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



Tayane da Silva Vasconcelos

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE LAS E SEUS HOMÓLOGOS POR
ADSORÇÃO E BIODEGRADAÇÃO EM REATOR UASB ALIMENTADO
COM ESGOTO DOMÉSTICO.**

Dissertação de Mestrado

**Recife - PE
2016**

Tayane da Silva Vasconcelos

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE LAS E SEUS HOMÓLOGOS POR
ADSORÇÃO E BIODEGRADAÇÃO EM REATOR UASB ALIMENTADO
COM ESGOTO DOMÉSTICO.**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof. Dr. Mário Takayuki Kato

Recife- PE
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

V331a Vasconcelos, Tayane da Silva.
Avaliação da remoção de LAS e seus homólogos por adsorção e biodegradação em reator UASB alimentado com esgoto doméstico / Tayane da Silva Vasconcelos. - 2016.
68 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Mario Takayuki Kato.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2016.
Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Reator anaeróbio. 3. UASB. 4. LAS. 5. Planejamento fatorial. 6. Biodegradação. 7. Adsorção. 8. Dessorção.
I. Kato, Mario Takayuki (Orientador). II. Título.

624 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG/2016-145



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

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE LAS E SEUS HOMÓLOGOS POR
ADSORÇÃO E BIODEGRADAÇÃO EM REATOR UASB ALIMENTADO
COM ESGOTO DOMÉSTICO.

defendida por

Tayane da Silva Vasconcelos

Considera a candidata APROVADA

Recife, 02 de março de 2016

Orientador:

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

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Maria de Lourdes Florencio dos Santos - UFPE
(examinadora interna)

Prof.^a Dr.^a Maria Fernanda Pimentel Avelar – UFPE
(examinadora externa)

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

Prof.^a Dr.^a Sávila Gavazza dos Santos Pessôa – UFPE
(examinadora interna)

A Deus, não teria chegado até aqui sem você meu pai, dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelas oportunidades concedidas, por sua fidelidade, graça, e justiça. Por colocar as pessoas certas na hora certa em minha vida.

A toda minha família por sempre me apoiar e me amar; em especial aos meus pais, por me ensinar os caminhos certos, que tiveram como consequência a formação do meu caráter.

Ao meu futuro esposo Danilo Rocha, por tanto me apoiar, me incentivar e ser sempre o meu melhor amigo. Te amo!

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

À Prof.^a Luiza Feitosa de Souza pela contribuição no meu trabalho, paciência, incentivo, apoio, orientação e ensinamentos dados a mim; sobretudo à amizade construída ao longo desse tempo.

Ao Laboratório de Saneamento Ambiental da UFPE, onde realizei todo o experimento; em especial aos técnicos, Ronaldo, Danúbia e Iago, por todo auxílio prestado.

À professora Valdinete Lins da Silva, por ter aberto as portas do LEAQ para a realização das análises do LAS.

À Léa Zaidan e Ana Bastos, por ter me auxiliado no LEAQ.

À Idayana Marinho, por ter me auxiliado no manuseio do cromatógrafo líquido no LEAQ, nas análises de LAS e a todo conhecimento transmitido a mim. Tornou-se uma grande amiga.

Ao Luiz Galdino, pela grande contribuição com os cromatógrafo do LSA e LEAQ, e pelos conhecimentos transmitidos.

Aos meus amigos do LSA, pelos bons momentos e troca de conhecimentos. Poliana Marijan, Antonio Gustavo, Jailson Marques, Bruna Alencar, Larissa Martins, Nycolle Nailde, Denise Snatana, Oucilane Ingret, Nathaly Cordeiro, Mariana Bardosa, Robson Silva, Edécio Souza, edjailson Jurnd, Marcus Vinicius, Jucélia Tavares, Valéria Trajano, Marcelo Guerra e Sandra Meirelles.

À Milde Lira, Manoel Afonso, Raíssa Rates e Talita Lucena pela amizade construída neste período de mestrado.

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

Ao CNPq pelo consentimento da bolsa.

Ao PRONEX.

A DETEN Química S.A.

“O conhecimento é alimento da alma.”

Platão

RESUMO

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é um surfactante aniônico utilizado na fabricação de produtos de limpeza. Diversas configurações de reatores anaeróbios foram desenvolvidos com objetivo de otimizar o tratamento na remoção do LAS. Existem fatores que podem influenciar na remoção do LAS, esses fatores podem influenciar separados ou ter interação entre si, melhorando ou não a eficiência de remoção. Também é importante conhecer como ocorre a adsorção e dessorção do LAS dentro de um reator UASB. O presente estudo teve como objetivo avaliar o desempenho de um reator anaeróbio, alimentado com esgoto real, operado com condições consideradas ideais pela literatura para remoção do LAS por biodegradação. Bem como, para avaliar o perfil de sorção/dessorção/degradação do LAS ao longo da altura do reator. Para isso foi desenvolvido dois estudos, no qual para o Experimento 1 (reator UASB alimentado com afluente real) foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 para avaliar efeitos do pH 8 (constante), e variação da aeração e concentração de óleo (0 e 0,25 g.L⁻¹) na biodegradação do LAS. Para o Experimento 2 (reator UASB alimentado com água residuária sintética) realizou-se perfil de adsorção/dessorção/biodegradação ao longo da altura do reator. Os resultados obtidos no Experimento 1 mostraram que as sugestões das condições ótimas realizadas em laboratório foram reproduzidas em um sistema alimentado com esgoto real. As eficiências médias, das 4 fases, de biodegradação, adsorção e dessorção do LAS total foram de 15%, 37% e 15%, respectivamente. Logo, em pH 8 a dessorção e a biodegradação foi favorecida, como proposto pela literatura, só ocorrendo adsorção em uma das fases (Fase 4). Os fatores empregados para promover a biodegradação anaeróbia do LAS, influenciaram os homólogos de forma distinta na remoção do LAS. Observou-se no Experimento 2 (alimentado com água residuária sintética, pH 8 e concentração de 4 ± 2 mg de LAS.L⁻¹) que o LAS se adsorveu de forma desigual na biomassa, em cada altura do reator, permanecendo mais adsorvido na segunda seção, correspondendo a altura de 18 cm. A biodegradação ocorreu na terceira seção, correspondendo à altura 23 cm, altura em que também ocorreu a maior dessorção. Os homólogos de cadeia carbônica maior (C11, C12 e C13) foram rapidamente adsorvidos, no entanto o de menor cadeia carbônica, como o C10, obteve baixa adsorção.

Palavras Chaves: Reator anaeróbio. UASB. LAS. Planejamento fatorial. Biodegradação. Adsorção. Dessorção.

ABSTRACT

The linear alkylbenzene sulfonate (LAS) is an anionic surfactant used in the manufacture of cleaning products. Various configurations of anaerobic reactors were developed in order to optimize treatment in the removal of LAS. There are factors which may influence the removal of LAS, these factors can influence or have separate interact with each other or not improving removal efficiency. It is also important to know how does the adsorption and desorption of LAS on a UASB reactor. This study aimed to evaluate the performance of an anaerobic reactor, fed with real wastewater, operated with conditions considered optimal in the literature for the removal of LAS biodegradation. And also to evaluate the profile of sorption/desorption/degradation of LAS along the reactor height. For it was developed the studies, in which for the Experiment 1 (UASB reactor fed with real affluent) we used a 2^k factorial design to evaluate the pH 8 effects (constant), and variation of aeration and oil concentration (0 and 0, 25 g.L⁻¹) in the LAS biodegradation. For Experiment 2 (UASB reactor fed with synthetic wastewater) held profile adsorption/desorption/biodegradation along the reactor height. The results obtained in Experiment 1 showed that the suggestions of the optimal conditions performed in the laboratory were reproduced in a powered system with real sewage. The average efficiencies, the 4 stages of biodegradation, absorption and desorption of the total LAS were 15%, 37% and 15%, respectively. Thus, at pH 8 to desorption and the biodegradation was favored, as proposed in the literature, occurring only in one of the adsorption stage 4 (Step 4). The factors used to promote anaerobic biodegradation of LAS, influenced counterparts differently in the removal of LAS. It was observed in Experiment 2 that LAS adsorbed unevenly in the biomass in each reactor height, remaining adsorbed over the second section, corresponding to the height of 18 cm. The biodegradation occurred in the third section, corresponding to 23 cm height, at which also had the highest desorption. The higher carbon chain homologues (C11, C12 and C13) were quickly adsorbed, however the lowest carbon chain, such as C10, obtained low adsorption.

