

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

BRUNA CABRAL DE ALENCAR

**INFLUÊNCIA DA DINÂMICA DE SORÇÃO/DESSORÇÃO NA
BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO ALQUILBEZENO LINEAR
SULFONADO**

Recife
2015

BRUNA CABRAL DE ALENCAR

**INFLUÊNCIA DA DINÂMICA DE SORÇÃO/DESSORÇÃO NA
BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO ALQUILBEZENO LINEAR
SULFONADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção de título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental/
Recursos Hídrico

Orientador: Prof.º Dr. Mário Takayuki Kato

Recife
2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

A368i	Alencar, Bruna Cabral de. Influência da dinâmica de sorção/dessorção na biodegradação anaeróbia do alquilbenzeno linear sulfonado./ Bruna Cabral de Alencar - Recife: A Autora, 2015. 88folhas, Il., Abr., Sigl., Simb., Qua. e Tab. Orientador: Prof.º Dr. Mário Takayuki Kato. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2015. Inclui Referências. 1. Engenharia Civil. 2. Surfactantes. 3. Tensoativos aniônicos LAS. 4. Reator contínuo. 5. Reator UASB. I. Kato, Mário Takayuki (Orientador). II. Título. UFPE 624 CDD (22. ed.) BCTG/2015-256
-------	--



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

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

**INFLUÊNCIA DA DINÂMICA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO NA
BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO ALQUILBENZENO LINEAR
SULFONADO**

defendida por

Bruna Cabral de Alencar

Considera o candidato APROVADA

Recife, 30 de janeiro de 2015

Banca Examinadora:

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

Dr. Renato Carrhá Leitão – EMBRAPA
(examinador externo)

Prof.^a Dr.^a Luiza Feitosa Cordeiro de Souza – ASCES
(examinadora externa)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família que apesar das adversidades e dificuldades da vida sempre me incentivaram a estudar e seguir lutando. Principalmente aos meus avós Luis Alves de Vasconcelos (in memória) e Elisa Callou de Alencar (in memória), que foram à base que deu estrutura a nossa família. Aos meus pais Romero Callou de Alencar e Rosa Cabral Pereira Neta e a minha irmã Macela Cabral de Alencar por terem acompanhado essa minha jornada.

Ao meu namorado Bruno Abreu de Melo, companheiro nos variados momentos e aos meus sogros Petronio Antonio da Costa Melo e Josilene Maria de Abreu que sempre estiveram do meu lado nesse período.

Ao Professor Mário T. Kato, que foi meu orientador nessa jornada, sempre compreensivo, com sua calma e lições que ficaram para sempre.

A Luiza Feitosa Cordeiro, peça chave no desenvolvimento nos trabalhos com LAS realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental da UFPE.

Ao técnico responsável Ronaldo Fonseca de Melo pela paciência e à técnica Danúbia Freitas.

A toda equipe da cromatografia, Tayane da Silva Vasconcelos e Luiz Galdino da Silva.

E a todos que fazem o Laboratório de Saneamento Ambiental da UFPE.

À Fundação CAPES do Ministério da Educação pela bolsa concedida durante os dois anos de desenvolvimento desse trabalho.

E por fim a Universidade Federal de Pernambuco.

RESUMO

O LAS é um tensoativo usado na fabricação de produtos de limpeza, sendo sua degradação no tratamento aeróbio altamente eficaz. Todavia, em ambientes anaeróbios, sua biodegradação depende de vários fatores, como a composição e concentração de alguns compostos dos esgotos. Por isso, as eficiências de degradação do LAS neste ambiente são distintas, variando de 0 a 78%. No Brasil, devido a uma carência na área do saneamento, alternativas mais baratas para o tratamento de esgoto estão sendo amplamente utilizadas. Os reatores anaeróbios do tipo UASB são um exemplo destas alternativas, devido a sua alta eficiência de remoção de matéria orgânica. Entretanto, atualmente em uma estação de tratamento de esgoto, o objetivo não é apenas a matéria orgânica de fácil degradação, mas também compostos recalcitrantes e nutrientes. Este trabalho teve como objetivo aplicar em um reator contínuo, alimentado com esgoto real, um modelo de otimização, realizado em laboratório com regime em batelada, para verificar reprodutibilidade da influência de alguns parâmetros na dinâmica de sorção/dessorção do LAS em reatores utilizados em estações de tratamento de esgoto convencionais. Foram realizados dois experimentos. O experimento I foi o monitoramento de um reator UASB em escala de laboratório. Este reator era alimentado com esgoto de uma estação de tratamento real, ETE Mangueira. Alterações no afluente foram realizadas para proporcionar a adsorção do LAS na biomassa. O pH foi ajustado para 6. Seguindo um planejamento fatorial 2^K , o reator foi operado em 4 fases alterando a concentração de óleo, entre 0 e 5 g/L e a oxigenação ou não do LAS. O experimento II foi um teste de laboratório de adsorção e de dessorção, utilizando a mesma biomassa do reator do primeiro experimento. Foram submetidas diferentes concentrações de LAS (10, 20 e 100 mg/L), e diferentes tempos de mistura. Durante o período de operação, observou-se a ocorrência de adsorção e dessorção do LAS no lodo, bem como biodegradação, quando a adsorção foi baixa; as eficiências de degradação do LAS total nas diversas fases experimentais variaram de 0 a 33%. Os homólogos C12 e C13 foram os que sofreram maior degradação durante todo período de operação, com eficiências de 42 e 57% de sua massa inicial, respectivamente, na fase com alteração apenas do pH; o C13 foi o homólogo de maior taxa de adsorção, 97% de sua massa inicial. Isto ocorreu quando a concentração de óleo foi de 5 g/L e não foi realizada aeração do LAS. No teste de adsorção, os resultados obtidos mostraram que a adsorção na biomassa seca depende da disponibilidade de LAS no líquido. No teste de dessorção o comportamento de liberação de LAS no meio aquoso foi lento. Os testes mostraram capacidade reversível da adsorção do LAS, comprovando que a dinâmica de adsorção e dessorção do LAS no reator depende da composição do meio líquido e da forma de operação do reator, e que sua indisponibilidade no meio solúvel impede a degradação. Logo, o processo de adsorção inibe a degradação do LAS em ambientes anaeróbios e os resultados obtidos no teste de otimização em laboratório foram também observados em reatores operados com esgoto real.

Palavra-chave: Surfactante. Tensoativos aniônicos. LAS. Reator contínuo. Reator UASB.

ABSTRACT

LAS is a surfactant used in the manufacture of cleaning products, and its degradation in the highly efficient aerobic treatment. However, in anaerobic environments, biodegradation depends on several factors, including the composition and concentration of certain compounds of sewage. Therefore, the LAS this environmental degradation efficiencies are different, ranging from 0 to 78%. In Brazil, due to a lack in the sanitation area, cheaper alternatives for the treatment of sewage are being widely used. The anaerobic reactor of the UASB type are an example of these alternatives, due to its high removal efficiency of organic matter. However, currently a sewage treatment plant, the aim is not only the organic matter degradation easily, but also nutrients and recalcitrant compounds. This study aimed to apply in a continuous reactor, fed with real wastewater, an optimization model, conducted in laboratory batch system to check reproducibility of the influence of some parameters on dynamic sorption / desorption of LAS reactors used in stations Conventional sewage treatment. Two experiments were conducted. The first was a monitoring of a UASB reactor at laboratory scale. This reactor was fed with sewage a real treatment plant, ETE hose. Changes in the influent were performed to provide the adsorption of LAS biomass. The pH was adjusted to 6. By following a factorial design 2K, the reactor was operated at four stages by changing the concentration of oil, between 0 and 5 g / L and oxygenation or not the LAS. The second experiment was a laboratory test adsorption and desorption using the same biomass from the first reactor experiment. They underwent different concentrations of LAS, 10, 20 and 100 mg / L, and different mixing times. During the operation period, it was observed the occurrence of adsorption and desorption of LAS in the sludge as well as biodegradation when adsorption was low; The degradation efficiency of the total LAS in the different experimental phases ranging from 0 to 33%. The C12 and C13 homologues have suffered the greatest degradation during the entire operating period, efficiency 42 and 57% of their initial mass, respectively, in phase with the pH change only; the C13 was the counterpart of higher adsorption rate, 97% of its initial mass. This occurred when the oil concentration was 5 g / L and aeration was not performed LAS. In the adsorption test, the results showed that adsorption of dry biomass depends on the availability of LAS in the liquid. In desorption test the LAS release behavior in aqueous media was slow. The tests showed reversible adsorption capacity of the LAS, proving that the dynamics of adsorption and desorption of LAS in the reactor depends on the composition of the liquid medium and form of reactor operation, and that their unavailability in the middle soluble prevents degradation. Therefore, the adsorption process inhibits the degradation of LAS in anaerobic environments and the results obtained in laboratory test optimization are also observed in reactors operated with real sewage.

Keyword: Surfactant. Anionic surfactants. LAS. Continuous reactor. UASB.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Molécula de tensoativo.	14
Figura 3.2 Estrutura molecular de um surfactante anfótero.	15
Figura 3.3 Estrutura molecular de um surfactante aniônico.	15
Figura 3.4 Estrutura molecular de um surfactante catiônico.	16
Figura 3.5 Estrutura molecular de um surfactante não iônico.	16
Figura 3.6 Representação esquemática da ação da molécula de LAS na remoção da sujeira.	19
Figura 3.7 Estrutura química da molécula de LAS.	19
Figura 3.8 Mecanismo da reação de adição de haleto de hidrogênio a n-oleofinas.	20
Figura 3.9 Mecanismo da reação de alquilação do benzeno com haleto de alquila catalisada pelo $AlCl_3$ para a síntese do LAB (Reação de Friedel Crafts).	21
Figura 3.10 Mecanismo da sulfonação do LAB e síntese do LAS.	23
Figura 3.11 Mecanismo para a ω -oxigenação e ω -oxidação.	29
Figura 3.12 Mecanismo para as β -oxidações.	30
Figura 3.13 Mecanismo para a desulfonação e abertura do anel aromático.	31
Figura 3.14 Mecanismo de uma possível rota metabólica para degradação do LAS em meio anóxico/anaeróbio.	32
Figura 4.1 - a) Vista aérea da estação de tratamento de esgoto (ETE-MANGUEIRA); b) Área de estudo do Laboratório de Saneamento Ambiental - UFPE na ETE-MANGUEIRA.	38
Figura 4.2 Tanque de alimentação.	39
Figura 4.3 Representação esquemática do reator UASB.	39
Figura 4.4 Organograma para preparação de amostras: (a) - líquidas e (b) – sedimento para análise de LAS.	45
Figura 4.5 Organograma do procedimento experimental para determinar: (a) - a massa de material seco e (b) - a concentração de LAS para os testes de adsorção e dessorção.	49
Figura 4.6 Organograma do procedimento experimental para avaliar a dessorção do LAS: (a) - material seco e (b) - lodo (material úmido).	51
Figura 5.1 Valores de pH no afluente e efluente do reator UASB durante o monitoramento das fases 1, 2, 3, 4 e 5.	53
Figura 5.2 DQO afluente (bruta) e efluente (filtrada) e eficiência de remoção em cada fase do experimento.	55
Figura 5.3 Variação temporal do pH X Variação temporal de remoção do LAS nos períodos de monitoramento 1 e 2.	61
Figura 5.4 Média da remoção sobre influência do pH 7 e 6.	62
Figura 5.5 Concentração média de óleo em cada fase.	63
Figura 5.6 Comportamento dos mecanismos de remoção (%) versus concentração de óleo (g/L).	64
Figura 5.7 Comportamento de cada homólogo de acordo com a concentração média de óleo em cada fase. Comparação feita com as taxas de dessorção, adsorção e degradação.	66
Figura 5.8 Teste de adsorção: solução com $100 \text{ mg de LAS.L}^{-1}$ com 1 g de biomassa seca de lodo anaeróbio.	67
Figura 5.9 Teste de adsorção usando solução com concentração de 20 mg de LAS.L^{-1}	68
Figura 5.10 Teste de Adsorção com solução de $10 \text{ mg de LAS.L}^{-1}$	69

Figura 5.11 Teste de dessorção usando biomassa de reator UASB, com concentração de 5,5 mg.g ⁻¹ de LAS.....	70
Figura 5.12 Teste de dessorção usando biomassa de reator UASB, com concentração de 20 mg.g ⁻¹ de LAS.....	71
Figura 5.13 Teste de dessorção usando biomassa de reator UASB, com concentração de 16 mg.g ⁻¹ de LAS.....	72
Figura 5.14 Teste de dessorção usando biomassa de reator UASB, com concentração de 25 mg.g ⁻¹ de LAS.....	73

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 Análises realizadas durante o estudo.....	42
Quadro 4.2 Determinação do tempo para cada teste de sorção.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Alterações realizadas no reator em cada fase de operação.....	40
Tabela 4.2 Parâmetros cromatográficos para a separação dos homólogos do LAS.	46
Tabela 5.1 Média da alcalinidade parcial e total no afluente e efluente.....	54
Tabela 5.2 DQO afluente e efluente de cada fase e eficiência de remoção.	54
Tabela 5.3 Balanço de massa de LAS total e dos homólogos.....	57
Tabela 5.4 Porcentagem de remoção de LAS total por adsorção e degradação e porcentagem de dessorção de LAS do lodo feita através do balanço de massa.	57
Tabela 5.5 Balanço de massa dos homólogos C10, C11, C12 e C13. Taxa de adsorção e degradação e eficiência total de remoção.....	59
Tabela 5.6 Sulfato afluente e efluente.	60
Tabela 5.7 Liberação máxima no tempo para cada homólogo.....	71
Tabela 5.8 Adsorção crescente na superfície de acordo com o tamanho da cadeia carbônica dos homólogos do LAS.....	74
Tabela 5.9 Concentração de LAS no tempo de equilíbrio e coeficiente de distribuição (K_d) no teste de adsorção usando solução de 100 mg de LAS.L ⁻¹ ..	75
Tabela 5.10 Concentração de LAS no tempo de equilíbrio e coeficiente de distribuição (K_d) no teste de adsorção usando solução de 20 mg de LAS.L ⁻¹ ..	76
Tabela 5.11 Concentração de LAS no tempo de equilíbrio e coeficiente de distribuição (K_d) no teste de adsorção usando solução de 10 mg de LAS.L ⁻¹ . 76	
Tabela 5.12 Valores da massa de LAS adsorvidos no equilíbrio, dessorvidos no equilíbrio e o coeficiente de dessorção de cada homologo.	78

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS – Alquilbenzeno sulfonado
AGV – Ácidos graxos voláteis
ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária
CMC – Concentração micelar crítica
COMPESA – Companhia Pernambucana de Saneamento
DQO – Demanda química do oxigênio
ETE – Estação de tratamento de esgoto
HERA – *Human & Environmental Risk Assessment*
HPLC – *High Performance/Pressure Liquid Chromatography*
LAB – Alquilbenzeno linear
LAS – Alquilbenzeno linear sulfonado
LSA – Laboratório de Saneamento Ambiental
OEDCD – *Organization for Economic Co-operation and Development*
pH – Potencial hidrogeniônico
SPC – Sulfofenil carboxilatos
UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REVISÃO DE LITERATURA	14
3.1 SURFACTANTE	14
3.1.1 Definição	14
3.1.2 Classificação dos tensoativos (ANVISA, 2008).....	15
3.2 TENSOATIVOS ANIÔNICOS LAS	16
3.2.1 Surgimento de LAS no mercado	17
3.2.2 Síntese do alquilbenzeno linear (LAB)	19
3.2.3 Síntese do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS).....	22
3.3 BIODEGRADAÇÃO DO LAS.....	25
3.3.1 Rota de degradação do LAS	28
3.4 OUTROS ESTUDOS PARA REMOÇÃO DO LAS	33
3.5 EFEITOS DO LAS NO AMBIENTE	33
3.6 REMOÇÃO DO LAS POR ADSORÇÃO	34
3.7 REATORES UASB.....	35
3.7.1 Digestão Anaeróbia	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1. EXPERIMENTO 1 – REATOR CONTÍNUO	38
4.1.1 Local de estudo.....	38
4.1.2 Reator UASB	38
4.1.3 Operação do reator	40
4.1.4 Implantação das Condições Experimentais no Reator Piloto.....	40
4.1.5 Métodos e análises do experimento 1	41
4.2 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE DE LAS.....	42
4.2.1 Equipamento.....	42
4.2.2 Reagentes.....	43
4.2.3 Procedimento Experimental para as Análises Físico-Químicas e de Campo.....	44
4.3 CÁLCULOS PARA O BALANÇO DE MASSA	46
4.4 EXPERIMENTO 2 – TESTE DE SORÇÃO	47
4.4.1 Testes de Adsorção do LAS na biomassa	48
4.4.2 Teste de Dessorção do LAS na biomassa	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 EXPERIMENTO 1 – MONITORAMENTO DE REATOR UASB	53
5.1.1 pH e Alcalinidade	53
5.1.2 Potencial Redox.....	54
5.1.3 Remoção de DQO.....	54
5.1.4 Remoção de LAS.....	55
5.1.5 Balanço de Massa por Fase	56
5.1.6 Sulfato.....	60
5.1.7 Influência da Variação do pH na Adsorção e Degradação do LAS	61
5.2.1 Teste de Adsorção de LAS no Lodo	66

5.2.2 Teste de Dessorção de LAS do Lodo	69
5.2.3 Determinação do Coeficiente de Distribuição do LAS Adsorvido na Biomassa no Equilíbrio.....	75
5.2.4 Coeficiente de Dessorção do LAS do Lodo no Equilíbrio.....	77
6. CONCLUSÕES	79
7. RECOMENDAÇÕES.....	81
REFERÊNCIAS	82

1. INTRODUÇÃO

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) foi desenvolvido há mais de 30 anos, como uma alternativa biodegradável e compatível com o meio ambiente, em substituição ao alquilbenzeno ramificado. Desde então, sua utilização é crescente, tornando-se a matéria-prima mais usada em todo o mundo. Sua síntese ocorre através da sulfonação do LAB (alquilbenzeno linear) que forma um ácido sulfônico-ácido forte (LAS), sendo um tensoativo versátil na fabricação de produtos de limpeza. Sua característica química principal é ser constituída de uma região polar, e quando em meio aquoso ioniza-se formando ânions; e outra apolar que é composta por uma cadeia carbônica, geralmente de 8 a 16 moléculas de carbono. Porém o LAS encontrado nos produtos de limpeza é comum encontrar de 10 a 13 carbonos. O LAS tem característica de reduzir a tensão superficial em líquidos imiscíveis como óleo e água, por exemplo.

A fabricação do LAS é altamente eficaz e econômica e sua rota de fabricação é tida como 100% degradável em tratamento aeróbio. Porém, em meio anaeróbio não há semelhança nos valores de degradação. Nos reatores aeróbios, a degradação do LAS varia de 90 a 99%, enquanto que nos reatores anaeróbios varia de 0 a 80%.

No Brasil é amplamente utilizado tratamento de esgoto através de reatores anaeróbios, sendo uma tecnologia barata e bastante eficaz na mineralização da matéria orgânica. Diversos estudos já buscaram explicar a degradação do LAS por microrganismos anaeróbios, porém esses estudos são feitos em laboratório com situações altamente controladas.

Esse estudo teve como objetivo aplicar os resultados obtidos em experimentos de laboratório, com reatores em regime de batelada e condições controladas, em um reator contínuo em escala de bancada, mas alimentado com esgoto real e instalado em campo. Foram verificada a influência do pH, e variação da concentração de óleo e oxigenação do LAS na dinâmica de adsorção/dessorção do lodo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a dinâmica de adsorção/dessorção do LAS em biomassa anaeróbia aplicando os resultados de um teste de otimização, realizado em escala de laboratório, em reator contínuo em escala de bancada e alimentado com esgoto real.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência da remoção de matéria orgânica de um reator UASB em escala de laboratório, operado com condições otimizadas para promover adsorção ou dessorção do LAS da biomassa.
- Avaliar a influência da variação do pH na adsorção e degradação do LAS de um reator UASB em escala de laboratório, operado com condições otimizadas para promover adsorção ou dessorção do LAS da biomassa.
- Avaliar a influência da variação da concentração de óleo na adsorção e degradação do LAS de um reator UASB em escala de laboratório, operado com condições otimizadas para promover adsorção ou dessorção do LAS da biomassa.
- Avaliar o tempo de adsorção do LAS em biomassa anaeróbia seca de reator UASB.

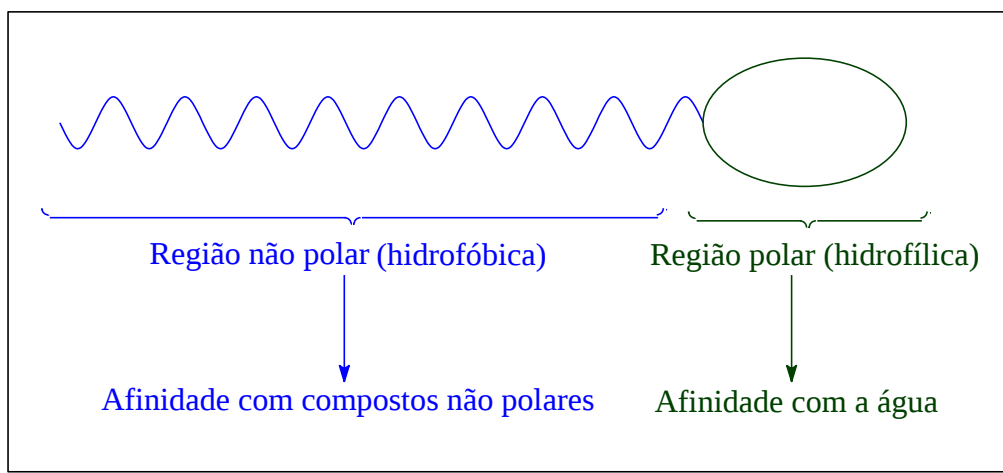
3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 SURFACTANTE

3.1.1 Definição

Surfactantes ou tensoativos são substâncias químicas que quando dissolvidas em água ou soluções aquosas reduzem a tensão superficial e interfacial de dois líquidos (imiscíveis). A molécula de um surfactante ou tensoativo é caracterizada por possuir em sua estrutura química uma região com grupos hidrofílicos (porção polar) numa extremidade; e grupos hidrofóbicos (porção não polar) na outra extremidade (Figura 3.1) (DALTIM, 2011; OSORIO e OLIVEIRA, 2001).

Figura 3.1 Molécula de tensoativo.



Fonte: Adaptado de Daltin, (2011).

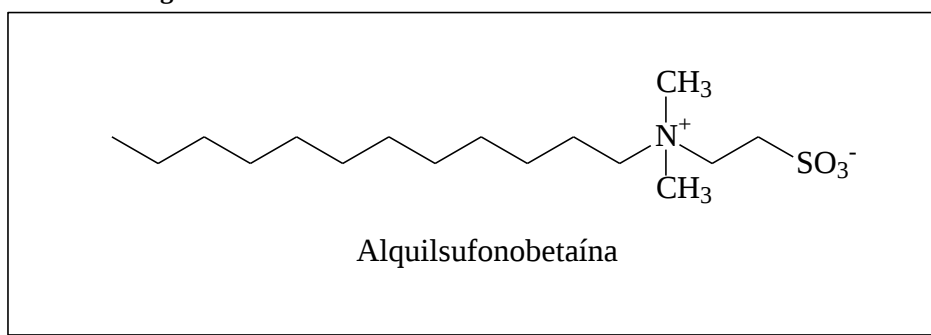
A extremidade não polar da molécula geralmente é formada por uma cadeia carbônica e a extremidade polar pode ser catiônica, aniônica, não iônica e anfotérica. No processo de lavagem a parte não polar interage com a sujeira e a parte polar com a água, formando uma micela em volta da sujeira. Esta então se solta do objeto no processo de lavagem (DALTIM, 2011; SCHLEHECK, 2003; OSÓRIO e OLIVEIRA, 2001).

3.1.2 Classificação dos tensoativos (ANVISA, 2008)

Os surfactantes ou tensoativos são classificados segundo a sua porção hidrofílica em anfotéricos, aniônicos, catiônicos e não iônicos.

