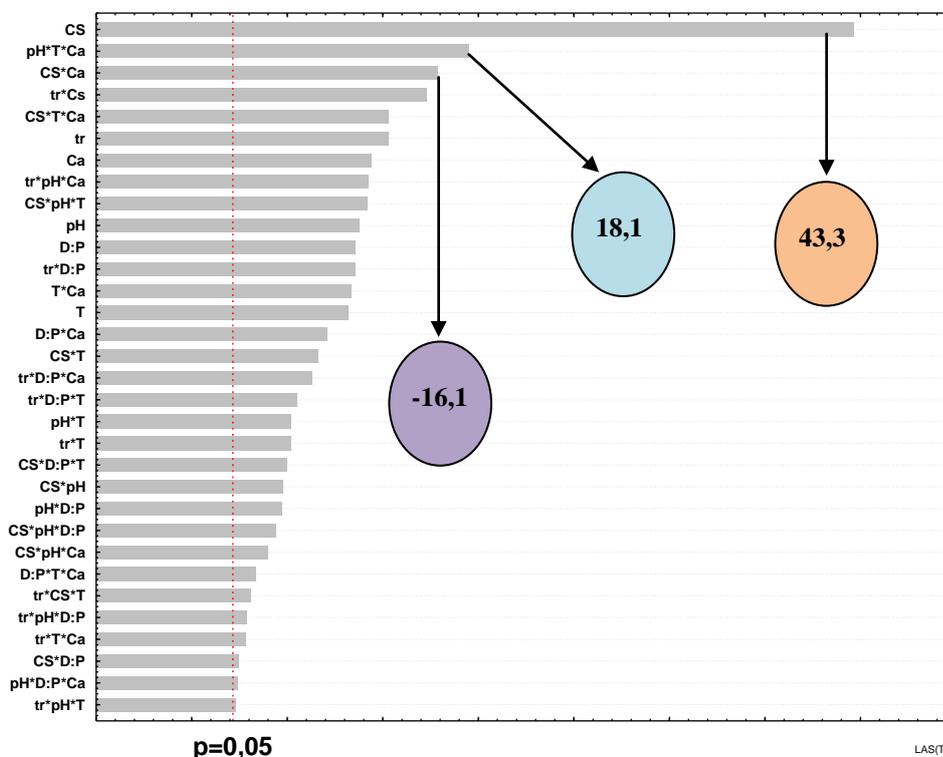


Legenda: tr é o tempo de reação; CS: co-substrato ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), pH, D:P é a fonte de LAS, T é a temperatura e Ca: cálcio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), p é o nível de significância.

Nos APÊNDICES K, M, O, Q, S são apresentadas as tabelas com os efeitos significativos mostrados nos gráficos de Pareto, entre as quais estão: os coeficientes da equação (CE) para a adsorção/ dessorção dos homólogos e o LAS total. Os fatores e interações reportadas nos apêndices foram estatisticamente significativos para o nível de confiança de 95%.

Então, os efeitos com  $p > 0,05$  foram desconsiderados, por isso não se encontram nos apêndices citados. Ainda foram determinados o valor de cada efeito significativo, o EPE, o erro de CE (ECE), além do limite de confiança (LC) para os efeitos e os CE. Na **Figura 24** observa-se pelo gráfico de Pareto, que o efeito principal médio de CS foi altamente significativo, sob a eficiência de adsorção/dessorção do LAS-total.

**Figura 24.** Gráfico de Pareto referente à eficiência de adsorção/dessorção do LAS-total, para o nível de confiança de 95%, onde: tr é o tempo de reação ou tempo de inoculação; CS: co-substrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), pH, D:P é a fonte de LAS, T é a temperatura e Ca: cálcio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), p é o nível de significância.



Outra forma de visualizar os efeitos é através da tabela de efeitos reportada no APÊNDICE S. Esta tabela ainda apresenta os coeficientes da equação (CE) que podem

descrever o comportamento deste processo de adsorção/ dessorção do LAS total. Porém esta a partir da análise do tópico seguinte foi avaliado se os CE podem ser aceitos.

### 5.5.2 Análise de variância

Nos APÊNDICES L, N, P, R e T podem ser observados as análises de ANOVA que, mostram se o ajuste dos homólogos (C10, C11, C12 e C13) e do LAS total podem ser aceitos, respectivamente. Os resultados de ANOVA permitiram inferir que não houve ajuste para modelo de adsorção/dessorção para nenhum dos compostos, o que pode ter sido provocado pelo grande número de efeitos principais médios significativos, bem como suas interações.

Além disso, a adsorção/dessorção foi avaliada de forma conjunta, pois não foi retirada a contribuição dada pela precipitação de LAS, nem tampouco foram avaliados separadamente os efeitos significativos sobre a adsorção e a dessorção do LAS. O processo adsorção/dessorção também se refere a um sistema complexo, no qual atuam transferência de massa, reação química e equilíbrio adsorção/dessorção. Por isso, deve-se avaliar a concentração do adsorvato (LAS) no equilíbrio.

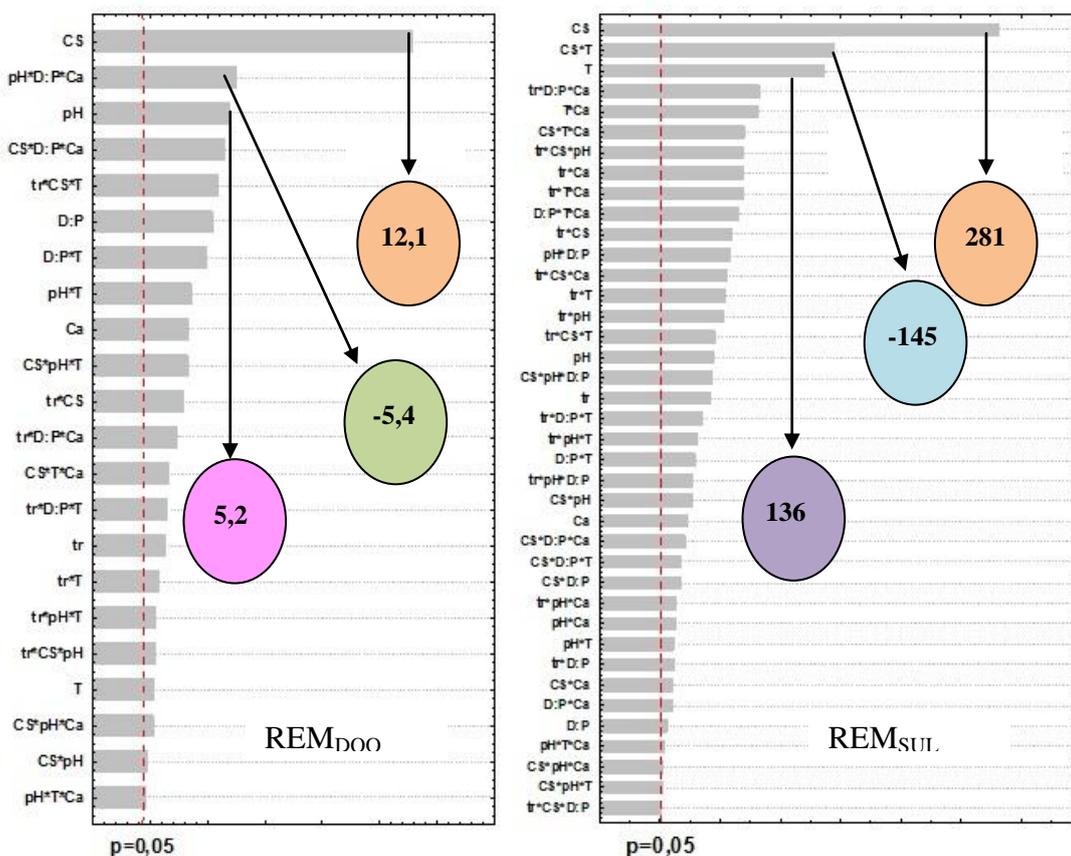
## 5.6 Remoção de DQO e sulfato

### 5.6.1 Efeitos significativos

Na **Figura 25** podem ser visualizados os gráficos de Pareto para duas respostas (remoção de DQO e sulfato). Quanto maior o tamanho da barra, mais significativo é o efeito, enquanto que o círculo colorido mostra o valor e o sinal dos três primeiros efeitos mais significativos. Estes valores para os efeitos podem também ser observados na segunda coluna dos APÊNDICES U e W. Círculos de cores iguais referem-se ao mesmo efeito.

De todos os efeitos significativos principais médios e as suas interações, o efeito principal médio de CS mostrou maior significância, para ambas as eficiências de remoção da DQO e do sulfato ( $REM_{DQO}$  e  $REM_{SUL}$ ). Porém, o efeito principal médio provocado por CS foi superior à  $REM_{SUL}$  (efeito = 281) do que a  $REM_{DQO}$  (efeito = 12,1).

**Figura 25.** Gráficos de Pareto referente à eficiência de remoção DQO ( $REM_{DQO}$ ) e sulfato ( $REM_{SUL}$ ), para o nível de confiança de 95%.



Sobre a Todos os efeitos principais médios foram significativos, muito embora nem todas as interações tenham sido.

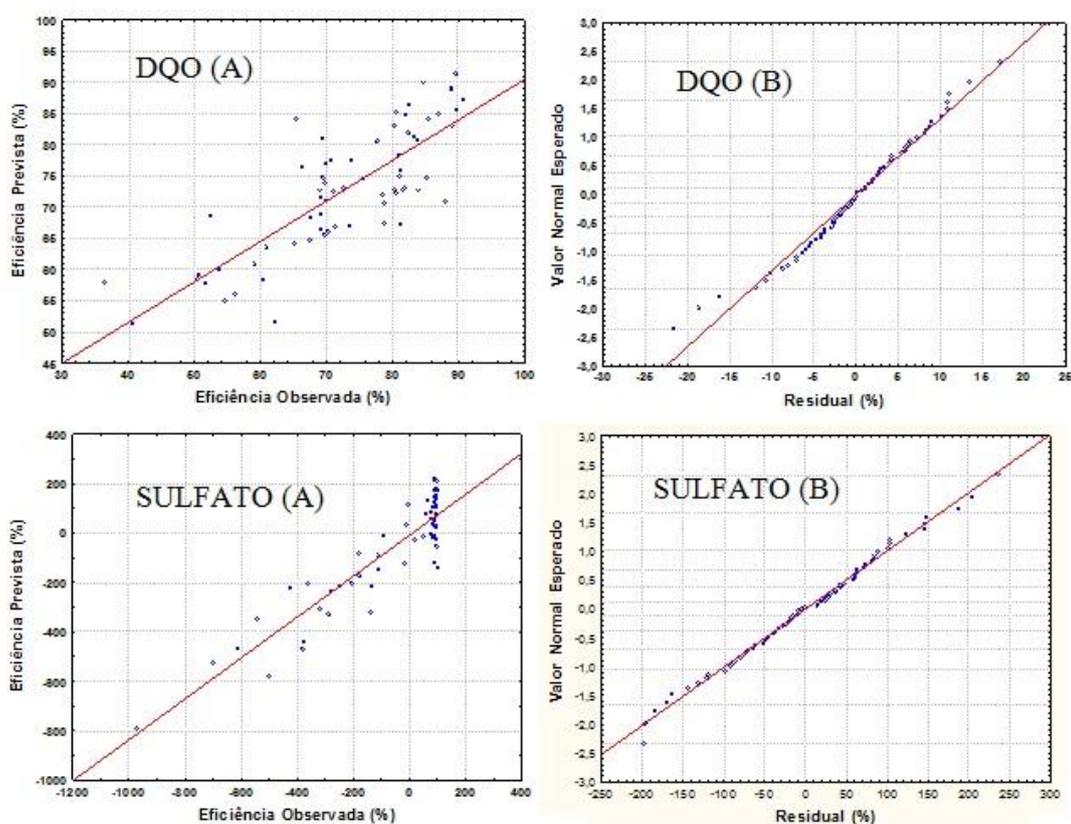
Harper e Pohland (1986) citam o pH como um parâmetro pH importante na remoção da matéria orgânica. Na Figura 29 o pH foi o terceiro efeito mais significativo sobre enquanto que a temperatura apresentou maior influência na remoção de sulfato.

Nos APÊNDICES U e W apresentam as tabelas de efeitos para a eficiência de remoção da DQO e sulfato, respectivamente, pode se observar que todos os fatores mostraram significância para ambas as respostas. Na primeira resposta, todos os fatores tiveram efeitos principais médios positivos, enquanto no segundo pH e tr apresentaram efeitos principais médios negativos. Ambas as respostas, mostraram interações de segunda e terceira ordem, porém o número de efeitos para remoção de sulfato foi superior ao da DQO, conforme pode ser observado no gráfico de Pareto.

### 5.6.2 Análise de variância

Na **Figura 26** dois gráficos são mostrados (A e B). O primeiro gráfico (A) relaciona os valores previstos pelo modelo, como os valores observados. A aproximação dos pontos à reta prova a validade do ajuste. Assim, para esta análise o ajuste pode ser aceito. O gráfico (B) refere-se ao gráfico de resíduo com o valor esperado normalizado (B) para a eficiência de remoção de DQO e sulfato.

**Figura 26.** Gráfico dos valores previstos em função dos observados (A) e gráfico de resíduo com o valor esperado normalizado (B) para as eficiências de remoção de DQO e sulfato, no nível de confiança de 95%.



### 5.7 Melhor condição de biodegradação/adsorção

De todos os experimentos realizados, aquele com maior biodegradação (72%) e maior dessorção (-78%) do LAS total foi realizada e, duas diferentes condições: (i) 40 dias de incubação, 50 mg DQO.L<sup>-1</sup>, pH 8,0, o detergente comercial como fonte de LAS, T (30°C) e Ca (10 mg .L<sup>-1</sup>), e (ii) foi variada apenas a fonte de LAS (padrão), situação que causou diminuição na remoção de DQO (88% para 41%). O pH final dos experimentos foram 6,8 e 7,3, respectivamente.

Neste sentido Huang *et al.* (2004) inferiram que na condição mais apropriada que o LAS pode ser biodegradado foram alcançadas eficiências acima de 71%. Este resultado é semelhante ao obtido por este trabalho. Ainda inferiram que a temperatura apresenta grande efeito significativo sobre a biodegradação do LAS. Recentemente, Okada *et al.* (2014) reportaram que a alta biodegradação do LAS pode ser explicada pela pequena concentração de substrato, como também pelo alto teor de sequestrantes (EDTA e heptadecanoato de sódio) no efluente de lavanderia.

Ainda neste trabalho, a melhor condição para promover a adsorção do LAS (62%) apresentou ao final do experimento  $OD = 2 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $PR = -37 \text{ mV}$  e  $pH = 6,9$ . Os parâmetros no afluente foram:  $tr = 20$  dias,  $pH = 8,0$ ,  $Ca (10 \text{ mg. L}^{-1})$ , como fonte de LAS empregou-se o padrão (*Sigma-Aldrich*),  $T = 20^{\circ}\text{C}$ . A eficiência de remoção em DQO e sulfato foram 73% e zero, respectivamente. Este valor nulo indica que não houve produção de sulfato, o que pode ter sido causado pela oxidação do enxofre elementar presente no lodo ou pela biodegradação do LAS.

Em alguns reatores, ocorreram diminuição na concentração de sulfato, ausência de nitrato e biodegradação, o que indica que a desnitrificação, a redução de sulfato e a metanogênese podem ter ocorrido ao mesmo tempo (HUANG *et al.*, 2004).

Asok e Jisha (2012) alcançaram uma eficiência de biodegradação anaeróbia de 34,25% a 25 a  $30^{\circ}\text{C}$  e  $pH$  de 7,0 a 7,5, com  $50 \text{ mg LAS.L}^{-1}$ . Porém em estudos mais anteriores, afirmou-se que o LAS não foi degradado se em concentração acima de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , uma vez que ocorre inibição na atividade metanogênica (WAGENER e SCHINK, 1987). Por outro lado, alguns estudos encontraram eficiência de biodegradação de 98,5% com mais de 50 dias de operação do reator de leito fluidizado e  $18,8 \text{ mg.LAS.L}^{-1}$  (OLIVEIRA, 2010).

Na **Tabela 17** ainda é possível observar que em vinte e dois experimentos foram identificados à formação de sulfato ao invés do consumo de sulfato. As BRS empregam o sulfato como acceptor de elétrons para a degradação da matéria orgânica, o que leva ao consumo do ânion. Pelos resultados dos sulfatos inicial e final observa-se que os experimentos (1-3, 5-9, 13-18, 21-22, 24-26, 29-30, 33, 37-39, 41-42, 44-46, 49-50, 53-55, 57-58, 61-62) apresentaram consumo de sulfato.

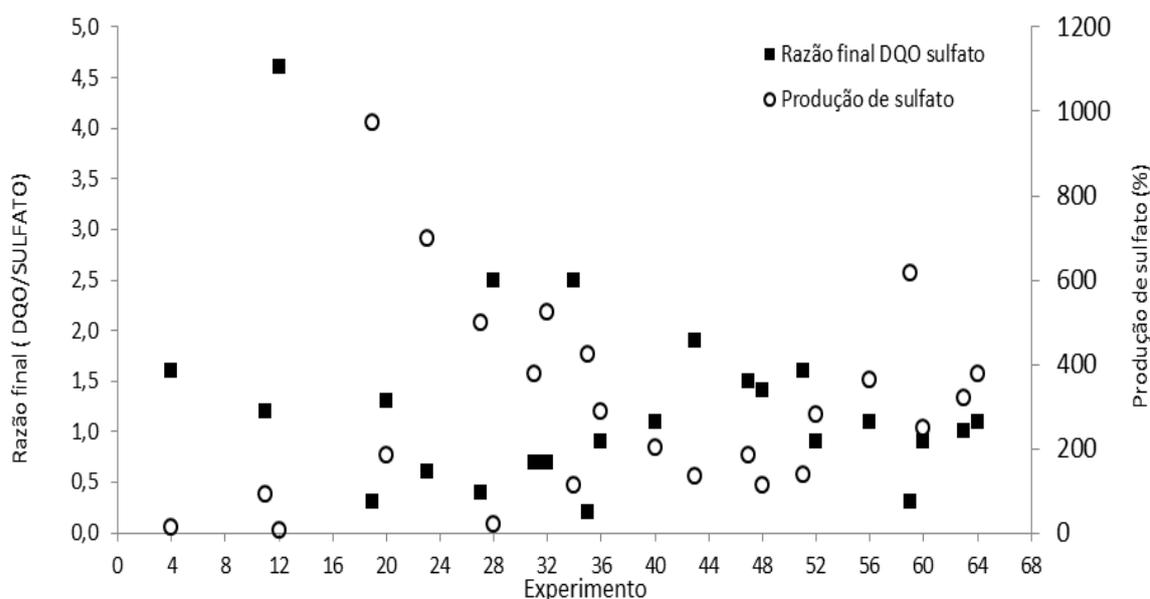
**Tabela 17.** Medição do potencial redox e do oxigênio dissolvido nos experimentos, onde: NM não foi medido, PR é o potencial redox.