Keywords: Anaerobic reactor. UASB. LAS. Factorial design. Biodegradation. Adsorption. Desorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um composto tensoativo.....	3
Figura 2. Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonato linear (LAS).....	4
Figura 3. Mecanismo simplificado da degradação aeróbia do LAS.....	7
Figura 4. Possível rota de biodegradação do LAS em ambiente anóxico/aneróbico.....	9
Figura 5. Representação esquemática dos experimentos realizados neste trabalho.....	21
Figura 6. Representação esquemática do reator UASB.	22
Figura 7. Fluxograma de operação do reator da ETE Mangueira.	24
Figura 8. Multiparâmetro utilizado para medição de OD.	24
Figura 9. Soluções utilizadas para ajustar o afluente em cada fase. Fase 1 - Apenas o detergente (a), Fase 2 - detergente aerado (b), Fase 3 - detergente mais óleo (c) e Fase 4 - detergente aerado e, óleo (d).....	25
Figura 10. Aparato utilizado para medição do biogás.....	25
Figura 11. Reator e reservatórios do afluente e efluente utilizado durante o experimento.	27
Figura 12. Desenho esquemático do funcionamento do sistema.....	28
Figura 13. Esquema da aclimatação realizada antes da inoculação.	30
Figura 14. Pontos amostrados no reator (P1, P2, P3, P4 e P5) para a realização do perfil de LAS e sólidos totais.....	32
Figura 15. Dados de pH ao longo de todo período de monitoramento do reator UASB.....	36
Figura 16. Produção de ácidos graxos voláteis totais durante as 4 fases do Experimento 1...	37
Figura 17. Eficiência de remoção de DQO na FASE 1 (pH 8), FASE 2 (pH 8 com aeração), FASE 3 (pH 8 com óleo) e FASE 4 (pH 8 com óleo e aeração) no reator em escala de laboratório na ETE Mangueira (Experimento 1).....	38
Figura 18. Temperatura interna do reator e do ambiente (Experimento 1).....	39
Figura 19. Gráfico da produção e consumo de sulfato no Experimento 1 Erro! Indicador não definido.	
Figura 20. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a remoção do LAS total (Experimento 1).....	44
Figura 21. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a remoção nos homólogos C11 (Experimento 1).....	45
Figura 22. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a Adsorção do LAS total (Experimento 1).....	46
Figura 23. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a Adsorção nos homólogos C10, C11, C12 e C13 (Experimento 1).	47
Figura 24. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre dessorção nos homólogos C10, C11, C12 e C13 (Experimento 1)	48
Figura 25. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a biodegradação do LAS total (Experimento 1).....	50
Figura 26. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a biodegradação do LAS total (Experimento 1).....	51
Figura 27. Gráfico para pH do afluente e efluente (Experimento 2).....	52

Figura 28. Gráfico de alcalinidade (afluente e efluente) (Experimento 2).....	53
Figura 29. Produção de ácidos graxos voláteis totais (Experimento 2)	53
Figura 30. Gráfico da temperatura (afluente e efluente) (Experimento 2)	54
Figura 31. Gráfico de potencial redox do afluente e efluente (Experimento 2)	55
Figura 32. Concentração de DQO no afluente e efluente e eficiência de remoção bruta/filtrada ao longo do Experimento 2.....	55
Figura 33. Gráfico da produção de sulfato do afluente e efluente (Experimento 2)	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 34. Concentração de LAS no afluente e efluente e a eficiência de remoção ao longo do Experimento 2	57
Figura 35. Gráfico da concentração de LAS em mg/L no líquido e na biomassa anaeróbia do reator (Experimento 2).....	58
Figura 36. Gráfico da concentração de LAS em mg/L no líquido e na biomassa anaeróbia do reator (Experimento 2).....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configurações de reatores para biodegradação anaeróbia do LAS.	17
Tabela 2. Matriz de planejamento do experimento fatorial 22, com o reator da ETE Mangueira.....	23
Tabela 3. Composição dos componentes na preparação da água residuária sintética (ARS) para uma solução com 800 mg/L, de DQO.	31
Tabela 4. Pontos de coleta de acordo com o TDH do reator. Pontos de coleta.....	33
Tabela 5. Composição da fase móvel para determinação do LAS.	33
Tabela 6. Média geral do histórico de monitoramento do pH afluente (AF) e efluente (EF) ao longo. dos anos	35
Tabela 7. Médias e desvio padrão da alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) em cada fase desenvolvida durante o Experimento 1.....	36
Tabela 8. Valores médios da DQO no afluente e efluente e as eficiências de remoção de DQO em cada fase do Experimento 1	38
Tabela 9. Média e desvio padrão do potencial redox nas fases operacionais do Experimento 1	40
Tabela 10. Média e desvio padrão de dureza total, dureza ao cálcio e de sulfato, no afluente e efluente (Experimento 1).....	40
Tabela 11. Caracterização da biomassa inoculada no reator (Experimento 1).....	41
Tabela 12. Balanço mássico de LAS no reator da Mangueira ao final de cada fase	42
Tabela 13. Eficiências de LAS de acordo com o balanço de massa ao final de cada fase (Experimento 1).....	42
Tabela 14. Efeitos dos parâmetros estudados na remoção do LAS total e seus homólogos (Experimento 1).....	43
Tabela 15. Efeitos dos parâmetros estudados na adsorção do LAS total e seus homólogos (Experimento 1).....	45
Tabela 16. Efeitos dos parâmetros estudados na dessorção do LAS total e seus homólogos (Experimento 1).....	47
Tabela 17. Efeitos dos parâmetros estudados na biodegradação do LAS total e seus homólogos (Experimento 1).....	49
Tabela 18. Valor médio das concentrações de dureza de total, cálcio e sulfato (Experimento 2).....	56
Tabela 19. Análise da biomassa (Experimento 2)	57

LISTA DE QUADRO

Quadro 1. Frequência e métodos utilizados durante o experimento 1. AF: afluyente; EF: efluente (Experimento 1).....	26
Quadro 2. Frequência e métodos utilizados durante o experimento 2. AF: afluyente; EF: efluente (Experimento 2).....	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV: Ácidos graxos voláteis

CLAE: Cromatografia líquida de alta eficiência

DQO: Demanda química por oxigênio

ETE: Estação de tratamento de esgoto

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

LSA: Laboratório de Saneamento Ambiental

OD: Oxigênio dissolvido

pH: Potencial hidrogeniônico

SSF: Sólidos suspensos fixos

SSV: Sólidos suspensos voláteis

ST: Sólidos totais

STF: Sólidos totais fixos

STV: Sólidos totais voláteis

TDH: Tempo de detenção hidráulica

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

EGSB: *anaerobic expanded granular bed* (Reator anaeróbio de leito granular expandido)

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. GERAL	2
2.2. ESPECÍFICOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. TENSOATIVOS	3
3.2. ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO (LAS)	4
3.3. IMPACTOS AMBIENTAIS OCASIONADOS PELO LAS	5
3.4. MECANISMOS NA REMOÇÃO DO LAS	6
3.4.1. Biodegradação do alquilbenzeno linear sulfonado	6
3.4.2. Rota para biodegradação do LAS em ambiente anóxico/anaeróbio	8
3.4.3. Adsorção	10
3.5. DIGESTÃO ANAERÓBIA	11
3.5.1. Etapas da digestão anaeróbia e micro-organismos envolvidos	11
3.5.2. Parâmetros que influenciam na digestão anaeróbia	12
3.5.2.1. Temperatura	13
3.5.2.2. pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis	13
3.5.2.3. Nutrientes	14
3.6. TRATAMENTO ANAERÓBIO NA REMOÇÃO DO LAS	14
3.7. REATORES EMPREGADOS NA BIODEGRADAÇÃO DO LAS	17
3.8. ALGUNS PARÂMETROS QUE PODEM INFLUENCIAR NA REMOÇÃO DO LAS	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1. APARATO EXPERIMENTAL	21
4.1.1. Experimento 1	21
4.1.1.1. Operação do reator	23
4.1.1.2. Monitoramento	26
4.1.2. Experimento 2	27