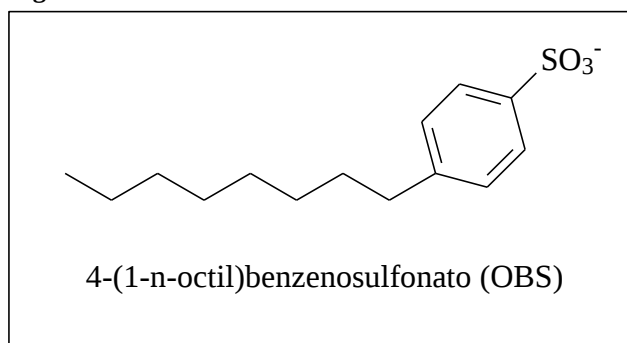
a. *Tensoativo anfótero*: é aquele que tem dois ou mais grupos funcionais, que, dependendo das condições do meio, podem ser ionizados em solução aquosa e dão as características de surfactante aniônico ou catiônico (Figura 3.2).

Figura 3.2 Estrutura molecular de um surfactante anfótero.

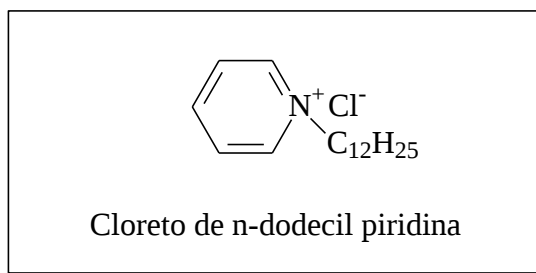


b. *Tensoativo aniônico*: é aquele que em solução aquosa se ioniza produzindo íons orgânicos negativos, os quais são responsáveis pela quebra da tensão superficial (Figura 3.3)

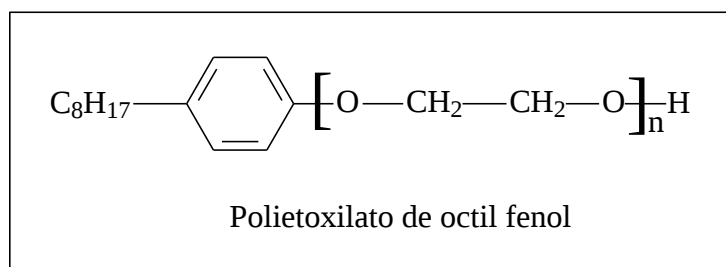
Figura 3.3 Estrutura molecular de um surfactante aniônico.



c. *Tensoativo catiônico*: é aquele que em solução aquosa se ioniza produzindo íons orgânicos positivos, os quais são responsáveis pela atividade superficial (Figura 3.4).

Figura 3.4 Estrutura molecular de um surfactante catiônico.

d. Tensoativo não iônico: é aquele que não produz íons em solução aquosa. A solubilidade em água desses tensoativos é devida à presença nas moléculas de grupos funcionais que têm uma forte afinidade com água (Figura 3.5).

Figura 3.5 Estrutura molecular de um surfactante não iônico.

3.2 TENSOATIVOS ANIÔNICOS LAS

O LAS (Alquilbenzeno Linear Sulfonado) é um tensoativo aniônico sintético. É uma mistura de isômeros e homólogos estreitamente relacionados, sendo o principal tensoativo aniônico utilizado no mercado (PENTEADO, 2006).

O mesmo possui uma região polar (hidrofílica) extremidade que tem afinidade com água no qual é composta de um anel aromático mais um grupamento sulfato e uma região apolar (hidrofóbica) formada por uma cadeia linear de carbonos (C₁₀ a C₁₈) (OU, 2000), conhecidos como os homólogos do LAS. Por possuir região polar e apolar o LAS tende a diminuir a tensão superficial da água. O número de átomos de carbono determina as diferentes propriedades físico-químicas do LAS (WOLF e FEIJTEL, 1998).

Na estrutura química do LAS, o radical sulfofenil se liga a qualquer carbono interno da cadeia linear, não se ligando aos carbonos das extremidades (SCHÖBERL, 1989). A relação dos homólogos e isômeros com a cadeia carbônica linear e a posição do anel aromático ao longo da cadeia é relativamente constante na fabricação dos produtos domésticos. Por isso a abordagem ao tema e os estudos realizados com o LAS, são feitos sobre o ponto de vista da mistura (RAND, 1995).

A estrutura química do LAS difere-se pelo número de carbono na cadeia alquílica e a posição do grupamento fenil na cadeia carbônica. Sendo considerados isômeros externos quando o grupo fenil está mais próximo ao átomo de carbono terminal e isômero interno quando o grupo fenil está mais distante das extremidades da cadeia alquílica (PENTEADO et. al., 2006).

O LAS é uma mistura de homólogos e isômeros de posição com cadeias lineares variando de 10 a 18 átomos de carbono, com predominância de 10 a 14 átomos. Os isômeros de posição são os responsáveis pelo grupo fenil poder se ligar a todos os átomos da cadeia linear, exceto o da posição 1 quando, na síntese do LAB, leva a formação de 26 compostos diferentes estruturalmente (ALMEIDA et al., 1994; PENTEADO et al., 2006; SANZ et al., 2003).

3.2.1 Surgimento de LAS no mercado

O LAS foi introduzido nos anos 60 como substituto do tetrapropilbenzeno sulfonado e por ser considerado biodegradável é até hoje um dos compostos mais utilizados no mundo na fabricação de detergentes e sabões em pó de uso doméstico (80%) e industrial (20%) (HERA, 2013). O início da produção de LAB no Brasil começou em junho de 1981, meses depois do Ministério da Saúde ter proibido a comercialização e importação de produtos contendo tensoativos aniônicos não biodegradáveis (DETEN, 2014).

Produzido através da sulfonação do LAB, o LAS é pioneiro na fabricação de tensoativos biodegradáveis utilizados na fabricação de detergentes domésticos. A DETEN, empresa responsável pela produção de LAS no Brasil, tem capacidade de produção de 80 ton/ano, e mundialmente 2,4 milhões de ton/ano, o que corresponde a 28% da produção total dos tensoativos em geral e 45% dos tensoativos aniônicos (DETEN, 2014; MOLDOVAN et al., 2011). A empresa cita três razões para que o LAS seja amplamente usado: rotas de fabricação eficientes e mais econômicas, o produto possui vantagens técnicas e flexibilidade da formulação de detergentes devido a sua estrutura química e propriedades físico-químicas e, por fim, seus efeitos no ambiente são controláveis por se tratar de uma molécula 100% biodegradável (DETEN, 2014).

Os tensoativos aniônicos constituem a maior classe de tensoativos usados mundialmente pela indústria, pois são utilizados na fabricação de diversos produtos. Sua característica espumante e detergente é superior comparado com outros tipos de tensoativo.

O LAS, são moléculas sensíveis à presença de cálcio e magnésio na água (água dura), pois esses podem neutralizar a ação do tensoativo e precipita-lo. Tensoativos aniônicos sulfatados e sulfonados tem menor sensibilidade a águas duras. Seu poder espumante pode aumentar com a adição de uma cadeia de óxido de etano. Outra característica do LAS é agir na remoção de óleos e gorduras, uma vez que sua porção hidrofóbica se liga a molécula de gordura, promovendo assim sua remoção. A Figura 3.6 mostra como se comporta a molécula de LAS em uma solução de água e óleo, pois cada extremidade da molécula tem afinidade com o tipo do líquido.

Figura 3.6 Representação esquemática da ação da molécula de LAS na remoção da sujeira.

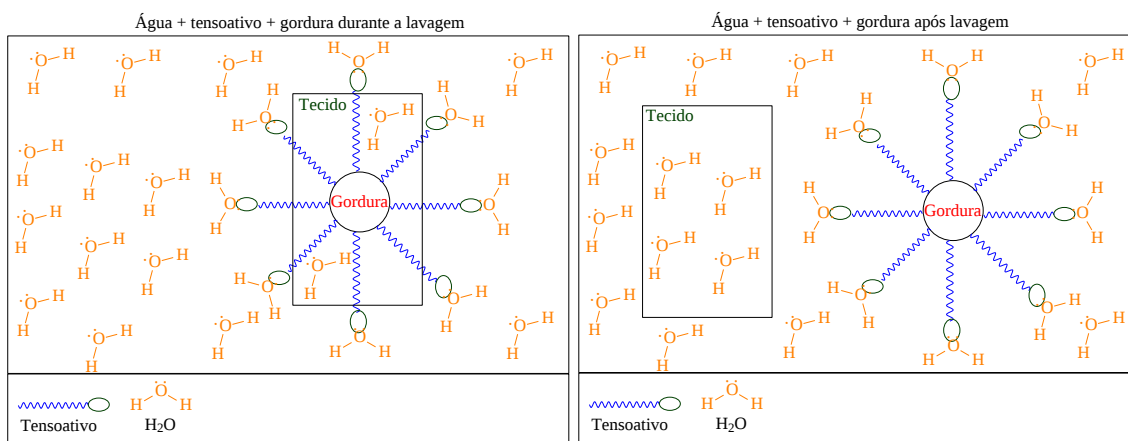
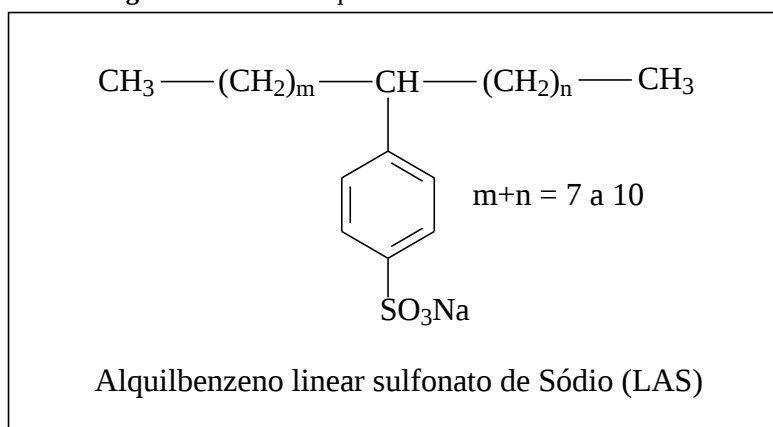


Figura 3.7 Estrutura química da molécula de LAS.



3.2.2 Síntese do alquilbenzeno linear (LAB)

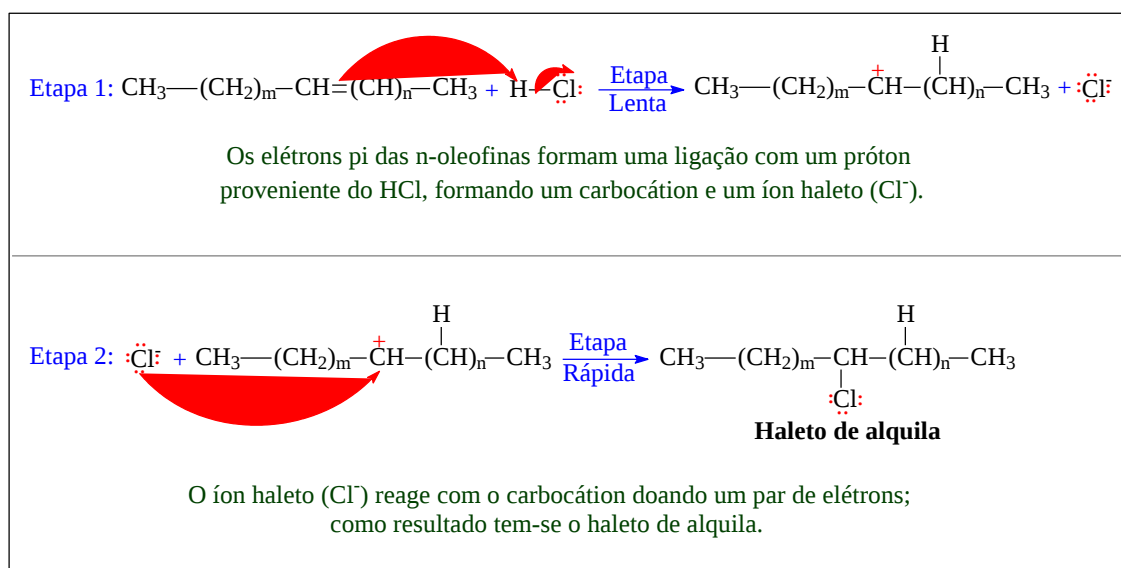
A matéria-prima precursora do Alquilbenzeno Linear Sulfonato (LAS) é o LAB (alquilbenzeno linear). Os principais insumos do LAB derivados do petróleo são: benzeno e n-parafinas (BNDES, 2014).

A síntese industrial do LAS compreende cinco etapas: **(i)** síntese de n-oleofinas a partir da dehidrogenação de n-parafinas (mecanismo não apresentado), **(ii)** síntese de haletos de alquila a partir da adição de haleto de hidrogênio as n-oleofinas, **(iii)** síntese do LAB a partir da alquilação de Friedel Crafts do benzeno com n-oleofinas, **(iv)** síntese

do LAS a partir da sulfonação do LAB com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e trióxido de enxofre (SO_3), e (v) neutralização do LAS com hidróxido de sódio (NaOH).

A síntese do LAS começa pela reação de adição de cloreto de hidrogênio (HCl) a n-oleofinas (Figura 3.8). Esta reação produz os haletos de alquila para a síntese do LAB. As n-oleofinas são obtidas com a dehidrogenação de n-parafinas do querosene. (HERA, 2013).

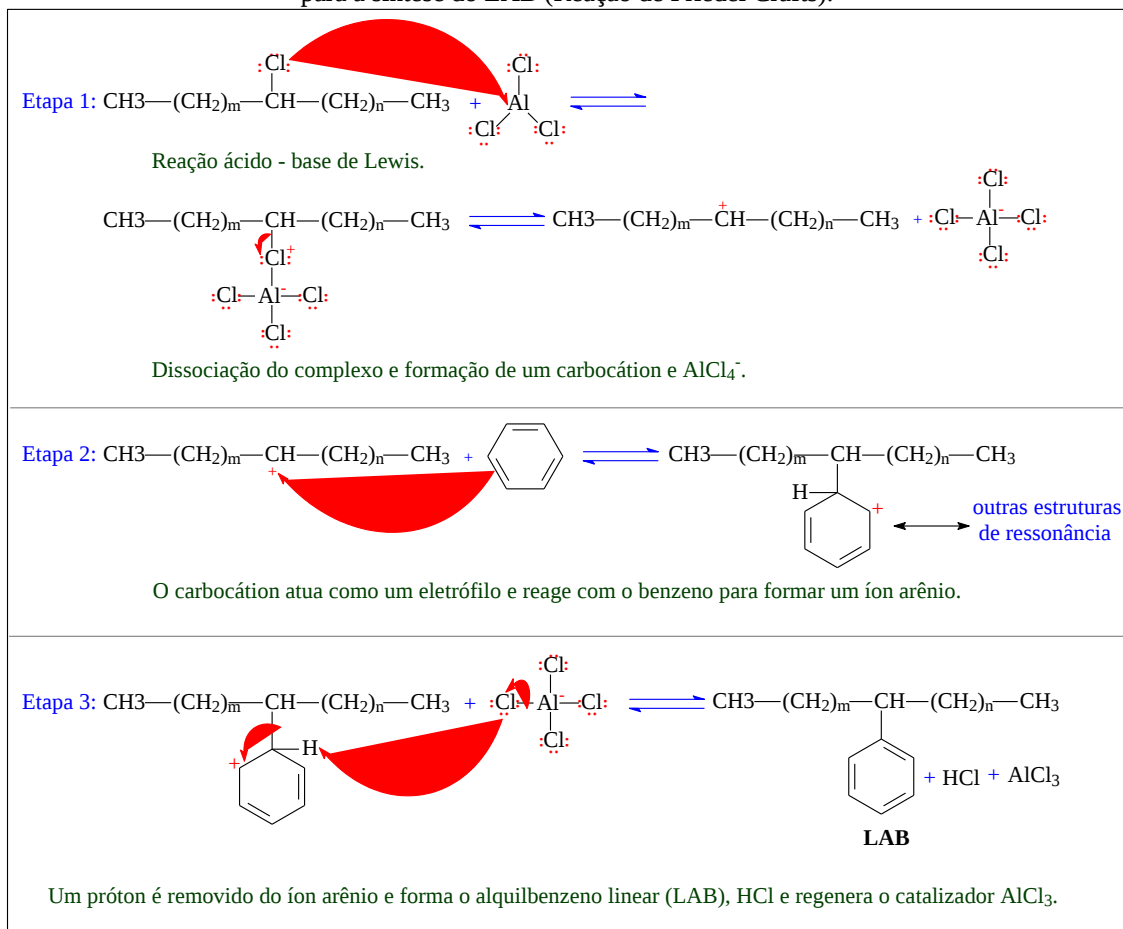
Figura 3.8 Mecanismo da reação de adição de haleto de hidrogênio a n-oleofinas.



Adaptado de Solomons e Fryhle, (2001).

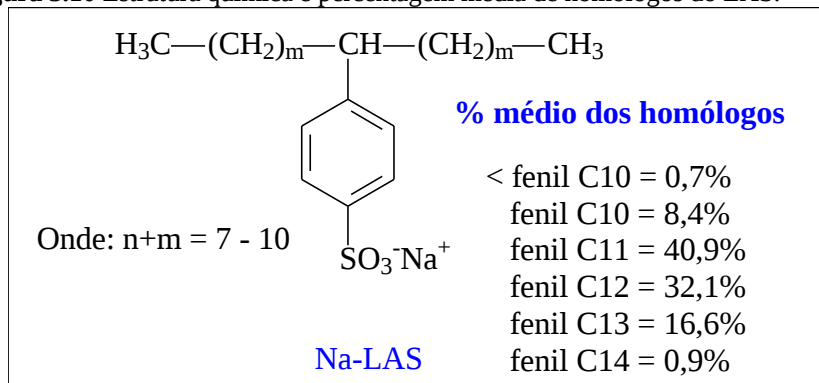
Os haletos de alquila são utilizados na alquilação do benzeno para a síntese do LAB. Esta reação pode ser catalisada com cloreto de alumínio (AlCl_3) (Reação de Friedel Crafts) ou ácido fluorídrico (HF); em média, 75% do LAB produzido no mundo é via a catálise com HF , 5% AlCl_3 , e 20% o processo Detal®, que emprega AlCl_3 suportado em sílica (Figura 3.9) (ALMEIDA et al., 1994; HERA, 2013).

Figura 3.9 Mecanismo da reação de alquilação do benzeno com haleto de alquila catalisada pelo AlCl_3 para a síntese do LAB (Reação de Friedel Crafts).



Adaptado de Solomons e Fryhle, (2001).

A síntese do LAB com HF ou AlCl_3 produz uma mistura com diferenças na composição de isômeros fenil. O HF produz um LAB no qual os isômeros fenil são distribuídos em torno de um mesmo percentual (17 – 20%); e o AlCl_3 um LAB com um maior percentual do isômero 2 fenil (30%), seguido do 3 fenil (20%) e do 5 e 6 fenil (15 – 16%). Esta diferença altera algumas propriedades físicas do LAB, como viscosidade e solubilidade, que são, respectivamente, menores para o LAB produzido com HF. No entanto, para as formulações destinadas à limpeza doméstica e industrial, essas diferenças não promovem alterações na qualidade do produto final, ou seja, o produto que utiliza LAS produzido a partir do LAB sintetizado com HF ou AlCl_3 tem a mesma qualidade. (ALMEIDA et al., 1994).

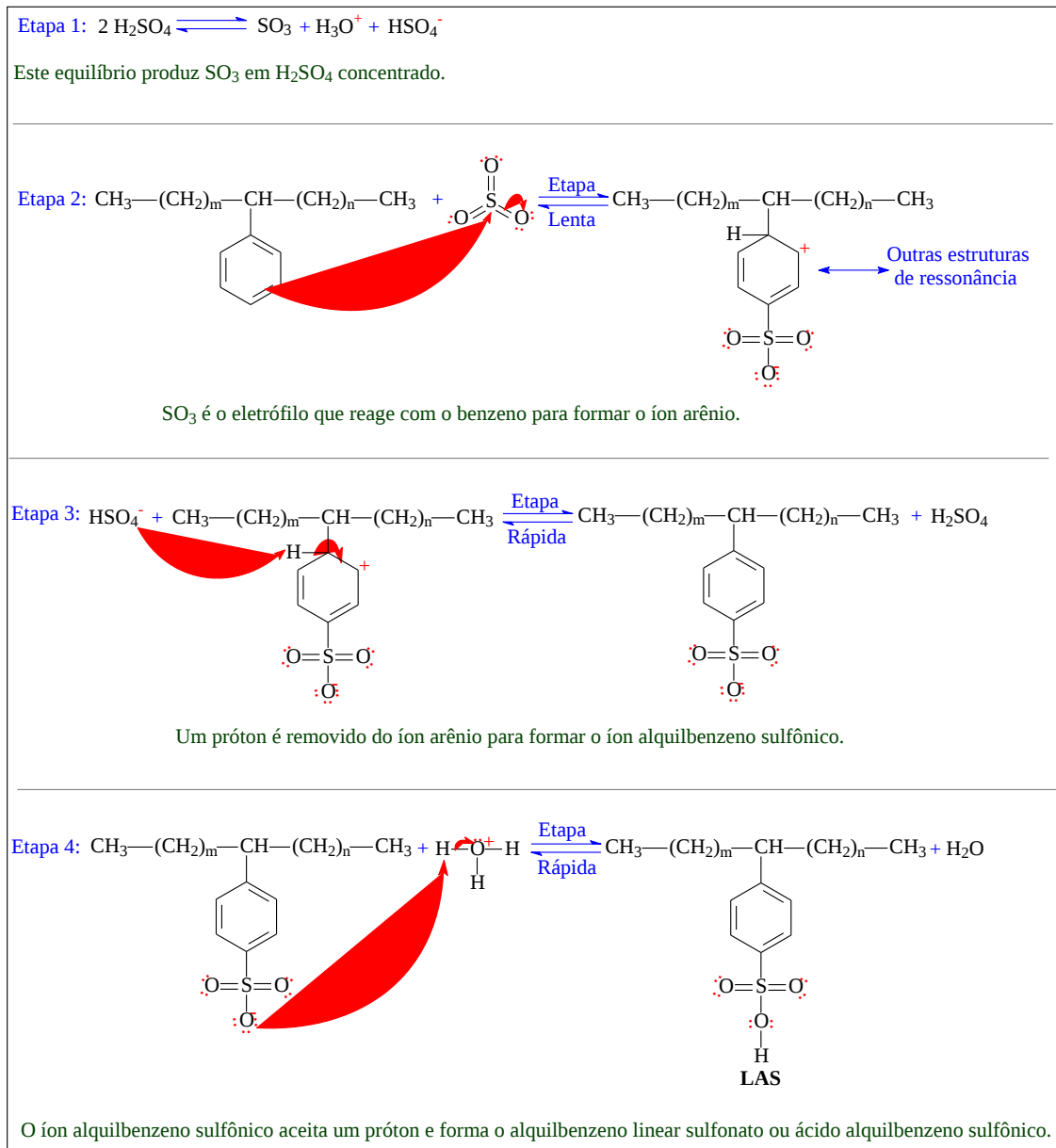
Figura 3.10 Estrutura química e percentagem média de homólogos do LAS.

Fonte: Sanz et al, (2003).

3.2.3 Síntese do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS)

O LAS é obtido da sulfonação do LAB com SO_3 e H_2SO_4 .