EXP	OD (mg/L)	PR (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		EXP	OD (mg/L)	PR (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
			Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Final mg.L <sup>-1</sup>				Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Final mg.L <sup>-1</sup>
1	0,88	-170	18,75	2,10	33	1,15	-228	13,14	1,22
2	0,98	NM	15,67	2,85	34	1,00	NM	14,51	30,58
3	1,28	-212	16,00	1,64	35	3,51	-16,8	13,90	72,82
4	1,64	-68,9	31,12	34,95	36	1,75	NM	15,67	60,59
5	1,21	-103	15,82	0,95	37	0,84	-128	16,18	0,78
6	1,26	-141	13,90	1,17	38	0,84	-188	17,55	1,42
7	0,86	-173	15,62	1,62	39	0,62	-222	13,76	1,91
8	0,99	NM	15,83	2,29	40	0,83	13,0	13,47	40,87
9	0,91	-109	13,60	1,02	41	1,31	-38,8	15,75	1,44
10	0,68	NM	16,22	3,798	42	0,74	NM	10,78	0,81
11	1,41	-48,8	16,96	32,38	43	2,99	-37,5	19,47	45,84
12	1,28	NM	12,62	13,34	44	0,59	NM	15,12	7,79
13	1,18	-33,4	14,22	2,68	45	0,92	-251	12,06	1,26
14	1,30	-208	17,33	0,93	46	0,96	-258	10,33	1,52
15	1,10	-226	16,13	2,52	47	0,99	-146	15,56	44,21
16	1,36	-272	11,32	9,11	48	0,95	-165	14,34	30,75
17	0,49	-188	12,48	2,08	49	1,00	-212	13,75	1,42
18	0,45	NM	19,36	7,51	50	0,76	NM	14,99	1,53
19	1,74	-33,8	11,67	125,3	51	0,39	-235	13,85	32,64
20	1,91	NM	18,81	53,25	52	1,43	7,0	14,81	56,55
21	0,48	-131	16,46	0,98	53	0,99	-204	17,74	1,48
22	0,16	NM	14,89	0,00	54	1,38	-179	15,13	3,50
23	1,35	-50,5	11,29	89,98	55	0,69	-221	14,38	1,66
24	0,77	NM	15,22	0,00	56	1,43	NM	12,18	56,46
25	1,74	-129	12,48	1,40	57	0,67	-141	14,14	1,41
26	0,75	-164	14,36	1,37	58	1,18	NM	14,66	6,07
27	1,60	-12,7	16,76	100,4	59	1,49	-34,8	12,35	88,28
28	1,26	NM	23,98	29,04	60	2,00	-35,5	13,91	48,60
29	0,84	-178	16,40	1,38	61	1,44	-162	14,83	1,26
30	1,47	-174	14,52	3,36	62	0,63	NM	12,48	0,65
31	0,30	-111	13,22	63,21	63	1,14	-37,7	14,56	60,82
32	2,27	-65,6	13,22	82,52	64	2,32	NM	14,62	69,74
					65	1,05	NM		
					66	1,25	NM		
					67	0,99	-151		

Por outro lado, os experimentos com produção de sulfato podem ter sido causados pela menor razão entre DQO e sulfato medido na fase líquida final, a qual variou de 0,2 a 4,6 (**Figura 19**). Além disso, os experimentos com produção de sulfato apresentaram um pH médio final =  $6,4 \pm 0,4$ , embora alguns tenham iniciado com pH 8,0 e outros em pH 6,0. Na **Figura 27** pode ser observado que, as maiores produções de sulfato foram: (i) 974% (40 dias, 50 mg DQO. L<sup>-1</sup>, pH 8,0, detergente, T = 20°C e 500 mg Ca<sup>2+</sup>.L<sup>-1</sup>),

(ii) 697% (mas mesmas condições que (i), porém usando pH 6,0) e (iii) 615% (mantive-se as mesmas condições que (i), porém empregando padrão e  $10 \text{ mg Ca}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ ). As razões finais DQO/SULFATO para as produções (i), (ii) e (iii) foram 0,3; 0,6 e 0,3, respectivamente.

**Figura 27.** Comparação entre a razão DQO/SULFATO para o líquido final dos experimentos com produção de sulfato.



E de onde veio tanto sulfato? Da fase líquida inicial não foi, uma vez que foi medida a sua concentração no início. Segundo Broke (2010), a remoção de sulfato só pode ser realizada em presença de quantidades significativas de compostos orgânicos. Em outras palavras, para uma baixa DQO pode ser mais difícil a remoção do sulfato, então se espera que ocorra produção de sulfato.

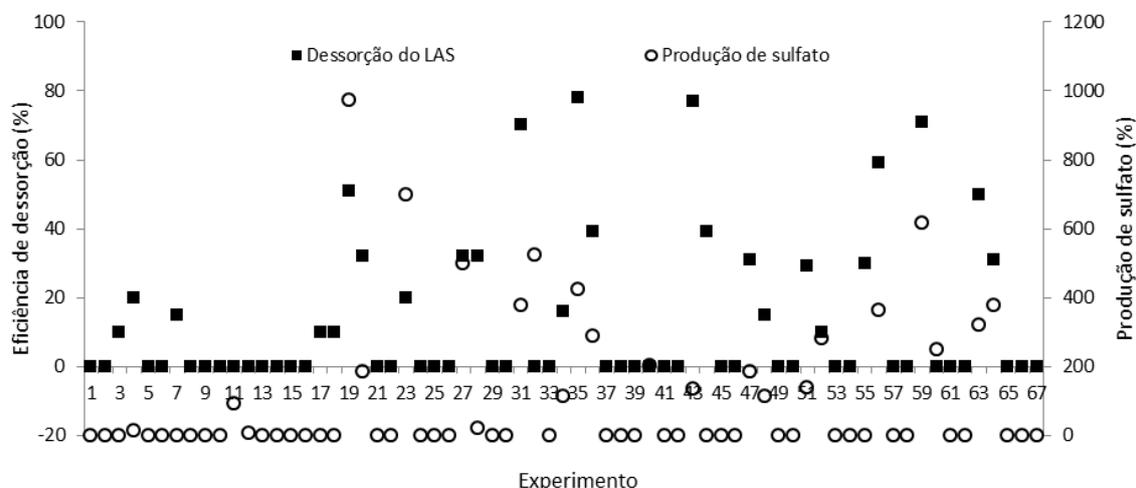
Neste sentido, Capua *et al.* (2015) relatam que o processo de desnitrificação quimiolitotrófica (DESQ) ocorra em presença de doadores de elétrons inorgânicos, como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S (s)}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  e  $\text{FeS}$ . Na DESQ pode ocorrer a oxidação do enxofre elementar presente no lodo anaeróbico, o qual é utilizado como fonte de energia (enxofre). Compostos inorgânicos de carbono como  $\text{CO}_2$  pode ser empregado como fonte de carbono. Segundo Sígolo e Pinheiro (2010), o ambiente redutor do reator anaeróbico pode acarretar a precipitação do enxofre elementar tanto proveniente da precipitação do LAS, quanto de metais pesados e da queima de combustíveis fósseis. Diante o que foi dito pela literatura supõe-se que tenha o sulfato encontrado tenha sido oriundo da

biomassa. A fim de explicar em mais detalhes tal fato, realizou-se um balanço de massa para o enxofre.

O composto LAS (*Aldrich*) apresenta massa molar de  $348,48 \text{ g.mol}^{-1}$ , já o sulfato  $96 \text{ g.mol}^{-1}$ , e o enxofre  $32 \text{ g.mol}^{-1}$ . Uma concentração de  $30 \text{ mg LAS.L}^{-1}$  foi empregada na fase líquida inicial. Por estequiometria, ao considerar que o LAS só pode formar uma molécula de enxofre observa-se que a concentração de LAS citada pode formar até  $2,75 \text{ mg S.L}^{-1}$ , que é o mesmo que  $8,3 \text{ mg SO}_4^{2-}$ . A solução de nutrientes apresentava  $100 \text{ mg MgSO}_4.\text{L}^{-1}$ , que equivale a  $39 \text{ mg SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$ . Porém como este valor foi diluído 5X, uma vez dentro do reator, a concentração final do sulfato foi  $7,8 \text{ mg SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$ . Ao somar o sulfato proveniente do LAS, mas o sulfato oriundo dos nutrientes, o resultado mostra que a concentração teórica de sulfato na fase líquida inicial foi  $16,1 \text{ mg SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$ . A concentração medida de sulfato na fase líquida inicial (valor mostrado na **Tabela 10**) foi de  $15,5 \pm 2,9 \text{ mg SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$ .

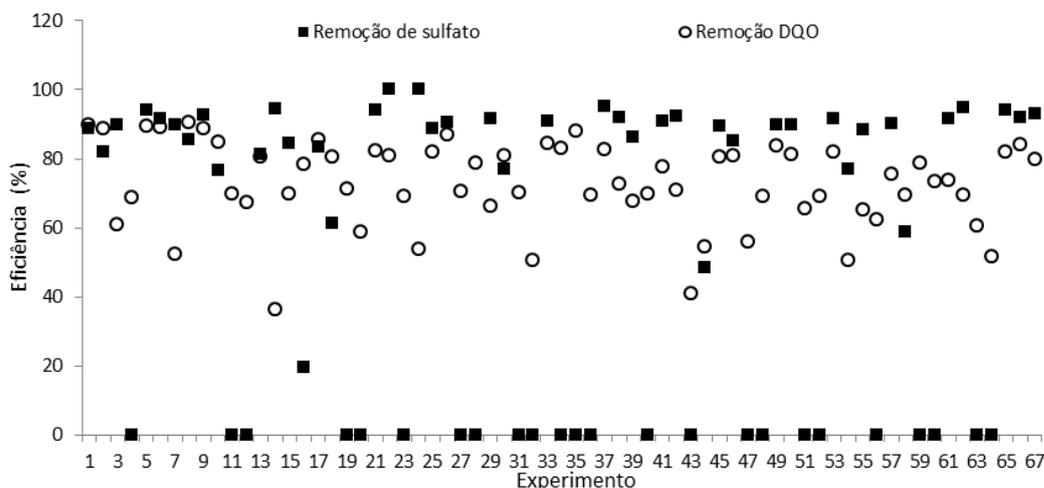
Em dezoito experimentos, dos vinte e dois, os quais ocorreram produção de sulfato foram verificados a dessorção do LAS, enquanto nos outros quatro ocorreram adsorção do LAS, conforme pode ser observado na **Figura 28**. Observa-se ainda que a maioria dos experimentos não ocorreram produção de sulfato, uma vez que o mesmo foi removido. Todos os experimentos onde ocorreram dessorção de LAS e produção de sulfato apresentaram  $50 \text{ mg DQO.L}^{-1}$  para o co-substrato.

**Figura 28.** Comparação entre a eficiência de dessorção do LAS e a produção de sulfato



A remoção de DQO foi igual a remoção de sulfato em oito experimentos (1, 2, 5, 6, 9, 13, 17 e 26) do planejamento, conforme pode ser observado na **Figura 29** a seguir.

**Figura 29.** Comparação entre as remoções de sulfato e DQO.



Esta observação foi possível tanto pelo gráfico quanto pelo teste-t (variâncias diferentes), realizado com ambas eficiências ( $REM_{DQO}$  e  $REM_{SUL}$ ), o qual está apresentado na **Tabela 18**.

**Tabela 18.** Teste t para variâncias diferentes, ao considerar as  $REM_{DQO}$  e  $REM_{SUL}$  dos experimentos (1, 2, 5, 6, 9, 13, 17, 26), onde as eficiências foram estatisticamente iguais.

	$REM_{DQO}$	$REM_{SUL}$
Média	0,87	0,88
Variância	0,001	0,003
Observações	8	8
Hipótese da diferença de média	0	
gl	11	
Stat t	-0,29239	
P(T<=t) uni-caudal	0,387715	
t crítico uni-caudal	1,795885	
P(T<=t) bi-caudal	<b>0,775431</b>	
t crítico bi-caudal	2,200985	

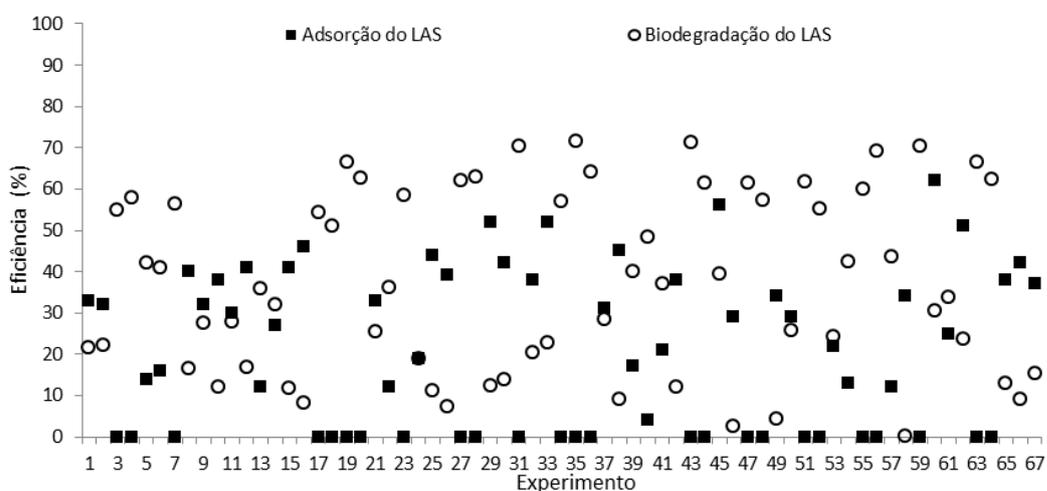
gl: grau de liberdade

Todos os experimentos citados apresentavam mesma CS ( $500 \text{ mg DQO.L}^{-1}$ ) e concentração de cálcio ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ), dos quais, dois experimentos apresentaram o tempo de incubação de 40 dias, detergente como fonte de LAS, com o pH 8,0, mudando apenas a temperatura de  $30^\circ\text{C}$  para  $20^\circ\text{C}$ , situação que provocou uma ligeira queda na

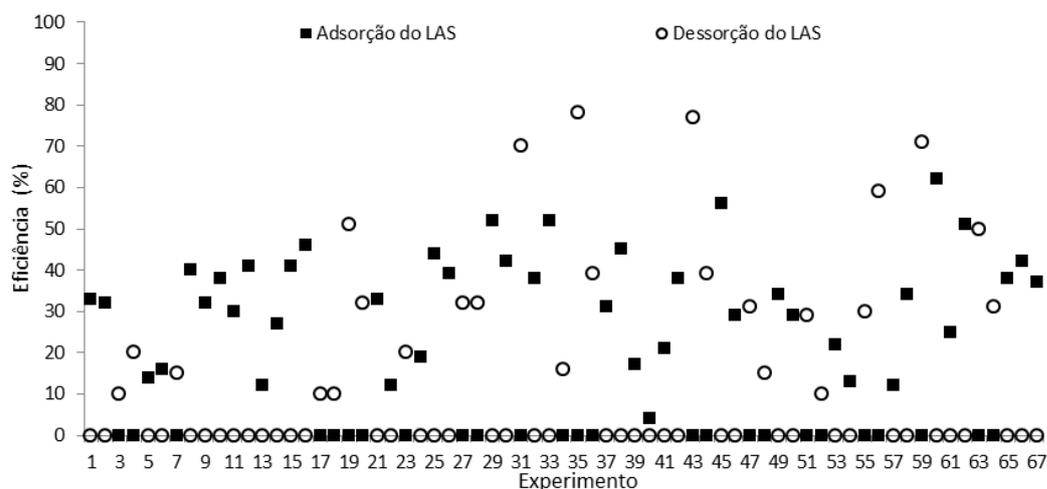
eficiência, de  $90 \pm 1\%$  para  $84 \pm 1\%$ . Outros dois experimentos com mesmo tempo de incubação, detergente e  $T = 30^\circ\text{C}$ , no qual houve apenas a mudança de pH (6 para 8), ocorreu uma ligeira queda na eficiência, de  $92 \pm 4\%$  para  $90 \pm 1\%$ . Em linhas gerais, o teste-t mostrou que não houve diferença estatisticamente significativa, entre as respostas ( $\text{REM}_{\text{DQO}}$  e  $\text{REM}_{\text{SUL}}$ ).

A **Figura 30** mostra o comportamento de cada experimento para a adsorção e a biodegradação do LAS. É possível observar que quando a biodegradação é alta a adsorção é baixa, o que pode supor que o aumento de uma interfere diretamente no comportamento da outra, e vice-versa.

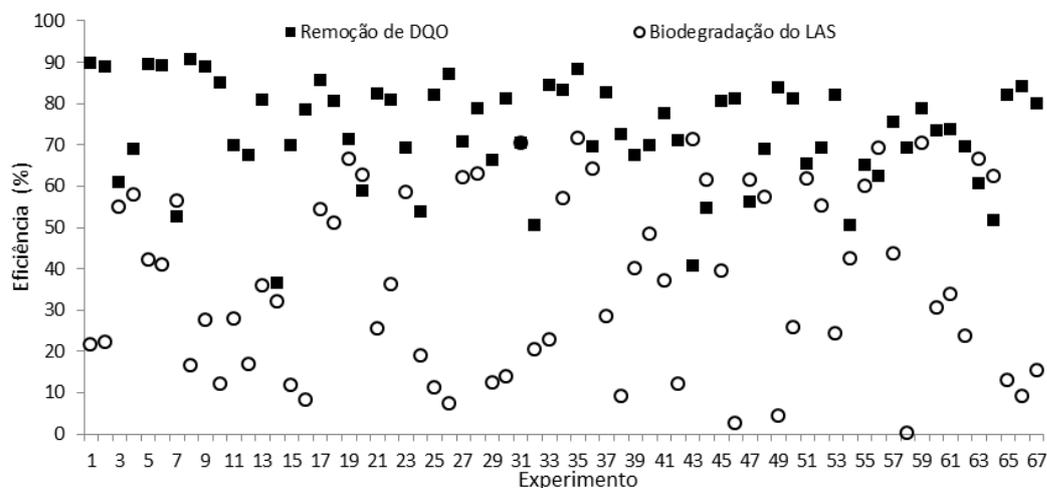
**Figura 30.** Comparação entre as eficiências de adsorção e biodegradação do LAS.



A **Figura 31** mostra o comportamento de cada experimento para a adsorção e a dessorção do LAS, dois processos que são um o inverso do outro (FOGLER, 2009). É possível observar que quando ocorreu adsorção não ocorreu dessorção, e vice-versa.

**Figura 31.** Comparação entre as eficiências de adsorção e dessorção do LAS.

A **Figura 32** mostra o comportamento de cada experimento para a remoção da DQO e a biodegradação do LAS. Observa-se que para a maioria dos experimentos a remoção da DQO superou a biodegradação do LAS.

**Figura 32.** Comparação entre as eficiências de remoção da DQO e biodegradação do LAS.

## 5.8 Avaliação do efeito de cada variável

### 5.8.1 Efeito principal do tempo

A avaliação geral dos diagramas de Pareto apontaram que o tempo foi um fator principal significante para a biodegradação dos homólogos C11, C12, C13 e LAS-total, exceto para C10. Já para adsorção, este parâmetro apresentou significância para todos os

homólogos, bem como LAS total. Neste sentido, Okada *et al.* (2013b) reportaram que o TDH apresenta uma correlação positiva com a taxa de biodegradação do LAS, o que foi semelhante aos resultados deste trabalho.