4.1.2.1.	Coleta e caracterização da biomassa	28
4.1.2.2.	Aclimação da biomassa	29
4.1.2.3.	Água residuária sintética (ARS)	30
4.1.2.4.	Monitoramento	31
4.1.2.5.	Perfil de adsorção e dessorção	32
4.2.	MÉTODOS ANALÍTICOS	33
4.2.	CÁLCULO DAS EFICIÊNCIAS	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1.	EXPERIMENTO 1	35
5.1.2.	pH e alcalinidade	35
5.1.3.	Remoção da demanda química de oxigênio (DQO)	37
5.1.4.	Temperatura e potencial redox	39
5.1.5.	Média das concentrações de sulfato e dureza total e de cálcio	40
5.1.6.	Caracterização da biomassa	41
5.1.7.	Balanço de massa do LAS	41
5.1.8.	Remoção de LAS	43
5.1.9.	Adsorção do LAS	45
5.1.10.	Dessorção do LAS	47
5.1.11.	Biodegradação do LAS	49
5.2.	EXPERIMENTO 2	51
5.2.2.	pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis totais	51
5.2.3.	Temperatura e potencial redox	53
5.2.4.	Remoção da demanda química de oxigênio (DQO)	55
5.2.5.	Dureza de cálcio, dureza total e sulfato	56
5.2.6.	Análise da biomassa	56
5.2.7.	Balanço de massa do LAS (Experimento 2)	57
6.	CONCLUSÕES	62
7.	RECOMENDAÇÕES	63
8.	BIBLIOGRAFIA	63

INTRODUÇÃO

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) surgiu com o objetivo de diminuir o impacto ambiental ocasionado pelo alquilbenzeno sulfonado de sódio (ABS), sendo este último não biodegradável, possuindo difícil assimilação pelos micro-organismos (PENTEADO, 2006). No entanto, apesar do LAS ser mais biodegradável que seu antecessor ABS, observa-se a permanência desse composto nos corpos hídricos, devido ao déficit do saneamento básico nas cidades brasileiras.

No Brasil, segundo o Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento (SNIS) 2013, 49% da poluição urbana nacional tem acesso à coleta de esgoto, sendo os sistemas anaeróbios os mais utilizados. Em tratamento aeróbio há relatos na literatura de que a eficiência de remoção do LAS atingiu até 99% (KARAHAN, 2010). Porém, em sistemas anaeróbios, não há um consenso sobre a eficiência de biodegradação do LAS, no qual vários autores encontraram resultados bem distintos, variando de 0 a 85% (GARCÍA et al., 2005; MUNGRAY e KUMAR, 2009; SOUZA 2013; MARINHO 2015). Entretanto, os sistemas anaeróbios, em comparação com o aeróbio, favorecem um custo mais baixo, o que levou a originar diversos estudos sobre a biodegradação do LAS no tratamento anaeróbio.

Em cada estudo sobre a degradação anaeróbia do LAS, diferentes tipos de reatores foram utilizados como UASB, EGSB, batelada etc. Outras diferenças de configuração e composição afluente entre os trabalhos foram as concentrações de LAS, tempo de detenção hidráulica, temperatura, pH, tipo e concentração de co-substrato, lodo de inóculo, etc. Os únicos fatores em comum são as condições controladas em laboratório e reatores em pequena escala. Todos estes fatores podem ser responsáveis pelos diferentes valores de eficiência de biodegradação do LAS.

Com os fatos expostos, o presente estudo teve como objetivo aplicar os resultados obtidos em testes em escala de laboratórios em reator contínuo alimentado com esgoto real. Dentre os fatores reportados em vários trabalhos, três foram selecionados: pH, concentração de óleo e aeração do afluente.

1. OBJETIVOS

1.1. GERAL

Avaliar a dinâmica de adsorção/dessorção/biodegradação do LAS em reatores anaeróbios sob condições de operação consideradas ótimas através de testes realizados em escala de bancada.

1.2. ESPECÍFICOS

- Avaliar o desempenho de um reator UASB, em escala de laboratório, alimentado com esgoto real e operado sob condições ótimas (pH 8, concentração de óleo e aeração) para a remoção de LAS, na remoção de matéria orgânica;
- Avaliar a ocorrência do processo de adsorção/dessorção/degradação do LAS em um reator UASB, alimentado com esgoto real, aplicando as condições otimizadas (pH 8, concentração de óleo e aeração) propostas por Souza (2013);
- Avaliar a influência do pH, concentração de óleo e aeração do afluente na remoção do LAS em reatores anaeróbios;
- Avaliar o perfil de distribuição do LAS na fase sólida (adsorvido) e líquida (solúvel) ao longo da altura de um reator UASB em escala de bancada.

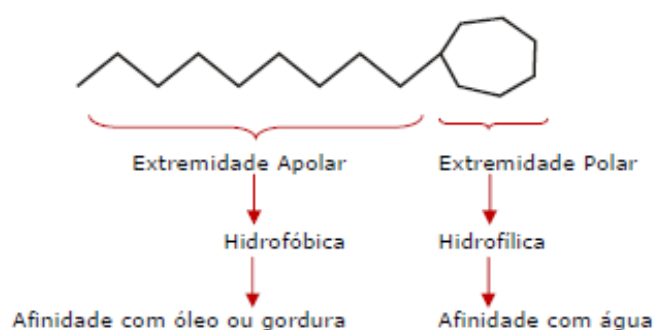
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No item da Revisão Bibliográfica serão abordados tópicos de relevância para o tema tratado nesta dissertação, entre eles: tensoativos, biodegradação, remoção e adsorção de LAS, bem como configurações de reatores para tratamento do LAS.

3.1. TENSOATIVOS

Tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas, que possuem em sua estrutura uma parte lipofílica (ou hidrofóbica) e uma parte hidrofílica, responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (ROSSI et al., 2006). Na Figura 1 é possível ver a representação esquemática de um composto tensoativo.

Figura 1. Representação esquemática de um composto tensoativo.



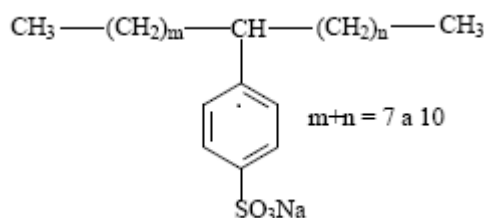
Fonte: Adaptado de Rossi et al. (2006)

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) foi o pioneiro entre os tensoativos biodegradáveis utilizados na fabricação de detergentes domésticos. Ele geralmente é produzido através da sulfonação do LAB. A DETEN é a empresa responsável pela produção de LAS no Brasil com 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, sendo 45% dos tensoativos aniônicos (MOLDOVAN et al., 2011; DETEN, 2014).

3.2. ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO (LAS)

O alquilbenzeno linear sulfonado está entre os principais surfactantes (tensoativo) sintéticos utilizados no mundo, no qual sua utilização chega a cerca de 80%. Ele é uma mistura de isômeros e homólogos estreitamente relacionados, cada um contendo um anel aromático sulfonado na posição “*para*” e ligados a uma cadeia alquílica linear, variando de C10 a C16 carbonos como mostra a Figura 2, com predominância de C10 a C13 (PENTEADO et al., 2006; LARA – MARTÍN et al., 2010; HERA, 2013).

Figura 2. Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonato linear (LAS).



Fonte: Penteado, 2006.

A síntese do LAS é realizada por meio da reação entre o linear alquilbenzeno (LAB) e o ácido sulfúrico, seguida de neutralização com hidróxido de sódio (FERRER et al., 2002). 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, 2013). O LAS foi desenvolvido com o objetivo de substituir o Alquilbenzeno Sulfonado de Sódio (ABS), pois este é de difícil biodegradação trazendo prejuízos aos recursos hídricos e as estações de tratamento de esgoto, devido à formação de grandes quantidades de espumas. Apesar do LAS ser menos agressivo que o ABS, ele ainda causa alguns impactos ao meio ambiente, conforme será abordado no tópico seguinte.