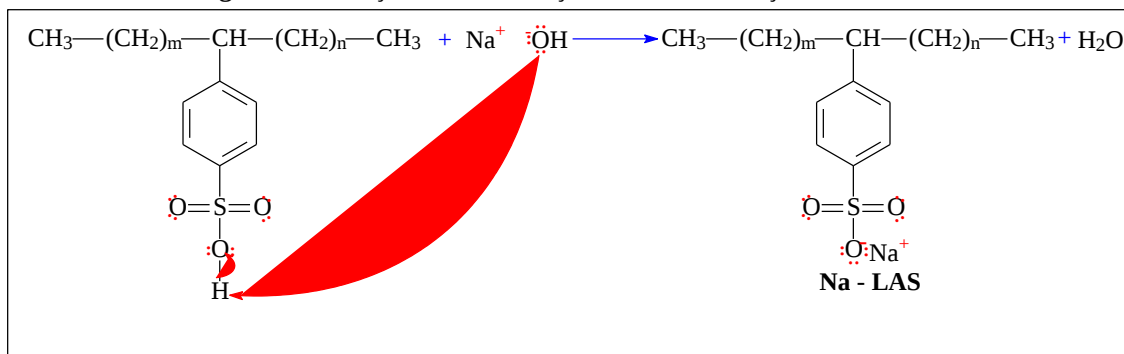
A síntese do LAS ocorre através da sulfonação do LAB com óxido de enxofre (SO_3) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). O produto formado tem uma consistência líquida, e um alto percentual de matéria ativa, > 97%, contendo ainda cerca de 1% de material não sulfonado e de 1 a 2% de ácido sulfúrico. O LAS também pode ser chamado de ácido alquilbenzeno sulfônico (HERA, 2013). Na Figura 3.10 tem-se o mecanismo da sulfonação do LAB e síntese do LAS.

Figura 3.10 Mecanismo da sulfonação do LAB e síntese do LAS.

Finalizada o processo de sulfonação do LAB, este é por fim neutralizado com hidróxido de sódio (NaOH). A neutralização elimina o H_2SO_4 residual (1 a 2%), e converte o LAS ao seu respectivo sal, o alquilbenzeno linear sulfonato de sódio (Na-LAS). Isto aumenta sua solubilidade em soluções aquosas, e confere a ele diferentes propriedades físicas, permitindo a sua utilização não só na forma líquida, mais também

na forma pastosa (50 - 75%) e em pó (80 - 90%) (HERA, 2013). Na Figura 3.12 tem-se o mecanismo de reação da neutralização do LAS com NaOH.

Figura 3.12 Reação de neutralização do LAS e obtenção do Na-LAS.



Adaptado de Solomons e Fryhle, (2001).

O LAS tem capacidade de solubilizar compostos imiscíveis e insolúveis, dispersar ou agregar materiais particulados no meio. Sua capacidade de agregação se transforma em uma micela de dimensões coloidais, com 30-200 monômeros. Essa formação é determinada pela CMC (Concentração Micelar Crítica), abaixo da CMC o tensoativo se apresenta na forma de monômeros (HINZE, 1979). A micela se forma ligando as extremidades apolares. No meio líquido o LAS pode permanecer na forma de monômeros ou micelas. A Concentração Micelar Crítica (CMC) determina a forma como o composto está presente. Quando o LAS ultrapassa a CMC o composto está na forma de micelas, abaixo da CMC o LAS está na forma de monômeros (unidades). As condições do meio que determinam a formação de micelas (MINIASSO, 2000).

Na forma de monômeros (forma solúvel) o Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) é facilmente adsorvido por qualquer partícula sólida presente, podendo precipitar. Outra característica particular deste tensoativo é de poder estar sobre a interface: líquido-ar, líquido-líquido e líquido-sólido. O LAS tem capacidade de dissociar e dispersar partículas sólidas presentes no líquido.

3.3 BIODERGRADAÇÃO DO LAS

O LAS é formado por uma cadeia linear de carbono, razão da sua alta biodegradabilidade por microrganismos aeróbios. O ABS (alquilbenzeno sulfonado) anteriormente usado possuía em sua estrutura uma cadeia alquílica ramificada e com carbonos quaternários, razão da sua não biodegradabilidade. O acúmulo do ABS nas estações de tratamento de efluentes acabava por dificultar os processos de degradação de matéria orgânica recalcitrante (ALMEIDA et al., 1994; HERA, 2013).

A biodegradação primária de um composto ocorre quando a molécula é oxidada ou alterada por ações bacteriana, perdendo sua característica de tensoativo. Porém a biodegradação total ou mineralização só ocorre com a conversão completa do composto em gás carbônico, água, sais inorgânicos e produtos resultantes do processo metabólico das bactérias (DETEN, 2014).

Os intermediários da degradação biológica do LAS foram identificados e confirmados pela ressonância magnética nuclear (NMR – *Nuclear Magnetic Resonance*) (CAVALLI et al., 1996; KERTESZ et al., 1994; SCHLEHECK et al., 2000; SCHLEHECK et al., 2010), infravermelho (IR – *Infrared*) (CAVALLI et al., 1996; SCHLEHECK et al., 2000), UV-visível (SCHLEHECK et al., 2004; SCHLEHECK et al., 2007), cromatografia líquida de alta performance (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) com detecção por UV-visível e fluorescência, cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS – *Liquid Chromatography Mass Spectrometry*) (CAVALLI et al., 1996; DONG et al., 2004; EICHHORN e KNEPPEER, 2002; GÁRCIA et al., 2005; LARA-MARTÍN et al., 2007), cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas tandem (LC-MS/MS – *Liquid Chromatographic Tandem Mass Spectrometry*) (EICHHORN e KNEPPEER, 2002; LARA-MARTÍN et al., 2010), cromatografia líquida acoplada a espectrometria por tempo de voo (LC-TOF-MS – *Liquid Chromatography Time of Flight Mass Spectrometry*) (LARA-MARTÍN et al., 2010; SCHLEHECK et al., 2007), cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas com armadilha de íons (LC-IT-MS – *Liquid Chromatography Ion Trap Mass Spectrometry*) (LARA-MARTÍN et al., 2010; SCHLEHECK et al., 2007) e a espectrometria de massas por tempo de voo com ionização e dessorção a laser assistida

por matriz (MALDI-TOF-MS – *Matrix Assisted Laser Desorption ionization Time of Flight Mass Spectrometry*) (SCHLEHECK et al., 2000).

Os microrganismos envolvidos na degradação do LAS foram identificados por técnicas de biologia molecular, como a reação em cadeia da polimerase (PCR - *Polimerase Chain Reaction*) (WEISS et al., 2012), eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE - *Denaturing Gradient Gel Electrophoresis*) (JIMÉNEZ et al., 1991; WEISS et al., 2012), clonagem e sequenciamento do gene 16S rDNA (ASOK e JISHA, 2012; DONG et al., 2004; SCHLEHECK et al., 2000).

A interpretação dos resultados obtidos por cada técnica permitiu conhecer os intermediários da degradação biológica do LAS, e os microrganismos envolvidos; o que levou a elucidar a rota metabólica e a atuação específica de cada microrganismo envolvido na degradação do LAS em ambiente aeróbio. Para o ambiente anóxico/anaeróbio foi possível levantar hipóteses sobre os microrganismos envolvidos e uma possível rota metabólica.

Lee et al. (1997) relatam biodegradação do LAS C12. Usando fluxo contínuo mesocosm com bactérias *Pseudomonas*, viram que o Alquil C12 sulfatado sofria rápida degradação. Porém a capacidade das *Pseudomonas* em degradar tensoativos sulfonados é menor do que sua capacidade geral de degradar outros tensoativos (GUCKERT et al., 1996). Os tensoativos de cadeia alquílica e sulfonados tiveram maior degradabilidade pelos microrganismos da espécie *Camamonas terrigena* no qual seguiu cinética de primeira ordem (PROKSOVA et al., 1997).

A biodegradação do surfactante alquil sulfonado estudada por Russell et al. (1991), mostraram que ao ser adsorvido pelo sedimento do rio, estimula a fixação simultânea das bactérias. A adsorção acelera a biodegradação dos tensoativos aniônicos sulfatados (MARCHESI et al., 1991 a, b). Sendo a biodegradação desses agentes mais rápidas em culturas mistas (SIGOILLOT e NGUYEN, 1990; GOUDAR et al., 1999).

A estrutura linear do Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) é reconhecida por ter sua degradação facilitada no ambiente aeróbio. Neste tipo de tratamento 99% do LAS é degradado. Já em ambientes anaeróbios os valores podem variar de 0 a 76% (SOUZA, 2013).

A estrutura do LAS está entre os fatores que influenciam na sua biodegradação. O tamanho de sua cadeia e a posição do grupo fenil interfere diretamente na constante de biodegradação (K). A isomeria externa apresenta maior biodegradação quando comparada aos isômeros internos. Porém, segundo Penteado (2006) outros compostos usados na fabricação comercial do detergente podem prejudicar a remoção do LAS do ambiente.

A decomposição do Alquilbenzeno Linear Sulfonado segue uma cinética de primeira ordem, com a semi-vida da mineralização entre 15-33 h (LARSON, 1990). Em meio salino, estudos feitos por Quiroga et al. (1989) avaliando a decomposição do dodecilbenzeno sulfonado em água do mar, provam que a salinidade tem influência insignificante. Porém, as taxas de degradação aumentaram significativamente com o aumento da temperatura e a presença de sedimento aumentou a biodegradação devido ao acúmulo de bactérias. Outros parâmetros importantes na decomposição dos agentes tensoativos foram obtidos com pH 7,5 e temperatura de 50°C. No meio onde a matéria orgânica encontra-se indisponível tem aumento significativo na biodegradação pelas bactérias *C. terrigena* (TOTH et al., 1996; HUSKA et al., 1997b).

Em ambiente anaeróbio o LAS tende a ficar adsorvido na biomassa do lodo, podendo ter concentração de 1 a 30g de LAS/Kg (HERA, 2007). As condições que favorecem esse comportamento referem-se ao fato da baixa disponibilidade no meio, uma vez que fica adsorvido na biomassa do lodo e pela concentração que inibe os microrganismos anaeróbios (MOGENSEN, 2003 e GARCIA et al., 2006).

Estudos utilizando concentrações diferentes de LAS demonstraram que as atividades dos microrganismos anaeróbios podem ser comprometidas em até 50%, na degradação do acetato e propionato (MOCHE & MEYER, 2002).

Pesquisas e estudos recentes tem mostrado o comportamento variável do LAS em ambiente anaeróbio. A remoção de maneira geral, incluindo adsorção e degradação, é analisada conjuntamente, pois são desconhecidas as vias metabólicas que os microrganismos anaeróbios utilizam para remover o LAS do meio (BONFIM, 2006 e SOUZA, 2009).

3.3.1 Rota de degradação do LAS

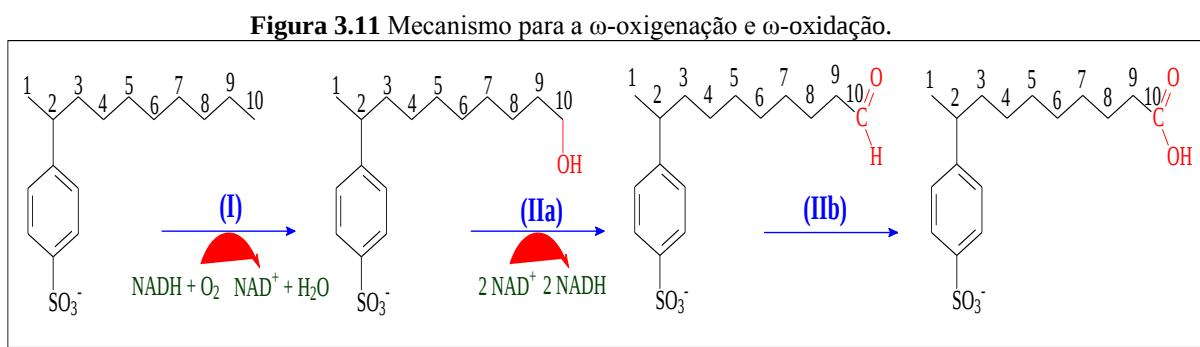
Degradação do LAS em Ambiente Aeróbio

Em testes laboratoriais utilizando LAS com o anel aromático marcado com carbono-14, evidenciou uma degradação primária do composto maior que 99%, e a última degradação, que corresponde a mineralização do composto de 80% a valores maiores que 95% empregando testes padrões da OECD (HERA, 2013). A degradação do LAS envolve a ação de uma comunidade complexa de microrganismos, devido a sua complexa mistura de isômeros e homólogos; que gera uma infinidade de intermediários de cadeias curtas, os ácidos sulfofenilcarboxilatos (SPC) e sulfofenildicarboxilatos (SPdC) (EICHHORN e KNEPPEER, 2002; SCHLEHECK e COOK, 2005; SCHLEHECK et al., 2007). A completa degradação do composto é alcançada quando esses intermediários são convertidos a CO_2 , SO_4^{2-} e H_2O (DONG et al., 2004; JIMÉNEZ et al., 1991; SCHLEHECK et al., 2004; SCHLEHECK et al., 2010; WEISS et al., 2012).

A degradação biológica do LAS em ambiente aeróbio envolve basicamente oito etapas: **(i)** inicia com uma ω -oxigenação do grupo metila do final da cadeia alquílica formando um álcool, **(ii)** que sofre ω -oxidações passando do álcool para aldeído e deste para ácido carboxílico, **(iii)** o qual sofre β -oxidações gerando acetato e o SPC ou SPdC correspondente, o que leva a diminuição da cadeia alquílica até o, **(iv)** 3-(4-sulfofenil)

butirato (3-C4-SPC), (**v**) que sofre uma desulfonação liberando SO_4^{2-} , (**vi**) seguida da abertura do anel aromático, (**vii**) formação de acetato e (**viii**) sua conversão a CO_2 e H_2O .

Mecanismo da ω -oxigenação e β -oxidação: O grupo metila do final da cadeia alquílica sofre uma ω -oxigenação enzimática catalisada pela enzima alceno monooxigenase; o que transforma o grupo metila terminal em um álcool (reação I). O grupo álcool sofre ω -oxidações enzimáticas catalisada pela enzima dehidrogenase e, é convertido a aldeído (reação IIa) e ácido carboxílico (reação IIb), respectivamente (SCHLEHECK et al., 2004; SCOTT e JONES, 2000) (Figura 3.13). O grupo carboxílico é a função que apresenta a maior reatividade química dentre os compostos orgânicos (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

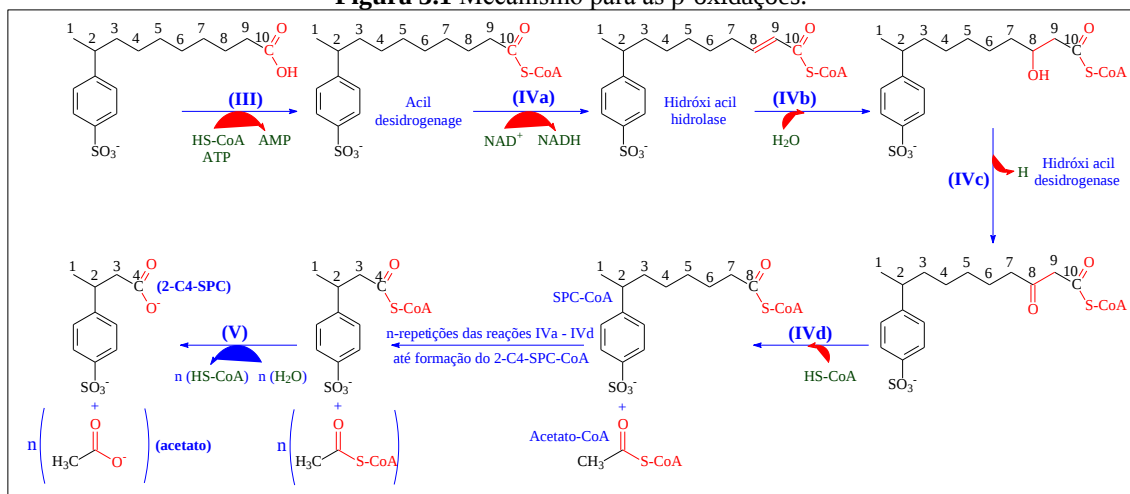


Adaptado de Schleheck *et al*, (2004); Scott e Jones, (2000).

Mecanismo da β -oxidação: A β -oxidação leva a diminuição da cadeia alquílica do LAS formando acetato e o SPC correspondente (Figura 3.12). Ela é iniciada após a ω -oxigenação e ω -oxidação do LAS que o transforma no SPC correspondente (Figura 3.14). A reação se processa por uma tioesterificação enzimática da Coenzima-A ou acetil-CoA sintetase ou transferase (HS-CoA) com o grupo carboxilato (reação III) liberando Acetil-CoA e formando o SPC-CoA correspondente (reações IVa – IVd). A β -oxidação para quando é formado o 3-(4-sulfofenil) butirato-CoA (3-C4-SPC-CoA), que sofre hidrólise enzimática pela enoil-CoA hidratase formando o 3-(4-sulfofenil) butirato

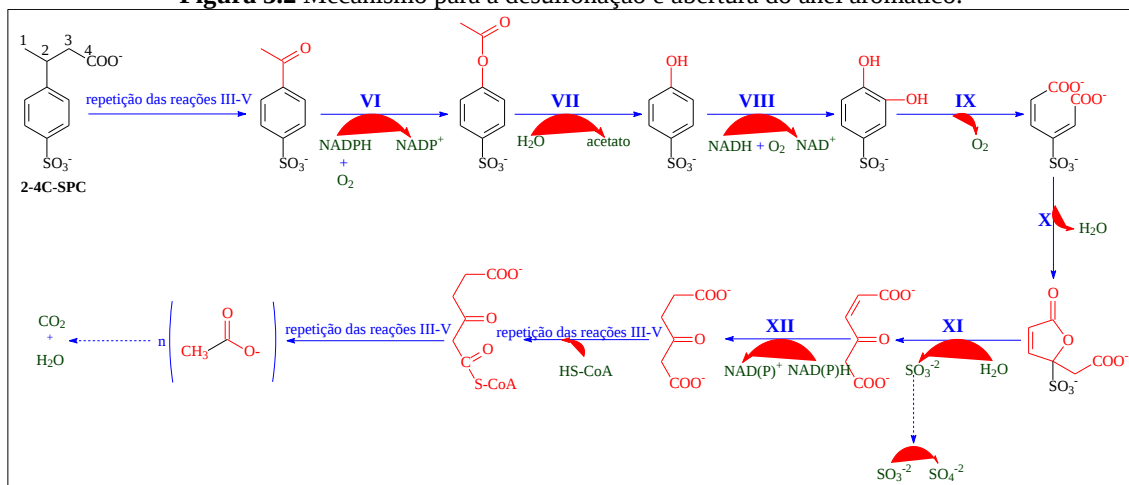
(3-C4-SPC), SPC de menor cadeia alquílica, e ácido acético (reação V) (SCHLEHECK et al., 2004; SCHLEHECK et al., 2010; SCOTT e JONES, 2000).

Figura 3.1 Mecanismo para as β -oxidações.



Adaptado de Schleheck et al. (2004); Scott e Jones, (2000).

Mecanismo da Sulfonação e Abertura do Anel Aromático: A desulfonação e abertura do anel aromático do 3-C4-SPC (Figura 3.15) tem início com a formação da 4-sulfoacetofenona após a liberação de acetato catalisada pela enzima ceto-ácido-liase. A enzima Baeyer-Villiger-monooxygenase converte a 4-sulfoacetofenona a 4-sulfoetóxi-cetona (reação VI), que sofre adição de água liberando acetato e produzindo 4-sulfofenol, esta reação é catalisada pela enzima esterease (reação VII). O 4-sulfofenol pela ação enzimática da 4-sulfofenol, 2-monooxygenase sofre hidroxilação produzindo o 4-sulfocatecol (reação VIII), que sofre uma oxigenação catalisada pela enzima 4-sulfocatecol, 1,2-monooxygenase e passa a 3-sulfomuconato (reação IX); que a enzima 3-sulfomuconato cicloisomerase transforma em 4-sulfomuconolactona após hidrólise (reação X). De todas as etapas citadas a mais importante é a reação IX, na qual a enzima 4-sulfomuconolactona hidrolase catalisa a abertura do anel aromático formando acetato maléico e liberando sulfito; que é convertido a sulfato pela ação da enzima sulfito dehidrogenase (reação XI). Desta etapa em diante é produzido o 3-cetoadipato, catalisado pela enzima acetatomaleico redutase (XII). Este passa pelas reações III a IVd formando o 3-ceto adipil-CoA que passa a acetato, e este a CO_2 e H_2O (SCHLEHECK et al., 2010).

Figura 3.2 Mecanismo para a desulfonação e abertura do anel aromático.

Adaptado de Schleheck et al. (2010)

A degradação do LAS no meio ambiente em condições aeróbias é realizada por um consórcio de microrganismos, com cada microrganismo do consórcio atuando especificamente na degradação de cada intermediário formado. Dentre os intermediários, a degradação mais difícil é a do 3-C4-SPC, no qual ocorre a abertura do anel aromático e a desulfonação. Os microrganismos metanotróficos e principalmente os heterotróficos estritamente aeróbios conseguem mineralizar o LAS a CO₂, SO₄⁻ e H₂O. Desses últimos destacam-se as *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas aeromonas*, *Pseudomonas putida* e *Pseudomonas nitroreductases* (ASOK e JISHA, 2012; HRSAK, 1996; JIMÉNEZ et al., 1991; KERTESZ et al., 1994), *Delftia acidovorans*, *Parvibaculum lavamentivoran* e *Comamonas testosteroni* (DONG et al., 2004; SCHLEHECK et al., 2004; SCHLEHECK e COOK, 2005).

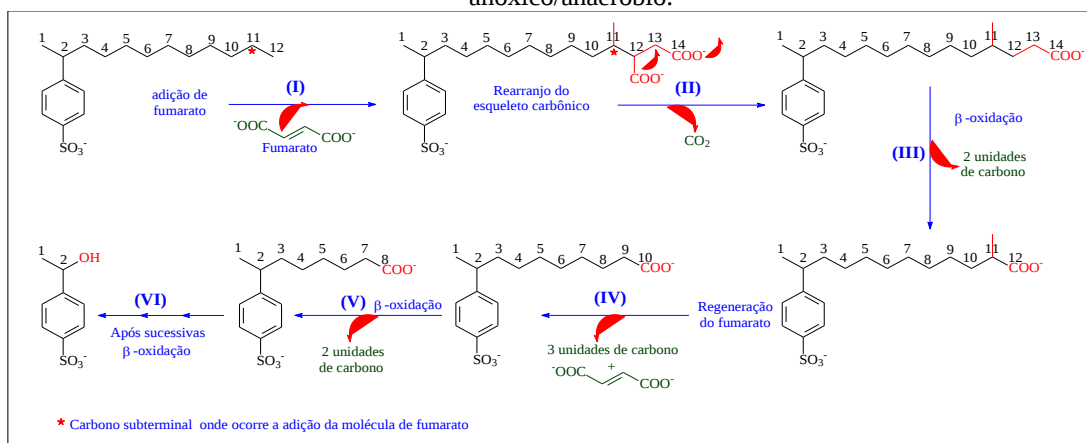
Degradação do LAS em Ambiente Anaeróbio

Estudos em laboratório mostraram que o LAS sofre uma degradação primária quando na presença do consórcio de bactérias formado por *Pantoea agglomerans* e *Serratia odorifera* 2; no entanto, os estudos não relatam quais os intermediários formados (KHLEIFAT, 2006). García et al. (2005), realizando estudos em laboratório, identificaram e quantificaram uma baixa e constante concentração de sulfonilcarboxilato, o que eles atribuíram à percolação de oxigênio no lodo durante a

sua inoculação. Entretanto, ele não relata qual o sulfonilcarboxilato identificado e quantificado.

Lara-Martín et al. (2007), estudaram a degradação primária do LAS em sedimento marinho sob condições anóxica, identificando e quantificando diferentes sulfonil carboxilatos. Durante os 165 dias de experimento, foi observado um aumento da concentração dos ácidos sulfonilcarboxilatos C7-SPC a C9-SPC, e ao final do experimento, majoritariamente o C4-SPC a C6-SPC. A partir destes resultados, Lara-Martín et al. (2010), propuseram um mecanismo para a degradação primária do LAS por comunidade de microrganismos marinhos em ambiente anóxico/anaeróbico (Figura 3.16).

Figura 3.3 Mecanismo de uma possível rota metabólica para degradação do LAS em meio anóxico/anaeróbico.