Para as respostas de remoção em DQO e sulfato, o tempo ( $t_r$ ) também pode ser considerado um efeito principal médio significativo com 95% de confiança. Este comportamento já era esperado, uma vez que se a biodegradação foi influenciada pelo tempo, e sua eficiência está fortemente relacionada com a concentração o substrato (CS) dada pela DQO, então o  $t_r$  também causa correlação com a remoção em DQO. Se o sulfato pode ser aceptor de elétrons, em meio anaeróbico ou anóxico, ele atua na degradação da matéria orgânica. Assim, está relacionado com a DQO, que por sua vez se relaciona com a biodegradação, que tem o  $t_r$  como fator significativo.

Porém no que se refere à precipitação, não houve influência do tempo, uma vez que a massa precipitada só pode ser mensurada, no *start-up* de cada experimento. Porque uma vez dentro do frasco de penicilina (reator), a solução inicial com a massa precipitada se mistura à biomassa. Esta biomassa já possui uma quantidade de LAS adsorvida. Supõe-se que o tempo influenciaria na precipitação, pois intuitivamente pelo coeficiente de solubilidade, se a concentração no líquido vai diminuindo, uma fração da massa precipitada vai sendo solubilizada no líquido, de modo a manter o equilíbrio. A solubilização é um processo reversível.

Por outro lado, García *et al.* (2005) afirmaram que a biodegradação e adsorção praticamente não variaram com o tempo. Neste sentido, García *et al.* (2006) reportaram que o logaritmo dos coeficientes de partição são 2,7, 3,1, 3,6 e 4,0 para os homólogos C10, C11, C12 e C13, respectivamente. Esses valores justificariam a maior chance do lodo adsorver o homólogo de maior massa molar.

No caso da adsorção, Mungray e Kumar (2007) afirmaram que a biomassa com o LAS adsorvido apresentou um tempo de meia vida em torno de 20 dias para ser aplicado sobre o solo. O tempo foi neste estudo foi considerado um fator relevante para a biodegradação do LAS.

### **5.8.2 Efeito principal do substrato**

Os resultados apontaram uma forte correlação entre CS e as ambas as eficiências de adsorção e biodegradação. Porém o efeito de CS sob o primeiro processo foi positivo

para todos os homólogos e LAS-total, enquanto que para a biodegradação foi o inverso. Este efeito foi consideravelmente superior em relação aos demais, o que pode se supor que ele possa mascarar os outros efeitos. As eficiências de remoção em DQO, sulfato, precipitação dos homólogos e LAS-total também sofreram influência deste fator.

Neste sentido, alguns estudos anteriores relatam que uma fonte adicional de carbono geralmente interfere na taxa de biodegradação anaeróbia e aeróbia de LAS (ASOK e JISHA, 2012; ENIOLA, 2011; WAGENER e SCHINK, 1987). Porém, outros fatores podem influenciar neste processo, uma vez que alguns estudos relatam que co-substrato pode não afetar a biodegradação (ENIOLA, 2011). Por exemplo, o tipo de substrato e sua concentração podem ser determinantes no comportamento da biodegradação do LAS.

Segundo Wagener e Schink (1987), a adição 2 mM de sulfato causou redução na produção de metano, enquanto que a adição de 2 mM de lactato teve o efeito contrário. Outra comprovação deste estudo foi a redução da biodegradação anaeróbia, devido a adição de concentração superior a 10 mg LAS.L<sup>-1</sup>, o que foi acompanhado pela acumulação de acetato.

No presente estudo foi causado um aumento de CS, ao mesmo tempo um aumento da força iônica do meio, devido à adição de NaHCO<sub>3</sub>. Alguns estudos reportaram que o aumento da força iônica provocado pela adição de sais como NaCl causa uma diminuição da solubilidade de alguns compostos em meio aquoso (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2001; FLAMING *et al.*, 2003). A adição de sal ao LAS causa queda na solvatação da parte hidrofílica do tensoativo, o que favorece sua adsorção sob a superfície carbônica (BAUTISTA-TOLEDO *et al.*, 2008). Em alguns experimentos do presente estudo foram realizados com os maiores valores de CS, NaHCO<sub>3</sub> e CaCl<sub>2</sub>.

### **5.8.3 Efeito principal do pH**

Como já citado na revisão de literatura, o pH influencia na remoção de DQO, uma vez que a metanogênese ocorre preferencialmente em pH = 7,0 . Ele ainda vai interferir no estado de oxidação do enxofre, pois em pH ácido mais H<sub>2</sub>S pode ser formado (SIU, 1999). Conforme os resultados deste trabalho, o pH = 8 foi o mais adequado para favorecer a formação de sulfato, e aumentar a biodegradação do LAS, porém o melhor pH tem relação direta com a alcalinidade.

#### 5.8.4 Efeito principal da fonte de LAS

Este efeito causou significância sob a adsorção de todos os homólogos e, também para o LAS-total. No caso da biodegradação, o parâmetro apenas causou interferência sobre os homólogos (C10 e C11) e para o LAS-total. As maiores eficiências de biodegradação observadas foram àquelas obtidas quando a fonte de LAS era oriunda de detergente, ao invés de padrão. Para a remoção de DQO e sulfato este parâmetro também foi estatisticamente significativo no nível de confiança de 95%, sendo superior a remoção de DQO nos experimentos onde detergente foi a fonte de LAS.

Em estudos anteriores, não se reportou a influência da fonte de LAS sobre a biodegradabilidade, porém observou-se que há estudos, onde o LAS foi oriundo de padrão (OKADA *et al.*, 2013b; ASOK e JISHA, 2012; DELFORNO *et al.*, 2012; DUARTE *et al.*, 2010; WAGENER e SCHINK, 1987), esgoto real (MUNGRAY e KUMAR, 2008; COSTA *et al.*, 2007), ou mesmo padrão e efluente de lavanderia (DELFORNO *et al.*, 2014). Estes últimos pesquisadores observaram que a substituição do LAS do padrão pelo efluente de lavanderia melhorou a remoção do LAS. A presença de sais como o tripolifosfato de sódio pode reduzir a adsorção de surfactantes sulfonados, bem como alguns sais inorgânicos (BANSAL e SHAH, 1977). Em outro estudo foi reportado que o acceptor de elétrons, o sulfato pode auxiliar na remoção de DQO, e esta uma vez reduzida, auxilia na remoção de LAS (OKADA *et al.*, 2013b).

Duarte *et al.* (2010) alcançaram remoção máxima de 91% com apenas 32% de biodegradação, para pH = 7,0, T = 30°C. Embora a concentração de LAS tenha sido baixa 14 mg.L<sup>-1</sup> na fase V, a biodegradação foi baixa, o que pode ter sido causada pela baixa solubilidade do padrão. Assim como, foi observado neste trabalho, onde os reatores com 100% de padrão foram obtidas biodegradações baixas.

#### 5.8.5 Efeito principal da temperatura

Este efeito causou significância sobre a biodegradação e adsorção dos homólogos C10, C12, C13 e LAS-total, exceto para o C11. Quando a temperatura aumentou a adsorção do homólogo C10 diminuiu, pois a espontaneidade da reação sofreu queda (energia livre de Gibbs -  $\Delta G$  aumenta). A adsorção física tem a energia mais

positiva ( $-20 \text{ kJ.mol}^{-1} < \Delta G < 0$ ) que a quimissorção ( $-400 \text{ kJ.mol}^{-1} < \Delta G < -80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Porém os homólogos C12 e C13, bem como o LAS total apresentaram influência positiva da temperatura, logo pode ser enquadrada como uma adsorção do tipo endotérmica. Por esta razão, foi atribuído que a adsorção do C10 é exotérmica e a de C12, C13 e LAS total é endotérmica. Paria e Kilar (2004) relataram que o aumento da temperatura causa uma diminuição na massa de surfactante iônico adsorvido ao algodão. A justificativa deles foi baseada no aumento da energia cinética das moléculas.

Alguns estudos avaliaram a remoção do LAS a  $55^\circ\text{C}$  com  $10 \text{ mg LAS.L}^{-1}$  (MOGESEN e AHRING, 2002), a  $30^\circ\text{C}$  com  $14 \text{ mg LAS.L}^{-1}$  (DELFORNO *et al.*, 2012), a  $30^\circ\text{C}$  com 10, 20 e  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  (LARA-MARTÍN *et al.*, 2007).

A variável T também apresentou efeito sobre a remoção de DQO, como também sobre a remoção de sulfato. Porém na precipitação inicial do LAS não foi possível investigar esta influência. Uma vez que a fase líquida não foi previamente submetida à temperatura estudada. Mesmo assim, supõe-se pelo equilíbrio de solubilidade que haja maior precipitação quando menor for a T. A temperatura ainda pode provocar toxicidade à membrana dos microrganismos, causar interferência no comportamento microbiano, e conseqüentemente influenciar a taxa de crescimento destes (ASOK e JISHA, 2012).

Maufrett (2011) avaliaram o efeito da temperatura com o auxílio da Equação de Arrhenius, dentro do estudo afirmam que a solubilidade do LAS sofreu aumento ao se elevar a temperatura. Ainda reportaram que ocorre uma maior dessorção do LAS quando a mineralização aumenta, de forma a se manter o equilíbrio de solubilidade.

## 5.9 Interação de segunda e terceira ordem

### 5.9.1 Temperatura e dureza

Könnercker *et al.* (2011) reportaram que há relação da concentração de cálcio (dureza) e da temperatura sobre a toxicidade do LAS. Neste trabalho foi encontrada que a interação é estatisticamente significativa para a adsorção de todos os homólogos e o LAS-total, bem como na biodegradação dos homólogos de menor massa molar (C10 e C11). Além disso, causou influência na remoção de DQO e na produção de sulfato.

### 5.9.2 pH e temperatura

Segundo Siu (1999), uma vez combinado os parâmetros pH e temperatura ocorre influência na liberação de gás sulfídrico da fase líquida. Se um baixo pH (faixa ácida) é combinado com uma alta temperatura, ocorre maior produção de enxofre. Isso significa que o processo de transferência de massa da fase aquosa para a fase gás, é acelerado e mais  $H_2S$  é formado. Este comportamento não é o mais apropriado a formação de  $CH_4$  pelas arqueas metanogênicas que atuam na faixa de pH neutro.

### 5.9.3 Concentração de substrato e pH

Souza (2013) realizou um planejamento experimental Doehlert, onde avaliou pH (9, 8, 7, 6 e 5), CS (246, 672, 1099, 1525, 1951, 2804), concentração de óleo e SSV:SSF, bem como a influência da aeração prévia. Nos experimentos sem aeração prévia, como foi o caso deste trabalho, a maior biodegradação (49%) e maior dessorção (-46%) ocorreu na seguinte condição: SSV:SSF = 1:1,45; pH = 7; CS = 1525  $mg.L^{-1}$ , 5 g óleo. $L^{-1}$ . Para modelo linear, não foi encontrada interação para CS e pH, nem tampouco os fatores pH e CS foram significativos para 95% de confiança, quando a resposta foi a remoção de LAS. Para o modelo quadrático o pH foi o único fator significativo. Para adsorção com modelo linear, o pH foi significativo, mas a interação de CS e pH não.

## 6 CONCLUSÕES

- ✓ O tratamento biológico do LAS e seus homólogos representa um sistema complexo, o qual não pode ser avaliado de forma univariada. Uma vez que fatores principais e interações de segunda e terceira ordem foram significativas, sob as respostas estudadas no planejamento fatorial  $2^6$ .
- ✓ Todos os parâmetros estudados (tr, CS, pH, D:P, T e Ca) apresentaram significância para os efeitos principais médios sobre as eficiências de biodegradação e adsorção do LAS total, bem como para as remoção de DQO e sulfato.
- ✓ Alguns efeitos de segunda e terceira ordem também foram significativos para as respostas estudadas.
- ✓ A eficiência máxima obtida para a biodegradação anaeróbia do LAS foi de 72%, e 78% para a dessorção do LAS, ao tratar 30 mg LAS.L<sup>-1</sup>, empregando duas condições diferentes: (i) 40 dias de incubação, 50 mg DQO.L<sup>-1</sup>, pH 8,0, o detergente comercial como fonte de LAS, T (30°C) e Ca (10 mg .L<sup>-1</sup>), nesta situação 88% da DQO foi removida, enquanto que na condição (ii) foi variada apenas a fonte de LAS (padrão), situação que causou diminuição na remoção de DQO (88% para 41%).
- ✓ Na situação de maior dessorção houve uma alta produção de sulfato de (> 420%). Este incremento de sulfato pode ser atribuído, supostamente a maior biodegradação de LAS total, advinda a etapa final de degradação (desulfonação do LAS);
- ✓ A produção de sulfato ocorreu com baixo teor de matéria orgânica inicial (50 mg DQO.L<sup>-1</sup>);
- ✓ As eficiências máximas obtidas para a adsorção do LAS foram de 62% e 56%, ao ser empregadas as seguintes condições: (i) 20 dias de incubação, 50 mg DQO.L<sup>-1</sup>, pH 8,0, o padrão como fonte de LAS, T (20°C) e Ca (10 mg .L<sup>-1</sup>), e (ii) foi mantida a fonte de LAS e Ca, e as demais foram 40 dias de incubação, 500 mg DQO.L<sup>-1</sup>, pH 6,0 e T (30°C), Nestas situações houve uma diminuição da remoção de DQO de 73% para 80%;

- ✓ A maior produção de sulfato também poderia ser explicada, pela maior constante de partição do gás sulfeto na temperatura 30°C (0,111), em contrapartida aquele a 20°C (0,089);
- ✓ Grande parte dos experimentos, que apresentou a maior eficiência de biodegradação de LAS total, e alta dessorção, mostrou também maior uma produção de sulfato. Provavelmente devido à oxidação do sulfeto (presente no lodo) a sulfato, favorecida por algum acceptor de elétrons.
- ✓ As ferramentas de análise multivariada poderiam ser empregadas, a fim de avaliar com maior agilidade o desempenho dos experimentos, no que se refere a cada uma das respostas.

## **SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Repetir os experimentos 35 (maior biodegradação de LAS total) e 60 (de maior adsorção), de maneira a avaliar a comunidade microbiana envolvida no processo biológico.

Avaliar através de uma análise multivariada por componentes principais o comportamento dos experimentos, bem como a variância explicada.

Otimizar o processo de extração do LAS no lodo, de modo a minimizar o erro da medição e aumentar a massa de LAS recuperada.

Aplicar a melhor condição obtida para biodegradação, empregando o afluente da ETE em reator contínuo de bancada.

Avaliar a cinética de biodegradação/ adsorção dentro da melhor condição encontrada neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS), 2014. Disponível em: <http://www.aocs.org/Membership/FreeCover.cfm?itemnumber=18059>. Acesso em: 18/02/14.
- ANDERSEN, K.K. Protein-surfactant interactions – the interplay between structure, stability and kinetics. **Thesis PhD**, 2009.
- ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environment Protection**, Manuscript accepted, 2015.
- APHA, AWWA, WEF, “**Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**”. 20<sup>th</sup> ed. Washington. 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE PRODUTOS DE LIMPEZA E AFINS (ABIPLA), 2014. **Anuário 2014**. Disponível em: <http://www.abipla.org.br/novo/arquivoanuario/arq38.PDF>. Acesso em 06/06/2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE PRODUTOS DE LIMPEZA E AFINS (ABIPLA), 2011. **Anuário da ABIPLA 2011**. Disponível em: <http://www.abipla.org.br/novo/arquivoanuario/arq26.PDF>. Acesso em 18/02/2014
- ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL DE DETERGENTE (AISE), 2012. **Overview 1952 – 2012**. Disponível em: <http://www.aise.eu/library/publications.aspx>. Acesso em 18/02/2014.
- ASOK, A. K.; JISHA, M. S. Biodegradation of the anionic surfactant linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by Autochthonous *Pseudomonas sp.* **Water Air Soil Pollution**, v. 223, p. 5039-5048, 2012.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, N. 6, p.1401-1406, 2006.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos**. 4 ed. São Paulo: Bookman, 2010.
- BERA, A.; KUMAR, T.; OJHA, K.; MANDAL, A. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 87 – 99, 2013.

BERNA, J. L.; CASSANI, G.; HAGER, C. D. Anaerobic biodegradation of surfactants – Scientific Review. **Tenside Surfactant Detergents** v. 44, p. 312 – 347, 2007.

BERNA, J.L., FERRER, J., MORENO, A., PRATS, D., RUIZ BEVIA, F. The fate of LAS in the environment. **Tenside Surfactant Detergent**, v. 26, n. 2, p. 101–107, 1989.

BOLUDA-BOTELLA, N.; LEÓN, V. M.; CASES, V.; GOMIS, V.; PRATS, D. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in agricultural soils columns during inflow of surfactant pulses. **Journal of Hidrology**, v. 395, p. 141-152, 2010.

BRASIL, 1985. **Lei nº 7.365, 13 de setembro de 1985**. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L7365.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7365.htm). Acesso em 20/02/2014.

BREITKREITZ, M. C.; SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro ii com *o*-fenantrolina. Um tutorial, parte III. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 564-573, 2014.

CANTARERO, S.; PRIETO, C. A.; LÓPEZ, I. Occurrence of high-tonnage anionic surfactants in Spanish sewage sludge. **Journal of Environmental Management** v.95, p. 149-153, 2012.

CAPUA, F. D.; PAPIRIO, S.; LENS, P. N. L.; ESPOSITO, G. Accepted Manuscript: Review – Chemolithotrophic Denitrification in Biofilm Reactors. **Chemical Engineering Journal**, May 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.131>

CASTRO, M. J. L.; OJEDA, C.; CIRELLI, A. F. Review: Advances in surfactants for agrochemicals. **Environ Chem Lett**, v. 12, p. 85–95, 2014.

CERASANA RESEARCH (2012). Disponível em: <http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/surfactants/>. Acesso em 05 nov. 2013;

CESIO STATISTICS. Disponível em: [http://www.cefic.org/Documents/About-Us/Industry%20sectors/CESIO/CESIO Statistics-2012.pdf](http://www.cefic.org/Documents/About-Us/Industry%20sectors/CESIO/CESIO%20Statistics-2012.pdf). Acesso em 01/12/13.

CLER, 2014. Disponível em: <http://www.cler.com/facts/sludge.html>. Acesso em 18/02/2014;

COSSERON, A. –F.; DAOU, T. J. ; TZANIS, L. ; NOUALI, H. ; DEROCHE, I. ; COASNE, B. ; TCHAMBER, V. Adsorption of volatile organic compounds in pure silica CHA, \*BEA, MFI and STT-type zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 173, p.147–154, 2013.

CRAIG, L.; STILLINGS, L. L.; DECKER, D. L.; THOMAS, J. M. Comparing activated alumina with indigenous laterite and bauxite as potential sorbents for removing fluoride from drinking water in Ghana. **Applied Geochemistry**, v. 56, p. 50–66, 2015.