3.3. IMPACTOS AMBIENTAIS OCASIONADOS PELO LAS

As vantagens dos surfactantes aniônicos, em especial o LAS, resultam na sua larga produção industrial. Por trás dos benefícios atribuídos ao arranjo dessa molécula, encontra-se uma série de problemas de ordem toxicológica que resulta em danos ambientais. Entre os problemas ambientais decorrentes do acúmulo de LAS nos recursos hídricos, podem ser destacados os seguintes efeitos: diminuição da concentração de elementos necessários para a vida aquática, como o oxigênio dissolvido, devido à diminuição da tensão superficial água/ar; diminuição da permeabilidade da luz, por manter as partículas presentes em suspensão; aumento da concentração de compostos xenobióticos, como bifenil-policlorados (PCBs) e poli-hidrocarbonetos aromáticos (PHAs) presentes no sedimento, por solubilização micelar inibindo assim sua degradação (PENTEADO et al., 2006; DELFORNO et al., 2012).

Nas estações de tratamento de esgoto, a presença do LAS foi observada principalmente adsorvida no lodo (HOLT et al., 1995). Em outro estudo, Tubau et. al. (2010) estudaram a presença do LAS em rios após o lançamento de esgoto bruto ou tratado, e detectaram concentrações de LAS de cerca 1 mg.L^{-1} . O crescimento expressivo do uso dos tensoativos aniônico aumentou consideravelmente sua presença no ambiente, atingindo principalmente rios e mares (ODOKUMA e OKPOKWASILI, 1997).

González et. al. (2004) afirmam que o LAS descartado pela ETE tende a acumular-se nos sedimentos marinhos, além disso, sugerem que a biodegradação de compostos acumulados em sedimentos ocorra de forma lenta. Muñoz et al. (2010) observaram bioacumulação de LAS em espécie *S. senegalensis* (linguado). Esta espécie tinha concentração de LAS maior do que a água experimental e aumentou à medida que foram expostos a concentrações mais elevadas.

De acordo com Okada et al. (2010), a presença de LAS e outros surfactantes podem gerar problemas aos ecossistemas aquáticos. Além disso, causa inibição dos micro-organismos responsáveis pelos processos de depuração natural, devido à formação de espuma, que contribui para a dispersão de poluente. Apesar de o composto LAS apresentar potencial de biodegradação maior que o alquilbenzeno sulfonado (ABS), observa-se a recalcitrância anaeróbia desse composto, o que resulta na sua presença em efluentes de ETE lançados em corpos d'água. A eficiência no tratamento de águas residuárias visando à remoção completa

dos tensoativos aniônicos tende a ser relevantes para impedir que o composto contamine águas subterrâneas (ZOLLER, 1993).

As espumas geradas pelos tensoativos em geral, prejudica as estações de tratamento de esgoto e os corpos hídricos. Esta espuma também podem carrear gases tóxicos e bactérias patogênicas por longas distâncias devido à baixa densidade do material. Um grande acidente provocado pelas espumas aconteceu no rio Tietê, nas proximidades da cidade de Pirapora do Bom Jesus, São Paulo. As espumas alcançaram aproximadamente 5 metros de altura, invadiram ruas e casas, levando gases irritantes e muitas partículas de sujeira. Em função de todos os impactos causados pelo LAS, devem-se buscar alternativas de tratamento de esgoto como é o caso da digestão anaeróbia, que será abordada no próximo tópico.

3.4. MECANISMOS NA REMOÇÃO DO LAS

Segundo a *Human and Environmental Risk Assesment* (HERA, 2013), o LAS pode ser removido por três formas: biodegradação, adsorção e precipitação. Foram feitos testes laboratoriais em vários países e a remoção do LAS por essas três condições chegou a 68%. Portanto, a palavra remoção de LAS está ligada a todos os processos acima citados, todavia, quando usamos a palavra degradação de LAS, estamos nos referindo exclusivamente a processos biológicos (DELFORNO et al., 2012).

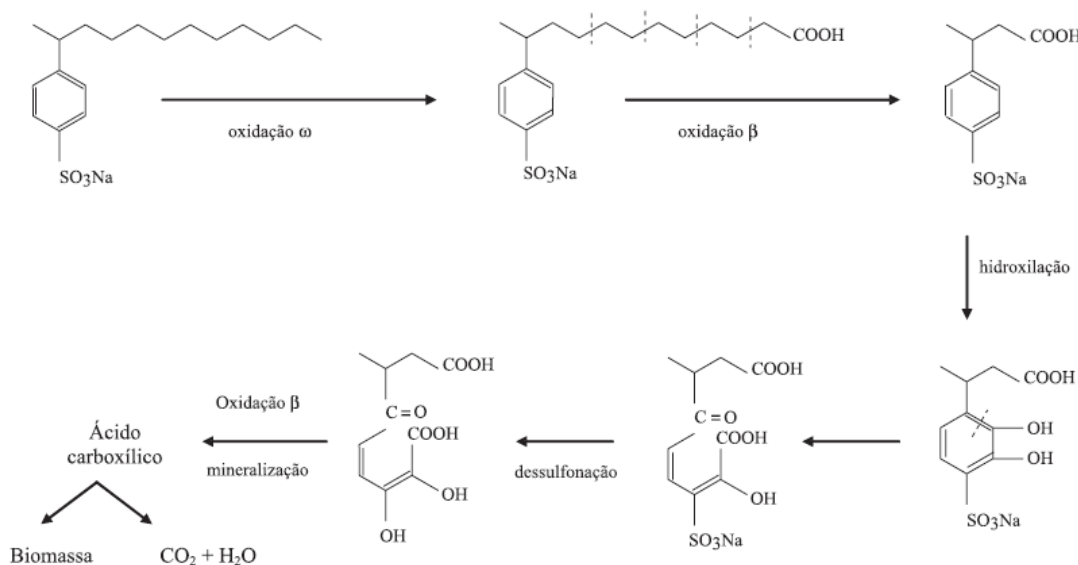
3.4.1. Biodegradação do alquilbenzeno linear sulfonado

Como o LAS apresenta níveis de remoção entre 97% e 99% (condições aeróbias), ele é considerado um tensoativo biodegradável e uma parte desta remoção deve-se a adsorção deste composto nas partículas de sólidos suspensos (MUNGRAY e KUMAR, 2009). Anteriormente, acreditava-se que só processos aeróbios poderiam degradar o LAS; vários estudos foram realizados e atualmente a rota de degradação anaeróbia não é conhecida, mas existem propostas de uma possível rota (LARA-MARTÍN et al., 2010).

A biodegradação do LAS é basicamente dividida em duas etapas. A primeira etapa envolve a quebra da cadeia hidrofóbica, a qual pode causar uma modificação em sua estrutura

e, consequentemente, de suas propriedades. Já na segunda etapa, os produtos resultantes da primeira etapa são convertidos em dióxido de carbono, água e sais minerais. As duas etapas ocorrem devido à ação de micro-organismos podendo apresentar variações nos níveis de remoção frente a mudanças nas condições do processo (PENTEADO et al., 2006). O mecanismo de degradação aeróbia envolve primeiro a degradação da cadeia alquílica com a oxidação do grupo metila (terminal) convertendo-se em álcool, aldeído e ácido carboxílico (oxidação ω) conforme Figura 3.

Figura 3. Mecanismo simplificado da degradação aeróbia do LAS.



Fonte: Penteado et al. (2006).

O ácido carboxílico formado é submetido à β -oxidação e o produto resultante passa por reação de hidroxilação, na qual ocorre a quebra do anel aromático. Depois desse processo, segue com a reação de dessulfonação e por último a formação de gás carbônico.

Trabalhos como o de Sanz et al. (2003) mostraram que é possível aplicar processos anaeróbios para degradar o LAS. Eles operaram dois reatores UASB em paralelo, um deles alimentado com co-substrato e LAS e o outro apenas com LAS. As eficiências de remoção de LAS foram de 64% e 85%, respectivamente. Diante destes valores, foi sugerido que os micro-organismos anaeróbios presentes nos reatores foram capazes de utilizar esse composto como fonte de carbono e energia, principalmente quando não havia outra fonte de carbono. Ainda citaram que sob as condições utilizadas, não foi verificada inibição na atividade metanogênica e outros efeitos negativos diante da presença de LAS no processo.