Lara-Martín et al, (2010)

A degradação é iniciada com a adição da molécula de fumarato ao grupo metil subterminal da cadeia alquílica para gerar o 4-metil-C14-SPdC (reação I). Nesta fase a cadeia alquílica sofre um aumento, seguida de uma diminuição após β-oxidações, que também ocorrem na ausência de oxigênio. O próximo caminho é a formação do 4-metil-C14-SPC após um rearranjo do esqueleto carbônico. Este rearranjo consiste basicamente da migração do grupo carboxilato do carbono 2 para o carbono 3, com subsequente descarboxilação do carbono 1 (reação II). Em seguida, através de uma β-oxidação, são liberadas duas unidades de carbono e é formado o 2-metil-C12-SPC

(reação III). Este sofre mais uma β -oxidação gerando o 9-C10-SPC e liberando 3 unidades de carbono, e consecutiva regeneração do fumarato (reação IV). Estas reações são sucessivamente repetidas formando SPC com cadeias alquílicas cada vez menores (reação V), até a formação do 1-sulfofenil-etanol (reação VI). A partir deste ponto é esperado a desulfonação e/ou clivagem do anel pela ação de bactérias sulfato-redutoras como as *Desulfitobacterium spp.*

3.4 OUTROS ESTUDOS PARA REMOÇÃO DO LAS

Na literatura existem vários estudos que avaliam a remoção do LAS. A maior parte desses estudos em escalas de laboratório, mas que contribuem de forma positiva para área de saneamento, podendo torna-se, futuramente, alternativas viáveis para remoção de LAS em escalas reais.

Dehghani et al. (2011) realizaram estudos em que avaliaram a eficiência do processo UV/H₂O₂ na remoção do LAS em soluções aquosas. As variáveis controladas foram a concentração de H₂O₂, a concentração inicial do tensoativo, pH, e a duração da radiação UV. Em 20 minutos, sob efeito da radiação, obteve-se uma remoção de 38,5% de LAS. Em contrapartida, o peróxido de hidrogênio não mostrou influência significativa na remoção durante o período em estudo. Já a soma dos processos UV/H₂O₂ nos tempos de 10, 20 e 30 minutos, obtiveram eficiência de remoção de 86,2, 90 e 96,5% respectivamente.

3.5 EFEITOS DO LAS NO AMBIENTE

Os tensoativos aniônicos podem se acumular nos organismos vivos, no qual a região polar carregado negativamente pode se ligar a subestruturas moleculares que estejam carregadas positivamente e a região apolar (cadeia alquil) pode se ligar por força hidrofóbica em órgãos alvo (CSERHÁTI et al., 2002).

É tóxico ao organismo humano, pois modifica a estrutura das proteínas e provoca mal funcionamento de enzimas. Pode ser altamente tóxico a pele humana. Estudo realizado por Eagle et al. (1992) comprovou essa toxicidade através da colotrimetria de varrimento diferencial e de permeação, eles descobriram também que os surfactantes não-aniônicos foram capazes de reduzir o efeito tóxico do tensoativo aniônico. As irritações causadas na pele indicam que o comprimento da cadeia alquil está diretamente ligada ao problema, os compostos C_{18} causaram lesão nas células, enquanto que compostos C_{10} e C_{16} causaram destruição grave na membrana e desnaturação de proteínas (KOTANI et al., 1994).

O crescimento expressivo do uso dos tensoativos aniônico aumentou consideravelmente sua presença no ambiente, atingindo principalmente rios e mar (ODOKUMA e OKPOKWASILI, 1997). Nos tratamentos de esgoto, sua presença foi notada pelo acúmulo no lodo (HOLT et al., 1995). A bioconcentração medida na espécie *S. senegalensis* (linguado) estava maior que na água experimental e aumentou à medida que foram expostos a concentrações mais elevadas (MUÑOZ et al., 2010).

A eficiência no tratamento de águas residuárias visando a remoção completa dos tensoativos aniônicos tende a ser relevantes para impedir que o composto contamine águas subterrâneas (ZOLLER, 1993).

A remoção de LAS no ambiente pode ter influência da presença de Fe (III). O fenômeno de mistura do LAS com óxido férrico na presença de luz permite a completa mineralização do LAS (DEBBACHE et al., 2008).

3.6 REMOÇÃO DO LAS POR ADSORÇÃO

A adsorção do LAS no tratamento anaeróbio deve ser levada em consideração, pois está diretamente ligada com a diminuição da eficiência de biodegradação.

A eficiência de remoção de tensoativos aniônicos e não-iônicos de águas residuárias em uma estação de tratamento usando adsorção em carvão ativado e coagulação processos de precipitação realizados no estudo de Adachi et al. (1990), verificou-se que os métodos foram mais eficazes para os surfactantes não-iônicos do que para aniônico, sendo de 67,4% e 31,7%, respectivamente, a remoção média.

Várias técnicas já foram testadas para remoção dos agentes tensoativos aniônicos das águas, tais como: ozonização aquosa (DELANGHE et al., 1991), tratamento oxidativo usando peróxido de hidrogênio (STÖFFLER e LUFT, 1999) e irradiação gama, proposta por Perkowski et al. (1984) para destruição dos tensoativos não-aniônicos e aniônicos das águas residuárias.

Souza (2009), usando diferentes concentrações de LAS demonstrou adsorção significativa. Foi observado ainda nesse estudo que quanto maior a adição de LAS maior era a adsorção, podendo este fator ter prejudicando a atividade metanogênica do lodo.

O pH é um dos parâmetros que está significativamente ligado à adsorção do LAS na biomassa. Souza (2013) e Fernandez et al. (1996) sugerem que a diminuição do pH aumenta a adsorção do LAS, ao passo que o aumento do pH diminui sua adsorção. Essa influência pode ser baseada na superfície de carga, levando a adsorção ter dependência do pH (FERNANDEZ et al., 1995).

A adsorção do LAS pelo lodo torna-se um importante mecanismo a ser estudado, pois impede que o composto tenha como destino final os corpos hídricos. Com objetivo de remover o LAS por adsorção, Souza (2013) sugere uma faixa ótima com valor de pH inferior a 7.

3.7 REATORES UASB

Os reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) são amplamente usados em países de clima quente e são considerados bem sucedidos no tratamento de esgoto

doméstico. As principais vantagens do reator UASB é ser um sistema compacto, ter baixo custo de implantação e operação, baixa produção de lodo; baixo consumo de energia elétrica e eficiência na remoção de DQO (CHERNICHARO, 2007).

No Nordeste do Brasil o uso dessa tecnologia torna-se bastante viável pelo seu clima quente na maior parte do ano.

3.7.1 Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia, como já se sabe, ocorre em quatro etapas distintas. Na primeira etapa as bactérias fermentativas hidrolíticas irão liberar exoenzimas que farão a quebra do material complexo para uma forma mais simples. Posteriormente os compostos formados dessa quebra são metabolizados no interior celular dos microrganismos fermentativos, essa fase é chamada de acidogênica, pois há liberação de vários ácidos orgânicos. O produto dessa fase é substrato para a próxima, que é realizada pelas bactérias sintróficas acetogênicas oxidando esses compostos orgânicos em substrato para as metanogênicas, microrganismos que irão realizar a etapa final a digestão anaeróbia. A remoção da DQO da fase líquida está diretamente ligada à fase metanogênica, pois é onde ocorre a conversão de acetato em metano (biogás) (CHERNICHARO, 2007).

No que diz respeito ao LAS, as vias metabólicas que realizam sua degradação no meio anaeróbio são desconhecidas. Porém, no Brasil os estudos sobre a biodegradação anaeróbia do LAS é bastante significativa, já que existe uma enorme adesão de tratamento de águas residuárias que utilizam essa tecnologia.

Em estudo realizado por Souza (2009), buscando comprovar a biodegradação do LAS em meio anaeróbio, foram realizados testes usando soluções contendo diferentes concentrações de LAS, como fonte única de carbono. De acordo com as concentrações de LAS usadas em cinco tratamentos distintos, foram analisados LAS inicial e final, DQO inicial e final e produção de metano. A eficiência máxima de remoção da DQO chegou a quase 60%, ao passo que com concentrações maiores de LAS a produção de

metano caiu significativamente. Dessa forma, o autor comprova a toxicidade do LAS aos microrganismos metanogênicos, sugerindo que concentrações de LAS entre 10 e 30 mg/L podem ser quase que completamente mineralizada, porém acima desses valores a biodegradação só ocorre parcialmente, formando compostos intermediários da degradação anaeróbia.

O LAS pode interferir nas etapas da digestão anaeróbia, pois é capaz de inibir a atividade das bactérias acetogênicas e metanogênicas, sendo as consumidoras de propionato e as acetocláticas as mais sensíveis à presença elevada de LAS. Dessa forma, é indicado para o tratamento anaeróbio uma concentração máxima de 14 mg de LAS.L⁻¹. (GAVALA e AHRING, 2002).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

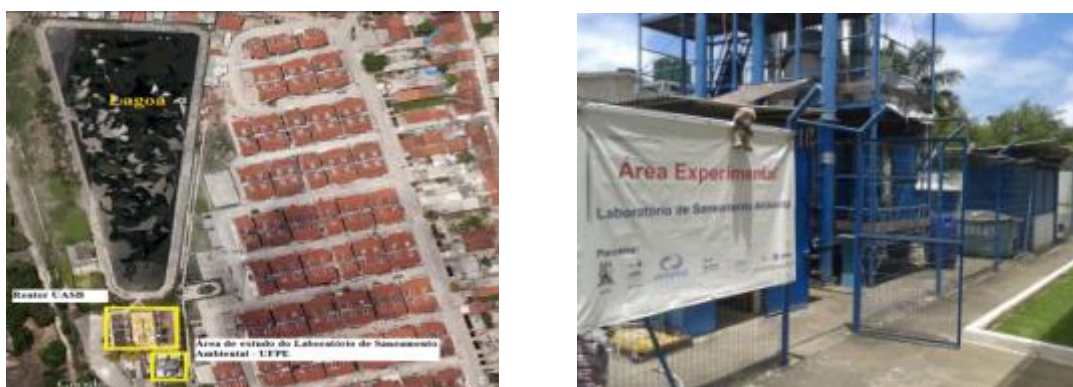
Este trabalho foi dividido em dois experimentos. No experimento I foi realizado o monitoramento de um reator UASB, submetido a condições que favoreciam adsorção e dessorção do LAS na biomassa. Estas condições foram determinadas de acordo com o trabalho realizado por Souza (2013). No experimento II, observou-se a dinâmica de sorção/dessorção de LAS no lodo, ou seja, o tempo em que o lodo adsorvia o LAS adicionado na fase líquida e a concentração de saturação do lodo.

4.1. EXPERIMENTO 1 – REATOR CONTÍNUO

4.1.1 Local de estudo

O estudo foi realizado na estação de tratamento de esgoto (ETE) Mangueira, localizado no Bairro da Mangueira, Recife – PE (Figura 4.1 a). A ETE Mangueira faz parte de um conjunto de 18 pequenas estações que tratam os esgotos da cidade do Recife. Juntas, elas têm capacidade total de receber 302 litros por segundo. Na ETE Mangueira, a tecnologia utilizada para o tratamento das águas residuárias é o reator UASB com capacidade para tratar 32 litros por segundo (COMPESA, 2014).

Figura 4.1 - a) Vista aérea da estação de tratamento de esgoto (ETE-MANGUEIRA); b) Área de estudo do Laboratório de Saneamento Ambiental - UFPE na ETE-MANGUEIRA.



4.1.2 Reator UASB

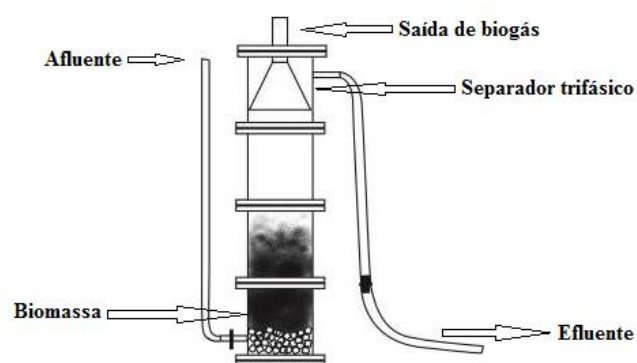
O reator UASB foi confeccionado em acrílico com diâmetro de 14,3 cm e 2 cm de espessura. Os 4 módulos de acrílico, flangeados, de 50,6 cm de comprimento,

totalizavam uma altura de 203,6 cm. O volume útil do reator era de 32,67 L. O reator possuía dois pontos para coleta de lodo localizado a 23,5 e 78,5 cm da base e um ponto para a coleta do efluente localizado a 180 cm da base (Figura 4.2).

Figura 4.2 Tanque de alimentação



Figura 4.3 Representação esquemática do reator UASB.



4.1.3 Operação do reator

O reator piloto foi alimentado continuamente com o afluente da ETE. O reator piloto foi alimentado continuamente com o afluente da ETE, o qual passava pelo tratamento preliminar de caixa de areia, e seguia para um tanque de 200L. Desse tanque o esgoto foi bombeado para o reator de estudo, por uma bomba de pulso com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 h.

A remoção do LAS, por adsorção ou biodegradação, foi avaliada. Durante todo o monitoramento os valores de pH e concentração de LAS foram mantidos em 6 e 5 mg.L⁻¹, respectivamente. O reator foi submetido a diferentes concentrações de óleo vegetal, além da realização ou não da aeração da solução de LAS, previamente à adição no esgoto bruto do tanque de alimentação. As alterações foram realizadas de forma sistemática, utilizando um planejamento fatorial 2^k, resultando em 4 fases de operação (Tabela 4.1). Esses parâmetros foram determinados por Souza (2013), como sendo os parâmetros que mais influenciam na remoção do LAS por adsorção/biodegradação.

Tabela 4.1 Alterações realizadas no reator em cada fase de operação.

Fases	pH	Óleo (g.L ⁻¹)	Aeração	Início da fase	Fim da fase	Tempo (Dias)
1	6	Sem adição	Sem	14/10/13	11/11/13	45
2	6	0,5	Sem	27/11/13	06/02/14	63
3	6	0,5	Com	11/02/14	25/03/14	47
4	6	Sem adição	Com	01/04/14	28/04/14	32
5*	6	0,5	Sem	05/05/14	10/06/14	44

*Repetição da segunda fase.

Estes parâmetros e valores foram determinados quando Souza (2013) avaliou em laboratório, empregando planejamento fatorial, a influência simultânea da variação do pH, concentração de óleo vegetal, concentração de DQO, razão SSV:SSF e aeração da solução de LAS antes da sua inoculação em ambiente anaeróbio.

4.1.4 Implantação das Condições Experimentais no Reator Piloto

O pH do afluente, no tanque de alimentação do reator piloto, foi ajustado a 6 pela adição de ácido acético p.a concentrado. Para atender à concentração de óleo

determinada no planejamento, nos ensaios 2, 3 e 5, foram adicionados, diariamente, 100 g de óleo vegetal à base de soja, no momento do enchimento do tanque. Juntamente com o óleo, acrescentou-se 14,5 g de detergente comercial (Minuano concentrado) a 7%. A adição de ambas as soluções resultou em concentração de 0,5 g.L⁻¹ e de 5 mg.L⁻¹, de óleo e LAS, respectivamente. A adição do detergente facilitou a solubilização do esgoto bruto do tanque, onde foi colocado um misturador para manter a mistura LAS/óleo/esgoto homogênea até sua entrada no reator piloto.

A aeração foi realizada nos ensaios 3 e 4. No ensaio 3, a aeração da solução de LAS foi realizada em laboratório, com auxílio de uma bomba utilizada em aquário de peixes, por um tempo aproximado de 1 minuto. A aeração era interrompida quando a quantidade de espumas na superfície da solução aumentava significativamente, e reiniciada após o seu desaparecimento. Na fase 4, não houve adição de solução de LAS e a aeração foi feita diretamente no barril (afluente do reator UASB).

A cada 24 h, o tanque de alimentação era completamente esvaziado e novamente preenchido com um novo afluente. Ao afluente era adicionada a mistura óleo/detergente com ou sem aeração, dependendo do ensaio corrente.

4.1.5 Métodos e análises do experimento 1

Durante as fases, coletaram-se amostras do afluente e efluente do reator. As amostras eram recolhidas em garrafas plásticas de 1 L e em garrafas de vidro para análise de óleos e graxas.

Temperatura, pH, medição do biogás, condutividade e potencial redox foram os parâmetros observados em campo. Os outros parâmetros foram analisados em laboratório dentro das primeiras 5 horas pós-coleta e consistiam de: alcalinidade, Demanda Química do Oxigênio (DQO), análise do Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS), cálcio, magnésio, sulfato e Ácidos Orgânicos Voláteis (AGV).

A coleta de lodo, para análise de LAS adsorvido, foi feita a cada final de fase. As amostras foram armazenadas em garrafas plásticas de 1 L. A extração de LAS do lodo foi feita através do Soxhlet com metanol e 1 g de sólidos totais do lodo. No Quadro 4.1 segue a metodologia usada em cada análise.

Quadro 4.1 Análises realizadas durante o estudo.

PARÂMETROS	UNIDADES	MÉTODO	REFERÊNCIA
Temperatura	°C	Termômetro digital	Standard Methods, 2012
pH	-	pHmetro	Standard Methods, 2012
Condutividade	µS/cm	Condutivimétrico	Standard Methods, 2012
Potencial Redox	mV	Potenciométrico	Standard Methods, 2012
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	Potenciométrico	Standard Methods, 2012
Alcalinidade Parcial	mg CaCO ₃ /L	Potenciométrico	Standard Methods, 2012
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	Conversão matemática*	Standard Methods, 2012
Dureza Cálcio	mg CaCO ₃ /L	Conversão matemática**	Standard Methods, 2012
Cálcio	mg Ca/L	Cromatografia de íons	Standard Methods, 2012
Magnésio	mg Mg/L	Cromatografia de íons	Standard Methods, 2012
Sulfato	mg SO ₄ ⁻² /L	Cromatografia de íons	Standard Methods, 2012
Demanda Química do Oxigênio (DQO)	mg O ₂ /L	Colorimétrico	Standard Methods, 2012
AGV	mg.L ⁻¹	Cromatografia gasosa	Moraes et al., 2000
LAS Total	mg.L ⁻¹	Cromatografia líquida	Silva et al., 2009
Homólogos do LAS (C10, C11, C12, C13)	mg.L ⁻¹	Cromatografia líquida	Silva et al., 2009
Óleos e graxas	mg.L ⁻¹	Gravimetria	Standard Methods, 2012

* Dureza Total calculado com base no equivalente de Carbonato de cálcio (CaCO₃): 2,497 [Ca, mg.L⁻¹] + 4,118 [Mg, mg.L⁻¹].

** Dureza Cálcio: 2,497 [Ca, mg.L⁻¹].

4.2 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE DE LAS

4.2.1 Equipamento

As análises de LAS, AOV (Ácidos Orgânicos Voláteis), sulfato, cálcio e magnésio, foram realizadas pela cromatografia nos seguintes equipamentos: **(i)**. Cromatógrafo líquido Agilent *series 1100* com injetor de amostras automático, compartimento termostatzado para a coluna analítica, detector de UV-visível e coluna analítica Agilent ChromSep-C18 SS de 250 mm x 4,6 mm x 5 µm para a quantificação do LAS, **(ii)**. Cromatógrafo gasoso Agilent 7890A com injetor de amostras automático, detector de ionização de chama, injetor *Split/Splitless* e coluna analítica Phenomenex

TR-WAX de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm para a quantificação dos AOV, (iii). Cromatógrafo de íons Dionex *series 1100 e 2100* ligados em série ao injetor automático de amostras AS-DV. O *1100* foi configurado com uma supressora CSRS 300 2 mm e coluna analítica IonPac CS12A de 250 x 2 mm e pré coluna CG12A de 2 x 50 mm para quantificação de cálcio e magnésio; o *2100* com um compartimento termostatzado para a coluna analítica, supressora ASRS 2 mm e coluna analítica IonPac AS23 de 250 x 2 mm e pré coluna AG23 de 2 x 50 mm para quantificação do sulfato. Ambos os modelos estão equipados, cada um, com um detector de condutividade por supressão.

As análises de DQO foram realizadas em um espectrofotômetro HACK – DR 2010; as medidas da temperatura, pH, condutividade e potencial redox foram realizadas com um multi-parâmetro da HACK; e a produção de biogás foi quantificada com um medidor automático. A extração do LAS, óleos e graxas foi realizada pela extração líquido-sólido utilizando um soxhlet de 250 mL.

4.2.2 Reagentes

O padrão analítico para a calibração do método cromatográfico de identificação e quantificação do LAS foi obtido da CEPISA Química (San Roque, Espanha), cujas características eram: percentual de matéria ativa de 25,5% e composição de homólogos C10, C11, C12 e C13, de 14,1%, 31,6%, 30,2% e 23%, respectivamente; da marca Merck, com pureza maior que 98%. Os ácidos orgânicos voláteis (AOV): etanóico, propanóico, iso-butanóico, butanóico, iso-pentanóico, pentanóico e crotônico, todos da Thermo Scientific, os padrões analíticos certificados de cálcio, magnésio e sulfato.

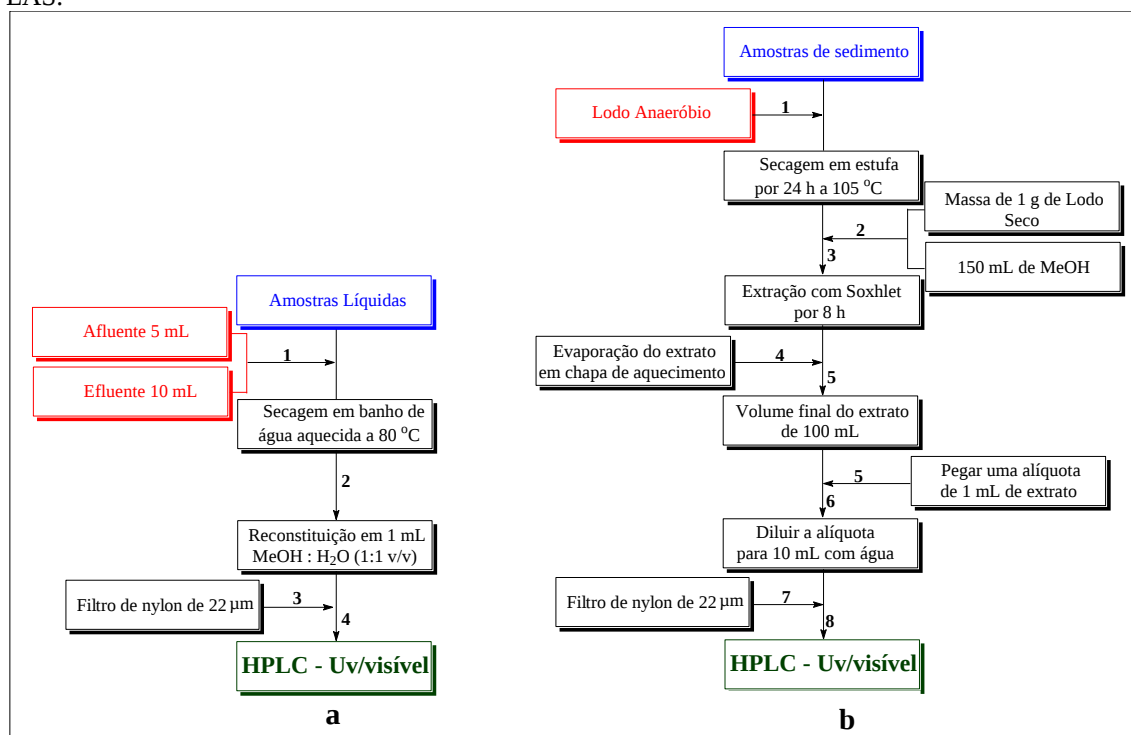
Os reagentes utilizados na preparação dos padrões de trabalho para construção das curvas analíticas, análises cromatográficas (líquida e gasosa) e preparação das amostras, foram todos com grau HPLC e da marca Merck: acetonitrila, metanol e éter etílico. A água foi purificada em sistema Milli-Q Reference da Millipore Merck. Outros reagentes foram utilizados com pureza para síntese: cloreto de sódio, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, trietilamina, ácido etanóico e sulfúrico, todos adquiridos da

Merck. Também foram utilizados nitrogênio, ar sintético (80% N₂/20% O₂) e hidrogênio com pureza de 99,99% da Tag Comércio de Produtos Industriais.