DEKKER, Marcel. **Handbook of Detergents: Surfactant Science Series**, volume 82, 1999.

DELFORNO, T. P.; MOURA, A. G. L.; OKADA, D. Y.; VARESCHE, M. B. A. Effect of biomass adaptation to the degradation of anionic surfactants in laundry wastewater using EGSB reactors. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 114-121, 2014.

DELFORNO, T. P.; OKADA, D. Y.; POLIZEL, J.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A. Microbial characterization and removal of anionic surfactant in an expanded granular sludge bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 103 – 109, 2012.

DENGER, K.; COOK, A. M. Note: Linear alkylbenzenesulphonate (LAS) bioavailable to anaerobic bacteria as a source of sulphur. **Journal of Applied Microbiology**, v. 86, p. 165-168, 1999.

DICORCIA, A.; CAVALLO, R.; CRESCENZI, C.; NAZZARI, M. **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 3914, 2000.

EICHHORN, P.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W.; KNEPPER, T. P. Incomplete degradation of linear alkylbenzene sulfonate surfactants in Brazilian surface. **Science of the Total Environment**, v. 284, n. 1–3, p. 123–134, 2002.

ESTRELA, C.; SYDNEY, G. B.; BAMMANN, L. L.; FELIPPE JUNIOR, O. Estudo do efeito biológico do pH na atividade enzimática de bactérias anaeróbias. **Revista da Faculdade de Odontologia Bauru**, v.2, n. 4, p. 31-38, 1994.

FIELD, J.A.; LEENHER, J.A.; THORN, K.A.; BARBER, L.B.; ROSTAD, C.; MACALADY, D.L.; DANIEL, R. **Journal Contam. Hydrol.**,v. 9, 55, 1992;

FLORENCIO, L. **The fate of methanol in anaerobic bioreactors. PhD. Dissertation.** Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands, 1994.

FLORENCIO, L., JENICEK, P., FIELD, J., LETTINGA, G. (1993) Effect of cobalt on the anaerobic degradation of methanol. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.75, n. 5, 368-374.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 4ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2009, Cap.7.

FROST & SULLIVAN. **Analysis of the Brazilian Surfactants Market**, 2012. Disponível em: <http://www.cosmeticosbr.com.br/conteudo/noticias/noticia.asp?id=3161>. Acesso em 05/11/2013.

FOUST, A. S.; CLUMP, C. W. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1983.

GARCÍA, M. T.; CAMPOS, I. R.; LATORRE, A.; SÁNCHEZ-LEAL, J. Anaerobic digestion of linear alky lbenzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis. **Chemosphere**, v. 60, p. 1636-1643, 2005.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. 3ª edição. México: Compañía Editorial Continental, 1998.

GOMEZ, V.; FERRERES, L.; POCURULL, E.; BORRULL, F. Determination of non-ionic and anionic surfactants in environmental water matrices. **Talanta**, v. 84, p. 859-866, 2011.

GONZÁLEZ, S.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalanian area (NE Spain). **Journal of Chromatography A**, v. 1052, Issues 1–2, n. 15, p. 111–120, 2004.

GREEN, Don W.; PERRY, Robert H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. Eight Edition, Mc Graw Hill. 2008.

ISLAM, Md. S.; ZHANG, Y.; McPHEDRAN, K. N. ; LIU, Y. EL-DIN, M. G. Granular activated carbon for simultaneous adsorption and biodegradation of toxic oil sands process-affected water organic compounds. **Journal of Environmental Management** v.152, p. 49-57, 2015.

HARMS, G.; ZENGLER, K.; RABUS, R.; AECKERSBERG, F.; MINZ, D.; ROSSELÓ-MORA, R.; WIDDEL, F. Anaerobic Oxidation of *o*-Xylene, *m*-Xylene, and Homologous Alkylbenzenes by New Types of Sulfate-Reducing Bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, p. 999–1004, 1999.

HARPER, S. R.; POHLAND, F. G. Recent development in hydrogen management during wastewater treatment. **Biotechnology e Bioengineering**, v. 28, p. 585 – 602, 1986.

HEIDER, J. Adding handles to unhandy substrates: anaerobic hydrocarbon activation mechanisms. **Curr Opin Chem Biol**, v. 11, p. 188–194, 2007.

HUA, X.; LI, M.; SU, Y.; DONG, D.; GUO, Z.; LIANG, D. The degradation of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) in the presence of light and natural biofilms: the important role of photosynthesis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 229-230, p. 450-454, 2012.

HUANG, Y.; LATORRE, A.; BARCELÓ, D.; GARCÍA, J.; AGUIRRE, P.; MUJERIEGO, R.; BAYONA, J. M. Factors affecting linear alkylbenzene sulfonates removal in subsurface flow constructed wetlands. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 2657-2663, 2004.

HU, Y.; JING, Z.; SUDO, Y.; NIU, Q.; DU, J.; WU, J.; LI, Yu-You. Effect of influent COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater. **Chemosphere** v. 130, p. 24–33, 2015.

JONES, M.N. Surfactant interactions with biomembranes and proteins. **Chem Soc. Rev.**, v. 21, p.127-136, 1992.

JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; DE ALDA, M.L. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of the Total Environment**, v. 440, p. 82–94, 2012.

KATO, M.T., FIELD, J.A., VERSTEEG, P., LETTINGA, G. Feasibility of expanded granular sludge bed reactors for the anaerobic treatment of low-strength soluble wastewaters. **Biotechnology Bioengineering**, v. 44, p. 469-479, 1994.

KHLEIFAT, Khaled M. Biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate by a two-member facultative anaerobic bacterial consortium. **Enzyme and Microbial Technology** v. 39, p. 1030 – 1035, 2006.

KRUEGER, C.; RADAKOVICH, K.; SAWYER, T.; BARBER, L.B.; FIELD, J. Biodegradation of linear alkylbenzenesulphonate in sewage-contaminated groundwater a comparison of column experiments and field tracer tests. **Environmental Science and Technology** v. 32, p. 3952-3961, 1998.

LARA-MARTÍN, P. A.; GÓMEZ-PARRA, A.; KÖCHLING, T.; SANZ, J. L.; GONZÁLEZ-MAZO, E. Monitoring the Primary Biodegradation of Linear Alkylbenzene Sulfonates and Their Coproducts in Anoxic Sediments Using Liquid Chromatography – Mass Spectrometry. **Environmental Science Technology**, v. 41, p. 3580-3586, 2007a.

LARA-MARTÍN, P. A.; KÖCHLING, T.; SANZ, J. L.; GÓMEZ-PARRA, A.; AMILS, R.; GONZÁLEZ-MAZO, E. Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonates in coastal marine sediments. **Environmental Science Technology**, v. 41, p. 3573-3579, 2007b.

LARA-MARTÍN, P. A.; GÓMEZ-PARRA, A.; SANZ, J. L.; GONZÁLEZ-MAZO, E. Anaerobic degradation pathway of linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sulfate-reducing marine sediments. **Environmental Science Technology**, v. 44, p. 1670-1676, 2010.

LARSON, R.J.; ROTHGEB, T.M.; SHIMP, R.J.; WARD, T.E.; VENTULLO, R.M. Kinetics and practical significance of biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate in the environment. **JOACS**, v. 70, p. 645-657, 1993.

LEWIS, M.A. The effects of mixtures and other environmental modifying factors on the toxicities of surfactants to freshwater and marine life. **Water Resource**, v. 26, p. 1013-1023, 1992.

LÉON, V. M.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; GÓMEZ-PARRA, A. Handling of marine and estuarine samples for the determination of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenylcarboxylic acids. **Journal of Chromatography A**, v. 889, p. 211-219, 2000.

LÉON, V. M.; LÓPEZ, C.; LARA-MARTÍN, P. A.; PRATS, D.; VARÓ, P.; GONZÁLEZ-MAZO, E. Removal of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates at low temperatures during activated sludge treatment. **Chemosphere**, v. 64, p. 1157-1166, 2006.

LIU, X.; WU, F.; DENG, N. Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 296-299, 2004.

LOBNER, T., TORANG, L., BATSTONE, D.J., SCHMIDT, J.E., ANGELIDAKI, I. Effects of process stability on anaerobic biodegradation of LAS in UASB reactors. **Biotechnology Bioengineering**, v. 89, 759-765, 2005.

LONG JUNIOR, L.; TROTTIER, C. H.; LIEUTENANT, F.; CORPS, C.; ROGERS, M. R.; KAPLAN, A. M. **Biodegradable Detergents**, Archive copy, 1966.

MANIASSO, Nelson. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, Vol. 24, No. 1, 87-93, 2001.

MAO, X.; JIANG, R.; XIAO, W.; YU, J. Review - Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 419-435, 2015.

MATTHIJS, E.; HENAU, H. "Adsorption and Desorption of LAS." **Tenside Surfactants Detergents**. 22, 299-304, 1985.

MAUFFRET, A. ; GILLAN, D. C. ; ERIKSSON, K. M. ; ROTTIERS, A. ; BLASCO, J. TEMARA, A. LAS degradability by marine biofilms derived from seawater in Spain and Sweden. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, p. 1250 – 1256, 2011.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. Fourth Edition. Mc Graw Hill, 2003.

MILLER, J. C. ; MILLER, J. N. **Estadística para Química Analítica**. Segunda Edición. Addison –Wesley Iberoamericana, 1993.

MINATTI, E.; ZANETTE, D. **Colloids Surfactants**, *B*, 113, 237, 1996.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and Analysis of Experiments**. 5<sup>th</sup> edition. John Wiley and Sons, INC, 2001.

MÖSCHE, M.; MEYER, U. Toxicity of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic digestion: influence of exposure time. **Water Research**, v. 36, p. 3253–3260, 2002.

MOSEY, F. E. Redox potentials in wastewater treatment. **The Chemical Engineer**, p. 21-24, May, 1985.

MUGRAY, A. K.; KUMAR, P. Anionic surfactants in treated sewage and sludges: Risk assessment to aquatic and terrestrial environmental. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2919–2929, 2008.

MUGRAY, A. K.; KUMAR, P. Mass balance of anionic surfactants through up-flow anaerobic sludge blanket based sewage treatment plants. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, p. 254–260, 2009.

MUYZER, G.; STAMS, Alfons J. M. Review - The ecology and biotechnonology of sulphate-reducing bacteria. **Nature**, v. 6, p.441 – 452, 2008.

OKADA, D. Y.; DELFORNO, T. P.; ETCHEBEHERE, C.; VARESCHE, M. B. A. Evaluation of the microbial community of upflow anaerobic sludge blanket reactors used for the removal and degradation of linear alkylbenzene sulfonate by pyrosequencing. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 96, p. 63-70, 2014.

OKADA, D. Y.; DELFORNO, T. P.; ESTEVES, A. S.; POLIZEL, J.; HIRASAWA, J.S.; DUARTE, I.C.S.; VARESCHE, M. B.A. Influence of volatile fatty acid concentration stability on anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 169 – 172, 2013a.

OKADA, D. Y.; DELFORNO, T.P.; ESTEVES, A. S.; SAKAMOTO, I. K.; DUARTE, I. C.S.; VARESCHE, M. B.A. Optimization of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) degradation in UASB reactors by varying bioavailability of LAS, hydraulic retention time and specific organic load rate. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 125–133, 2013b.

OKADA, D. Y.; ESTEVES, A. S.; DELFORNO, T.P.; HIRASAWA, J.S.; DUARTE, I. C.S.; VARESCHE, M. B.A. Influence of co-substrates in the anaerobic degradation of an anionic surfactant. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 499 – 506, 2013c.

OKBAH, M. A.; IBRAHIM, A. M. A.; GAMAL, M. N. M. Environmental monitoring of linear alkylbenzene sulfonates and physicochemical characteristics of seawater in El-Mex Bay (Alexandria, Egypt). **Environmental Monitoring Assess**, 2012. DOI 10.1007/s10661-012-2776-9.

OLIVEIRA, L.; DUARTE, I. C. S.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A. Influence of support material on the immobilization of biomass for the degradation of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic reactors. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 2, p. 1261 – 1268, 2009.

OLIVEIRA, L.; COSTA, R. B.; OKADA, D. Y.; VICH, D. V.; DUARTE, I. C. S.; SILVA, E. L. VARESCHE, M. B. A. Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in fluidized bed reactor by microbial consortia in different support materials. **Bioresource Technology**, v.101, p. 5112–5122, 2010.

OLIVER-RODRÍGUEZ, B.; ZAFRA-GÓMEZ, A.; REIS, M. S.; DUARTE, B. P. M.; DE FERRER, J. A.; PÉREZ-PASCUAL, M.; VÍLCHEZ, J. L. Evaluation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) behaviour in agricultural soil through laboratory continuous studies. **Chemosphere**, v.131, p. 1–8, 2015.

O'NEIL, Maryadele J. **The Merck Index: an Encyclopedia in Chemicals, Drugs and Biologicals**. 14 th Edition. Whitehouse Station, N. J.: Merck, 2006. Print.

OTZEN, D. E.; CHRISTIANSEN, L.; SCHULEIN, M. A comparative study of the unfolding of the endoglucanase Cel45 from *Humicola insolens* in denaturant and surfactant. **Protein Science**, v. 8, n. 9, p. 1878-1887, 1999.

PARIA, S.; KHILAR, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid – water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, p. 75-95, 2004.

PARK, J. W.; JAFFE, P.R. Partitioning of three nonionic organic compounds between adsorbed surfactants, micelles and water. **Environmental Science and Technology**, v. 27, p. 2559–2566, 1993.

PIVELI, Roque Passos; KATO, Mario Takayuki. **Qualidade da água e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: ABES, 2005.

PRATS, D.; RUIZ, F.; VASQUEZ, B.; RODRIQUEZ-PASTOR, M. Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study. **Water Resource**, v. 31, p. 1925–1930, 1997.

RIZZATTI, I.M.; ZANETTE, D. R.; MELLO, L. C. Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 518-521, 2009.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MACIEL, M. A. M. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista da Universidade Rural Ser Ciências Exatas e da Terra**, v. 25, n. 1-2, p. 59-71, 2006.

RUBIO, J.A.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; GÓMEZ-PARRA, A. Sorption of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) on marine sediment. **Mar Chem**, v. 54, p. 171-177, 1996.

SANZ, J.L.; CULUBRET, E.; DEFERRER, J.; MORENO, A.; BERNA, J.L. Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Biodegradation**, v. 14, p. 57–64, 2003.

SCHLEHECK, D.; KNEPPER, T. P.; FISCHER, K.; COOK, A. M. Pairs of Heterotrophic Bacteria Linear Alkylbenzenesulfonate by Defined Mineralization of Individual Congeners of Heterotrophic Bacteria. **Applied Environmental Microbiology**, v.70, n. 7, p. 4053, 2004.

SÍNGOLO, J. B.; PINHEIRO, C. H. R. Lodo de esgoto da ETE Barueri-SP: Proveniência do enxofre elementar e correlações com metais pesados associados. **Revista do Instituto de Geociências – USP**, v. 10, n. 1, p. 39-51, 2010.

SIU, Tung. **Thesis**: Kinetic and mechanistic study of aqueous sulfide-sulfite-thiosulfate system. Department of chemical engineering and applied chemistry, University of Canada, 1999.

SONG, Lirong. Linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in water of Lake Dianchi—spatial and seasonal variation, and kinetics of biodegradation. **Environmental Monitoring Assess**, v. 171, p. 501–512, 2010. DOI 10.1007/s10661-009-1295-9.

SOUZA, L. F. C.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T. Factors enhancing the anaerobic degradation of LAS. **World Congress on Anaerobic Digestion**, 13, IWA, Santiago de Compostela, Espanha. 2013.

SOUZA, L. F. C.; OLIVEIRA, L.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T. (2011). Toxicidade do alquilbenzeno linear sulfonado. **X Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion**, Ouro Preto (MG), Brasil, 2011.

SPORMANN, A. M.; WIDDEL, F.; Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria. **Biodegradation**, v. 11, p. 85 – 105, 2000.

SWISHER, R.D. **Surfactant Biodegradation**, 2<sup>nd</sup> ed. Marcel Dekker: New York, 1987.

TEACHENGINEERING curriculum for k-12 teachers, 2015. Disponível em: [https://www.teachengineering.org/view\\_lesson.php?url=collection/ufsc/\\_lessons/ufsc\\_surfactants\\_les1/ufsc\\_surfactants\\_les1.xml](https://www.teachengineering.org/view_lesson.php?url=collection/ufsc/_lessons/ufsc_surfactants_les1/ufsc_surfactants_les1.xml). Acesso em 20/03/2015.

TERZIC, S.; HRSAK, D.; AHEL, M. Primary biodegradation kinetics of linear alkylbenzene sulphonates in estuarine waters. **Water Resource**, v. 26, p. 585–591, 1992.

TREHY, M. L.; GLEDHILL, W. E.; MIEURE, J. P.; ADAMOVE, J.E.; NIELSON, A.M.; PERKINS, H. O.; ECKHOFF, W. S. **Environmental Toxicology Chem**, v. 15, p. 233, 1996.

TUBAU, I.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; GONZÁLEZ, S.; PETROVIC, M.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Occurrence and fate of alkylphenol polyethoxylate degradation products and linear alkylbenzene sulfonate surfactants in urban ground water: Barcelona case study. **Journal of Hydrology**, v. 383, p. 102–110, 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (UFSC), 2005. Disponível em: [http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc\\_eng\\_bioq/trabalhos\\_grad2005\\_2/detergentes\\_detergentes.htm](http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_grad2005_2/detergentes_detergentes.htm). Acesso em 20 de fevereiro de 2014.

WEISS, M.; DANGER, K.; HUHM, T.; SCHLEHECK, D. Two enzymes of a complete degradation pathway for linear alkylbenzenesulfonate (LAS) surfactants: 4-sulfoacetophenona Bayer-Villiger Monooxygenase and 4-sulfophenylacetate esterase in *Comamonas testosteroni* KF1. **Applied and Environmental Microbiology**, v.78, n.23, p.8254-8263, 2012.

WESTALL, J. C.; CHEN, H.; ZHANG, W.; BROWNAWELL, B. J. Sorption of linear alkylbenzenesulfonates on materials sediments. **Environmental Science Technology**, v. 33, p. 3110-3118, 1999.

WIDDEL, F.; RABUS, R. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 12, p. 259–276, 2001.

YANG, K.; ZHU, L.; XING, B. Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 571-576, 2007.

YOSHIDA, H.; CHRISTENSEN, T. H.; GUILDAL, T.; SCHEUTZ, C. A comprehensive substance flow analysis of a municipal wastewater and sludge treatment plant. **Chemosphere**, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.045>.