Apesar de muitos trabalhos analisarem a degradação deste composto sob condições anaeróbias, sua rota metabólica ainda precisa ser estudada e compreendida. Acredita-se que a maior dificuldade seja entender a ação dos micro-organismos presentes, visto que são sensíveis a mudanças no processo e fornecem melhores resultados em relação à remoção de LAS quando atuam em conjunto (MUNGRAY; KUMAR, 2009). Experimentos mais antigos como o de Goudar et al. (1999) já comprovaram que melhores resultados são obtidos frente à ação conjunta dos micro-organismos.

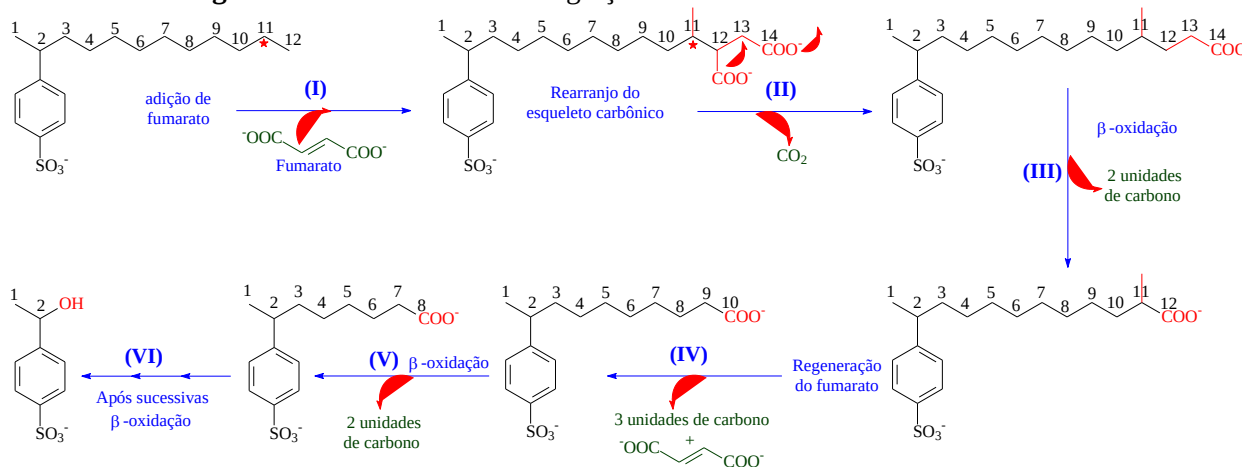
Em contrapartida, o emprego de processos anaeróbios para tratar esgotos domésticos é comum principalmente em regiões de clima quente, tornando essenciais pesquisas para degradação anaeróbia de compostos como o LAS. Para isso, é necessário encontrar as condições ótimas para aumentar a eficiência da degradação biológica e reduzir a adsorção do LAS nas partículas sólidas, visto que após tratamento, o lodo resultante do processo é removido e geralmente segue para aterros sanitários, podendo provocar contaminação do solo (MUNGRAY e KUMAR, 2009).

3.4.2. Rota para biodegradação do LAS em ambiente anóxico/anaeróbio

Experimentos 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, o trabalho não relata quais os intermediários formados (KHLEIFAT, 2006). García et al. (2005), realizando estudos em laboratório, identificou e quantificou uma baixa e constante concentração de sulfofenil carboxilato, o que ele atribuiu a percolação de oxigênio no lodo durante a sua inoculação. Entretanto, ele não relata qual o sulfofenil carboxilato identificado e quantificado.

Lara-Martín et al. (2007) avaliaram a degradação primária do LAS em sedimento marinho sob condições anóxicas e identificaram e quantificaram diferentes sulfofenil carboxilatos. Durante os 165 dias de experimento os autores observaram um aumento da concentração dos ácidos sulfofenil carboxílatos 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) reportaram um mecanismo para a degradação primária do LAS por comunidade de micro-organismos marinhos em ambiente anóxico/anaeróbio (Figura 4).

Figura 4. Possível rota de biodegradação do LAS em ambiente anóxico/aneróbico.



* Carbono subterminal onde ocorre a adição da molécula de fumarato

Fonte: Lara-Martín et al. (2010)

A rota sugerida por Lara-Martín et al. (2010) descreve o início da degradação pela 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, gerando 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.* Além do processo de biodegradação, o LAS pode ser removido através do mecanismo de adsorção, conforme será abordado no tópico seguinte.

3.4.3. Adsorção

Foust et. al. (1992) citam que adsorção é uma operação unitária, formada pela mudança de um composto da fase fluida para a superfície de uma fase sólida. No que se refere ao sólido (adsorvente), ele adsorve o composto (adsorvato), devido a interações microscópicas entre eles. O adsorvato é o composto adsorvido, que será preso pelo adsorvente.

Segundo Garcia et. al. (2005) a molécula do LAS apresenta características adsorptivas acentuadas. Quanto maior a cadeia alquílica maior será o caráter hidrofóbico da molécula. Dessa forma, a concentração na fase líquida desse surfactante diminui significativamente com o aumento da cadeia alquílica. Os homólogos da molécula de LAS que apresentam maior hidrofobicidade tendem a sofrer maior adsorção.

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).

Alencar (2015) operou um reator UASB contínuo de fluxo ascendente com pH 6 e observou cerca de 25% de adsorção do LAS. No entanto, Marinho (2015) realizou um teste fatorial com alguns parâmetros (tempo, concentração de co-substrato, pH, fonte de LAS, temperatura – T e concentração de cálcio - Ca), e obteve como resposta eficiências máximas para a adsorção do LAS de 62% e 56% em pH 8 e 6, respectivamente. A diferença foi nos demais fatores. Em pH 8 a temperatura de inoculação foi de 20°C, 50 mg DQO.L⁻¹ e em 20 dias de TDH. Quando o reator foi operado com o pH 6 a temperatura e a DQO foram mais elevadas, 30°C e 500mg.L⁻¹ e o TDH foi de 40 dias.

Um composto tende a ser mais solúvel em meio aquoso quando estão ionizados. Logo, o pH 8 favorece a ionização do LAS, favorecendo sua solubilização no meio líquido. No entanto, Souza (2013) verificou que o LAS pode se adsorver na biomassa anaeróbia tanto por ligações iônicas quanto interações hidrofóbicas. Se o LAS estiver ionizado e o meio sólido estiver carregado positivamente, haverá grande adsorção do LAS. Caso os sólidos tenha carga negativa, ocorrerá repulsão e com isso menor adsorção do LAS. Em pH 6, a molécula de LAS

tende a ficar na forma molecular e com isso pode se adsorver nos compostos orgânicos presentes na biomassa. Souza (2013) realizou um planejamento fatorial variando o pH, a relação de sólidos suspensos voláteis e fixos da biomassa, sem aeração e com aeração prévia do afluente. Neste trabalho foi observado que o processo de aeração pode ter adicionado um grupamento carboxílico na extremidade apolar, deixando a molécula mais polar. Logo, vários fatores estão relacionados com a adsorção do LAS como o pH, as cargas do sólido a temperatura, oxigenação, etc.

3.5. DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia ocorre através da degradação de compostos (sem a presença de oxigênio) que é realizada por diferentes grupos de micro-organismos, que vivem de forma mutualista; um grupo se alimenta do produto da digestão de outro grupo. De uma forma simplificada, o processo anaeróbio ocorre em quatro etapas. Na primeira etapa, a matéria orgânica complexa é transformada em compostos mais simples como ácidos graxos, aminoácidos e monossacarídeos, pela ação dos micro-organismos hidrolíticos. Na segunda etapa, as bactérias acidogênicas transformam os ácidos graxos, aminoácidos e monossacarídeos em compostos mais simples, tais como ácidos graxos de cadeia curta, ácido acético, H_2 e CO_2 . Na terceira etapa, estes produtos são transformados principalmente em ácido acético, H_2 e CO_2 , pela ação das bactérias acetogênicas. Por fim, na última etapa, os micro-organismos metanogênicos transformam esses substratos em CH_4 e CO_2 (AQUINO E CHERNICHARO, 2005).