4.2.3 Procedimento Experimental para as Análises Físico-Químicas e de Campo

Previamente à análise cromatográfica, as amostras para a quantificação dos homólogos do LAS passaram por uma preparação para concentração (amostras líquidas) e extração (amostras sólidas). Para as amostras líquidas **(i)** 5 e 10 mL do afluente e efluente, respectivamente, foram colocadas em banho de água aquecida até a secagem total da fase aquosa, **(ii)** reconstituiu-se esta amostra com 1 mL de uma mistura metanol:água (1:1 v/v), **(iii)** filtrou-a em filtro de nylon, e **(iv)** procedeu-se com a análise cromatográfica (Figura 4.4). Para as amostras de sedimento **(i)** o lodo foi totalmente seco em estufa a 105°C por 24h, e **(ii)** em seguida foi colocado em um extrator soxhlet com metanol para extração do LAS, **(iii)** o extrato foi reduzido para 100 mL, e **(iv)** 1 mL foi diluído para 10 mL, **(v)** procedendo-se com a análise cromatográfica (Figura 4.4b) (CEPSA Química e BERNA et al., 1989).

Figura 4.4 Organograma para preparação de amostras: (a) - líquidas e (b) – sedimento para análise de LAS.



MeOH: metanol, H₂O: água e HPLC: cromatografia líquida de alta performance

A separação, identificação e quantificação dos homólogos do LAS foram realizadas pela cromatografia líquida de alta performance, detecção por UV-visível e padronização externa, respectivamente (SILVA et al., 2009 adaptado de BERNA et al., 1989). Na Tabela 4.2 estão os parâmetros analíticos do método.

Tabela 4.2 Parâmetros cromatográficos para a separação dos homólogos do LAS.

Parâmetro	Valor
Fluxo da fase móvel na coluna	1,0 mL.min ⁻¹
Volume de amostra injetada na coluna	100 µL
Temperatura do compartimento da coluna	40 °C
Comprimento de onda no detector UV-visível	230 nm
Fase móvel A	H ₂ O + 5 mM de Hac + 5 mM de Et ₃ N
Fase móvel B	ACN

	Tempo (min)	% A	% B
Gradiente da fase móvel	00:00	70	30
	20:00	40	60
	33:00	40	60
	34:00	70	30
	40:00	70	30

H₂O: água; Hac: ácido etanóico; Et₃N: trietilamina; ACN: acetonitrila

4.3 CÁLCULOS PARA O BALANÇO DE MASSA

Os cálculos do balanço de massa total e de cada homólogo foram realizados considerando os dados de entrada (afluente) (mg), o LAS desorvido ou adsorvidos do lodo analisado no início e final de cada fase (mg) e o LAS de saída (efluente) (mg).

Quando a massa de LAS extraída do lodo diminuiu, considerou-se como dessorção do LAS. Nas fases em que aumentou a massa de LAS no lodo, foi considerado adsorção no lodo.

Cálculo de adsorção e dessorção:

$$\text{SORÇÃO} = \text{massa de LAS no LODO}_{\text{inicial}} - \text{massa de LAS no LODO}_{\text{final}}$$

Significado do resultado:

- aumento da massa de LAS no extrato = adsorção = **LASads**
- diminuição da massa de LAS no extrato = dessorção = **LASdes**

Cálculo de LAS total disponível no meio:

$$\text{LAS solúvel} = \text{massa de LAS no sobrenadante}_{\text{afluente}} + (\text{massa de LAS no LODO}_{\text{inicial}} - \text{massa de LAS no LODO}_{\text{final}})$$

Para o LAS degradado foram consideradas as seguintes situações:

$$\text{LASd} = (\text{LASaf} - \text{LASads}) + \text{LASdes}$$

Onde:

LAS_d é a massa de LAS degradado (mg)

LAS_{af} é a massa de LAS no sobrenadante afluente (mg)

LAS_{ads} é a massa de LAS adsorvido (mg)

LAS_{des} é a massa de LAS dessorvido (mg)

4.4 EXPERIMENTO 2 – TESTE DE SORÇÃO

Os testes de adsorção e dessorção do LAS no lodo foram realizados seguindo as recomendações do guia para análise de substâncias químicas (OECD, 2000). Estas determinações tiveram como objetivo avaliar o comportamento temporal do LAS entre a fase líquida e sólida nos sólidos totais do lodo anaeróbio, uma vez que este é um dos mecanismos físicos mais atuantes na remoção do LAS do meio líquido; e também um problema quando à utilização de solo misturado ao lodo para fins agrícolas (BERNA et al., 1989; WARD e LARSON, 1989; WATERS et al., 1989; CANTARERO et al., 2011; GONZÁLEZ et al., 2012).

Os testes de adsorção e dessorção tiveram como objetivo avaliar o tempo que a maior parcela do LAS da fase líquida é transferida para o lodo (adsorção) e do lodo para a fase líquida (dessorção), e consecutivamente o tempo e a concentração de LAS no líquido e lodo quando é estabelecido o equilíbrio do composto entre as duas fases.

O lodo utilizado no teste de adsorção e dessorção do LAS foi obtido do reator anaeróbio tipo UASB (fluxo ascendente e manta de lodo) em escala real, localizado no Bairro Mangueira, Recife, Pernambuco. Este digestor trata unicamente efluente doméstico. O procedimento experimental foi realizado na seguinte ordem: **(i)** determinação da razão solo/solução com LAS e o tempo e concentração de LAS adsorvida e **(ii)** dessorvida no equilíbrio.

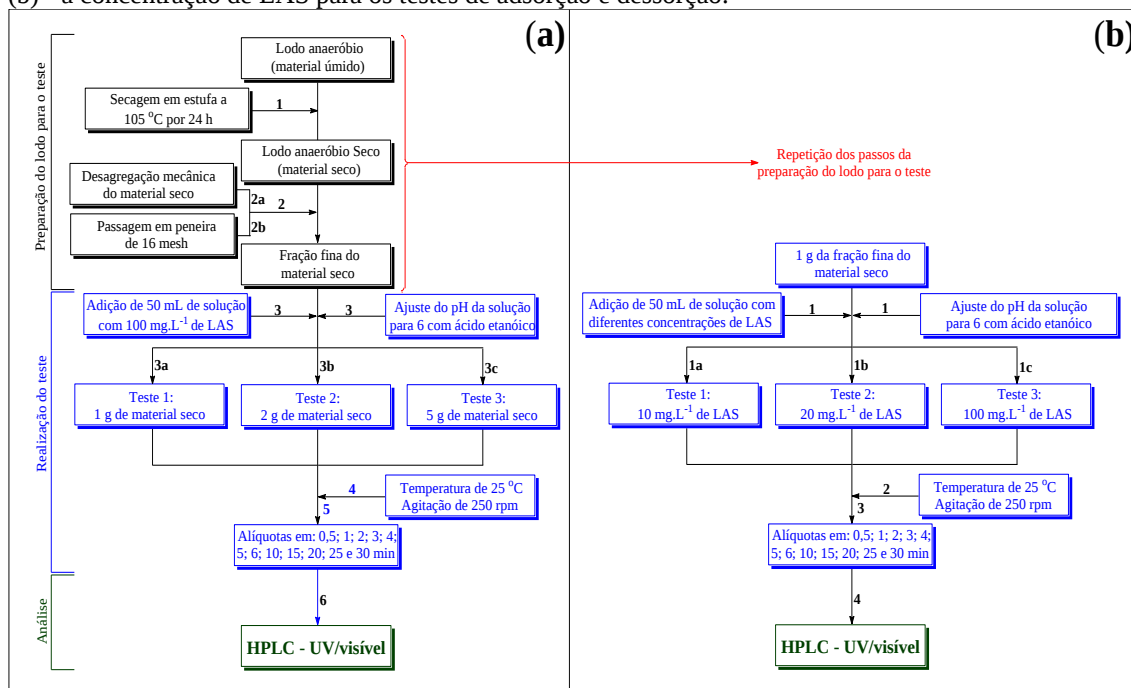
O objetivo do experimento II foi obter a porcentagem de adsorção e dessorção em tempos predeterminados, usando solução conhecida de LAS e biomassa inerte de um reator UASB, realizando um estudo da cinética de sorção de LAS no lodo.

4.4.1 Testes de Adsorção do LAS na biomassa

O primeiro procedimento foi usado para determinar a razão biomassa/solução, para então, seguir com os testes posteriores.

Na Figura 4.5(a) é apresentado o organograma do procedimento experimental seguido para determinar a massa de material seco a ser utilizada nos testes de adsorção e dessorção do LAS do lodo. Este procedimento foi realizado com massas de 1, 2 e 5 g de sólidos totais do lodo, nas quais a concentração de LAS presente naturalmente foi previamente quantificada, a estas massas de material “seco” foi adicionado 50 mL de uma solução aquosa com uma concentração de 100 mg de LAS.L⁻¹. Na Figura 4.5(b), é apresentado o organograma do teste de adsorção, utilizando o valor de massa do lodo seco com o melhor resultado obtido no teste 4.5(a). A massa de material seco utilizado foi 1g de lodo seco, o volume da solução foi 50 mL e as concentrações de LAS testadas foram 10, 20 e 100 mg.L⁻¹. A concentração de LAS adsorvida no lodo foi medida de forma indireta, ou seja, o LAS foi quantificado apenas na fase líquida, e a diferença da concentração inicial e final de LAS na fase líquida resultou na concentração de LAS adsorvida no lodo (OECD, 2000).

Figura 4.5 Organograma do procedimento experimental para determinar: (a) - a massa de material seco e (b) - a concentração de LAS para os testes de adsorção e dessorção.



Os procedimentos e condições foram os mesmos utilizados por Fernandez et al. (1995): temperatura controlada a 25°C, elernmeyers de plástico com tampa de rosca. Porém, em seus estudos, foi usado 1g de biomassa de algas seca como superfície adsorvente. O contato sólido-líquido foi mantido sob agitação de 250 rpm, em incubadora refrigerada com agitação, marca TECNAL, modelo TE-421. Essas condições seguem as indicações da metodologia OEDC (2000).

Os tempos de incubação usados no teste de adsorção e dessorção foram os indicados no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 Determinação do tempo de incubação para cada teste de sorção.

TEMPOS (min)	Adsorção 10 mg.L ⁻¹	Adsorção 20 mg.L ⁻¹	Adsorção 100 mg.L ⁻¹
0,5	X	X	X
1		X	X
2		X	X
3		X	X
4		X	X
5	X	X	X
6			X
10	X	X	X
15	X	X	X
20	X	X	X
25	X	X	X
30	X	X	X
35			X
40			X
45			X
50			X
60			X
75			X
90			X
105			X
120			X

4.4.2 Teste de Dessorção do LAS na biomassa

Para o teste de dessorção foram realizados 4 testes. No primeiro teste, o lodo seco em estufa a 105°C, apresentou concentração de 5,5 mg.g⁻¹.

O segundo teste de dessorção o lodo foi posto para secagem a 105°C em estufa por 24h. Depois de “seco”, o lodo foi misturado a uma solução de LAS de 2000 mg.L⁻¹ em contato por 24h. Passado o período de contato, o lodo foi novamente centrifugado e posto para secagem nas mesmas condições iniciais.

Nos testes seguintes foram centrifugados 2 vezes 100 g de lodo *in natura*, e mantido por 24h em contato com soluções de 1000 e 2000 mg de LAS.L⁻¹. Após esse período o lodo foi seco em estufa à 105 graus. As massas foram pré-analisadas e apresentaram concentração de 16 e 25 mg.g⁻¹, sendo 5,5 mg de LAS.g⁻¹ já presente na biomassa.

Quadro 4.3 Determinação do tempo de incubação para cada teste de dessorção.

TEMPOS (min)	Dessorção 5,5 mg.g⁻¹	Dessorção 25 mg.g⁻¹	Dessorção 16 mg.g⁻¹	Dessorção 25 mg.g⁻¹
5			X	X
6				
10		X	X	X
15				
20		X	X	X
25				
30		X	X	X
35	X			
40	X	X	X	X
45				
50	X	X	X	X
60	X	X	X	X
75				
90	X	X		
105				
120	X	X	X	X
150	X			
180	X	X	X	X
210	X			
240		X	X	X
300		X		X
360		X		X
420		X		
480		X		

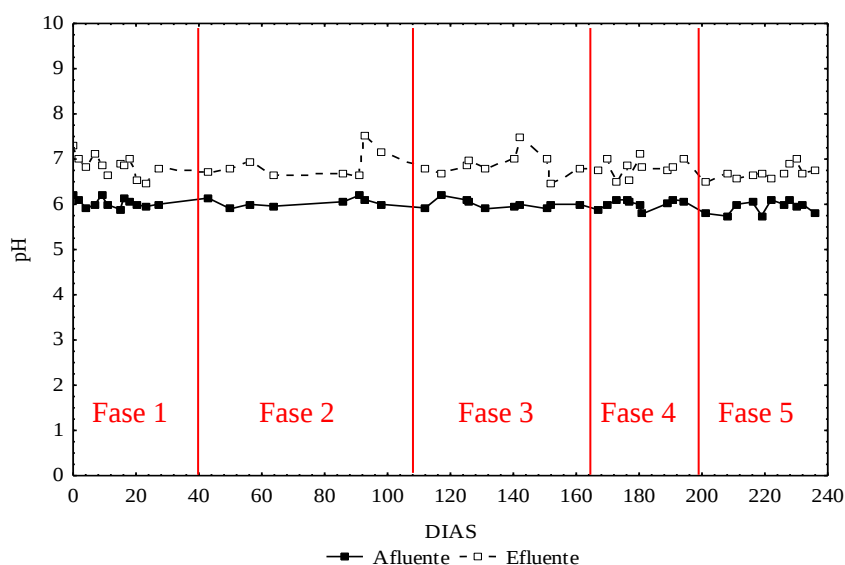
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXPERIMENTO 1 – MONITORAMENTO DE REATOR UASB

5.1.1 pH e Alcalinidade

Durante todo o período de operação do reator, foi realizado o monitoramento do pH e da alcalinidade parcial e total. O monitoramento da alcalinidade foi importante nesse período devido ao afluente ter sido acidificado para pH 6 com ácido acético. Este experimento, baseado em Souza (2013), sugere que em pH 6 a remoção do LAS por adsorção ocorra mais que a degradação. Através do acompanhamento do pH do efluente e da alcalinidade observou-se que ocorreram reações de neutralização dentro do reator, pois o pH no efluente foi mais elevado que no afluente, como mostra a Figura 5.1.

Figura 5.1 Valores de pH no afluente e efluente do reator UASB durante o monitoramento das fases 1, 2, 3, 4 e 5.



Na Tabela 5.1 observa-se o aumento dos compostos que produzem alcalinidade. Este comportamento só foi observado a partir do momento em que iniciou a alteração do pH para 6. Durante o monitoramento realizado por Souza (2013), o pH do efluente era semelhante ao do afluente, em torno de $7,3 \pm 0,2$.

Tabela 5.1 Média da alcalinidade parcial e total no afluente e efluente.

FASE	AMOSTRA	ALCALINIDADE PARCIAL (mg C _a CO ₃ /L)	ALCALINIDADE TOTAL (mg C _a CO ₃ /L)
Fase 1	Afluente	50±15	228±39
	Efluente	192±25	429±29
Fase 2	Afluente	42±21	210±45
	Efluente	191±17	427±34
Fase 3	Afluente	47±20	208±42
	Efluente	186±27	415±50
Fase 4	Afluente	35±10	205±26
	Efluente	188±31	416±61
Fase 5	Afluente	46±16	222±36
	Efluente	165±8	378±13

5.1.2 Potencial Redox

A média do potencial redox afluente e efluente foi -298±19 mV e -235±26 mV respectivamente. Isto demonstra que durante toda operação do reator as condições de anaerobiose se mantiveram constantes na entrada e na saída do reator, não ocorrendo alteração significativa após o recebimento de aeração do afluente na fase 4.

5.1.3 Remoção de DQO

Devido as alterações propostas na metodologia, ocorreu uma variação na DQO afluente. Em alguns momentos, a adição do óleo e do ácido, somados à carga orgânica do próprio esgoto ocasionaram valores elevados de DQO, acima de 500 mg.L⁻¹. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores médios e o desvio padrão da remoção da DQO em cada fase de operação do reator.

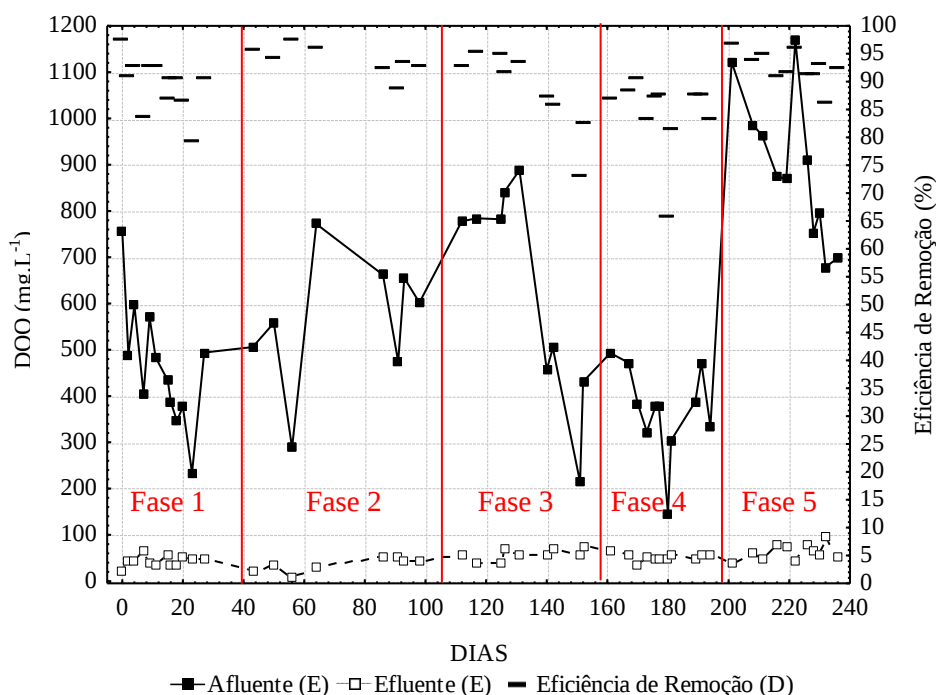
Tabela 5.2 DQO afluente e efluente de cada fase e eficiência de remoção.

Fase	Condição operacional	DQO afluente bruta (mg.L ⁻¹)	DQO efluente filtrada (mg.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
1	pH 6, sem óleo, sem aeração	464±135	44±12	89±5
2	pH 6, com óleo, sem aeração	588±154	38±16	94±3
3	pH 6, com óleo, com aeração	599±231	59±13	88±7
4	pH 6, sem óleo, com aeração	358±93	51±7	84±7
5*	pH 6, com óleo, sem aeração	893±160	63±17	93±3

*Repetição da fase 2

A elevação da DQO afluyente, nas etapas em que houve adição de óleo, não prejudicou a eficiência de remoção da matéria orgânica. Na Figura 5.2 são apresentados os valores de concentração do afluyente e efluente da DQO no reator, com a eficiência em porcentagem.

Figura 5.2 DQO afluyente (bruta) e efluente (filtrada) e eficiência de remoção em cada fase do experimento.



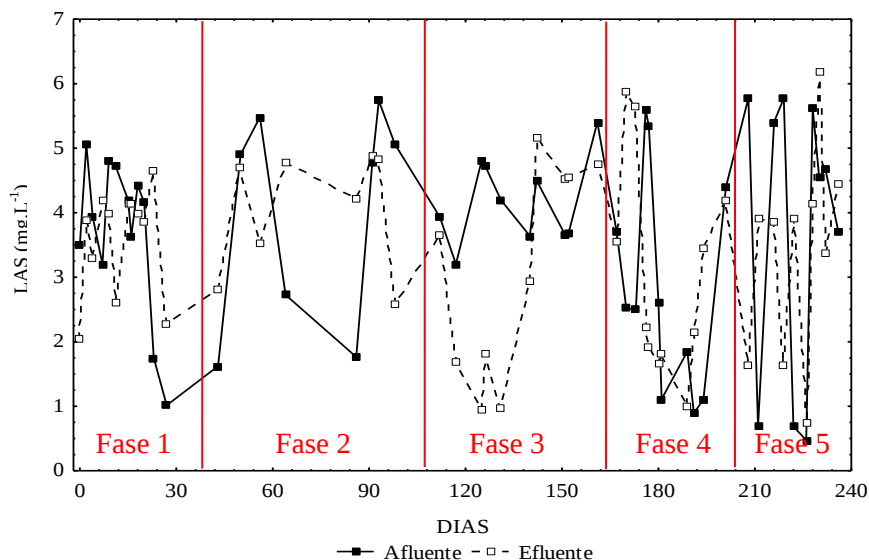
Durante a operação do reator, de outubro de 2013 a junho de 2014, não ocorreram variações significativas na temperatura, estando o reator submetido a uma temperatura de $29 \pm 6^\circ\text{C}$. Segundo Chernicharo (2007), a faixa ótima de desenvolvimento para este tipo de reator é de 30 a 35°C . Para reatores UASB a eficiência de remoção da DQO é de 70 a 90%. Portanto, o reator em estudo teve eficiência máxima de remoção, de 90%.

5.1.4 Remoção de LAS

Durante o período de operação do reator, o LAS sofreu variação na sua taxa de remoção. A Figura 5.4 mostra as concentrações de LAS afluyente e efluente do reator.

Pode ser observado que, em alguns dias, houve maior concentração de LAS no efluente. Isso caracteriza dessorção do LAS da biomassa. Nos períodos em que ocorreu remoção, provavelmente, pode ter ocorrido adsorção e/ou degradação do LAS.

Figura 5.3 Entrada (afluente) e saída (efluente) de LAS durante os dias de operação do reator UASB.



5.1.5 Balanço de Massa por Fase

A verificação de adsorção e degradação durante o período de operação foi analisada por fase, através do balanço de massa. A massa de LAS total no afluente, em mg, foi diferente em cada fase, pois tiveram tempos de operação diferentes. O aumento e diminuição da massa de LAS no lodo, coletado no final das fases, foi considerado adsorção e dessorção, respectivamente (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 Balanço de massa de LAS total e dos homólogos.

FASE	HOMOLOGO	LAS afluente (mg)	LAS adsorvido (mg)	LAS dessorvido (mg)	LAS degradado (mg)	LAS efluente (mg)
1	C10	8152	-	72	-	8224
2	C10	12565	267	-	1452	10846
3	C10	9523	-	167	4311	5379
4	C10	3952	42	-	-	3910
5	C10	4131	-	24	-	4155
1	C11	4420	-	783	1266	3937
2	C11	5849	1714	-	-	4135
3	C11	4787	-	334	1072	4049
4	C11	2484	-	413	121	2776
5	C11	5513	176	-	339	4998
1	C12	2513	-	1097	1551	2059
2	C12	3950	2252	-	-	1698
3	C12	2946	1135	-	-	1811
4	C12	1171	-	1575	1141	1605
5	C12	3772	50	-	671	3051
1	C13	1313	-	1350	1532	1131
2	C13	1842	1765	-	-	77
3	C13	1672	1390	-	-	282
4	C13	830	-	57	-	887
5	C13	2614	-	802	1804	1612
1	TOTAL	16398	-	3302	4349	15503
2	TOTAL	24206	5999	-	1452	18209
3	TOTAL	18929	2525	501	5383	13384
4	TOTAL	8438	42	2045	1262	7717
5	TOTAL	16032	226	826	2814	14614

De acordo com os valores obtidos acima, foi possível calcular as porcentagens de todos os mecanismos de remoção do LAS (adsorção, dessorção e degradação) (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 Porcentagem de remoção de LAS total por adsorção e degradação e percentagem de dessorção de LAS do lodo feita através do balanço de massa.