**APÊNDICE A - Tabela de efeitos para os fatores e interações sob a resposta (eficiência de biodegradação do homólogo C10)**

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>EPE</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>-95%</b>	<b>+95%</b>	<b>CE</b>	<b>ECE</b>	<b>-95%</b>	<b>+95%</b>
					<b>LC</b>	<b>LC</b>			<b>LC</b>	<b>LC</b>
<b>Média/I</b>	55,11	0,51	107,35	0,000	52,90	57,32	55,11	0,51	52,90	57,32
<b>(1)tr</b>	11,91	1,05	11,33	0,008	7,39	16,43	5,95	0,53	3,69	8,21
<b>(2)CS</b>	-33,54	1,05	-31,92	0,001	-38,06	-29,02	-16,77	0,53	-19,03	-14,51
<b>(3)pH</b>	5,89	1,05	5,61	0,030	1,37	10,41	2,95	0,53	0,69	5,21
<b>(4)D:P</b>	17,20	1,05	16,38	0,004	12,68	21,72	8,60	0,53	6,34	10,86
<b>(5)T</b>	5,91	1,05	5,63	0,030	1,39	10,43	2,96	0,53	0,70	5,22
<b>(6)Ca</b>	-11,32	1,05	-10,78	0,009	-15,84	-6,80	-5,66	0,53	-7,92	-3,40
<b>1*4</b>	-5,04	1,05	-4,79	0,041	-9,56	-0,52	-2,52	0,53	-4,78	-0,26
<b>1*5</b>	-10,00	1,05	-9,52	0,011	-14,52	-5,48	-5,00	0,53	-7,26	-2,74
<b>2*4</b>	5,17	1,05	4,92	0,039	0,65	9,69	2,58	0,53	0,33	4,84
<b>2*5</b>	-5,21	1,05	-4,96	0,038	-9,73	-0,69	-2,60	0,53	-4,86	-0,34
<b>3*6</b>	5,61	1,05	5,34	0,033	1,09	10,13	2,81	0,53	0,55	5,07
<b>1*2*3</b>	5,96	1,05	5,67	0,030	1,44	10,48	2,98	0,53	0,72	5,24
<b>1*2*4</b>	-6,27	1,05	-5,97	0,027	-10,79	-1,75	-3,13	0,53	-5,39	-0,87
<b>1*2*5</b>	5,18	1,05	4,93	0,039	0,66	9,70	2,59	0,53	0,33	4,85
<b>1*2*6</b>	-5,23	1,05	-4,98	0,038	-9,75	-0,71	-2,61	0,53	-4,87	-0,35
<b>1*3*4</b>	-8,11	1,05	-7,72	0,016	-12,63	-3,59	-4,05	0,53	-6,31	-1,79
<b>1*3*5</b>	-5,07	1,05	-4,82	0,040	-9,59	-0,55	-2,53	0,53	-4,79	-0,27
<b>1*4*6</b>	10,07	1,05	9,59	0,011	5,55	14,59	5,04	0,53	2,78	7,30
<b>2*3*5</b>	-4,71	1,05	-4,48	0,046	-9,23	-0,19	-2,36	0,53	-4,62	-0,10
<b>2*3*6</b>	-13,13	1,05	-12,49	0,006	-17,65	-8,61	-6,56	0,53	-8,82	-4,30
<b>3*4*5</b>	-5,02	1,05	-4,78	0,041	-9,54	-0,50	-2,51	0,53	-4,77	-0,25
<b>3*5*6</b>	-7,64	1,05	-7,28	0,018	-12,16	-3,12	-3,82	0,53	-6,08	-1,56

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE B** – Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de biodegradação do homólogo C10) a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,794$  e  $R^2_{ajust} = 0,691$ .

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(1) tr</b>	2268,01	1	2268,01	128,45	0,008
<b>(2)CS</b>	17994,69	1	17994,69	1019,17	0,001
<b>(3)pH</b>	555,83	1	555,83	31,48	0,030
<b>(4)D:P</b>	4735,74	1	4735,74	268,22	0,004
<b>(5)T</b>	559,29	1	559,29	31,68	0,030
<b>(6)Ca</b>	2050,34	1	2050,34	116,12	0,009
<b>1*4</b>	405,92	1	405,92	22,99	0,041
<b>1*5</b>	1599,56	1	1599,56	90,59	0,011
<b>2*4</b>	427,66	1	427,66	24,22	0,039
<b>2*5</b>	434,19	1	434,19	24,59	0,038
<b>3*6</b>	504,40	1	504,40	28,57	0,033
<b>1*2*3</b>	567,72	1	567,72	32,15	0,030
<b>1*2*4</b>	628,71	1	628,71	35,61	0,027
<b>1*2*5</b>	429,69	1	429,69	24,34	0,039
<b>1*2*6</b>	437,06	1	437,06	24,75	0,038
<b>1*3*4</b>	1051,68	1	1051,68	59,56	0,016
<b>1*3*5</b>	410,98	1	410,98	23,28	0,040
<b>1*4*6</b>	1623,73	1	1623,73	91,96	0,011
<b>2*3*5</b>	355,09	1	355,09	20,11	0,046
<b>2*3*6</b>	2756,54	1	2756,54	156,12	0,006
<b>3*4*5</b>	403,36	1	403,36	22,85	0,041
<b>3*5*6</b>	934,89	1	934,89	52,95	0,018
<b>Perda de ajuste</b>	10633,58	42	253,18	14,34	0,067
<b>Erro Puro</b>	35,31	2	17,66		
<b>Total SS</b>	51803,98	66			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática

**APÊNDICE C** – Tabela de efeitos para os fatores e interações significativas sob a resposta (eficiência de biodegradação do homólogo C11)

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>EPE</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>	<b>CE</b>	<b>ECE</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>
<b>Média/I</b>	44,21	3,73	55,95	0,008	40,81	47,61	44,21	0,79	40,81	47,61
<b>(2)CS</b>	-37,98	1,62	-23,49	0,001	-44,94	-31,03	-18,99	0,81	-22,47	-15,51
<b>(4)D:P</b>	9,16	1,62	5,67	0,030	2,21	16,12	4,58	0,81	1,10	8,06
<b>(6)Ca</b>	-16,54	1,62	-10,23	0,004	-23,50	-9,59	-8,27	0,81	-11,75	-4,79
<b>1 * 6</b>	8,40	1,62	5,20	0,030	1,44	15,35	4,20	0,81	0,72	7,67
<b>2*6</b>	9,22	1,62	5,70	0,009	2,26	16,18	4,61	0,81	1,13	8,08
<b>4*6</b>	8,64	1,62	5,34	0,041	1,68	15,59	4,32	0,81	0,84	7,80
<b>1*2*4</b>	-6,97	1,62	-4,31	0,011	-13,93	-0,02	-3,49	0,81	-6,96	-0,01
<b>2*3*6</b>	-7,29	1,62	-4,51	0,039	-14,25	-0,33	-3,65	0,81	-7,12	-0,17

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE é o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE D** - Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de biodegradação do homólogo C11), a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,648$  e  $R^2_{ajust} = 0,599$

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(2)CS</b>	23087,89	1	23087,89	551,87	0,002
<b>(4)D:P</b>	1343,65	1	1343,65	32,12	0,030
<b>(6)Ca</b>	4378,71	1	4378,71	104,67	0,009
<b>1 * 6</b>	1127,71	1	1127,71	26,96	0,035
<b>2 * 6</b>	1360,31	1	1360,31	32,52	0,029
<b>4 * 6</b>	1194,02	1	1194,02	28,54	0,033
<b>1*2*4</b>	777,86	1	777,86	18,59	0,050
<b>2*3*6</b>	850,89	1	850,89	20,34	0,046
<b>Perda de ajuste</b>	18493,71	56	330,24	7,89	0,119
<b>Erro puro</b>	83,67	2	41,84		
<b>Total SS</b>	52698,42	66			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática

**APÊNDICE E** - Tabela de efeitos para os fatores e interações significativas sob a resposta (eficiência de biodegradação do homólogo C12)

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>EPE</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>	<b>CE</b>	<b>ECE</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>
<b>Média/I</b>	32,78	0,29	113,54	0,000	31,54	34,02	32,78	0,29	31,54	34,02
<b>(1)tr</b>	5,14	0,59	8,70	0,013	2,60	7,68	2,57	0,30	1,30	3,84
<b>(2)CS</b>	-23,69	0,59	-40,10	0,001	-26,23	-21,15	-11,84	0,30	-13,11	-10,57
<b>(3)pH</b>	5,89	0,59	9,97	0,010	3,35	8,43	2,95	0,30	1,68	4,22
<b>(5)T</b>	-5,34	0,59	-9,04	0,012	-7,88	-2,80	-2,67	0,30	-3,94	-1,40
<b>(6)Ca</b>	-14,11	0,59	-23,88	0,002	-16,65	-11,57	-7,06	0,30	-8,33	-5,78
<b>1 * 2</b>	-3,03	0,59	-5,13	0,036	-5,57	-0,49	-1,51	0,30	-2,79	-0,24
<b>1 * 3</b>	-4,27	0,59	-7,23	0,019	-6,81	-1,73	-2,13	0,30	-3,41	-0,86
<b>1 * 4</b>	-5,59	0,59	-9,47	0,011	-8,14	-3,05	-2,80	0,30	-4,07	-1,53
<b>1 * 6</b>	4,51	0,59	7,64	0,017	1,97	7,06	2,26	0,30	0,99	3,53
<b>2 * 3</b>	-7,02	0,59	-11,89	0,007	-9,57	-4,48	-3,51	0,30	-4,78	-2,24
<b>2 * 5</b>	6,72	0,59	11,38	0,008	4,18	9,26	3,36	0,30	2,09	4,63
<b>2 * 6</b>	7,38	0,59	12,50	0,006	4,84	9,92	3,69	0,30	2,42	4,96
<b>3 * 4</b>	8,98	0,59	15,20	0,004	6,44	11,52	4,49	0,30	3,22	5,76
<b>4 * 6</b>	9,49	0,59	16,06	0,004	6,94	12,03	4,74	0,30	3,47	6,01
<b>5 * 6</b>	-7,33	0,59	-12,40	0,006	-9,87	-4,79	-3,66	0,30	-4,93	-2,39
<b>1*2*4</b>	-3,97	0,59	-6,72	0,021	-6,51	-1,43	-1,98	0,30	-3,26	-0,71
<b>1*2*5</b>	3,22	0,59	5,46	0,032	0,68	5,76	1,61	0,30	0,34	2,88
<b>1*3*4</b>	3,20	0,59	5,42	0,032	0,66	5,74	1,60	0,30	0,33	2,87
<b>1*3*5</b>	-3,25	0,59	-5,50	0,031	-5,79	-0,71	-1,63	0,30	-2,90	-0,35
<b>1*3*6</b>	-4,41	0,59	-7,46	0,017	-6,95	-1,87	-2,20	0,30	-3,48	-0,93
<b>1*5*6</b>	-4,73	0,59	-8,00	0,015	-7,27	-2,18	-2,36	0,30	-3,63	-1,09
<b>2*4*5</b>	-3,62	0,59	-6,12	0,026	-6,16	-1,07	-1,81	0,30	-3,08	-0,54
<b>3*4*5</b>	5,54	0,59	9,38	0,011	3,00	8,09	2,77	0,30	1,50	4,04
<b>3*5*6</b>	-10,46	0,59	-17,71	0,003	-13,00	-7,92	-5,23	0,30	-6,50	-3,96

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE é o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE F** - Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de biodegradação do homólogo C12), a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,739$  e  $R^2_{ajust} = 0,590$

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(1)tr</b>	422,2	1	422,2	75,61	0,0130
<b>(2)CS</b>	8977,8	1	8977,8	1607,67	0,0006
<b>(3)pH</b>	555,6	1	555,6	99,49	0,0099
<b>(5)T</b>	456,2	1	456,2	81,69	0,0120
<b>(6)Ca</b>	3185,5	1	3185,5	570,44	0,0017
<b>1 * 2</b>	146,8	1	146,8	26,29	0,0360
<b>1 * 3</b>	291,5	1	291,5	52,21	0,0186
<b>1 * 4</b>	500,8	1	500,8	89,67	0,0110
<b>1 * 6</b>	326,1	1	326,1	58,39	0,0167
<b>2 * 3</b>	789,5	1	789,5	141,38	0,0070
<b>2 * 5</b>	722,9	1	722,9	129,46	0,0076
<b>2 * 6</b>	872,0	1	872,0	156,15	0,0063
<b>3 * 4</b>	1290,2	1	1290,2	231,04	0,0043
<b>4 * 6</b>	1439,9	1	1439,9	257,85	0,0039
<b>5 * 6</b>	859,0	1	859,0	153,83	0,0064
<b>1*2*4</b>	252,1	1	252,1	45,15	0,0214
<b>1*2*5</b>	166,2	1	166,2	29,76	0,0320
<b>1*3*4</b>	164,1	1	164,1	29,38	0,0324
<b>1*3*5</b>	169,2	1	169,2	30,29	0,0315
<b>1*3*6</b>	311,0	1	311,0	55,69	0,0175
<b>1*5*6</b>	357,3	1	357,3	63,98	0,0153
<b>2*4*5</b>	209,3	1	209,3	37,48	0,0257
<b>3*4*5</b>	491,8	1	491,8	88,06	0,0112
<b>3*5*6</b>	1750,7	1	1750,7	313,50	0,0032
<b>Perda de ajuste</b>	8714,3	40	217,9	39,01	0,0253
<b>Erro puro</b>	11,2	2	5,6		
<b>Total SS</b>	33433,1	66			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática

**APÊNDICE G** - Tabela de efeitos para os fatores e interações significativas sob a resposta (eficiência de biodegradação do homólogo C13)

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>EPE</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>	<b>CE</b>	<b>ECE</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>
<b>Média/I.</b>	27,03	0,40	67,41	0,000	25,30	28,75	27,03	0,40	25,30	28,75
<b>(1)tr</b>	8,82	0,82	10,75	0,009	5,29	12,35	4,41	0,41	2,65	6,18
<b>(2)CS</b>	-5,56	0,82	-6,78	0,021	-9,09	-2,03	-2,78	0,41	-4,55	-1,02
<b>(3)pH</b>	5,53	0,82	6,74	0,021	2,00	9,06	2,77	0,41	1,00	4,53
<b>(5)T</b>	-6,30	0,82	-7,68	0,017	-9,83	-2,77	-3,15	0,41	-4,92	-1,39
<b>(6)Ca</b>	-3,62	0,82	-4,42	0,048	-7,15	-0,09	-1,81	0,41	-3,58	-0,05
<b>1 * 6</b>	-4,50	0,82	-5,48	0,032	-8,03	-0,97	-2,25	0,41	-4,02	-0,48
<b>2 * 3</b>	-7,40	0,82	-9,01	0,012	-10,93	-3,86	-3,70	0,41	-5,46	-1,93
<b>2 * 5</b>	10,39	0,82	12,66	0,006	6,86	13,92	5,19	0,41	3,43	6,96
<b>3 * 4</b>	8,34	0,82	10,17	0,010	4,81	11,87	4,17	0,41	2,41	5,94
<b>4 * 6</b>	7,11	0,82	8,66	0,013	3,57	10,64	3,55	0,41	1,79	5,32
<b>5 * 6</b>	-7,40	0,82	-9,02	0,012	-10,93	-3,87	-3,70	0,41	-5,47	-1,93
<b>1*2*5</b>	7,29	0,82	8,89	0,012	3,76	10,83	3,65	0,41	1,88	5,41
<b>1*3*4</b>	3,92	0,82	4,78	0,041	0,39	7,45	1,96	0,41	0,19	3,72
<b>1*3*6</b>	-7,87	0,82	-9,59	0,011	-11,40	-4,34	-3,93	0,41	-5,70	-2,17
<b>1*4*5</b>	4,85	0,82	5,91	0,027	1,32	8,38	2,43	0,41	0,66	4,19
<b>1*5*6</b>	-6,37	0,82	-7,76	0,016	-9,90	-2,84	-3,19	0,41	-4,95	-1,42
<b>2*3*4</b>	7,65	0,82	9,32	0,011	4,12	11,18	3,83	0,41	2,06	5,59
<b>2*3*6</b>	-3,77	0,82	-4,60	0,044	-7,30	-0,24	-1,89	0,41	-3,65	-0,12
<b>2*4*5</b>	-4,17	0,82	-5,09	0,037	-7,70	-0,64	-2,09	0,41	-3,85	-0,32
<b>3*4*6</b>	-5,16	0,82	-6,28	0,024	-8,69	-1,62	-2,58	0,41	-4,34	-0,81
<b>3*5*6</b>	-11,87	0,82	-14,47	0,005	-15,40	-8,34	-5,94	0,41	-7,70	-4,17

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE é o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE H** - Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de biodegradação do homólogo C13), a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,663$  e  $R^2_{ajust} = 0,510$

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(1)Tr</b>	1245,3	1	1245,3	115,59	0,009
<b>(2)CS</b>	495,0	1	495,0	45,94	0,021
<b>(3)pH</b>	489,7	1	489,7	45,46	0,021
<b>(5)T</b>	635,6	1	635,6	59,00	0,017
<b>(6)Ca</b>	210,1	1	210,1	19,50	0,048
<b>1 * 6</b>	324,1	1	324,1	30,08	0,032
<b>2 * 3</b>	875,1	1	875,1	81,23	0,012
<b>2 * 5</b>	1726,4	1	1726,4	160,25	0,006
<b>3 * 4</b>	1113,3	1	1113,3	103,34	0,010
<b>4 * 6</b>	807,8	1	807,8	74,98	0,013
<b>5 * 6</b>	876,2	1	876,2	81,33	0,012
<b>1*2*5</b>	851,3	1	851,3	79,02	0,012
<b>1*3*4</b>	245,7	1	245,7	22,80	0,041
<b>1*3*6</b>	990,6	1	990,6	91,95	0,011
<b>1*4*5</b>	376,5	1	376,5	34,94	0,027
<b>1*5*6</b>	649,4	1	649,4	60,28	0,016
<b>2*3*4</b>	936,8	1	936,8	86,95	0,011
<b>2*3*6</b>	227,7	1	227,7	21,13	0,044
<b>2*4*5</b>	278,7	1	278,7	25,87	0,037
<b>3*4*6</b>	425,2	1	425,2	39,47	0,024
<b>3*5*6</b>	2254,4	1	2254,4	209,26	0,005
<b>Perda de ajuste</b>	8134,0	43	189,2	17,56	0,055
<b>Erro puro</b>	21,5	2	10,8		
<b>Total SS</b>	24190,5	66			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática

**APÊNDICE I - Tabela de efeitos para os fatores e interações significativas sob a resposta (eficiência de biodegradação do LAS total)**