3.5.1. Etapas da digestão anaeróbia e micro-organismos envolvidos

O processo de conversão anaeróbia é complexo e envolve 4 fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Segundo Tyagi e Lo (2013), na hidrólise, enzimas extracelulares atuam sobre polissacarídeos, proteínas e gordura. Em seguida, esses produtos são convertidos em formiatos, acetatos e ácidos graxos voláteis de alto peso molecular na fase chamada acidogênese. Na acetogênese, os ácidos e alcoóis de cadeia curta ainda são processados pelas bactérias formadoras de acetato, resultando na formação de ácido acético, dióxido de carbono e hidrogênio. E, por último, na metanogênese, o hidrogênio, formato e acetato produzido na etapa anterior são responsáveis pela formação de metano e CO_2 (biogás).

Em cada uma dessas fases, vários grupos de micro-organismos estão envolvidos, sendo sua presença e influência dependentes das condições do processo. Entre os gêneros de bactérias responsáveis pela hidrólise podem ser citados os produtores de lipases como: *Clostridium*, *Micrococcus* e *Staphylococcus*, responsáveis pela conversão de lipídeos a ácidos graxos. Já os gêneros produtores de proteases que se destacam são: *Bacteroides*, *Butyrvibrio*, *Clostridium*, *Fusobacterium*, *Selenomonas*, *Streptococcus*, *Proteus*, *Peptococcus* e *Bacillus*. Além disso, bactérias do gênero *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Acetivibrio* e *Eubacterium*, que são responsáveis pela quebra de polissacarídeos, convertendo-os em açúcares com menor peso molecular (ABREU, 2007). Ainda segundo esta autora, as bactérias acidogênicas mais comuns em processos anaeróbios são as pertencentes aos gêneros *Ruminococcus*, *Butyribacterium*, *Propionibacterium*, *Lactobacillus*, *Pseudomonas*, *Desulfobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Escherichia* e novamente às pertencentes aos gêneros: *Eubacterium*, *Clostridium*, *Bacteroides* e *Streptococcus*. Com relação às acetogênicas podem ser encontrados micro-organismos pertencentes ao gênero *Acetobacterium*, *Acetoanaerobium*, *Acetogenium*, *Butyribacterium*, *Clostridium* e *Pelobacter*. Na fase de metanogênese, predomina a presença e atividade das arqueias metanogênicas (ABREU, 2007; DELFORNO et al., 2012).

Em um sistema anaeróbio é possível encontrar arqueias metanogênicas que utilizam compostos metilados (ex. metilaminas, metanol), sendo conhecidas como metilotróficas. Além destas, existem as hidrogenotróficas e acetotróficas ou acetoclásticas responsáveis no primeiro caso pelo uso de CO₂, H₂, formiato e alguns alcoóis e acetato no segundo (DELFORNO et al., 2012).

3.5.2. Parâmetros que influenciam na digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia apresenta um delicado sistema ecológico, sendo sensível a variações das condições ambientais, especialmente para as espécies arqueobactérias metanogênicas, identificadas como aquelas mais fortemente afetadas por estas variações. De uma forma geral, os fatores de interesse da digestão anaeróbia são: a temperatura, o pH, alcalinidade, acidez volátil e os nutrientes.

3.5.2.1. Temperatura

Lettinga et. al. (1996) aponta três faixas de temperatura que definem o conjunto de microorganismos adaptados a elas. As faixas são: psicrófita (0° C a 20°C), mesófila (20°C a 45°C) e termófila (45° a 70°C). Van Haandel e Lettinga (1994) concluem, analisando estudos de vários autores, que, na faixa de 30° C a 40° C, obtém-se a maior taxa de digestão anaeróbia. Para a temperatura abaixo de 30° C a taxa máxima de digestão anaeróbia decresce a uma taxa de 11% a cada 1° C, que pode expressar a taxa relativa de digestão com auxílio de uma equação de Arrhenius.

3.5.2.2. pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis

O pH é um fator importante no crescimento das bactérias, sendo que a maioria delas não tolera pH acima de 9,5 ou abaixo de 4,0. Metcalf & Eddy (1991) citam a faixa ótima de pH para o crescimento de bactérias entre 6,5 e 7,5. No entanto, Von Sperling (2007) cita que para uma faixa de pH (6 e 8), o sistema ainda pode estabilizar a matéria orgânica à metano. No processo de digestão anaeróbia, a etapa de formação de ácidos voláteis pode conduzir a uma diminuição do pH, caso a taxa de consumo seja menor que a de produção. Nas condições normais de funcionamento, o sistema possui alcalinidade capaz de neutralizar os ácidos formados e tamponar o pH. Esse aumento de alcalinidade no reator é devido, de forma geral, a amonificação e ao consumo de ácidos graxos. Na operação de reatores anaeróbios, uma das preocupações principais é o de evitar a acidificação (azedamento). Esse “azedamento” do reator acontece por serem as bactérias produtoras de ácidos menos sensíveis ao pH, que as arqueobactérias metanogênicas. As bactérias acidogênicas possuem uma faixa de ação bastante ativa mesmo para baixos valores de pH, chegando até pH igual a 4,5.

O controle do pH torna-se o elemento central na busca da operação eficiente de reatores anaeróbios. O equilíbrio da digestão anaeróbia está associada à capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos formados e tamponar o pH quando ocorrer acumulação de ácidos voláteis. Desta maneira, existe uma íntima relação entre estes dois fatores. Na interação da alcalinidade com os ácidos graxos voláteis, a alcalinidade de bicarbonato é convertida em alcalinidade de ácidos voláteis. Estas duas parcelas, alcalinidade bicarbonatos (parcial) e alcalinidade de ácidos voláteis (intermediária), compõem a alcalinidade total do processo de digestão anaeróbia. A relação alcalinidade

intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) é sugerida por Ripley et al. (1986) como um parâmetro extremamente importante como indicador da estabilidade da operacional. Valores próximos de 0,3 indicam estabilidade do processo, sendo que valores acima de 0,3 indicam distúrbios no processo de digestão anaeróbia no reator.

3.5.2.3. Nutrientes

Von Sperling (2007) cita que para o processos biológicos de tratamento sejam operados com sucesso, os nutrientes inorgânicos, necessários ao crescimento dos micro-organismos, devem ser fornecidos em quantidades suficientes. Se as concentrações de nutrientes não forem supridas, alguma forma de compensação deve ser realizada, seja através da aplicação de menores cargas ao sistema de tratamento, ou permitindo que a eficiência do sistema seja reduzida. Geralmente, os esgotos sanitários apresentam a quantidade de nutrientes em concentrações adequadas para o desenvolvimento e crescimento de micro-organismos responsáveis pela digestão anaeróbia.

3.6. TRATAMENTO ANAERÓBIO NA REMOÇÃO DO LAS

Diante da ampla aplicação de tensoativos aniônicos na composição de detergentes domésticos e industriais, esses compostos têm sido alvo constante de pesquisas. No entanto, o LAS por seu elevado consumo mundial tem recebido maior atenção. Mesmo após passar pelas estações de tratamento, ainda é possível encontrar concentrações de LAS e intermediários do processo de degradação como o ácido sulfofenil carboxílico (SPC) em corpos receptores, sedimentos e solo, provocando danos ao meio ambiente (PENTEADO et al., 2006; GONZÁLEZ et al., 2012).

Mungray e Kumar (2009) fizeram uma revisão sobre os riscos provocados pela presença de LAS em vários compartimentos do meio ambiente. Além disto, estes autores compararam a concentração final de LAS em estações de tratamento aeróbias e anaeróbias, constatando maiores concentrações e, portanto, maiores riscos ambientais, em condições anaeróbias. No entanto, o emprego de processos anaeróbios para tratar esgotos domésticos é comum principalmente em regiões de clima quente como tropicais e subtropicais verificadas nos estados brasileiros. Desta forma, o tratamento anaeróbio é realizado em maior parte por

meio de reatores anaeróbios de fluxo ascendente, também conhecidos como UASB, do inglês '*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*' (KASSAB et al., 2010; CHONG et al., 2012).