26	ADSORÇÃO* (%)	DESSORÇÃO* (%)	DEGRADAÇÃO** (%)	EFICIÊNCIA
				REMOÇÃO TOTAL
Fase 1	-	26%	22%	22%
Fase 2	25%	-	8%	33%
Fase 3	13%	11%	33%	46%
Fase 4	0,5%	10%	12%	12,5%
Fase 5	-	4%	18%	18%

*Relação entre a concentração de LAS no início e final de cada fase realizada através da análise de LAS na biomassa seca do lodo.

**Possível degradação do LAS ocorreu (degradação primária), pois parte desse LAS pode ter ficado aderido ao lodo suspenso do efluente.

A variação do pH altera a polaridade dos compostos. O LAS em pH inferior a 7 tende a ser adsorvido, entretanto, na fase 1, operado em pH 6, ocorreu dessorção do

LAS da biomassa. O LAS dessorvido da biomassa somado ao LAS afluyente ficou disponível no meio líquido, porém só degradou 22%. Na fase 2, em que houve elevada adsorção (aproximadamente 25%) ocorreu diminuição da massa de LAS degradado. Nessa condição, o LAS adsorvido na biomassa, não sofreu degradação. Com aeração do LAS na fase 3, os valores de degradação voltaram a subir e os de adsorção decaíram.

Avaliando cada homólogo separadamente, observamos um comportamento diferente entre eles em relação à adsorção e degradação. Na fase 1, com exceção do C10, todos tiveram valores significativos de degradação, mostrando que quanto maior é a cadeia carbônica, maior é a degradação. Na segunda fase, houve adsorção de todos os homólogos, com aumentos significativos nas porcentagens de adsorção para os homólogos de cadeia carbônica maiores, de 57% e 96% para C12 e C13, respectivamente. Na fase 3, observou-se diferentes comportamentos entre os homólogos. Para C10 e C11, ocorreu dessorção da biomassa e degradação de 44% e 21%, respectivamente. Os homólogos C12 e C13 apenas foram adsorvidos na biomassa, com taxa de 83% de adsorção para o C13. Com isso, comprovou-se que os homólogos de cadeia longa são mais facilmente degradados quando solúveis no meio líquido. Porém, quando adsorvidos na biomassa (indisponibilidade no meio), ocorre melhor degradação dos homólogos de cadeia curta.

As fases 1 e 2 mostraram diferenças na adsorção e degradação, sendo a degradação mais favorável na primeira fase, onde apenas o pH tinha sido alterado. Na fase 2, com a adição de óleos, ocorreram ligações hidrofóbicas entre molécula de LAS e óleo, facilitando a adsorção na biomassa. Quando o LAS foi adsorvido não houve degradação significativa, mas quando disponível no meio líquido, tornou-se favorável à degradação do composto. Esse mesmo comportamento ocorreu nos experimentos de Souza (2013) usando esgoto sintético e concentrações controladas de LAS.

Na fase 4, onde o tanque de alimentação recebeu leve aeração, só ocorreu degradação significativa do C12 (42%). Os demais homólogos, C10, C11 e C13, não foram adsorvidos e/ou degradados.

A fase 5 foi uma repetição da fase 2, porém suas eficiências de remoção foram diferentes. As porcentagens de adsorção de todos os homólogos foram insignificantes e as taxas de dessorção foram baixas. Contudo, as taxas de degradação foram significantes, sendo de 6%, 18% 53% para os homólogos C11, C12 e C13, respectivamente. O C10 nessa fase sofreu dessorção e não obteve eficiência de remoção por adsorção ou degradação (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 Balanço de massa dos homólogos C10, C11, C12 e C13. Taxa de adsorção e degradação e eficiência total de remoção.

HOMOLÓGO	FASE	ADSORÇÃO*	DESSORÇÃO*	DEGRADAÇÃO**	EFICIENCIA
					DE REMOÇÃO
C10	1	-	27%	-	-
	2	2%	-	12%	14%
	3	-	36%	44%	44%
	4	1%	-	-	1%
	5	-	7%	-	-
C11	1	-	34%	24%	24%
	2	29%	-	-	29%
	3	-	10%	21%	21%
	4	-	14%	4%	4%
	5	3%	-	6%	9%
C12	1	-	24%	43%	43%
	2	57%	-	-	57%
	3	39%	-	-	39%
	4	-	23%	42%	42%
	5	1%	-	18%	19%
C13	1	-	24%	57%	57%
	2	96%	-	-	96%
	3	83%	-	-	83%
	4	-	1%	-	-
	5	-	11%	53%	53%

*Relação entre a concentração de homólogos do LAS no início e final de cada fase realizada através da análise de LAS na biomassa seca do lodo.

**Possível degradação do LAS ocorreu (degradação primária), pois parte desses LAS pode ter ficado aderido ao lodo suspenso do efluente.

Na literatura vários trabalhos indicam que em pH abaixo de 7 ocorre ionização do meio com íons H^+ , fazendo com que a carga negativa do LAS faça uma ligação com as cargas positivas dos compostos sólidos do meio (adsorção). Apesar de todas as fases

terem sido operadas com pH 6, observou-se a ocorrência de adsorção, dessorção e degradação, mostrando que o pH mantido em 6 não favoreceu somente a adsorção.

Através do estudo do balanço de massa, Garcia et al. (2005), obtiveram apenas 12% de degradação do LAS, porém, Berna et al. (1989) alcançaram valores de até 35%. Os valores encontrados no reator UASB no presente estudo estão de acordo com esses valores, pois em todas as fases, com exceção da fase 2, que foram obtidos valores de degradação entre 8 e 33% do LAS total. Os homólogos, os valores de degradação variaram de 0 a 57%.

Os dois estudos acima corroboram os valores encontrados no reator UASB em estudo, em todas as fases, obtiveram valores de degradação entre 8 e 33%, do LAS total, com exceção da fase 2. Para os homólogos os valores de degradação variaram de 0 a 57%.

A capacidade de sorção de cada homólogo determina sua disponibilidade no meio. Os de cadeia curta são mais disponíveis na fase aquosa e, que mesmo sendo solúveis no meio, possuem baixa degradação. A disponibilidade dos homólogos de cadeia longa no líquido eleva a degradação.

5.1.6 Sulfato

Dados de sulfato foram analisados por fase. Na Tabela 5.6 são apresentados os valores médios da concentração de sulfato afluente e efluente do reator UASB.

Tabela 5.6 Sulfato afluente e efluente.

FASE	AFLUENTE (mg.L ⁻¹)	EFLUENTE (mg.L ⁻¹)
Fase 1	14±5	12±7
Fase 2	14±11	13±7
Fase 3	26±10	37±11
Fase 4	10±15	4±7
Fase 5	38±7	31±4

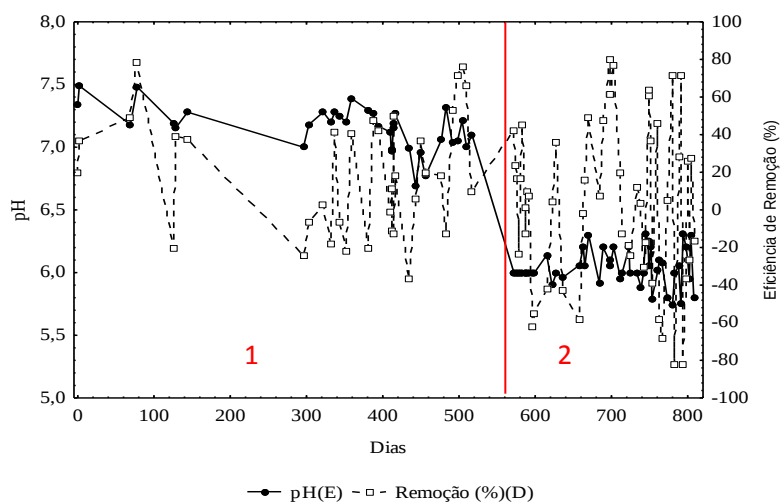
A fase 3, obteve elevada concentração de sulfato no efluente, comprovando ser possível a degradação de LAS com liberação de sulfato no meio, visto que nesta fase ocorreu maior degradação do LAS total.

5.1.7 Influência da Variação do pH na Adsorção e Degradação do LAS

A diminuição do pH nesse estudo foi realizada para avaliar sua relação direta na adsorção do LAS na biomassa e avaliar sua influência sobre a degradação.

Na Figura 5.3 apresentam-se os dados da eficiência de remoção do reator em ambos os períodos de monitoramento (com pH 7 e com pH 6), onde os dados de remoção e dessorção do LAS durante o estudo 1 e 2 puderam ser comparados.

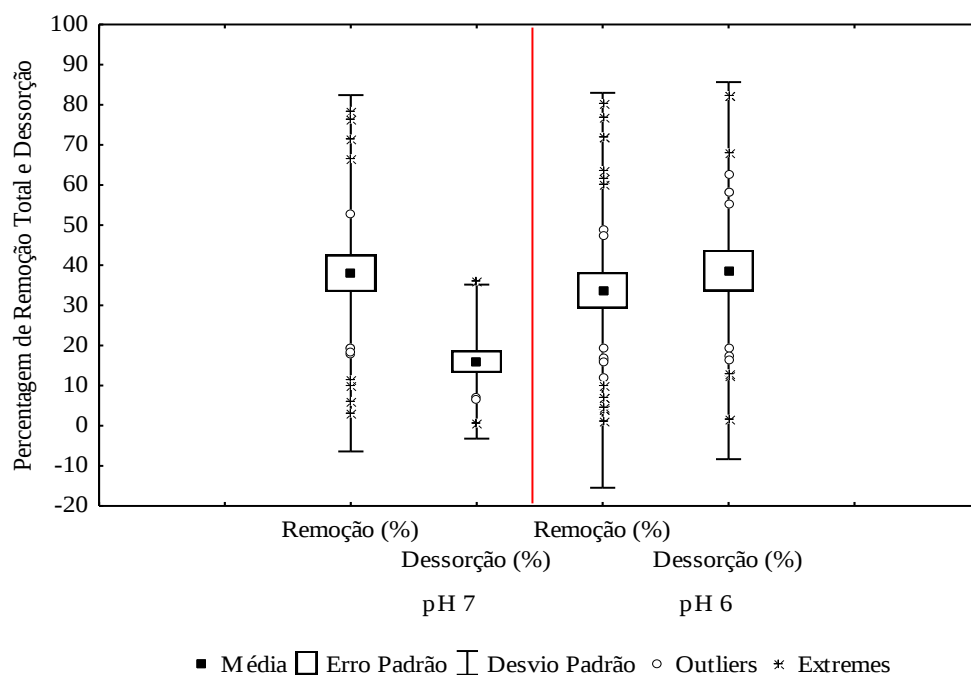
Figura 5.3 Variação temporal do pH X Variação temporal de remoção do LAS nos períodos de monitoramento 1 e 2.



Em ambos os períodos ocorreram variação entre remoção positiva (adsorção e degradação) e negativa (dessorção). No estudo 2 ocorreu mais remoção quando comparado ao período anterior. Porém houve maiores valores de LAS dessorvido, representados no gráfico como valores negativos, pois mostra que o LAS do efluente foi maior que o LAS afluente. Este aumento na dessorção do LAS pode ter sido causado por outros parâmetros não avaliados neste trabalho ou mesmo por interação de alguns parâmetros modificados em cada fase.

No monitoramento 2, onde o pH foi mantido abaixo de 7, foram alterados outros parâmetros que podem ter relação direta com o aumento das taxas de dessorção durante o período. As taxas de remoção total nos dois períodos foram iguais, mas a média de adsorção no monitoramento 2 praticamente dobrou em relação ao período anterior, passando de 20% para 40%, como mostra a Figura 5.4.

Figura 5.4 Média da remoção sobre influência do pH 7 e 6.



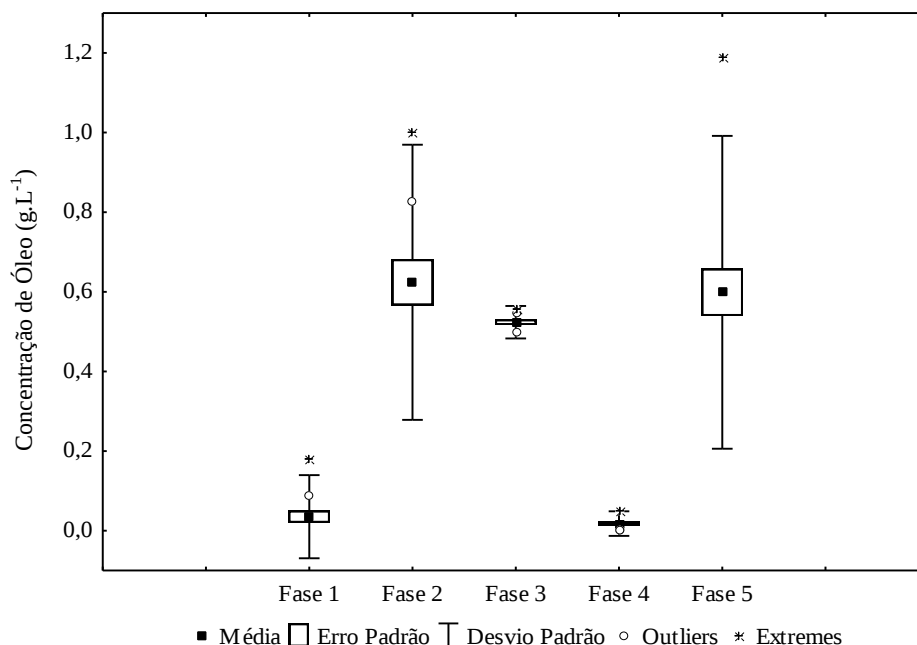
Portanto, o pH 6 não influenciou nos valores de remoção total do LAS. Pois apesar do fornecimento de íons H^+ serem importantes nos processos de adsorção, não foi o suficiente para mudança de carga da biomassa do reator em estudo.

5.1.8 Influência da Variação da Concentração de Óleo na Adsorção e Degradação do LAS

A influência da variação da concentração do óleo na remoção do LAS foi realizada através da comparação das ocorrências de adsorção e degradação que ocorreu em cada fase. Os valores de óleo encontrados no afluente eram muitos baixos, então este trabalho seguiu as recomendações de Souza (2013), elevando em $0,5 \text{ g de óleo.L}^{-1}$ a

concentração no afluente, durante três das cinco fases de operação (Figura 5.5) e, com isso, observou sua influência na remoção do LAS por adsorção e degradação.

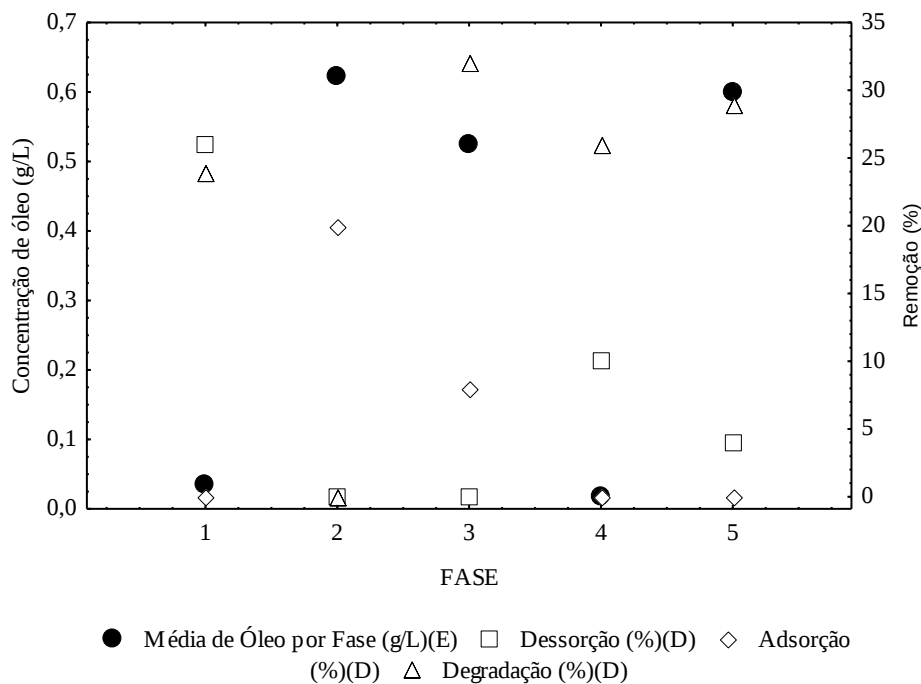
Figura 5.5 Concentração média de óleo em cada fase.



Segundo Souza (2014), a presença de substâncias polares na solução favorece a adsorção. Contudo, a característica predominantemente hidrofóbica dos óleos permite afinidade com a região apolar da molécula de LAS (DALTIM, 2011). Com o aumento na concentração do óleo na fase 2, começou a ocorrer adsorção do LAS na biomassa. Nas fases 2 e 3 em que o afluente recebeu óleo vegetal (soja), ocorreu adsorção no lodo de 20% e 8%, respectivamente. A queda no valor de adsorção na fase 3 pode ser atribuída à aeração recebida pelo afluente, que elevou o valor degradado de 0 a 32,5%, da fase 2 para a fase 3. O comportamento atípico da fase 5 (repetição da fase 2), que apresentou 0% de adsorção e elevação da degradação, deve ter sofrido influência de outros fatores não avaliados nesse estudo, ou saturação do lodo, impedindo adsorção e deixando o LAS dissolvido, facilitando a degradação de 29,5%.

Na Figura 5.6 é apresentado o comportamento em cada fase de acordo com a média da concentração de óleo em g.L^{-1} . É possível notar que em baixas concentrações de óleo, como na fase 1 e 4, as taxas de adsorção foram insignificantes.

Figura 5.6 Comportamento dos mecanismos de remoção (%) versus concentração de óleo (g/L).



O aumento na concentração de óleo pode elevar em até 50% os valores de LAS adsorvido e diminuir em até 30% sua degradação, pois ao interagir com o óleo, o LAS, torna-se indisponível para os microrganismos (Souza, 2013). A adição de óleo realizada na fase 2 elevou a adsorção e baixou a degradação, enquanto que na fase 3, ao adicionar óleo e aeração, a degradação chegou a valor superior a 30%.

Para os homólogos, a influência da concentração de óleo na remoção (adsorção e degradação) ou dessorção apresentou comportamento variado.

Para a primeira fase, todos os homólogos sofreram dessorção, sendo os de cadeia menor os que apresentaram maior liberação no meio. O desprendimento do LAS favoreceu a degradação. Apesar do C12 e C13 terem sido os menos dessorvidos, estes homólogos foram os mais degradados; o C13 dessorvido da biomassa para o líquido

somado ao valor de C13 afluente, chegou a quase 60% de degradação. Proporcionalmente, quando disponíveis na solução aquosa, os homólogos de cadeia longa são degradados com maior facilidade do que os de cadeia curta.

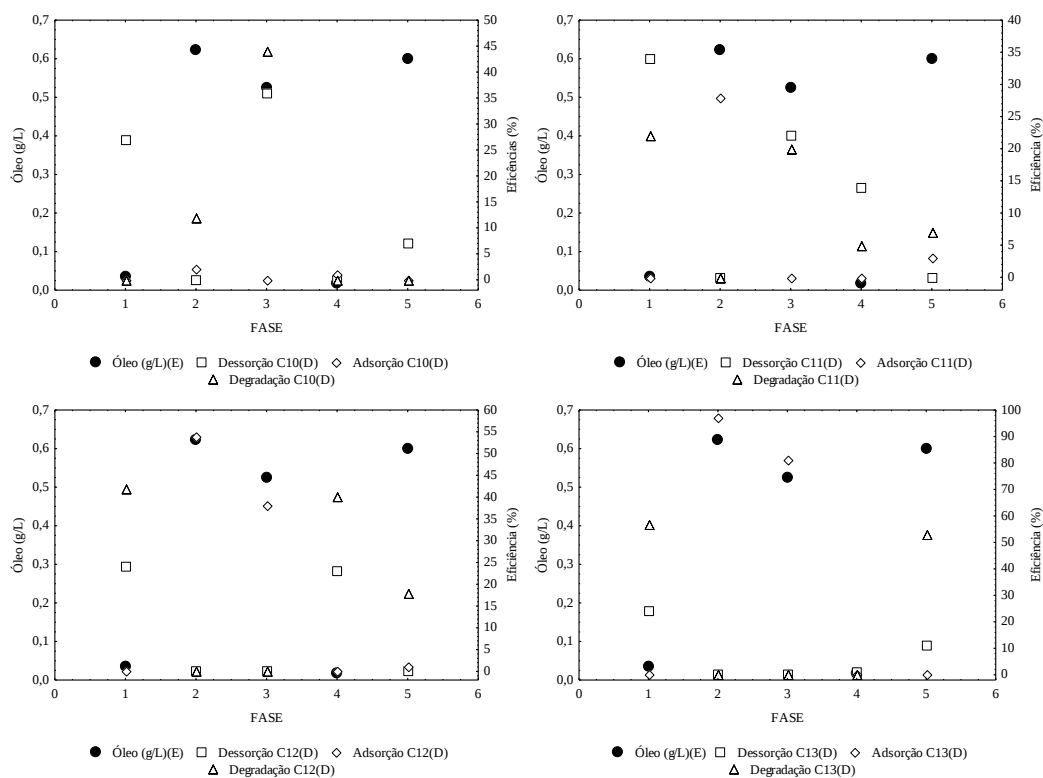
Com o aumento da concentração de óleo na fase 2, ocorreu adsorção de todos os homólogos e novamente o C12 e C13 tiveram melhor remoção por adsorção. Essa adsorção dos homólogos C12 e C13 também ocorreu pelo fato da sua cadeia carbônica longa ter mais facilidade de adsorção. A continuidade na adição de óleo na fase 3, demonstrou que o aumento na concentração de óleo teve ligação direta com a adsorção do C12 e C13, pois suas taxas de adsorção foram de 38 e 81%, respectivamente, ao passo que não ocorreu adsorção de C10 e C11. Os dois homólogos de cadeias carbônicas menores sofreram dessorção e tiveram taxas significativas de degradação, já que estavam em maior quantidade dissolvidos no meio líquido. O favorecimento da adsorção inibe a degradação, pela indisponibilidade de LAS no meio aquoso.

Na fase 4, onde não se adicionou óleo, com aeração ($2 \text{ mg de O}_2\text{L}^{-1}$), os homólogos C10 e C13 não sofreram nenhum mecanismo de remoção, tendo apenas 1% de C10 adsorvido e 0% de C13 adsorvido. C11 e C12 tiveram comportamentos iguais, dessorveram e foram degradados, 22 e 42%, respectivamente. Novamente destacou-se a degradação do homólogo de cadeia maior.

Na última fase, que teve as mesmas características afluentes da fase 2 (óleo + aeração), o C10 dessorveu, pois não sofreu remoção por adsorção, nem por degradação. C12 e C13 foram degradados, mas o C13 teve 54% de degradação, pois a quantidade de C13 que entrou no sistema somou-se ao que foi dessorvido no meio, deixando-o disponível para degradação.

Todos esses mecanismos e comportamento dos homólogos podem ser vistos na Figura 5.7.

Figura 5.7 Comportamento de cada homólogo de acordo com a concentração média de óleo em cada fase. Comparação feita com as taxas de dessorção, adsorção e degradação.