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>EPE</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>	<b>CE</b>	<b>ECE</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>
<b>Média/I.</b>	37,50	0,39	95,28	0,0001	35,80	39,19	37,50	0,39	35,80	39,19
<b>(1)tr</b>	8,60	0,81	10,68	0,0087	5,14	12,07	4,30	0,40	2,57	6,03
<b>(2)CS</b>	-24,15	0,81	-29,99	0,0011	-27,62	-20,69	-12,08	0,40	-13,81	-10,34
<b>(3)pH</b>	4,39	0,81	5,45	0,0320	0,93	7,86	2,20	0,40	0,46	3,93
<b>(4)D:P</b>	8,28	0,81	10,28	0,0093	4,82	11,75	4,14	0,40	2,41	5,87
<b>(5)T</b>	-4,30	0,81	-5,34	0,0333	-7,77	-0,84	-2,15	0,40	-3,88	-0,42
<b>(6)Ca</b>	-7,47	0,81	-9,28	0,0114	-10,93	-4,01	-3,73	0,40	-5,47	-2,00
<b>1 * 2</b>	-3,84	0,81	-4,77	0,0413	-7,30	-0,37	-1,92	0,40	-3,65	-0,19
<b>1 * 4</b>	-7,59	0,81	-9,43	0,0111	-11,06	-4,13	-3,80	0,40	-5,53	-2,06
<b>2 * 3</b>	-6,41	0,81	-7,96	0,0154	-9,87	-2,94	-3,20	0,40	-4,94	-1,47
<b>2 * 5</b>	6,39	0,81	7,94	0,0155	2,93	9,86	3,20	0,40	1,46	4,93
<b>2 * 6</b>	9,97	0,81	12,38	0,0065	6,50	13,43	4,98	0,40	3,25	6,72
<b>3 * 4</b>	4,23	0,81	5,26	0,0343	0,77	7,70	2,12	0,40	0,38	3,85
<b>4 * 6</b>	7,59	0,81	9,43	0,0111	4,13	11,06	3,80	0,40	2,06	5,53
<b>5 * 6</b>	-4,97	0,81	-6,17	0,0253	-8,44	-1,51	-2,49	0,40	-4,22	-0,75
<b>1*2*4</b>	-4,73	0,81	-5,88	0,0278	-8,20	-1,27	-2,37	0,40	-4,10	-0,63
<b>1*2*5</b>	3,96	0,81	4,91	0,0390	0,49	7,42	1,98	0,40	0,25	3,71
<b>1*2*6</b>	-4,25	0,81	-5,28	0,0340	-7,72	-0,79	-2,13	0,40	-3,86	-0,39
<b>1*3*4</b>	-3,99	0,81	-4,95	0,0385	-7,45	-0,52	-1,99	0,40	-3,73	-0,26
<b>1*3*6</b>	-4,03	0,81	-5,01	0,0376	-7,50	-0,57	-2,02	0,40	-3,75	-0,28
<b>1*4*6</b>	6,86	0,81	8,52	0,0135	3,40	10,33	3,43	0,40	1,70	5,16
<b>2*3*6</b>	-5,01	0,81	-6,22	0,0249	-8,48	-1,55	-2,51	0,40	-4,24	-0,77
<b>2*4*5</b>	-4,93	0,81	-6,13	0,0256	-8,40	-1,47	-2,47	0,40	-4,20	-0,73
<b>2*5*6</b>	5,75	0,81	7,14	0,0191	2,29	9,22	2,88	0,40	1,14	4,61
<b>3*5*6</b>	-10,18	0,81	-12,65	0,0062	-13,65	-6,72	-5,09	0,40	-6,82	-3,36

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE é o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE J** - Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de biodegradação do homólogo C13), a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,768$  e  $R^2_{ajust} = 0,635$

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(1)Tr</b>	1183,7	1	1183,7	114,08	0,009
<b>(2)CS</b>	9332,6	1	9332,6	899,43	0,001
<b>(3)pH</b>	308,7	1	308,7	29,75	0,032
<b>(4)D:P</b>	1097,4	1	1097,4	105,76	0,009
<b>(5)T</b>	296,2	1	296,2	28,54	0,033
<b>(6)Ca</b>	892,8	1	892,8	86,04	0,011
<b>1 * 2</b>	235,7	1	235,7	22,71	0,041
<b>1 * 4</b>	921,8	1	921,8	88,84	0,011
<b>2 * 3</b>	656,9	1	656,9	63,31	0,015
<b>2 * 5</b>	653,8	1	653,8	63,01	0,016
<b>2 * 6</b>	1589,7	1	1589,7	153,21	0,006
<b>3 * 4</b>	286,9	1	286,9	27,65	0,034
<b>4 * 6</b>	922,0	1	922,0	88,86	0,011
<b>5 * 6</b>	395,4	1	395,4	38,11	0,025
<b>1*2*4</b>	358,3	1	358,3	34,53	0,028
<b>1*2*5</b>	250,5	1	250,5	24,14	0,039
<b>1*2*6</b>	289,6	1	289,6	27,91	0,034
<b>1*3*4</b>	254,3	1	254,3	24,50	0,038
<b>1*3*6</b>	260,2	1	260,2	25,07	0,038
<b>1*4*6</b>	753,4	1	753,4	72,61	0,013
<b>2*3*6</b>	402,0	1	402,0	38,74	0,025
<b>2*4*5</b>	389,6	1	389,6	37,54	0,026
<b>2*5*6</b>	529,1	1	529,1	50,99	0,019
<b>3*5*6</b>	1659,1	1	1659,1	159,90	0,006
<b>Perda de ajuste</b>	7221,3	40	180,5	17,40	0,056
<b>Erro puro</b>	20,8	2	10,4		
<b>Total SS</b>	31161,6	66			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática

**APÊNDICE K** - Tabela de efeitos para os fatores e interações significativas sob a resposta (eficiência de adsorção do homólogo C10)

Fator	Efeito	EPE	t(3)	p	-95% LC	+95% LC	CE	ECE	-95% LC	+95% LC
<b>Média/I.</b>	48,78	0,27	179,53	0,000	47,92	49,65	48,78	0,27	47,92	49,65
<b>(2)CS</b>	47,43	0,56	84,68	0,000	45,65	49,21	23,72	0,28	22,82	24,61
<b>(3)pH</b>	4,74	0,56	8,45	0,003	2,95	6,52	2,37	0,28	1,48	3,26
<b>(4)D:P</b>	-25,96	0,56	-46,34	0,000	-27,74	-24,17	-12,98	0,28	-13,87	-12,09
<b>(5)T</b>	-15,81	0,56	-28,22	0,000	-17,59	-14,03	-7,90	0,28	-8,80	-7,01
<b>(6)Ca</b>	36,20	0,56	64,63	0,000	34,42	37,98	18,10	0,28	17,21	18,99
<b>1 * 2</b>	-6,83	0,56	-12,20	0,001	-8,62	-5,05	-3,42	0,28	-4,31	-2,53
<b>1 * 3</b>	10,51	0,56	18,76	0,000	8,72	12,29	5,25	0,28	4,36	6,14
<b>1 * 4</b>	-4,97	0,56	-8,86	0,003	-6,75	-3,18	-2,48	0,28	-3,37	-1,59
<b>1 * 5</b>	20,69	0,56	36,94	0,000	18,91	22,47	10,34	0,28	9,45	11,24
<b>1 * 6</b>	-7,40	0,56	-13,21	0,001	-9,19	-5,62	-3,70	0,28	-4,59	-2,81
<b>2 * 3</b>	-11,27	0,56	-20,12	0,000	-13,05	-9,49	-5,63	0,28	-6,53	-4,74
<b>2 * 4</b>	15,70	0,56	28,02	0,000	13,91	17,48	7,85	0,28	6,96	8,74
<b>2 * 5</b>	14,74	0,56	26,32	0,000	12,96	16,52	7,37	0,28	6,48	8,26
<b>2 * 6</b>	-18,83	0,56	-33,61	0,000	-20,61	-17,05	-9,41	0,28	-10,31	-8,52
<b>3 * 4</b>	6,89	0,56	12,31	0,001	5,11	8,68	3,45	0,28	2,56	4,34
<b>3 * 5</b>	-13,81	0,56	-24,66	0,000	-15,59	-12,03	-6,91	0,28	-7,80	-6,01
<b>3 * 6</b>	-13,43	0,56	-23,98	0,000	-15,22	-11,65	-6,72	0,28	-7,61	-5,83
<b>4 * 5</b>	-5,24	0,56	-9,36	0,003	-7,03	-3,46	-2,62	0,28	-3,51	-1,73
<b>4 * 6</b>	10,89	0,56	19,44	0,000	9,11	12,67	5,45	0,28	4,55	6,34
<b>5 * 6</b>	9,66	0,56	17,24	0,000	7,87	11,44	4,83	0,28	3,94	5,72
<b>1*2*3</b>	-7,34	0,56	-13,11	0,001	-9,12	-5,56	-3,67	0,28	-4,56	-2,78
<b>1*2*4</b>	8,77	0,56	15,65	0,001	6,99	10,55	4,38	0,28	3,49	5,28
<b>1*2*5</b>	-20,95	0,56	-37,40	0,000	-22,73	-19,17	-10,48	0,28	-11,37	-9,58
<b>1*2*6</b>	13,40	0,56	23,93	0,000	11,62	15,19	6,70	0,28	5,81	7,59
<b>1*3*5</b>	11,44	0,56	20,42	0,000	9,66	13,22	5,72	0,28	4,83	6,61
<b>1*4*5</b>	14,25	0,56	25,44	0,000	12,47	16,03	7,13	0,28	6,23	8,02
<b>1*5*6</b>	-10,34	0,56	-18,45	0,000	-12,12	-8,56	-5,17	0,28	-6,06	-4,28
<b>2*3*4</b>	-18,15	0,56	-32,41	0,000	-19,94	-16,37	-9,08	0,28	-9,97	-8,19
<b>2*3*5</b>	15,65	0,56	27,94	0,000	13,87	17,43	7,82	0,28	6,93	8,72
<b>2*3*6</b>	20,60	0,56	36,77	0,000	18,81	22,38	10,30	0,28	9,41	11,19
<b>2*4*5</b>	10,62	0,56	18,96	0,000	8,84	12,40	5,31	0,28	4,42	6,20
<b>2*4*6</b>	-10,29	0,56	-18,38	0,000	-12,08	-8,51	-5,15	0,28	-6,04	-4,26
<b>2*5*6</b>	-8,51	0,56	-15,19	0,001	-10,29	-6,73	-4,25	0,28	-5,15	-3,36
<b>3*4*5</b>	5,63	0,56	10,05	0,002	3,85	7,41	2,81	0,28	1,92	3,71
<b>3*4*6</b>	-5,91	0,56	-10,56	0,002	-7,70	-4,13	-2,96	0,28	-3,85	-2,07
<b>3*5*6</b>	-2,48	0,56	-4,42	0,021	-4,26	-0,70	-1,24	0,28	-2,13	-0,35
<b>4*5*6</b>	7,36	0,56	13,13	0,001	5,57	9,14	3,68	0,28	2,79	4,57

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE é o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE L** – Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de adsorção do homólogo C10), a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,802$  e  $R^2_{ajust} = 0,558$

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(2)CS</b>	35996,6	1	35996,6	7170,02	0,0000
<b>(3)pH</b>	358,8	1	358,8	71,48	0,0035
<b>(4)D:P</b>	10780,0	1	10780,0	2147,24	0,0000
<b>(5)T</b>	3998,7	1	3998,7	796,49	0,0001
<b>(6)Ca</b>	20968,3	1	20968,3	4176,60	0,0000
<b>1 * 2</b>	747,2	1	747,2	148,82	0,0012
<b>1 * 3</b>	1766,0	1	1766,0	351,75	0,0003
<b>1 * 4</b>	394,4	1	394,4	78,56	0,0030
<b>1 * 5</b>	6849,2	1	6849,2	1364,26	0,0000
<b>1 * 6</b>	876,7	1	876,7	174,64	0,0009
<b>2 * 3</b>	2031,8	1	2031,8	404,71	0,0003
<b>2 * 4</b>	3942,4	1	3942,4	785,28	0,0001
<b>2 * 5</b>	3477,2	1	3477,2	692,61	0,0001
<b>2 * 6</b>	5671,9	1	5671,9	1129,76	0,0001
<b>3 * 4</b>	760,4	1	760,4	151,47	0,0012
<b>3 * 5</b>	3052,5	1	3052,5	608,01	0,0001
<b>3 * 6</b>	2887,6	1	2887,6	575,16	0,0002
<b>4 * 5</b>	440,0	1	440,0	87,65	0,0026
<b>4 * 6</b>	1898,2	1	1898,2	378,09	0,0003
<b>5 * 6</b>	1491,7	1	1491,7	297,13	0,0004
<b>1*2*3</b>	862,5	1	862,5	171,80	0,0010
<b>1*2*4</b>	1230,2	1	1230,2	245,04	0,0006
<b>1*2*5</b>	7023,5	1	7023,5	1398,98	0,0000
<b>1*2*6</b>	2874,8	1	2874,8	572,62	0,0002
<b>1*3*5</b>	2094,4	1	2094,4	417,18	0,0003
<b>1*4*5</b>	3249,5	1	3249,5	647,27	0,0001
<b>1*5*6</b>	1709,9	1	1709,9	340,58	0,0003
<b>2*3*4</b>	5273,2	1	5273,2	1050,35	0,0001
<b>2*3*5</b>	3918,6	1	3918,6	780,52	0,0001
<b>2*3*6</b>	6787,4	1	6787,4	1351,96	0,0000
<b>2*4*5</b>	1804,7	1	1804,7	359,47	0,0003
<b>2*4*6</b>	1695,2	1	1695,2	337,65	0,0004
<b>2*5*6</b>	1158,5	1	1158,5	230,77	0,0006
<b>3*4*5</b>	507,1	1	507,1	101,00	0,0021
<b>3*4*6</b>	559,8	1	559,8	111,50	0,0018
<b>3*5*6</b>	98,3	1	98,3	19,58	0,0214
<b>4*5*6</b>	865,7	1	865,7	172,43	0,0010
<b>Perda de ajuste</b>	36997,8	27	1370,3	272,94	0,0003
<b>Erro puro</b>	15,1	3	5,0		
<b>Total SS</b>	187115,7	67			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática

**APÊNDICE M - Tabela de efeitos para os fatores e interações significativas sob a resposta (eficiência de adsorção do homólogo C11)**

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>EPE</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>	<b>CE</b>	<b>E CE</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>
<b>Média/I.</b>	32,53	0,33	97,25	0,000	31,09	33,97	32,53	0,33	31,09	33,97
<b>(1)Tr</b>	-10,02	0,68	-14,64	0,005	-12,96	-7,07	-5,01	0,34	-6,48	-3,54
<b>(2)CS</b>	58,80	0,68	85,91	0,000	55,86	61,75	29,40	0,34	27,93	30,87
<b>(4)D:P</b>	-16,48	0,68	-24,08	0,002	-19,42	-13,53	-8,24	0,34	-9,71	-6,77
<b>(6)Ca</b>	25,80	0,68	37,70	0,001	22,86	28,75	12,90	0,34	11,43	14,37
<b>1 * 2</b>	12,47	0,68	18,22	0,003	9,53	15,42	6,24	0,34	4,76	7,71
<b>1 * 3</b>	3,16	0,68	4,61	0,044	0,21	6,10	1,58	0,34	0,11	3,05
<b>1 * 4</b>	5,97	0,68	8,73	0,013	3,03	8,92	2,99	0,34	1,51	4,46
<b>1 * 5</b>	6,76	0,68	9,87	0,010	3,81	9,70	3,38	0,34	1,91	4,85
<b>1 * 6</b>	-11,23	0,68	-16,40	0,004	-14,17	-8,28	-5,61	0,34	-7,09	-4,14
<b>2 * 3</b>	-6,30	0,68	-9,20	0,012	-9,24	-3,35	-3,15	0,34	-4,62	-1,68
<b>2 * 4</b>	6,49	0,68	9,48	0,011	3,54	9,43	3,24	0,34	1,77	4,72
<b>2 * 6</b>	-15,51	0,68	-22,65	0,002	-18,45	-12,56	-7,75	0,34	-9,23	-6,28
<b>3 * 4</b>	-7,86	0,68	-11,48	0,007	-10,80	-4,91	-3,93	0,34	-5,40	-2,46
<b>3 * 5</b>	-20,92	0,68	-30,56	0,001	-23,86	-17,97	-10,46	0,34	-11,93	-8,99
<b>3 * 6</b>	-3,54	0,68	-5,18	0,035	-6,49	-0,60	-1,77	0,34	-3,24	-0,30
<b>4 * 6</b>	-6,74	0,68	-9,85	0,010	-9,69	-3,80	-3,37	0,34	-4,84	-1,90
<b>5 * 6</b>	12,55	0,68	18,34	0,003	9,61	15,50	6,28	0,34	4,80	7,75
<b>1*2*5</b>	-4,16	0,68	-6,08	0,026	-7,10	-1,21	-2,08	0,34	-3,55	-0,61
<b>1*2*6</b>	8,21	0,68	11,99	0,007	5,26	11,15	4,10	0,34	2,63	5,58
<b>1*3*5</b>	4,18	0,68	6,11	0,026	1,24	7,13	2,09	0,34	0,62	3,56
<b>1*3*6</b>	12,63	0,68	18,46	0,003	9,69	15,58	6,32	0,34	4,84	7,79
<b>1*4*6</b>	-9,12	0,68	-13,32	0,006	-12,06	-6,17	-4,56	0,34	-6,03	-3,09
<b>1*5*6</b>	7,25	0,68	10,59	0,009	4,30	10,19	3,62	0,34	2,15	5,10
<b>2*3*4</b>	4,94	0,68	7,21	0,019	1,99	7,88	2,47	0,34	1,00	3,94
<b>2*3*5</b>	19,32	0,68	28,22	0,001	16,37	22,26	9,66	0,34	8,19	11,13
<b>2*3*6</b>	10,84	0,68	15,84	0,004	7,90	13,78	5,42	0,34	3,95	6,89
<b>2*4*6</b>	7,61	0,68	11,12	0,008	4,66	10,55	3,80	0,34	2,33	5,28
<b>2*5*6</b>	-12,25	0,68	-17,90	0,003	-15,20	-9,31	-6,13	0,34	-7,60	-4,65
<b>3*4*5</b>	-5,76	0,68	-8,42	0,014	-8,71	-2,82	-2,88	0,34	-4,35	-1,41
<b>3*5*6</b>	7,53	0,68	11,00	0,008	4,59	10,48	3,77	0,34	2,29	5,24

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE é o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE N** – Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de adsorção do homólogo C11), a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,838$  e  $R^2_{ajust} = 0,704$