O emprego desse tipo de tratamento apresenta algumas vantagens em relação aos processos aeróbios, tais como: (i) baixo consumo de energia, pois o consumo energético do reator é quase insignificante em relação a todas as outras operações nas estações de tratamento, que podem ser feitas por ação da gravidade, reduzindo custos funcionais, operacionais e de manutenção da ETE; (ii) baixa produção de lodo, devido à baixa taxa de crescimento dos micro-organismos anaeróbios. O lodo produzido geralmente é bem estabilizado; (iii) a construção e operação dos reatores e demais etapas é relativamente simples; (iv) apresenta baixa exigência nutricional e possui alta disponibilidade de macro e micronutrientes (AIYUK et al., 2006; KASSAB et al., 2010; CHONG et al., 2012; STUCKEY, 2012).

Alguns estudos foram feitos com o objetivo de maximizar a remoção de LAS através de processos anaeróbios. Para isso, vários autores empregaram diversas configurações de reatores e variaram parâmetros, tais como: inóculo, substratos e material de suporte. Oliveira et al. (2009) trabalharam com dois reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), com biomassa imobilizada em carvão vegetal (reator 1) e leito misto com argila expandida e espuma de poliuretano (reator 2), com remoção de LAS de 28% e 27%, respectivamente. Duarte et al. (2010a) reportaram resultados da remoção de LAS também em reator anaeróbio de leito horizontal, com biomassa imobilizada (espuma de poliuretano). A presença e ausência de co-substratos foram testadas, e a remoção máxima de LAS foi de aproximadamente 40 % na ausência dos mesmos.

Assim como estes autores, Oliveira et al. (2010) também utilizaram inóculo proveniente de reator UASB, empregado no tratamento de efluentes derivados da suinocultura, porém em reatores anaeróbios de leito fluidizado. Nesse estudo, foram testados quatro tipos de materiais suporte: carvão ativado, argila expandida, pérolas de vidros e areia. Nas condições aplicadas, o reator contendo areia forneceu maior percentual de remoção do LAS (99 %).

Carosia et al. (2014) estudaram a degradação anaeróbia do LAS contido em uma determinada marca de sabão em pó, porém utilizando o mesmo sistema descrito por Oliveira

et al. (2010). A remoção de LAS ficou em torno de 48 % e foi sugerido que os compostos presentes na composição do sabão podem ter inibido alguns grupos de micro-organismos, sendo responsável pelo aumento na concentração de ácidos graxos voláteis.

Duarte et al. (2010b) apresentaram remoção de LAS entre 24% e 37%, na presença de substratos, e em torno de 53% na ausência, trabalhando com reator anaeróbio em bateladas sequenciais e biomassa granular. Okada et al. (2013) realizaram testes para otimizar a degradação de LAS em reator anaeróbio UASB variando a biodisponibilidade do LAS com base na concentração de biomassa do sistema, tempo de detenção hidráulica e concentração de co-substratos. A remoção máxima (76%) foi obtida diante da menor concentração de carga orgânica.

Apesar de a literatura dispor de vários trabalhos sobre degradação anaeróbia do LAS, como os citados neste tópico, a rota de degradação anaeróbia deste composto ainda não foi definida. Além disto, é necessário desenvolver um estudo mais detalhado dos micro-organismos, bem como da ação que cada um deles provoca no processo, principalmente diante de modificações no sistema. Só assim, será possível estreitar o caminho para obter esta definição. O tópico a seguir abordará alguns tipos de reatores empregados nos três últimos anos para biodegradação do LAS.

3.7. REATORES EMPREGADOS NA BIODEGRADAÇÃO DO LAS

Conforme apresenta a Tabela 1, serão apresentados os resultados de remoção do LAS por degradação em diferentes tipos de reatores anaeróbios.

Tabela 1. Configurações de reatores para biodegradação anaeróbia do LAS.

Reator	TDH	LAS (mg.L ⁻¹)	Fonte de LAS	pH	Biodegradação LAS (%)	Referência
Batelada	40 d	30	Detergente	8,0	72	MARINHO (2015)
			Padrão		71	
UASB	35 h	11	Lavanderia	7,0	82 ± 9	OKADA et al. (2014)
	35 h	10	Padrão		45 ± 16	
UASB	6 h	12-13	Padrão	7,0	18	OKADA et al. (2013a)
	35 h				35	
					39	
					53	
					47	
	80 h				76	
UASB	24 h	14	Padrão	7,0	19	OKADA et al. (2013b)
EGSB	36 h				46	
UASB Bancada	8 h	3 ± 2	Padrão	7,3	-	SOUZA (2013)
Batelada^a		15	Padrão DETEN	7,0	69 ± 7	
Batelada^b				7,0	60 ± 16	
Batelada^c				8,0	39 ± 13	
Batelada^d				7,0	37 ± 10	

a,b: aeração do afluente; **c,d:** sem aeração do afluente.

Okada et al. (2014) operaram um reator UASB por 112 dias, dos quais 15 dias o reator foi alimentado somente com a mistura de co-substratos (etanol, metanol, extrato de carne). Após os 15 dias, o reator recebeu uma das fontes de LAS (de uma lavanderia ou LAS padrão Aldrich, CAS No. 25155-30-0).

Okada et al. (2013a) iniciaram a operação de reatores UASB, também com uma mistura de co-substratos, e no 31^a dia iniciaram a alimentação com LAS padrão (Aldrich, CAS No. 25155-30-0). Eles observaram que ao aumentar o tempo de detenção hidráulico (TDH) do reator UASB de 8h para 80h, a eficiência de biodegradação aumentou de 18% para 55%. No entanto, os pesquisadores não observaram diferença significativa quando o TDH mudou de 35 para 80h. A maior taxa de biodegradação do LAS observada pelos pesquisadores foi em torno de 76%.

Okada et al. (2013b) avaliaram dois reatores diferentes, sendo um UASB, com TDH de 24 h e o outro EGSB, com TDH de 36 h até 85^a dia. A biomassa inoculada foi proveniente de um abatedouro. O co-substrato foi composto por uma mistura de metanol e etanol. Eles empregaram uma temperatura de $30 \pm 1^\circ\text{C}$, com uma duração de 174 e 196 dias, para os reatores UASB e EGSB, respectivamente. O LAS foi adicionado após o período de adaptação de 35 dias. Esta concentração de LAS para ambos os reatores foi em torno de 14 mg.L^{-1} . Enquanto o tempo de operação foi 139 e 141 dias, para UASB e EGSB, respectivamente. A eficiência de remoção do reator UASB foi menor que o reator EGSB, $89 \pm 5\%$ e $96 \pm 3\%$, respectivamente. Da mesma forma ocorreu com a eficiência de biodegradação do LAS que, foi maior no reator EGSB (46%) do que no UASB (19%). Consequentemente, mais LAS ficou aderido ao lodo do reator UASB, logo mais LAS foi adsorvido.

Souza (2013) monitorou um reator UASB de bancada por 517 dias. Seu pH afluente apresentava valor de 7,3. Em todos os reatores em batelada a concentração de biomassa e de LAS foram de 2 g SSV.L^{-1} , e 15 mg.L^{-1} , respectivamente, porém variaram o pH (6, 7, 8 e 9), a DQO (246, 672, 1099, 1525, 1951, 2804 mg.L^{-1}), a concentração de óleo (0,9; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0 e 9,0). Além disso, foi avaliada a influência da presença ou ausência da oxigenação do LAS, antes de entrar em contato com o afluente. Sem aeração prévia, a maior biodegradação ($47 \pm 12\%$) foi obtida a pH 8, DQO 1099 mg.L^{-1} , concentração de óleo de $0,9 \text{ g.L}^{-1}$, e relação de SSV: SSF da biomassa 1:1,45. Enquanto com aeração prévia, a melhor biodegradação ($49 \pm 1\%$) foi alcançada a pH 7, DQO 1525 mg.L^{-1} , concentração de óleo de 5 g.L^{-1} , e relação de SSV: SSF da biomassa de 1:1,45.