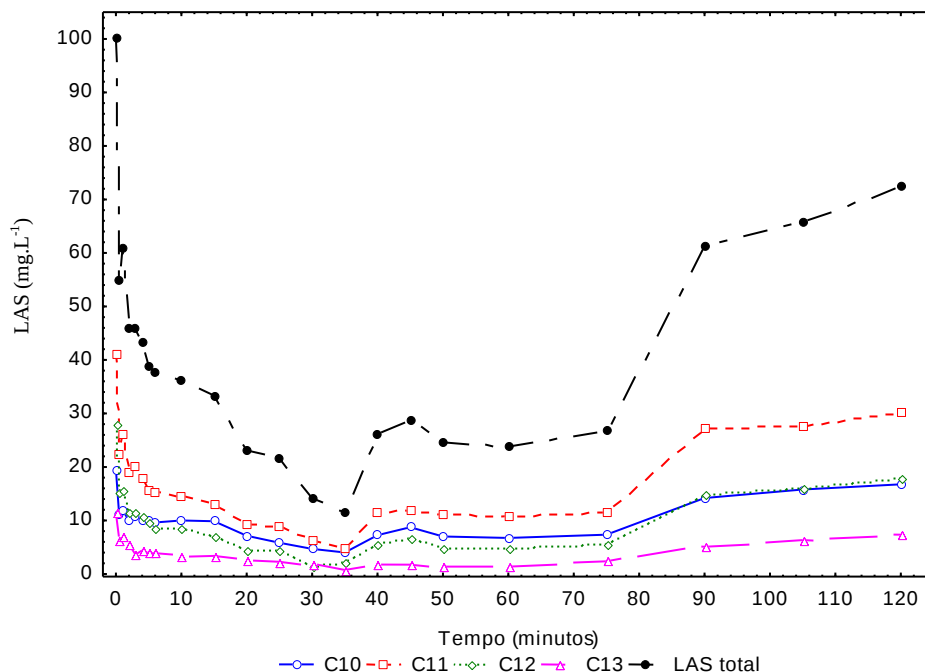


5.2 EXPERIMENTO 2 – TESTE DE SORÇÃO DE LAS NO LODO

5.2.1 Teste de Adsorção de LAS no Lodo

No primeiro teste foram usados 50 ml de solução LAS a 100 mg.L^{-1} adicionados a 1 g de lodo seco. Os resultados são apresentados na Figura 5.8.

Figura 5.8 Teste de adsorção: solução com $100 \text{ mg de LAS.L}^{-1}$ com 1 g de biomassa seca de lodo anaeróbio.



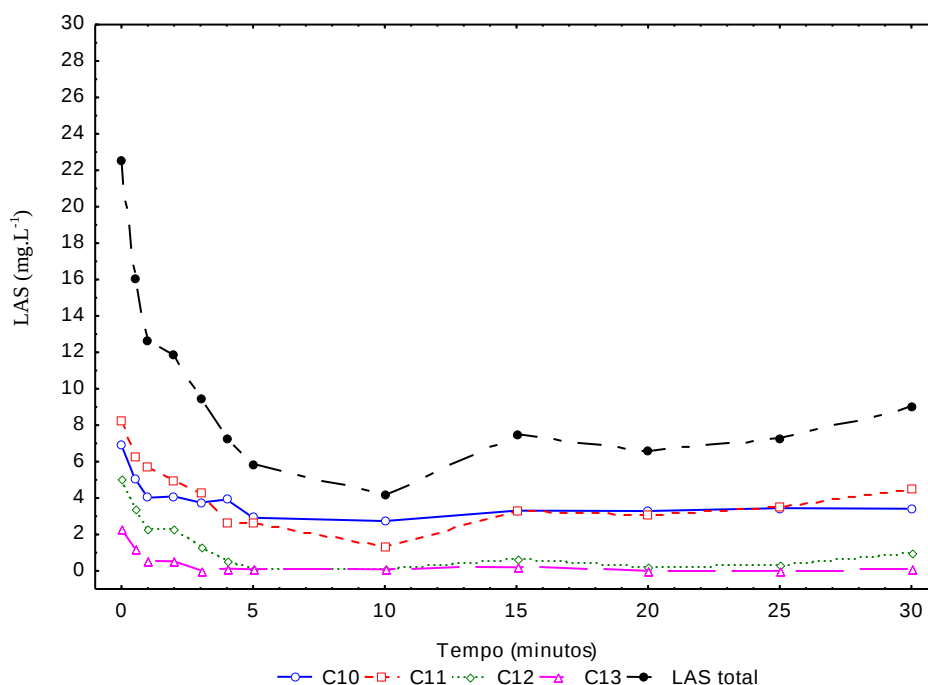
No teste de adsorção usando solução de $100 \text{ mg de LAS.L}^{-1}$, após 35 minutos não ocorreu mais adsorção (tempo de equilíbrio), onde o LAS passou para o meio líquido (dessorção). Em 120 minutos de agitação a solução voltou a apresentar 74 mg de LAS/L . Segundo a OECD (2000), a dessorção representa a reversibilidade do processo de adsorção.

Neste teste utilizou-se maior concentração de LAS e a adsorção máxima só ocorreu aos 35 minutos. Todos os homólogos tiveram adsorção máxima nesse tempo, voltando a ser liberado no líquido nos tempos posteriores (dessorção). A massa de LAS adsorvida no lodo seco foi de 89%. Para os homólogos a porcentagem de adsorção foi de 85, 98, 78 e 81% para C10, C11, C12 e C13, respectivamente, sendo adsorvida maior parte do C11, homólogo que estava em maior concentração na solução, com 41 mg.L^{-1} .

Nas concentrações de LAS de 20 mg.L^{-1} , a saturação do lodo aconteceu em 10 minutos. Sendo que em 3 minutos 100% do C13 já tinha sido adsorvido, e em 5 minutos, 100% do C12 foi adsorvido. Porém, o lodo seco só saturou em 10 minutos do

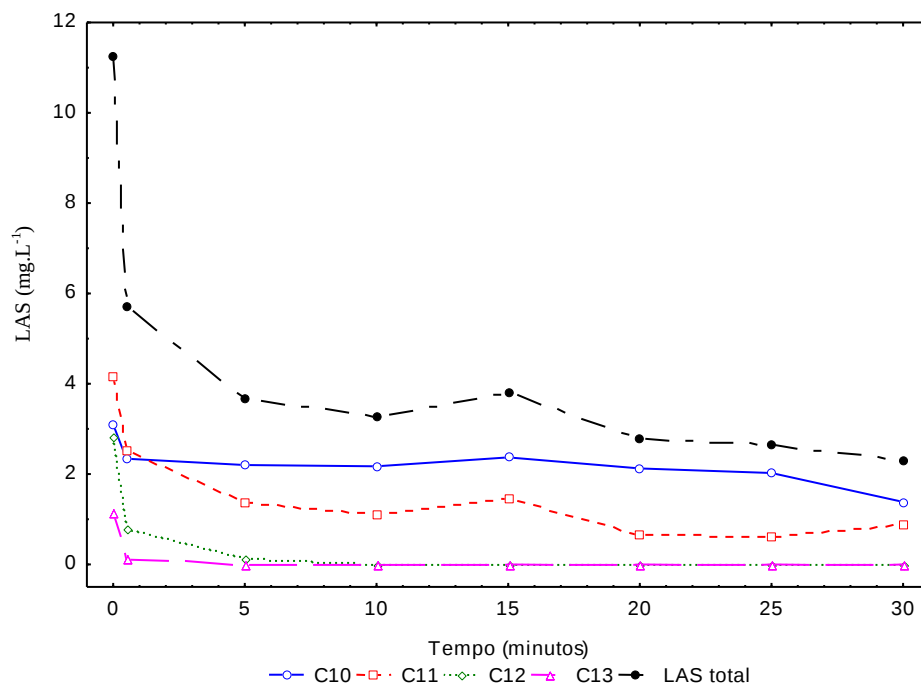
teste, quando o C10 e C11 tiveram seus valores máximos adsorvidos de 44 e 81% respectivamente (Figura 5.19). Nessa concentração foi notável que homólogos de cadeia carbônica maior foram rapidamente adsorvidos. E o C10 (menor cadeia carbônica) teve porcentagem muito inferior comparado aos outros. Esses resultados estão de acordo com dois trabalhos desenvolvidos por Garcia et al. (2002), que indica intensidade na associação dos homólogos do LAS com o lodo anaeróbio, devido as interações hidrofóbicas e a porcentagem de carbono orgânico presente. A adsorção máxima nessa fase foi de 80%.

Figura 5.9 Teste de adsorção usando solução com concentração de 20 mg de LAS.L⁻¹.



No teste 3, a concentração de LAS dissolvido diminuiu. Utilizando ± 10 mg de LAS.L⁻¹, aos 0,5 minutos, 50% do LAS total já havia sido adsorvido. O C10 só atingiu seu valor mínimo no líquido em 30 minutos de agitação, com 50% adsorvido. O C11 teve sua diminuição máxima aos 20 minutos, com 88% de adsorção. Os homólogos C12 e C13 foram 100% adsorvidos na biomassa nos minutos 0,5 e 5, respectivamente. Novamente os homólogos de cadeia longa adsorveram na biomassa mais rapidamente, comparados aos de cadeia curta, como o homólogo C10 que teve menor porcentagem de adsorção, ficando mais disponível no meio líquido (Figura 5.10).

Figura 5.10 Teste de Adsorção com solução de 10mg de LAS.L⁻¹.



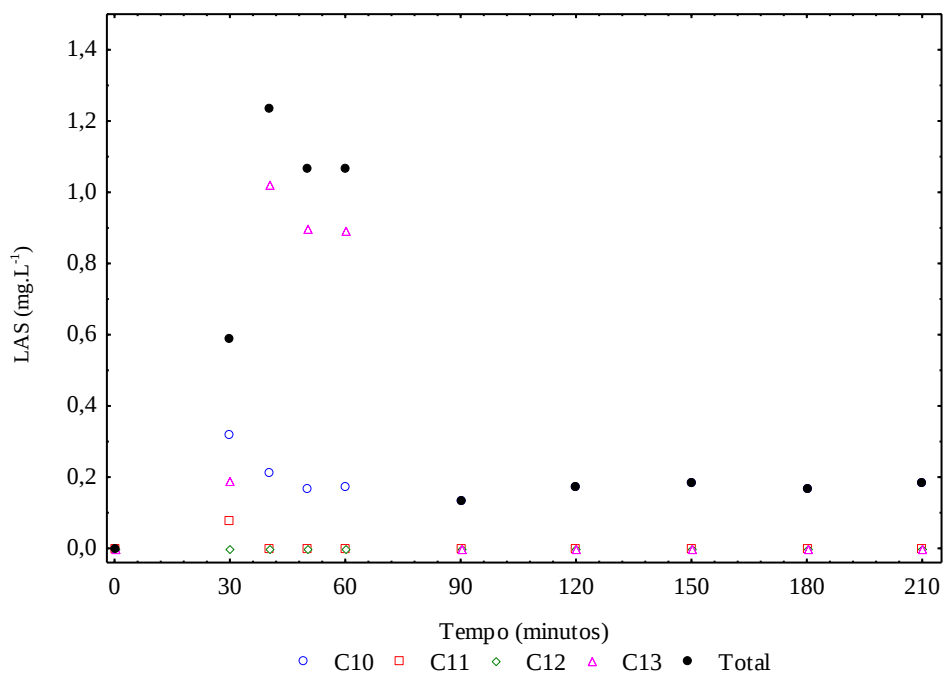
Nesse teste a porcentagem total de adsorção foi de 80%.

5.2.2 Teste de Dessorção de LAS do Lodo

Teste 1

Nesse teste foi considerado o LAS já presente no lodo, que apresentou concentração de 5,5 mg de LAS.g⁻¹ de lodo seco. A liberação de LAS total foi de apenas 1,25 mg, com liberação significativa apenas de C13 e C10. Apenas na primeira medição (30 minutos) foi notado leve desprendimento de C11 em torno de 0,2 mg e ausência total de C12 em todos os tempos medidos (Figura 5.11).

Figura 5.11 Teste de dessorção usando biomassa de reator UASB, com concentração de $5,5 \text{ mg.g}^{-1}$ de LAS.

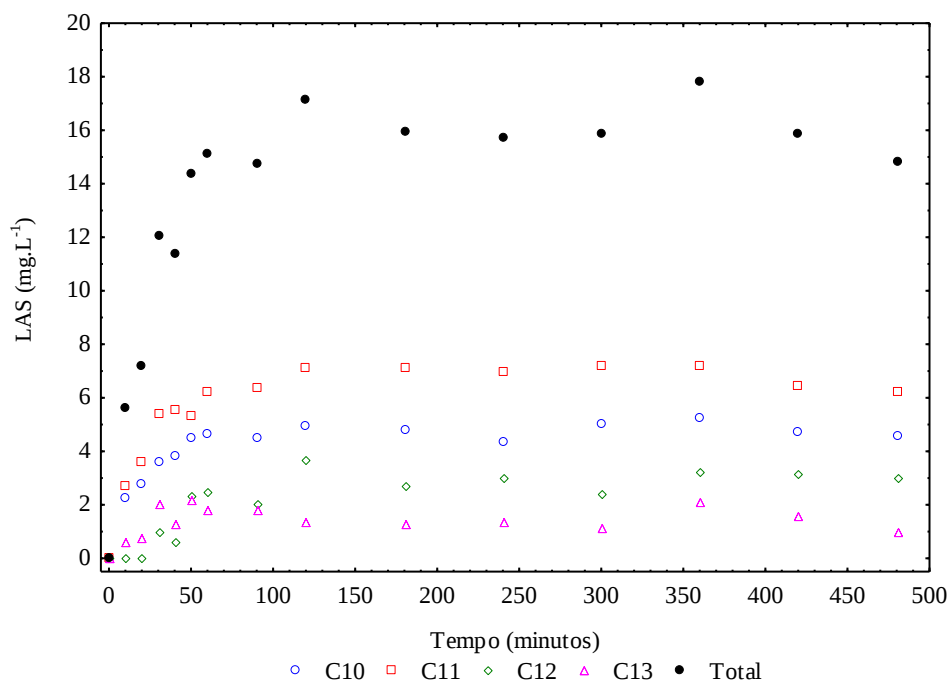


Teste 2

No teste 2, uma solução de LAS foi adicionada ao lodo já seco. A concentração de LAS nesse lodo foi de 25 mg.g^{-1} .

Em 6h de contato direto ocorreu maior liberação de LAS no meio líquido no valor de $18,5 \text{ mg}$ de LAS, voltando a gradativa adsorção nas medições posteriores (Figura 5.12).

Figura 5.12 Teste de dessorção usando biomassa de reator UASB, com concentração de 20 mg.g^{-1} de LAS.



Nesse teste foi notável o desprendimento de todos os homólogos, mas os homólogos apresentaram liberação máxima em tempos diferentes (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 Liberação máxima no tempo para cada homólogo.

HOMÓLOGO	LIBERAÇÃO MÁXIMA	TEMPO
C10	5,5 mg	360 min.
C11	7,5 mg	180 min.
C12	3,9 mg	120 min.
C13	2,2 mg	50 min.

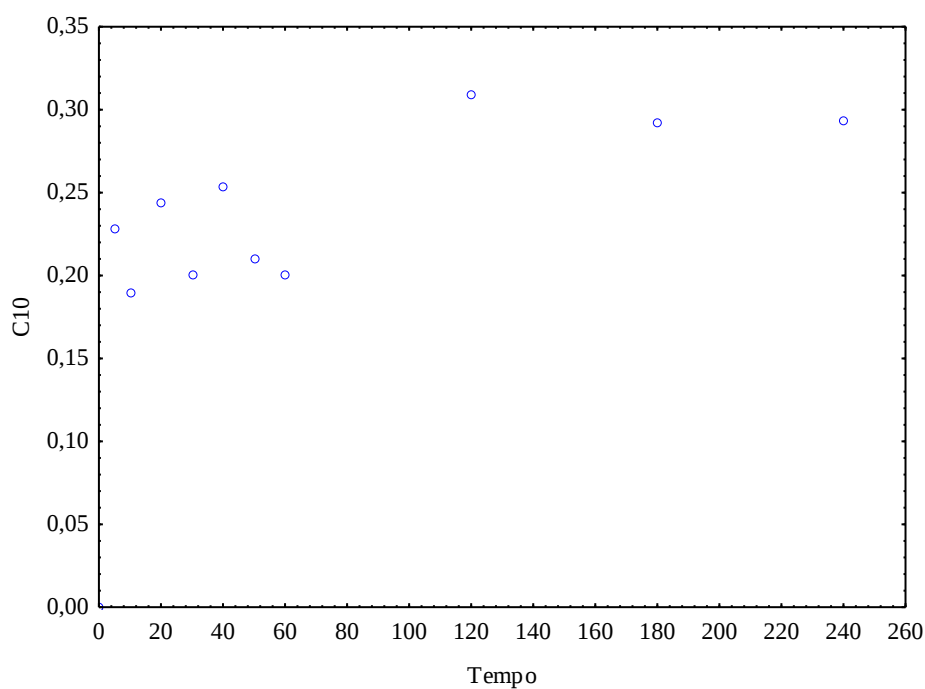
O C13 teve sua liberação máxima primeiro que os outros homólogos. E o tempo de liberação máxima em mg foi maior para homólogos de cadeia carbônica menor,

como o C10 (menor cadeia carbônica), que levou mais tempo para alcançar seu desprendimento máximo da biomassa de lodo testada.

Teste 3

A mistura da solução de LAS nesse lodo foi feita *in natura*. A concentração de LAS no lodo foi de 10 mg de LAS.g⁻¹ de lodo. Para observar o desprendimento do LAS no meio aquoso, trabalhou-se com 10 tempos diferentes. Em todos os tempos só foi observado C10 nas amostras coletadas e analisadas e, ainda assim, em valor muito baixo, com média máxima de liberação de 0,3 mg desse homólogo no tempo de 360 minutos (4h) (Figura 5.13).

Figura 5.13 Teste de dessorção usando biomassa de reator UASB, com concentração de 16 mg.g⁻¹ de LAS.

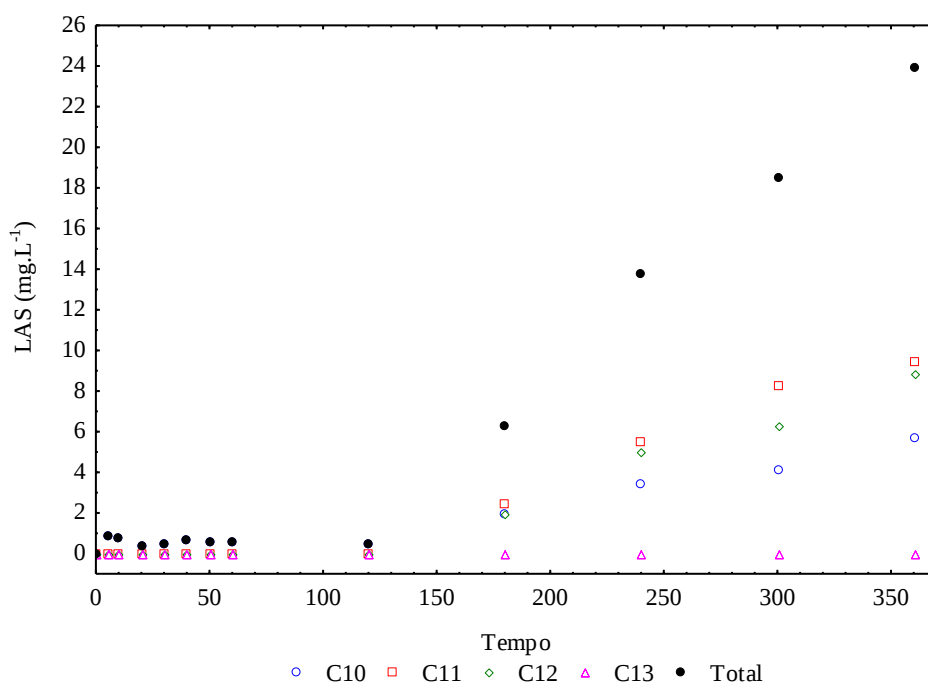


Teste 4

No último teste realizado para verificar o tempo de dessorção, o sólido total do lodo obteve concentração de 25 mg de LAS.g⁻¹ de sólidos totais do lodo. A mistura da solução de LAS ao lodo foi realizada com o lodo *in natura*.

Apesar da quantidade de LAS ser maior nesse teste do que no teste 2, a mistura da solução foi feita com lodo ainda úmido. O desprendimento do LAS só apareceu na medição feita depois de 180 minutos do contato do lodo com a água e atingiu liberação máxima de 24 mg de LAS em 360 minutos de contato e agitação (Figura 5.14).

Figura 5.14 Teste de dessorção usando biomassa de reator UASB, com concentração de 25 mg.g⁻¹ de LAS.



Segundo García (2002), os homólogos do LAS têm propriedades de superfície para formação de micelas diferentes. Esses fatores são alterados de acordo com estudos feitos em água deionizada e em água contendo concentrações de cálcio. Na água de esgoto contendo dureza significativa, o mecanismo de adsorção pode ocorrer mais rapidamente. Cada homólogo tem uma eficiência de adsorção na superfície e a área por molécula na interface de saturação na superfície.

Nesse estudo foi levado em consideração apenas adsorção na superfície. Tanto em água dura como em água deionizada, quanto maior a cadeia carbônica, maior a adsorção na superfície (GARCIA, et al. 2002).

O LAS adsorvido na biomassa úmida demorou mais tempo para apresentar desprendimento. Isto demonstra que, no sistema de tratamento, o tensoativo pode permanecer preso à biomassa causando remoção, mas ao longo do tempo poderá sair no efluente. A reversibilidade da adsorção de LAS no lodo pode, portanto, favorecer a degradação.

A maior adsorção do LAS no lodo ocorre pela alta porcentagem de carbono orgânico no lodo (40%), indicando forças atrativas mais fortes. A sorção do LAS no lodo ocorre principalmente devido às interações hidrofóbicas (Tabela 5.8). A porção hidrofóbica dos homólogos C12 e C13 são maiores, por isso a facilidade de adsorção.

Tabela 5.8 Adsorção crescente na superfície de acordo com o tamanho da cadeia carbônica dos homólogos do LAS.

MEIO AQUOSO	HOMÓLOGO	ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE (pC_{20})
Água Deionizada	C10	3,76
	C11	3,85
	C12	4,40
	C13	4,79
Água Dura (300mg/L de C_aCO_3)	C10	4,54
	C11	4,90
	C12	5,47
	C13	5,90

* pC_{20} é o fator de eficiência de adsorção na superfície, função linear que aumenta à medida que aumenta o número de carbono da extremidade hidrofóbica do LAS.

Fonte: Garcia et al. 2002.

Ainda segundo Garcia et al. (2002), a área por molécula na saturação tem uma densidade de 70-100 mg.g⁻¹. No teste 1 de adsorção, usando solução com 100 mg de LAS.L⁻¹, 1g de ST do lodo, adsorveu quase 90% na sua superfície.

5.2.3 Determinação do Coeficiente de Distribuição do LAS Adsorvido na Biomassa no Equilíbrio

A partir dos dados experimentais foi possível determinar o K_d (coeficiente de distribuição) para cada homólogo adsorvido no lodo, utilizando a equação matemática 3 (OECD, 2000).

$$K_d = \frac{C_s^{ads} (eq)}{C_{aq}^{sol} (eq)} = \frac{m_s^{ads} (eq)}{m_{aq}^{sol} (eq)} \times \frac{V_0}{m_s}$$

Onde:

K_d é o coeficiente de adsorção dos homólogos do LAS no lodo ($cm^3.g^{-1}$)

C_s^{ads} é a concentração dos homólogos do LAS no material seco no equilíbrio ($\mu g.g^{-1}$)

C_{aq}^{sol} é a concentração dos homólogos do LAS na solução no equilíbrio ($\mu g.cm^{-3}$)

m_s^{ads} é a massa dos homólogos do LAS no material seco no equilíbrio (μg)

m_{aq}^{sol} é a massa dos homólogos do LAS na solução no equilíbrio (μg)

V_0 é o volume da solução inicial em contato com o material seco (cm^3)

m_s é a massa do material seco utilizada no teste (g)

Para cada experimento foi calculado o K_d do LAS total e de cada homólogo, de acordo com o tempo em que cada um atingiu o equilíbrio do tensoativo na solução e na biomassa (adsorvente) (Tabela 5.9, 5.10 e 5.11).

Tabela 5.9 Concentração de LAS no tempo de equilíbrio e coeficiente de distribuição (K_d) no teste de adsorção usando solução de 100 mg de LAS.L⁻¹.

LAS	Concentração no líquido (μg)	Concentração no sólido (μg)	Coeficiente de distribuição (K_d) ($cm^3.g^{-1}$)
C10	7200	12200	85
C11	11600	29400	128
C12	5400	22700	210
C13	2000	9400	235
Total	26100	73800	141

Tabela 5.10 Concentração de LAS no tempo de equilíbrio e coeficiente de distribuição (K_d) no teste de adsorção usando solução de 20 mg de LAS.L⁻¹.