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(1)Tr</b>	1605,7	1	1605,7	214,22	0,0046
<b>(2)CS</b>	55325,2	1	55325,2	7381,25	0,0001
<b>(4)D:P</b>	4345,1	1	4345,1	579,71	0,0017
<b>(6)Ca</b>	10652,8	1	10652,8	1421,25	0,0007
<b>1 * 2</b>	2488,6	1	2488,6	332,02	0,0030
<b>1 * 3</b>	159,4	1	159,4	21,27	0,0439
<b>1 * 4</b>	570,7	1	570,7	76,13	0,0129
<b>1 * 5</b>	730,4	1	730,4	97,45	0,0101
<b>1 * 6</b>	2016,1	1	2016,1	268,98	0,0037
<b>2 * 3</b>	634,1	1	634,1	84,60	0,0116
<b>2 * 4</b>	673,4	1	673,4	89,84	0,0109
<b>2 * 6</b>	3846,8	1	3846,8	513,23	0,0019
<b>3 * 4</b>	988,3	1	988,3	131,86	0,0075
<b>3 * 5</b>	6999,8	1	6999,8	933,88	0,0011
<b>3 * 6</b>	201,0	1	201,0	26,82	0,0353
<b>4 * 6</b>	727,1	1	727,1	97,00	0,0102
<b>5 * 6</b>	2520,6	1	2520,6	336,29	0,0030
<b>1*2*5</b>	276,8	1	276,8	36,93	0,0260
<b>1*2*6</b>	1077,7	1	1077,7	143,78	0,0069
<b>1*3*5</b>	279,8	1	279,8	37,32	0,0258
<b>1*3*6</b>	2554,2	1	2554,2	340,77	0,0029
<b>1*4*6</b>	1329,4	1	1329,4	177,36	0,0056
<b>1*5*6</b>	840,1	1	840,1	112,09	0,0088
<b>2*3*4</b>	390,0	1	390,0	52,04	0,0187
<b>2*3*5</b>	5971,1	1	5971,1	796,64	0,0013
<b>2*3*6</b>	1880,1	1	1880,1	250,83	0,0040
<b>2*4*6</b>	926,5	1	926,5	123,60	0,0080
<b>2*5*6</b>	2402,9	1	2402,9	320,58	0,0031
<b>3*4*5</b>	531,0	1	531,0	70,85	0,0138
<b>3*5*6</b>	907,3	1	907,3	121,05	0,0082
<b>Perda de ajuste</b>	21948,8	34	645,6	86,13	0,0115
<b>Erro puro</b>	15,0	2	7,5		
<b>Total SS</b>	135815,8	66			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática

**APÊNDICE O** - Tabela de efeitos para os fatores e interações significativas sob a resposta (eficiência de adsorção do homólogo C12)

Fator	Efeito	EPE	t(2)	p	-95% LC	+95% LC	CE	E CE	-95% LC	+95% LC
<b>Média/I.</b>	24,50	0,16	149,71	0,000	23,80	25,21	24,50	0,16	23,80	25,21
<b>(1)Tr</b>	-10,31	0,33	-30,80	0,001	-11,75	-8,87	-5,16	0,17	-5,88	-4,44
<b>(2)CS</b>	39,94	0,33	119,28	0,000	38,50	41,38	19,97	0,17	19,25	20,69
<b>(3)pH</b>	-12,41	0,33	-37,06	0,001	-13,85	-10,97	-6,21	0,17	-6,93	-5,49
<b>(4)D:P</b>	-4,29	0,33	-12,81	0,006	-5,73	-2,85	-2,14	0,17	-2,87	-1,42
<b>(5)T</b>	5,81	0,33	17,35	0,003	4,37	7,25	2,90	0,17	2,18	3,63
<b>(6)Ca</b>	14,77	0,33	44,09	0,001	13,33	16,21	7,38	0,17	6,66	8,10
<b>1 * 2</b>	13,55	0,33	40,47	0,001	12,11	14,99	6,78	0,17	6,06	7,50
<b>1 * 4</b>	10,59	0,33	31,62	0,001	9,15	12,03	5,29	0,17	4,57	6,02
<b>1 * 5</b>	3,45	0,33	10,31	0,009	2,01	4,90	1,73	0,17	1,01	2,45
<b>2 * 3</b>	6,51	0,33	19,44	0,003	5,07	7,95	3,25	0,17	2,53	3,97
<b>2 * 4</b>	-4,63	0,33	-13,83	0,005	-6,07	-3,19	-2,32	0,17	-3,04	-1,60
<b>2 * 5</b>	-5,91	0,33	-17,66	0,003	-7,36	-4,47	-2,96	0,17	-3,68	-2,24
<b>2 * 6</b>	-18,14	0,33	-54,18	0,000	-19,58	-16,70	-9,07	0,17	-9,79	-8,35
<b>3 * 4</b>	-7,61	0,33	-22,74	0,002	-9,06	-6,17	-3,81	0,17	-4,53	-3,09
<b>3 * 5</b>	-9,11	0,33	-27,21	0,001	-10,55	-7,67	-4,56	0,17	-5,28	-3,83
<b>4 * 6</b>	-6,50	0,33	-19,40	0,003	-7,94	-5,06	-3,25	0,17	-3,97	-2,53
<b>5 * 6</b>	13,34	0,33	39,83	0,001	11,90	14,78	6,67	0,17	5,95	7,39
<b>1*2*3</b>	3,86	0,33	11,54	0,007	2,42	5,31	1,93	0,17	1,21	2,65
<b>1*2*4</b>	-3,29	0,33	-9,84	0,010	-4,73	-1,85	-1,65	0,17	-2,37	-0,93
<b>1*2*5</b>	-1,55	0,33	-4,62	0,044	-2,99	-0,11	-0,77	0,17	-1,49	-0,05
<b>1*2*6</b>	-2,53	0,33	-7,54	0,017	-3,97	-1,09	-1,26	0,17	-1,98	-0,54
<b>1*3*4</b>	1,52	0,33	4,55	0,045	0,08	2,97	0,76	0,17	0,04	1,48
<b>1*3*5</b>	3,45	0,33	10,32	0,009	2,01	4,90	1,73	0,17	1,01	2,45
<b>1*3*6</b>	10,09	0,33	30,14	0,001	8,65	11,54	5,05	0,17	4,33	5,77
<b>1*4*5</b>	-7,19	0,33	-21,48	0,002	-8,63	-5,75	-3,60	0,17	-4,32	-2,88
<b>1*4*6</b>	-5,78	0,33	-17,27	0,003	-7,22	-4,34	-2,89	0,17	-3,61	-2,17
<b>1*5*6</b>	-1,48	0,33	-4,41	0,048	-2,92	-0,03	-0,74	0,17	-1,46	-0,02
<b>2*3*4</b>	6,49	0,33	19,39	0,003	5,05	7,93	3,25	0,17	2,53	3,97
<b>2*3*5</b>	11,97	0,33	35,75	0,001	10,53	13,41	5,99	0,17	5,27	6,71
<b>2*3*6</b>	3,81	0,33	11,36	0,008	2,36	5,25	1,90	0,17	1,18	2,62
<b>2*4*5</b>	5,65	0,33	16,86	0,003	4,21	7,09	2,82	0,17	2,10	3,54
<b>2*4*6</b>	3,46	0,33	10,33	0,009	2,02	4,90	1,73	0,17	1,01	2,45
<b>2*5*6</b>	-14,49	0,33	-43,26	0,001	-15,93	-13,05	-7,24	0,17	-7,96	-6,52
<b>3*4*5</b>	-2,06	0,33	-6,15	0,025	-3,50	-0,62	-1,03	0,17	-1,75	-0,31
<b>3*5*6</b>	18,46	0,33	55,11	0,000	17,01	19,90	9,23	0,17	8,51	9,95
<b>4*5*6</b>	-4,09	0,33	-12,21	0,007	-5,53	-2,65	-2,04	0,17	-2,77	-1,32

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE é o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE P** - Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de adsorção do homólogo C12), a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,808$  e  $R^2_{ajust} = 0,579$

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
(1)Tr	1701,9	1	1701,9	948,43	0,001
(2)CS	25528,2	1	25528,2	14226,64	0,000
(3)pH	2464,9	1	2464,9	1373,68	0,001
(4)D:P	294,4	1	294,4	164,09	0,006
(5)T	540,0	1	540,0	300,96	0,003
(6)Ca	3488,9	1	3488,9	1944,35	0,001
1 * 2	2938,4	1	2938,4	1637,54	0,001
1 * 4	1794,3	1	1794,3	999,93	0,001
1 * 5	190,9	1	190,9	106,39	0,009
2 * 3	677,8	1	677,8	377,74	0,003
2 * 4	343,3	1	343,3	191,29	0,005
2 * 5	559,7	1	559,7	311,91	0,003
2 * 6	5266,7	1	5266,7	2935,09	0,000
3 * 4	927,6	1	927,6	516,94	0,002
3 * 5	1328,1	1	1328,1	740,14	0,001
4 * 6	675,3	1	675,3	376,34	0,003
5 * 6	2846,1	1	2846,1	1586,13	0,001
1*2*3	239,0	1	239,0	133,20	0,007
1*2*4	173,6	1	173,6	96,73	0,010
1*2*5	38,3	1	38,3	21,35	0,044
1*2*6	102,1	1	102,1	56,89	0,017
1*3*4	37,2	1	37,2	20,72	0,045
1*3*5	191,0	1	191,0	106,43	0,009
1*3*6	1630,5	1	1630,5	908,67	0,001
1*4*5	827,9	1	827,9	461,36	0,002
1*4*6	534,9	1	534,9	298,09	0,003
1*5*6	34,8	1	34,8	19,41	0,048
2*3*4	674,6	1	674,6	375,96	0,003
2*3*5	2293,4	1	2293,4	1278,08	0,001
2*3*6	231,7	1	231,7	129,11	0,008
2*4*5	510,2	1	510,2	284,33	0,003
2*4*6	191,4	1	191,4	106,67	0,009
2*5*6	3358,8	1	3358,8	1871,84	0,001
3*4*5	68,0	1	68,0	37,88	0,025
3*5*6	5449,5	1	5449,5	3036,98	0,000
4*5*6	267,6	1	267,6	149,11	0,007
<b>Perda de ajuste</b>	16211,5	28	579,0	322,66	0,003
<b>Erro puro</b>	3,6	2	1,8		
<b>Total SS</b>	84636,1	66			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática

**APÊNDICE Q** - Tabela de efeitos para os fatores e interações significativas sob a resposta (eficiência de adsorção do homólogo C13)

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>EPE</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>	<b>CE</b>	<b>ECE</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>
<b>Média/I.</b>	13,04	0,24	54,03	0,000	12,01	14,08	13,04	0,24	12,01	14,08
<b>(1)Tr</b>	-8,85	0,49	-17,92	0,003	-10,98	-6,73	-4,43	0,25	-5,49	-3,36
<b>(2)CS</b>	19,69	0,49	39,85	0,001	17,56	21,81	9,84	0,25	8,78	10,91
<b>(3)pH</b>	-8,77	0,49	-17,74	0,003	-10,89	-6,64	-4,38	0,25	-5,45	-3,32
<b>(4)D:P</b>	-8,87	0,49	-17,94	0,003	-10,99	-6,74	-4,43	0,25	-5,50	-3,37
<b>(5)T</b>	15,54	0,49	31,46	0,001	13,42	17,67	7,77	0,25	6,71	8,83
<b>(6)Ca</b>	-8,20	0,49	-16,61	0,004	-10,33	-6,08	-4,10	0,25	-5,17	-3,04
<b>1 * 2</b>	11,88	0,49	24,05	0,002	9,76	14,01	5,94	0,25	4,88	7,01
<b>1 * 3</b>	-2,22	0,49	-4,50	0,046	-4,35	-0,10	-1,11	0,25	-2,17	-0,05
<b>1 * 4</b>	8,46	0,49	17,13	0,003	6,34	10,59	4,23	0,25	3,17	5,30
<b>1 * 5</b>	4,45	0,49	9,01	0,012	2,33	6,58	2,23	0,25	1,16	3,29
<b>1 * 6</b>	2,66	0,49	5,38	0,033	0,53	4,79	1,33	0,25	0,27	2,39
<b>2 * 3</b>	9,52	0,49	19,26	0,003	7,39	11,64	4,76	0,25	3,69	5,82
<b>2 * 4</b>	-7,38	0,49	-14,93	0,004	-9,50	-5,25	-3,69	0,25	-4,75	-2,63
<b>2 * 5</b>	-11,55	0,49	-23,37	0,002	-13,67	-9,42	-5,77	0,25	-6,84	-4,71
<b>2 * 6</b>	-13,82	0,49	-27,96	0,001	-15,94	-11,69	-6,91	0,25	-7,97	-5,84
<b>3 * 5</b>	7,37	0,49	14,91	0,004	5,24	9,49	3,68	0,25	2,62	4,75
<b>3 * 6</b>	-2,81	0,49	-5,69	0,030	-4,94	-0,69	-1,41	0,25	-2,47	-0,34
<b>4 * 5</b>	4,29	0,49	8,68	0,013	2,16	6,42	2,15	0,25	1,08	3,21
<b>4 * 6</b>	-9,79	0,49	-19,81	0,003	-11,92	-7,66	-4,89	0,25	-5,96	-3,83
<b>5 * 6</b>	7,15	0,49	14,47	0,005	5,02	9,28	3,57	0,25	2,51	4,64
<b>1*2*4</b>	-2,22	0,49	-4,49	0,046	-4,34	-0,09	-1,11	0,25	-2,17	-0,05
<b>1*3*4</b>	5,15	0,49	10,42	0,009	3,02	7,28	2,57	0,25	1,51	3,64
<b>1*3*6</b>	9,68	0,49	19,59	0,003	7,55	11,80	4,84	0,25	3,78	5,90
<b>1*4*5</b>	-4,92	0,49	-9,97	0,010	-7,05	-2,80	-2,46	0,25	-3,52	-1,40
<b>1*4*6</b>	-7,32	0,49	-14,82	0,005	-9,45	-5,19	-3,66	0,25	-4,72	-2,60
<b>1*5*6</b>	-6,77	0,49	-13,69	0,005	-8,89	-4,64	-3,38	0,25	-4,45	-2,32
<b>2*3*4</b>	2,26	0,49	4,58	0,045	0,14	4,39	1,13	0,25	0,07	2,19
<b>2*3*5</b>	4,95	0,49	10,02	0,010	2,83	7,08	2,48	0,25	1,41	3,54
<b>2*4*5</b>	9,57	0,49	19,37	0,003	7,44	11,70	4,79	0,25	3,72	5,85
<b>2*4*6</b>	-2,96	0,49	-6,00	0,027	-5,09	-0,84	-1,48	0,25	-2,54	-0,42
<b>2*5*6</b>	-8,69	0,49	-17,60	0,003	-10,82	-6,57	-4,35	0,25	-5,41	-3,28
<b>3*4*6</b>	-6,17	0,49	-12,49	0,006	-8,30	-4,04	-3,09	0,25	-4,15	-2,02
<b>3*5*6</b>	18,35	0,49	37,13	0,001	16,22	20,47	9,17	0,25	8,11	10,24

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE é o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE R** - Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de adsorção do homólogo C13), a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,786$  e  $R^2_{ajust} = 0,572$

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(1)Tr</b>	1253,7	1	1253,7	321,00	0,003
<b>(2)CS</b>	6201,5	1	6201,5	1587,82	0,001
<b>(3)pH</b>	1229,3	1	1229,3	314,74	0,003
<b>(4)D:P</b>	1257,5	1	1257,5	321,96	0,003
<b>(5)T</b>	3865,6	1	3865,6	989,73	0,001
<b>(6)Ca</b>	1077,0	1	1077,0	275,76	0,004
<b>1 * 2</b>	2259,9	1	2259,9	578,62	0,002
<b>1 * 3</b>	79,1	1	79,1	20,26	0,046
<b>1 * 4</b>	1146,4	1	1146,4	293,52	0,003
<b>1 * 5</b>	317,0	1	317,0	81,15	0,012
<b>1 * 6</b>	113,2	1	113,2	28,98	0,033
<b>2 * 3</b>	1448,8	1	1448,8	370,94	0,003
<b>2 * 4</b>	871,2	1	871,2	223,05	0,004
<b>2 * 5</b>	2133,1	1	2133,1	546,16	0,002
<b>2 * 6</b>	3053,9	1	3053,9	781,91	0,001
<b>3 * 5</b>	868,0	1	868,0	222,24	0,004
<b>3 * 6</b>	126,5	1	126,5	32,39	0,030
<b>4 * 5</b>	294,5	1	294,5	75,40	0,013
<b>4 * 6</b>	1533,5	1	1533,5	392,63	0,003
<b>5 * 6</b>	817,8	1	817,8	209,39	0,005
<b>1*2*4</b>	78,7	1	78,7	20,15	0,046
<b>1*3*4</b>	424,3	1	424,3	108,63	0,009
<b>1*3*6</b>	1498,2	1	1498,2	383,60	0,003
<b>1*4*5</b>	387,9	1	387,9	99,32	0,010
<b>1*4*6</b>	857,4	1	857,4	219,53	0,005
<b>1*5*6</b>	732,4	1	732,4	187,53	0,005
<b>2*3*4</b>	81,8	1	81,8	20,95	0,045
<b>2*3*5</b>	392,4	1	392,4	100,46	0,010
<b>2*4*5</b>	1465,6	1	1465,6	375,24	0,003
<b>2*4*6</b>	140,4	1	140,4	35,95	0,027
<b>2*5*6</b>	1209,4	1	1209,4	309,66	0,003
<b>3*4*6</b>	609,2	1	609,2	155,99	0,006
<b>3*5*6</b>	5385,4	1	5385,4	1378,87	0,001
<b>Perda de ajuste</b>	11765,7	31	379,5	97,18	0,010
<b>Erro puro</b>	7,8	2	3,9		
<b>Total SS</b>	54984,0	66			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática

**APÊNDICE S** - Tabela de efeitos para os fatores e interações significativas sob a resposta (eficiência de adsorção do LAS total)

Fator	Efeito	EPE	t(2)	p	-95% LC	+95% LC	CE	E CE	-95% LC	+95% LC
<b>Média/I.</b>	7,50	0,31	24,53	0,002	6,18	8,81	7,50	0,31	6,18	8,81
<b>(1) tr</b>	-12,84	0,63	-20,52	0,002	-15,53	-10,15	-6,42	0,31	-7,76	-5,07
<b>(2) CS</b>	43,30	0,63	69,23	0,000	40,61	45,99	21,65	0,31	20,30	23,00
<b>(3) pH</b>	-10,97	0,63	-17,54	0,003	-13,66	-8,28	-5,49	0,31	-6,83	-4,14
<b>(4) D:P</b>	-10,72	0,63	-17,13	0,003	-13,41	-8,03	-5,36	0,31	-6,70	-4,01
<b>(5) T</b>	10,22	0,63	16,35	0,004	7,53	12,92	5,11	0,31	3,77	6,46
<b>(6) Ca</b>	11,78	0,63	18,83	0,003	9,09	14,47	5,89	0,31	4,54	7,23
<b>1 * 2</b>	15,35	0,63	24,54	0,002	12,66	18,04	7,67	0,31	6,33	9,02
<b>1 * 4</b>	10,67	0,63	17,06	0,003	7,98	13,36	5,34	0,31	3,99	6,68
<b>1 * 5</b>	6,47	0,63	10,35	0,009	3,78	9,16	3,24	0,31	1,89	4,58
<b>2 * 3</b>	5,94	0,63	9,50	0,011	3,25	8,63	2,97	0,31	1,62	4,32
<b>2 * 4</b>	-3,07	0,63	-4,92	0,039	-5,77	-0,38	-1,54	0,31	-2,88	-0,19
<b>2 * 5</b>	-8,26	0,63	-13,21	0,006	-10,95	-5,57	-4,13	0,31	-5,48	-2,78
<b>2 * 6</b>	-16,11	0,63	-25,75	0,002	-18,80	-13,42	-8,05	0,31	-9,40	-6,71
<b>3 * 4</b>	-5,88	0,63	-9,40	0,011	-8,57	-3,19	-2,94	0,31	-4,29	-1,59
<b>3 * 5</b>	-6,50	0,63	-10,40	0,009	-9,19	-3,81	-3,25	0,31	-4,60	-1,91
<b>4 * 6</b>	-8,87	0,63	-14,18	0,005	-11,56	-6,18	-4,43	0,31	-5,78	-3,09
<b>5 * 6</b>	10,43	0,63	16,68	0,004	7,74	13,12	5,22	0,31	3,87	6,56
<b>1*2*5</b>	-3,84	0,63	-6,14	0,026	-6,53	-1,15	-1,92	0,31	-3,27	-0,57
<b>1*3*4</b>	3,59	0,63	5,75	0,029	0,90	6,29	1,80	0,31	0,45	3,14
<b>1*3*5</b>	2,87	0,63	4,58	0,044	0,17	5,56	1,43	0,31	0,09	2,78
<b>1*3*6</b>	11,55	0,63	18,47	0,003	8,86	14,24	5,78	0,31	4,43	7,12
<b>1*4*5</b>	-6,86	0,63	-10,96	0,008	-9,55	-4,17	-3,43	0,31	-4,77	-2,08
<b>1*4*6</b>	-7,84	0,63	-12,54	0,006	-10,54	-5,15	-3,92	0,31	-5,27	-2,58
<b>1*5*6</b>	-3,55	0,63	-5,68	0,030	-6,24	-0,86	-1,78	0,31	-3,12	-0,43
<b>2*3*4</b>	5,50	0,63	8,79	0,013	2,81	8,19	2,75	0,31	1,40	4,10
<b>2*3*5</b>	11,49	0,63	18,37	0,003	8,80	14,18	5,75	0,31	4,40	7,09
<b>2*3*6</b>	4,95	0,63	7,91	0,016	2,26	7,64	2,47	0,31	1,13	3,82
<b>2*4*5</b>	6,23	0,63	9,96	0,010	3,54	8,92	3,11	0,31	1,77	4,46
<b>2*5*6</b>	-12,87	0,63	-20,57	0,002	-15,56	-10,17	-6,43	0,31	-7,78	-5,09
<b>3*4*6</b>	-2,98	0,63	-4,76	0,041	-5,67	-0,29	-1,49	0,31	-2,83	-0,14
<b>3*5*6</b>	18,14	0,63	29,00	0,001	15,45	20,83	9,07	0,31	7,72	10,41
<b>4*5*6</b>	-4,21	0,63	-6,73	0,021	-6,90	-1,52	-2,11	0,31	-3,45	-0,76

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE é o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE T** - Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de adsorção do LAS total), a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,807$  e  $R^2_{ajust} = 0,626$

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(1)tr</b>	2636,5	1	2636,5	421,23	0,002
<b>(2)CS</b>	29997,5	1	29997,5	4792,61	0,000
<b>(3)pH</b>	1926,2	1	1926,2	307,75	0,003
<b>(4)D:P</b>	1837,5	1	1837,5	293,58	0,003
<b>(5)T</b>	1672,5	1	1672,5	267,21	0,004
<b>(6)Ca</b>	2219,0	1	2219,0	354,52	0,003
<b>1 * 2</b>	3769,5	1	3769,5	602,25	0,002
<b>1 * 4</b>	1821,9	1	1821,9	291,08	0,003
<b>1 * 5</b>	669,8	1	669,8	107,02	0,009
<b>2 * 3</b>	564,4	1	564,4	90,17	0,011
<b>2 * 4</b>	151,3	1	151,3	24,17	0,039
<b>2 * 5</b>	1091,8	1	1091,8	174,43	0,006
<b>2 * 6</b>	4151,4	1	4151,4	663,26	0,002
<b>3 * 4</b>	553,3	1	553,3	88,39	0,011
<b>3 * 5</b>	676,8	1	676,8	108,13	0,009
<b>4 * 6</b>	1258,5	1	1258,5	201,07	0,005
<b>5 * 6</b>	1741,8	1	1741,8	278,29	0,004
<b>1*2*5</b>	236,1	1	236,1	37,72	0,026
<b>1*3*4</b>	206,8	1	206,8	33,04	0,029
<b>1*3*5</b>	131,4	1	131,4	21,00	0,044
<b>1*3*6</b>	2135,4	1	2135,4	341,17	0,003
<b>1*4*5</b>	752,1	1	752,1	120,17	0,008
<b>1*4*6</b>	984,7	1	984,7	157,32	0,006
<b>1*5*6</b>	202,0	1	202,0	32,28	0,030
<b>2*3*4</b>	483,9	1	483,9	77,32	0,013
<b>2*3*5</b>	2113,3	1	2113,3	337,63	0,003
<b>2*3*6</b>	391,8	1	391,8	62,60	0,016
<b>2*4*5</b>	620,8	1	620,8	99,18	0,010
<b>2*5*6</b>	2648,3	1	2648,3	423,11	0,002
<b>3*4*6</b>	141,8	1	141,8	22,65	0,041
<b>3*5*6</b>	5262,8	1	5262,8	840,82	0,001
<b>4*5*6</b>	283,7	1	283,7	45,32	0,021
<b>Perda de ajuste</b>	17498,9	32	546,8	87,37	0,011
<b>Erro puro</b>	12,5	2	6,3		
<b>Total SS</b>	90845,9	66			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática

**APÊNDICE U - Tabela de efeitos para os fatores e interações significativas sob a resposta (eficiência de remoção da DQO)**

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>EPE</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>	<b>CE</b>	<b>ECE</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>
<b>Média/I.</b>	72,84	0,21	343,4	0,000	71,92	73,75	72,84	0,21	71,92	73,75
<b>(1)Tr</b>	2,72	0,43	6,3	0,024	0,86	4,59	1,36	0,22	0,43	2,30
<b>(2)CS</b>	12,11	0,43	27,9	0,001	10,25	13,98	6,06	0,22	5,12	6,99
<b>(3)pH</b>	5,15	0,43	11,9	0,007	3,29	7,02	2,58	0,22	1,64	3,51
<b>(4)D:P</b>	4,51	0,43	10,4	0,009	2,64	6,38	2,25	0,22	1,32	3,19
<b>(5)T</b>	2,32	0,43	5,4	0,033	0,45	4,19	1,16	0,22	0,23	2,09
<b>(6)Ca</b>	3,59	0,43	8,3	0,014	1,72	5,45	1,79	0,22	0,86	2,73
<b>1 * 2</b>	3,40	0,43	7,8	0,016	1,53	5,26	1,70	0,22	0,76	2,63
<b>1 * 5</b>	-2,49	0,43	-5,7	0,029	-4,35	-0,62	-1,24	0,22	-2,18	-0,31
<b>2 * 3</b>	2,04	0,43	4,7	0,043	0,17	3,90	1,02	0,22	0,08	1,95
<b>3 * 5</b>	-3,71	0,43	-8,5	0,013	-5,57	-1,84	-1,85	0,22	-2,79	-0,92
<b>4 * 5</b>	4,31	0,43	9,9	0,010	2,44	6,17	2,15	0,22	1,22	3,09
<b>1*2*3</b>	-2,35	0,43	-5,4	0,033	-4,21	-0,48	-1,17	0,22	-2,11	-0,24
<b>1*2*5</b>	4,73	0,43	10,9	0,008	2,86	6,60	2,37	0,22	1,43	3,30
<b>1*3*5</b>	2,35	0,43	5,4	0,033	0,48	4,22	1,17	0,22	0,24	2,11
<b>1*4*5</b>	-2,80	0,43	-6,4	0,023	-4,66	-0,93	-1,40	0,22	-2,33	-0,46
<b>1*4*6</b>	-3,15	0,43	-7,3	0,018	-5,02	-1,28	-1,57	0,22	-2,51	-0,64
<b>2*3*5</b>	3,57	0,43	8,2	0,014	1,70	5,44	1,79	0,22	0,85	2,72
<b>2*3*6</b>	2,28	0,43	5,2	0,034	0,41	4,14	1,14	0,22	0,20	2,07
<b>2*4*6</b>	4,98	0,43	11,5	0,008	3,12	6,85	2,49	0,22	1,56	3,43
<b>2*5*6</b>	-2,84	0,43	-6,6	0,023	-4,71	-0,98	-1,42	0,22	-2,36	-0,49
<b>3*4*6</b>	-5,42	0,43	-12,5	0,006	-7,29	-3,55	-2,71	0,22	-3,64	-1,78
<b>3*5*6</b>	1,98	0,43	4,6	0,045	0,11	3,85	0,99	0,22	0,06	1,92

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE é o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE V** - Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de remoção da DQO), a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,649$  e  $R^2_{ajust} = 0,473$ .

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(1)Tr</b>	118,6	1	118,6	39,36	0,024
<b>(2)CS</b>	2347,5	1	2347,5	778,82	0,001
<b>(3)pH</b>	425,1	1	425,1	141,04	0,007
<b>(4)D:P</b>	325,3	1	325,3	107,93	0,009
<b>(5)T</b>	86,3	1	86,3	28,62	0,033
<b>(6)Ca</b>	205,7	1	205,7	68,24	0,014
<b>1 * 2</b>	184,6	1	184,6	61,25	0,016
<b>1 * 5</b>	99,0	1	99,0	32,84	0,029
<b>2 * 3</b>	66,3	1	66,3	21,99	0,043
<b>3 * 5</b>	219,8	1	219,8	72,94	0,013
<b>4 * 5</b>	296,8	1	296,8	98,47	0,010
<b>1*2*3</b>	88,1	1	88,1	29,24	0,033
<b>1*2*5</b>	358,3	1	358,3	118,88	0,008
<b>1*3*5</b>	88,2	1	88,2	29,27	0,033
<b>1*4*5</b>	125,1	1	125,1	41,49	0,023
<b>1*4*6</b>	158,6	1	158,6	52,63	0,018
<b>2*3*5</b>	203,9	1	203,9	67,66	0,014
<b>2*3*6</b>	82,9	1	82,9	27,51	0,034
<b>2*4*6</b>	397,3	1	397,3	131,82	0,008
<b>2*5*6</b>	129,3	1	129,3	42,91	0,023
<b>3*4*6</b>	469,7	1	469,7	155,83	0,006
<b>3*5*6</b>	62,7	1	62,7	20,81	0,045
<b>Perda de ajuste</b>	3535,5	42	84,2	27,93	0,035
<b>Erro puro</b>	6,0	2	3,0		
<b>Total SS</b>	10081,0	66			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática

**APÊNDICE W - Tabela de efeitos para os fatores e interações significativas sob a  
resposta (eficiência de remoção de sulfato)**

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>EPE</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>	<b>CE</b>	<b>ECE</b>	<b>-95% LC</b>	<b>+95% LC</b>
<b>Média/I.</b>	-52,60	0,12	-430,6	0,000	-53,1	-52,1	-52,60	0,12	-53,13	-52,08
<b>(1)tr</b>	-41,70	0,25	-166,8	0,000	-42,8	-40,6	-20,85	0,13	-21,39	-20,31
<b>(2)CS</b>	281,06	0,25	1124,2	0,000	280,0	282,1	140,53	0,13	139,99	141,07
<b>(3)pH</b>	-44,94	0,25	-179,8	0,000	-46,0	-43,9	-22,47	0,13	-23,01	-21,93
<b>(4)D:P</b>	5,57	0,25	22,3	0,002	4,5	6,6	2,79	0,13	2,25	3,32
<b>(5)T</b>	135,96	0,25	543,8	0,000	134,9	137,0	67,98	0,13	67,44	68,52
<b>(6)Ca</b>	22,20	0,25	88,8	0,000	21,1	23,3	11,10	0,13	10,56	11,64
<b>1 * 2</b>	59,92	0,25	239,7	0,000	58,8	61,0	29,96	0,13	29,42	30,50
<b>1 * 3</b>	-53,16	0,25	-212,6	0,000	-54,2	-52,1	-26,58	0,13	-27,12	-26,04
<b>1 * 4</b>	11,33	0,25	45,3	0,000	10,3	12,4	5,66	0,13	5,13	6,20
<b>1 * 5</b>	54,44	0,25	217,8	0,000	53,4	55,5	27,22	0,13	26,68	27,76
<b>1 * 6</b>	-69,23	0,25	-276,9	0,000	-70,3	-68,2	-34,62	0,13	-35,15	-34,08
<b>2 * 3</b>	27,07	0,25	108,3	0,000	26,0	28,2	13,54	0,13	13,00	14,08
<b>2 * 4</b>	-16,58	0,25	-66,3	0,000	-17,7	-15,5	-8,29	0,13	-8,83	-7,75
<b>2 * 5</b>	-144,9	0,25	-579,6	0,000	-146,0	-143,8	-72,45	0,13	-72,99	-71,91
<b>2 * 6</b>	-10,99	0,25	-44,0	0,001	-12,1	-9,9	-5,50	0,13	-6,03	-4,96
<b>3 * 4</b>	-58,48	0,25	-233,9	0,000	-59,6	-57,4	-29,24	0,13	-29,78	-28,70
<b>3 * 5</b>	-11,41	0,25	-45,6	0,000	-12,5	-10,3	-5,71	0,13	-6,24	-5,17
<b>3 * 6</b>	12,53	0,25	50,1	0,000	11,5	13,6	6,27	0,13	5,73	6,80
<b>4 * 5</b>	-29,16	0,25	-116,6	0,000	-30,2	-28,1	-14,58	0,13	-15,12	-14,04
<b>4 * 6</b>	-9,67	0,25	-38,7	0,001	-10,7	-8,6	-4,84	0,13	-5,37	-4,30
<b>5 * 6</b>	80,82	0,25	323,3	0,000	79,7	81,9	40,41	0,13	39,87	40,95
<b>1*2*3</b>	69,29	0,25	277,1	0,000	68,2	70,4	34,64	0,13	34,10	35,18
<b>1*2*4</b>	1,11	0,25	4,4	0,047	0,0	2,2	0,56	0,13	0,02	1,09
<b>1*2*5</b>	-45,23	0,25	-180,9	0,000	-46,3	-44,2	-22,61	0,13	-23,15	-22,08
<b>1*2*6</b>	56,15	0,25	224,6	0,000	55,1	57,2	28,07	0,13	27,54	28,61
<b>1*3*4</b>	27,37	0,25	109,5	0,000	26,3	28,5	13,69	0,13	13,15	14,23
<b>1*3*5</b>	30,32	0,25	121,3	0,000	29,2	31,4	15,16	0,13	14,62	15,70
<b>1*3*6</b>	13,01	0,25	52,1	0,000	11,9	14,1	6,51	0,13	5,97	7,04
<b>1*4*5</b>	34,99	0,25	140,0	0,000	33,9	36,1	17,50	0,13	16,96	18,03
<b>1*4*6</b>	-82,42	0,25	-329,7	0,000	-83,5	-81,3	-41,21	0,13	-41,75	-40,67
<b>1*5*6</b>	68,69	0,25	274,7	0,000	67,6	69,8	34,34	0,13	33,81	34,88
<b>2*3*4</b>	43,73	0,25	174,9	0,000	42,7	44,8	21,87	0,13	21,33	22,40
<b>2*3*5</b>	1,71	0,25	6,8	0,021	0,6	2,8	0,86	0,13	0,32	1,39
<b>2*3*6</b>	-2,22	0,25	-8,9	0,012	-3,3	-1,1	-1,11	0,13	-1,65	-0,57
<b>2*4*5</b>	17,66	0,25	70,6	0,000	16,6	18,7	8,83	0,13	8,29	9,37
<b>2*4*6</b>	20,94	0,25	83,8	0,000	19,9	22,0	10,47	0,13	9,93	11,01
<b>2*5*6</b>	-70,02	0,25	-280,1	0,000	-71,1	-68,9	-35,01	0,13	-35,55	-34,47
<b>3*5*6</b>	3,81	0,25	15,2	0,004	2,7	4,9	1,90	0,13	1,36	2,44
<b>4*5*6</b>	65,42	0,25	261,7	0,000	64,3	66,5	32,71	0,13	32,17	33,25

EPE é o erro padrão estimado a partir do erro puro, p é a probabilidade, LC é o limite de confiança, CE é o coeficiente da equação, ECE é o erro de CE, I é o intercepto da equação, t(2) é o t de Student.

**APÊNDICE X** - Tabela de ANOVA para a resposta (eficiência de remoção de sulfato), a partir do modelo linear, onde  $R^2 = 0,827$  e  $R^2_{ajust} = 0,577$ .

<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>gl</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>(1)tr</b>	27816	1	27816	27816	0,0000
<b>(2)CS</b>	1263930	1	1263930	1263930	0,0000
<b>(3)pH</b>	32321	1	32321	32321	0,0000
<b>(4)D:P</b>	497	1	497	497	0,0020
<b>(5)T</b>	295747	1	295747	295747	0,0000
<b>(6)Ca</b>	7886	1	7886	7886	0,0001
<b>1 * 2</b>	57442	1	57442	57442	0,0000
<b>1 * 3</b>	45212	1	45212	45212	0,0000
<b>1 * 4</b>	2053	1	2053	2053	0,0005
<b>1 * 5</b>	47420	1	47420	47420	0,0000
<b>1 * 6</b>	76692	1	76692	76692	0,0000
<b>2 * 3</b>	11729	1	11729	11729	0,0001
<b>2 * 4</b>	4399	1	4399	4399	0,0002
<b>2 * 5</b>	335948	1	335948	335948	0,0000
<b>2 * 6</b>	1933	1	1933	1933	0,0005
<b>3 * 4</b>	54711	1	54711	54711	0,0000
<b>3 * 5</b>	2084	1	2084	2084	0,0005
<b>3 * 6</b>	2513	1	2513	2513	0,0004
<b>4 * 5</b>	13601	1	13601	13601	0,0001
<b>4 * 6</b>	1497	1	1497	1497	0,0007
<b>5 * 6</b>	104503	1	104503	104503	0,0000
<b>1*2*3</b>	76807	1	76807	76807	0,0000
<b>1*2*4</b>	20	1	20	20	0,0471
<b>1*2*5</b>	32726	1	32726	32726	0,0000
<b>1*2*6</b>	50444	1	50444	50444	0,0000
<b>1*3*4</b>	11990	1	11990	11990	0,0001
<b>1*3*5</b>	14709	1	14709	14709	0,0001
<b>1*3*6</b>	2710	1	2710	2710	0,0004
<b>1*4*5</b>	19589	1	19589	19589	0,0001
<b>1*4*6</b>	108701	1	108701	108701	0,0000
<b>1*5*6</b>	75487	1	75487	75487	0,0000
<b>2*3*4</b>	30603	1	30603	30603	0,0000
<b>2*3*5</b>	47	1	47	47	0,0207
<b>2*3*6</b>	79	1	79	79	0,0125
<b>2*4*5</b>	4990	1	4990	4990	0,0002
<b>2*4*6</b>	7019	1	7019	7019	0,0001
<b>2*5*6</b>	78451	1	78451	78451	0,0000
<b>3*5*6</b>	232	1	232	232	0,0043
<b>4*5*6</b>	68473	1	68473	68473	0,0000
<b>Perda de ajuste</b>	621550	25	24862	24862	0,0000
<b>Erro puro</b>	2	2	1		
<b>Total SS</b>	3594563	66			

gl é o grau de liberdade, SS é a soma dos quadrados, MS é a média quadrática