LAS	Concentração no líquido (µg)	Concentração no sólido (µg)	Coeficiente de distribuição (K_d) (cm ³ .g ⁻¹)
C10	2900	4000	69
C11	3300	5000	76
C12	500	4500	450
Total	7510	1500	100

Tabela 5.11 Concentração de LAS no tempo de equilíbrio e coeficiente de distribuição (K_d) no teste de adsorção usando solução de 10 mg de LAS.L⁻¹.

LAS	Concentração no líquido (µg)	Concentração no sólido (µg)	Coeficiente de distribuição (K_d) (cm ³ .g ⁻¹)
C10	2000	900	23
C11	600	3500	291
Total	2800	8500	152

No teste em que foi usada concentração de LAS de 10 mg.L⁻¹, não foi possível calcular o K_d dos homólogos C12 e C13 que foram rapidamente adsorvidos, não apresentando tempo de equilíbrio. Para os homólogos C12 e C13 ocorreu adsorção rapidamente, mas foi reversível no tempo (HERA, 2013). O coeficiente de distribuição de LAS no solo/sedimento varia de 2 a 300 cm³.g⁻¹. Esse valor varia de acordo com o teor de matéria orgânica presente, sendo maior no sedimento do que no solo. Portanto, o LAS apresenta maior K_d no sedimento e menor K_d no solo. Penteado et al. (2006) mostra que o k_d no lodo é de: C10 = 220, C11 = 1000, C12 = 3070 e C13 = 9330 (cm³.g⁻¹), porém os valores atingidos nesse trabalho mostram que os valores estão abaixo do encontrado na literatura, revelando um lodo rico em material inorgânico e pouca biomassa bacteriana, além de grande quantidade de areia.

A concentração de tensoativos de cadeia longa diminui significativamente da fase líquida, sendo adsorvida no lodo. Esse aumento é indicativo de interações hidrofóbicas do LAS no lodo. A sorção do LAS no lodo anaeróbico e no lodo aeróbico é muito semelhante, indicado que a porcentagem de carbono orgânico presente em ambos os tipos de lodo está em torno 40% (GARCÍA et al., 2005).

5.2.4 Coeficiente de Dessorção do LAS do Lodo no Equilíbrio

Apesar de terem sido feitos 4 testes para observar a dessorção do LAS, os mesmos não atingiram equilíbrio nos tempos estudados, mostrando grande variação na liberação dos homólogos. Após a dessorção, apenas a fase aquosa foi analisada. Não foi feita extração do LAS do lodo para saber o valor exato de LAS que permaneceu adsorvida.

Através do primeiro teste de adsorção (concentração de 100 mg de LAS.L⁻¹) foi possível calcular o coeficiente de dessorção (K_{des}), no qual se determina a quantidade de substância que permanece no lodo e a concentração em massa de LAS dessorvida na fase, aquosa quando o equilíbrio de dessorção é atingido. A OECD (2000) afirma que se após atingir o equilíbrio de adsorção, algumas substâncias voltam a serem dessorvidas em 75% no meio. No teste 1, de adsorção, o equilíbrio foi atingido em 40 minutos, permanecendo constante durante três medições posteriores. No último tempo analisado já havia liberado mais de 75% do LAS que havia sido adsorvido.

Usando a fórmula (12) da OECD (2000) podemos determinar o coeficiente de dessorção:

$$K_{des} = \frac{m_s^{ads}(eq) - m_{aq}^{des}(eq)}{m_{aq}^{des}(eq)} \times \frac{V_t}{m_s}$$

Onde:

K_{des} é o coeficiente de dessorção (cm³.g⁻¹)

m_s^{ads} é a massa de LAS adsorvida no lodo no equilíbrio de adsorção (µg)

m_{aq}^{des} é massa total de LAS dessorvida do lodo no equilíbrio da dessorção (µg)

V_t é volume total da fase aquosa mantida em contato com o lodo durante a cinética de adsorção (cm³)

m_s é massa de lodo usada no experimento (g)

Na Tabela 5.12 são apresentados os valores usados para calcular o K_{des} e o valor do coeficiente de dessorção de cada homólogo.

Tabela 5.12 Valores da massa de LAS adsorvidos no equilíbrio, dessorvidos no equilíbrio e o coeficiente de dessorção de cada homólogo.

LAS	m_s^{ads} (μg)	m_{aq}^{des} (μg)	K_{des} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
C10	12300	14186	-
C11	29400	27000	4,44
C12	22600	18000	12,77
C13	9500	7338	14,73
Total	73990	61291	10,35

6. CONCLUSÕES

No experimento 1, avaliando alguns fatores de influência sobre adsorção e degradação do LAS, concluímos que a remoção dos homólogos variam e apresentam comportamentos diferentes. Os fatores que influenciam na remoção de alguns homólogos não são os mesmos para os outros, fazendo decair a porcentagem de remoção do LAS total.

- A remoção de matéria orgânica foi eficiente, com valor médio de 90%, atingindo a eficiência máxima para reatores do tipo UASB.
- O pH não influenciou na adsorção do LAS, mostrando elevação nos valores de LAS dessorvido.
- Alteração do pH para 6 influenciou na degradação do homólogo C12 e C13
- O aumento na concentração de óleo elevou a adsorção de C12 e C13 nas fases com e sem aeração, porém impediu sua degradação.
- Para o homólogo C11, na presença de óleo sem aeração, 28% foi adsorvido e na presença de óleo com aeração 20% foi degradado.

No experimento 2, a realização dos testes de adsorção e dessorção mostraram o caráter reversível desses dois mecanismos. E os K_d (coeficiente de distribuição) mostraram valores baixos de adsorção de LAS no lodo comparados com os valores encontrados na literatura. Os homólogos de cadeia longa apresentaram coeficiente de distribuição e dessorção maiores que os de cadeia curta.

- A adsorção é considerada reversível, tendo mais de 75% do que foi adsorvido liberado no meio novamente.
- Os coeficientes de distribuição (K_d) dos homólogos seguiram ordem crescente de acordo com o tamanho da cadeia, porém em valores muito menores quando comparados com os valores da literatura, revelando um lodo rico em material inorgânico.
- A dessorção foi maior para os homólogos de cadeia curta C10 e C11. O K_{des} mostrou a permanência maior para C12 e C13.

- O lodo *in natura* apresentou dessorção mais demorada, mas ocorreu dessorção alta de LAS, no teste usando concentração de 25 mg de LAS.L⁻¹.
- O teste de dessorção comprova que no lodo *in natura*, a dessorção no tempo demora mais, demonstrando assim, que a liberação poderá demorar mais no ambiente.

7. RECOMENDAÇÕES

- Trabalhar com pH 8 para minimizar os efeitos de adsorção, favorecendo a dessorção deixando o LAS solúvel no meio.
- Aumentar o TDH de 12 para 18 ou 24 horas, pois a literatura mostra que a mineralização do LAS é mais demorada, requerendo mais tempo no sistema.
- Fazer o balanço de massa com os dados dos sólidos suspensos afluente e efluente do reator.
- Fazer análise dos SPCs, compostos intermediários resultante da degradação do LAS.
- Fazer todo procedimento dos testes de adsorção e dessorção com lodo *in natura*.
- Fazer o teste de sorção usando pH 8, pois as diferenças na adsorção podem variar entre 10 e 20% no lodo anaeróbio.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. L. **Biodegradabilidade do LAB / LAS - Mitos e Realidades**. Disponível em: <<http://www.deten.com.br/>>. Acesso em: 01 dez. 2014.
- ALMEIDA, J. L. G.; DUFAUX, M.; TAARIT, Y. B.; NACCACHE, C. (1994) Linear alkylbenzene. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 71, n. 7, p. 675-694.
- ANVISA, 2008. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução-RDC nº 40, de 5 de junho de 2008.
- 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.
- BERNA, J. L.; FERRER, A. M.; PRATS, D.; RUIZ BEVIA, F.; **The fate of LAS in the environment**. *Tenside Surfactante Detergents* 26 (1989) 2.
- BNDES, 2014. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira, Relatório 4 – Tensoativos**. Autoria e Edição de Bain & Company, 1ª edição, maio de 2014.
- BONFIM, J. H. **Remoção de surfactantes (LAS) no tratamento anaeróbio de esgoto doméstico**. Dissertação de mestrado, Centro de Tecnologia e Geociências – UFPE, 2006.
- CANTARERO, S.; PRIETO, C. A.; LÓPEZ, I. (2011) **Occurrence of high-tonnage anionic surfactants in Spanish sewage sludge**. *Journal of Environmental Management*. doi: 10.1016/j.jenvman.2011.05.027.
- CAVALLI, L.; CASSANI, G.; MARASCHIN. **Elucidación estructural dos intermediários da biodegradação do alquilbenzeno linear sulfonato (las)**. Publicado em *The Clear Review*, Vol. 2, Nº1, junho 1996, pág. 04.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores Anaeróbios**. Vol. 5, 2ª edição, 2007.
- CSERHÁTI, T.; FORGÁCS, E.; OROS, G. **Biological activity and environmental impact of anionic surfactants**. *Environment International* 28 (2002) 337– 348.
- DALTIN, D.; **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. Editora Edgard Blücher Ltda, ISBN 978-85-212-0585-2, São Paulo, 2011.
- DEHGHANI M. H.; NASSERI, S.; GHADERPOORI, M.; MAHVI, A. H.; NABIZADEH, R. **Investigating the efficiency of uv/h2o2 process for removal of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in aqueous solutions**. *Iranian Journal of Health and Environment* . 2011, Vol. 3, NO. 4.

DESAI, J. D.; BANAT, I. M. **Microbial Production of Surfactants and Their Commercial Potential.** *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. Vol. 61, No. 1, Mar. 1997, p. 47–64.

DIANA ALVAREZ-MUNOZ, ABELARDO GOMEZ-PARRA, and EDUARDO GONZALEZ-MAZO. **Influence of the molecular structure and exposure concentration on the uptake and elimination kinetics, bioconcentration, and biotransformation of anionic and nonionic surfactants.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 29, No. 8, pp. 1727–1734, 2010

DONG, W.; EICHHORN, P.; RADAJEWSKI, S.; SCHLEHECK, D.; DINGER, K.; MURRELL, J. C.; COOK, A. M.; KNEPPER, T. P. ***Parvibaculum lavamentivorans* converts linear alkylbenzenesulphonate surfactant to sulphophenylcarboxylates, α , β -unsaturated sulphophenylcarboxylates and sulphophenyldicarboxylates, which are degraded in communities.** *Journal of Applied Microbiology*, v. 96, p. 630-640, 2004.

EICHHORN, P.; KNEPPER, T. P. **α,β -Unsaturated sulfophenylcarboxylates as degradation intermediates of linear alkylbenzenesulfonates: Evidence for Ω -oxygenation followed by β -oxidations by liquid chromatography-mass spectrometry.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 21, n. 1, p. 1-8, 2002.

FERNANDEZ, N. A.; CHACIN, E.; GUTIERREZ, E.; ALASTRE, N.; LLAMOZA, B.; FORSTER, C. F. **Adsorption of lauryl benzyl sulphonate on algae.** *Bioresource Technology* 54 (1995) 111-115, 1996.

GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; RIBOSA, I.; LATORRE, A.; SÁNCHEZ-LEAL, J. **Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis.** *Chemosphere* 60, 1636–1643, 2005.

GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; DALMAU, M.; RIBOSA, I.; SÁNCHEZ-LEAL, J.; **Structure–activity relationships for association of linear alkylbenzene sulfonates with activated sludge.** *Chemosphere* 49 279–286, 2002.

GONZÁLEZ, M. M.; MARTÍN, D.; CAMACHO-MUÑOZ, D.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. **Degradation and environmental risk of surfactants after the application of compost sludge to the soil.** *Waste Management*, v. 32, p. 1324-1331, 2012.

GOUDAR, C.; STREVETT, K.; GREGO, J.; **Competitive substrate biodegradation during surfactant-enhanced remediation.** *Journal of Environmental Engineering*. 125:1142-1148, 1999.

GUCKERT, J. B.; WALKER, D. D.; BELANGER, S. E. **Environmental chemistry for a surfactant ecotoxicology study supports rapid degradation of c12-alkyl sulfate in a continuous-flow stream mesocosm.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 15, No. 3, pp. 262–269, 1996.

HERA, Environmental Risk Assessment. **LAS - Linear Alkylbenzene Sulphonate**. (CAS No. 68411-30-3), 2013.

HERA, Environmental Risk Assessment. **LAS - Linear Alkylbenzene Sulphonate**. October 2007, Version 3.0.

HINZE, W. L. **Solution chemistry of surfactants**. K.L. Mittal, N.Y, Ed. Plenum Press, 1979.

HOLT, M. S.; WATERS, J.; COMBER, M. H. I.; ARMITAGE, R.; MORRIS, G.; NEWBERRY, C. **Ais/cesio environmental surfactant monitoring programme. Sdia sewage treatment pilot study on linear alkylbenzene sulphonate (las)**. *Water Research*. Vol. 29, No. 9, pp. 2063-2070, 1995.

HRSK, D. **Cometabolic transformation of linear alkylbenzenesulfonates by methanotrophs**. *Water Research*, v. 30, n. 12, p. 3092-3098, 1996.

JIMÉNEZ, L.; BREEN, A.; THOMAS, N.; FEDERLE, T. W.; SAYLER, G. S. **Mineralization of linear alkylbenzene sulfonate by a four-member aerobic bacterial consortium**. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 57, n. 5, p. 1566-1569, 1991.

KERTESZ, M. A.; KÖLBENER, P.; STOCKINGER, H.; BEIL, S. **Desulfonation of linear alkylbenzenesulfonate surfactants and related compounds by bacteria**. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 60, n. 7, p. 2296-2303, 1994.

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

KOTANI, M.; MASAMOTO, Y.; WATANABE, M. **An alternative study of the skin irritant effect of an homologous series of surfactants**. *Toxicology in Vitro* Vol. 8, No. 2, pp. 229-233, 1994.

LARA-MARTIN, P. A.; GOMES-PARRA, A.; SANZ, J. L.; GONZALES-MANZO, E. **Anaerobic Degradation Pathway of Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) in Sulfate-Reducing Marine Sediments**. *Environmental Science & Technology*. Vol. 44, pp. 1670–1676, 2010.

LARA-MARTÍN, P. A.; GÓMEZ-PARRA, A.; KÖCHLING, T.; SANZ, J. L.; GONZÁLEZ-MAZO, E. (2007) **Monitoring the primary biodegradation of linear alkylbenzene sulfonates and their coproducts in anoxic sediments using liquid chromatography – mass spectrometry**. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 10, p. 3580-3586.

LARSON, R. J. **Structure-Activity Relationships for Biodegradation of Linear Alkylbenzenesulfonates**. *Environmental Science & Technology*. Vol. 24, No. 8, 1990.

LEE, D. M.; GUCKERT, J. B.; VENTULLO, R. M.; DAVIDSON, D. H.; BELANGER, S. E. **Stream Periphytic Biodegradation of the Anionic Surfactant C12-Alkyl Sulfate at Environmentally Relevant Concentrations.** *Ecotoxicology and Environmental Safety* 36, 288–296 (1997) article no. Es961518.

M.T. GARCIA, E. CAMPOS, J. SANCHEZ-LEAL, I. RIBOSA. **Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge.** *Water Research* vol. 40, pp. 2958 – 2964, 2006

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

MARCHESI, J. R.; RUSSELL, N. J.; WHITE, G. F.; HOUSE, W. A. **Effects of surfactant adsorption and biodegradability on the distribution of bacteria between sediments and water in a freshwater microcosm.** *Applied and Environmental Microbiology*, Sept. 1991, p. 2507-2513.

MOLDOVAN, Z.; AVRAM, V.; MARINCAS, O.; PETROV, P.; TERNES, T. (2010) **The determination of the linear alkylbenzene sulfonate isomers in water samples by gas-chromatography/mass spectrometry.** *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n. 2, p. 343-349.

MORAES, E. et al. **Determinação de ácidos voláteis por cromatografia gasosa em efluentes de reatores anaeróbios tratando resíduos líquidos e sólidos.** In: *VI Oficina e Seminários Latino-Americano de Digestão Anaeróbia*, Recife - PE, Universitária - UFPE, 2, 235-238, 2000.

NADRA DEBBACHE A,B, KAMEL DJEBBAR B, BERNADETTE LAVE'DRINE A, GILLES MAILHOT A, MICHELE BOLTE A. **Fe(III) promoted LAS (linear alkylbenzenesulfonate) removal from waters.** *Chemosphere* 72 (2008) 457–464.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. **Biossurfactantes: propriedades e aplicações.** *Química Nova*, Vol. 25, No. 5, 772-776, 2002.

ODOKUMA, L. O.; OKPOKWASILI, G. C. **Seasonal influences of the organic pollution monitoring of the new calabar river, Nigeria.** *Environmental Monitoring and Assessment* 45: 43–56, 1997.

OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS. **Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method**, 2000.

OSORIO, V. K. L.; OLIVEIRA, V. K. (2001) **Polifosfato em detergentes em pó comerciais.** *Química Nova*, v. 24, n. 5, p. 700-708

OU, Z. **Separate and combined environmental behaviour of surfactants and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).** Tese de Doutorado, Technische Universität München, Institut für Chemie, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik, 2000.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. **Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica.** *Química Nova*, Vol. 29, No. 5, 1038-1046, 2006.

PERKOWSKI, J.; KOS, L.; ROUBA, J. **Irradiation in industrial waste treatment.** *Effluent and Water Treatment Journal*; v. 24(9) p. 335-340; ISSN 0013-2217; Sep 1984.

PROKSOVÁ, M.; AUGUSTÍN, J.; VRBANOVÁ, A. **Enrichment, isolation and characterization of dialkyl sulfosuccinate degrading bacteria *Comamonas terrigena* N3H and *Comamonas terrigena* N1C.** *Folia Microbiologica (Praha)* 42(6):635-9, 1997.

QUIROGA, J. M.; SALES, D.; PARRA, A. G. **Experimental evaluation of pollution potential of anionic surfactants in the marine environment.** *Water Research* Vol. 23, No. 7, pp. 801-807, 1989.

RAND, M. G.; **Fundamental Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment**, 2nd ed, Taylor & Francis: USA, 1995, cap. 31.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. **Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial.** *Revista Universidade Rural. Série Ciência Exatas e da Terra*, Seropédica, RJ, EDUR, vol. 25, n. 1-2, jan-dez, p. 59-71, 2006.

RUSSELL, N. J.; ANDERSON, D. J.; DAY, M. J.; WHITE, G. F. **Colonization of biofilms by bacteria capable of biodegrading sodium dodecyl sulphate (sds) at clean and polluted riverine sites.** *Microbial Ecology* 22:85-98, 1991.

SALAGER, J. L. **Surfactants: types and uses.** **FIRP BOOKLET # E300-E.** Mérida: Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes, Venezuela, p. 3-42, 2002.

SALANITRO, J. P.; DIAZ, L. A. **Anaerobic biodegradability testing of surfactants.** *Chemosphere*, Vol. 30, No. 5, pp. 813-830, 1995.

SALANITRO, J. P.; DIAZ, L. A.; KRAVETZ, L. **Aerobic biodegradability of surfactants at low concentrations using an automated pressure transducer system.** *Chemosphere*, Vol. 31, No. 3, pp. 2827-2837, 1995.

SANZ, J. L.; CULUBRET, E.; FERRER, 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. **Biodegradation of synthetic surfactants: linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and related compounds.** Dissertation, Department of Biological Sciences University of Konstanz, Germany, 2003.

SCHLEHECK, D.; COOK, A. M. ω -Oxygenation of the alkyl sidechain of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) surfactant in *Parvibaculum Lavamentivorans*. *Archives of Microbiology*, v. 183, p. 369-377, 2005.

SCHLEHECK, D.; DONG, W.; DINGER, K.; HEINZLE, E.; ALASDAIR M. COOK, A. M. An α -proteobacterium converts linear alkylbenzenesulfonate surfactants into sulfophenylcarboxylates and linear alkyldiphenyletherdisulfonate surfactants into sulfodiphenylethercarboxylates. *Applied Environmental Microbiology*, v. 66, n.5, p. 1911-1916, 2000.

SCHLEHECK, D.; KNEPPER, T. P.; EICHHORN, P.; COOK, A. M. *Parvibaculum Lavamentivorans* DS-1^T degrades centrally substituted congeners of commercial linear alkylbenzenesulfonate to sulfophenyl carboxylates and sulfophenyl dicarboxylates. *Applied Environment Microbiology*, v. 73, n. 15, p. 4725-4732, 2007.

SCHLEHECK, D.; KNEPPER, T. P.; FISHER, K.; COOK, A. M. Mineralization of individual congeners of linear alkylbenzenesulfonate by defined pairs of heterotrophic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 70, n. 7, p. 4053-4063, 2004.

SCHLEHECK, D.; NETZER, F. V.; FLEISCHMANN, T.; RENTSCH, D.; HUHN, T.; COOK, A. M.; KOHLER, H. P. E. The missing link in linear alkylbenzenesulfonate surfactant degradation: 4 sulfoacetophenone as a transient intermediate in the degradation of 3-(4 sulfophenyl)butyrate by *Comamonas Testosteroni* KF-1. *Applied Environmental Microbiology*, v. 76, n. 1, p. 196-202, 2010.

SCHOBERL, P. Basic principles of LAS biodegradation, *Tenside Surfact. Det.* 26:86-94, 1989.

SCOTT, M.; J.; JONES, M. N. The biodegradation of surfactants in the environmental. *Biochimica et Biophysica Acta*. V. 1508, p. 235-251, 2000.

SHCHERBAKOVA, V. A.; LAURINAVICHUS, K. S.; AKIMENKO, V. K. Toxic effect of surfactants and probable products of their biodegradation on methanogenesis in an anaerobic microbial community. *Chemosphere*, v. 39, n. 11, p. 1861-1870, 1999.

SIGOILLOT, J. C. AND NGUYEN, M. H. Isolation and characterization of surfactant degrading bacteria in a marine environment. *FEMS Microbiology Ecology*. Volume 73, pages 50–67, January 1990.

SILVA, L. G.; OLIVEIRA, L. M.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T. (2009) Avaliação das concentrações de LAS em uma estação de tratamento anaeróbio de esgoto e no corpo receptor. In: 25°. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais. Recife: ABES.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. *Química Orgânica 1*. 7 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC. 645 p, 2002.

SOUZA, L. F. C. **Avaliação da degradação de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reatores anaeróbios**. Dissertação de Mestrado, Centro de Tecnologia e Geociências – UFPE, 2009.

SOUZA, L. F. C.; **Fatores interferentes na degradação anaeróbia do alquilbenzeno linear sulfonado**. Tese de Doutorado, Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2013.

STOFFLER, B.; LUFT, G. **Oxidative degradation of p-toluenesulfonic acid using hydrogen peroxide**. *Chemosphere*, Vol. 38, No. 5, pp. 1035-1047, 1999.

TOKIWA, F.; OHKY, K. (1967) **Potentiometric titration of amphoteric surfactants in micellar solutions**. *The Journal of Physical Chemistry*, v.71, n. 6, p. 1824-1829.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) – *Method – 300.0 – Determination of inorganic anions by ion chromatography*. 1993

WARD, T. E.; LARSON, R. J. **Biodegradation kinetics of linear alkylbenzene sulfonate in sludge-amended agricultural soils**. (1989) *Ecotoxicology and Environment Safety*, v. 17, p. 119-130.

WATERS, J.; HOLT, M. S.; MATTHIJS, E. (1989) **Fate of LAS in sludge amended soils**. *Tenside Detergents Surfactants*, v. 26, n. 2, p. 129-135.

WEISS, M.; DANGER, K.; HUHM, T.; SCHLEHECK, D. (2012) **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.

WOLF, W.; FEIJTEL, T. **Terrestrial risk assessment for linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in sludge-amended soils**. *Chemosphere* 1998, Mar 36(6):1319-43.