Sanz et al. (2003) trabalharam com TDH de 12 h. O substrato foi composto por uma mistura formada por acetato, propionato, butirato, lactato, metanol, etanol e sacarose. Eles empregaram uma temperatura de $30 \pm 2^\circ\text{C}$, em dois reatores alimentados de formas distintas. O primeiro reator recebeu a mistura de co-substratos e o 5 mg LAS.L^{-1} a pH 7,3, por 3 meses. Enquanto que no reator 2, a alimentação com a mistura dos co-substratos foi cessada quando o estado estacionário foi atingido. Assim, o reator 2 foi alimentado somente com o LAS, a um pH 6,8. Este último reator apresentou melhor eficiência para biodegradação do LAS (64%) do que o primeiro (85%).

3.8. ALGUNS PARÂMETROS QUE PODEM INFLUENCIAR NA REMOÇÃO DO LAS

Alguns autores estudaram a influência de variados parâmetros na remoção do LAS, e a interação desses parâmetros entre si (Fernandez et al., 1995; Mauffret et al., 2011; Souza, 2013; Alencar, 2014; Marinho, 2015). Entre os fatores estudados alguns discutidos brevemente neste item: aeração, pH, temperatura, concentração de óleo e concentração de LAS.

Fernandez et al. (1995) estudaram o efeito do pH na adsorção de LAS em algas. As algas da espécie *Gracilaria debilitis* foram extraídas de um meio de cultura agar-agar e maceradas, formado uma polpa. A composição da polpa de alga era basicamente orgânica, celulose (35 a 79%), hemicelulose (14 a 19) e cinzas (9 a 17%). Os autores observaram que em pH 3 ocorreu a maior adsorção de LAS em comparação com pH 4 e 6,2. Os autores sugeriram que a superfície das algas era carregada negativamente. Com a adição de H^+ , a superfície das algas foi neutralizada, favorecendo assim a adsorção do LAS.

O comportamento da temperatura foi estudado em alguns trabalhos sobre a biodegradação do LAS (QUIROGA e SALES, 1989; PRATS et al., 1997; LOBNER et al., 2005; MAUFFRET et al., 2011; SOUZA, 2013; MARINHO, 2015). A maioria destes trabalhos estudou este parâmetro individualmente, e os dois trabalhos mais recentes avaliaram a interação de outros parâmetros com a temperatura. Quiroga e Sales observaram que acima de 15°C a remoção de LAS é melhorada, em contrapartida Lobner et al. (2005) observaram que o aumento de 32 para 55°C afeta a remoção do LAS. Embora a teoria cinética afirme que o aumento da temperatura acelera as reações, esta regra não pode ser seguida para os micro-organismos.

A aeração prévia do afluente foi um fator importante para promover a degradação anaeróbia do LAS. Esta exposição ao oxigênio pode gerar uma quebra do anel benzênico do LAS, bem como pode causar uma desulfonação o que pode resultar em maiores valores de eficiência de biodegradação (LARSON et al., 1993; DENGGER e COOK, 1999; SOUZA, 2013).

Observa-se, pelos trabalhos citados, que a remoção do LAS pode ser influenciada pelos parâmetros citado anteriormente ou até mesmo pela interação entre eles. Alencar (2014)

trabalhou com 4 fases distintas com pH 6 (constante), com e sem a presença de aeração e óleo, utilizando um planejamento fatorial 2^2 . A fase 1 (sem aeração e sem óleo), bem como a fase 2 (com aeração e sem óleo) mostraram diferença na adsorção e biodegradação, sendo a degradação mais favorável na primeira fase, na qual apenas o pH foi alterado. Na fase 2, com a adição do óleo, 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.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi organizado em dois experimentos, ambos empregando reator contínuo UASB. O primeiro foi um reator em escala de laboratório, instalado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) do bairro Mangueira em Recife; e o segundo foi em escala de bancada instalado no laboratório de saneamento ambiental (LSA) na UFPE (Figura 5). Os experimentos serão detalhados individualmente mais adiante.

Figura 5. Representação esquemática dos experimentos realizados neste trabalho.



O reator do Experimento 2, foi alimentado com ARS objetivando obter um maior controle das condições operacionais estabelecidas para o reator (pH 8 e adição de LAS), assim o Experimento 2 trabalhou com uma concentração conhecida de Demanda Química de Oxigênio (DQO).

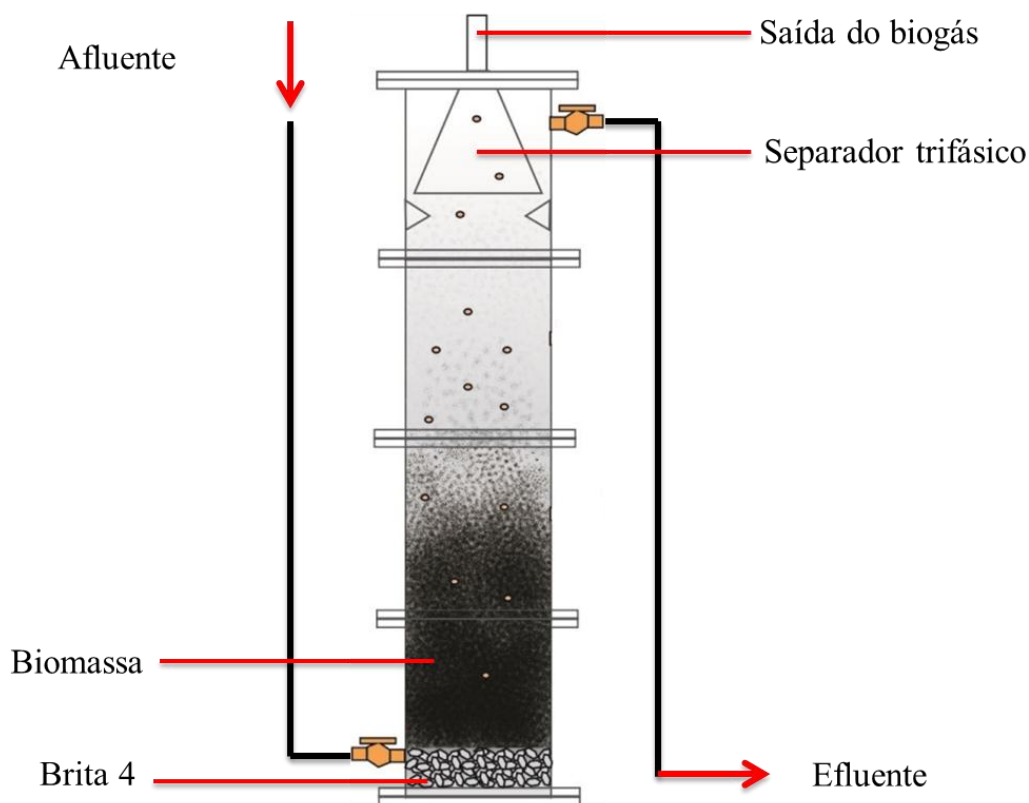
4.1. APARATO EXPERIMENTAL

4.1.1. Experimento 1 – Esgoto da ETE Mangueira

O reator UASB utilizado neste experimento foi confeccionado em acrílico, com 2 cm de espessura, 4 módulos de 50,6cm totalizando uma altura de 203,6 cm e 14,3 cm de

diâmetro. Possuía volume útil de 32,67 L, um ponto de coleta do lodo a 23,5 cm da base e a saída de efluente ficava a 180 cm da base. A representação esquemática do reator pode ser observada na Figura 6.

Figura 6. Representação esquemática do reator UASB.



Fonte: Souza (2013)

O reator foi inoculado inicialmente com 11 L com concentração de sólidos suspensos voláteis de 20 g de lodo anaeróbio, retirados de uma das oito células que compõe o reator UASB em escala real da ETE Mangueira. Este reator foi operado com um tempo de detenção hidráulico (TDH) de 12h, vazão média de 2,66 L/h e alimentado continuamente com esgoto domésticos. O controle da vazão era feito por uma bomba de pulso. O afluentes após a caixa de areia do reator UASB em escala real era armazenado em uma bombona de 250L, renovado diariamente. Todo o volume armazenado na bombona era empregado para alimentar o reator diariamente.

4.1.1.1. Operação do reator

O experimento foi conduzido em quatro fases como mostra aTabela 2. Como dito anteriormente, este reator foi alimentado com esgoto real, mas algumas pequenas alterações foram feitas para diferenciar as 4 fases. Em todas as fases foi empregado pH 8. Para isso, uma solução de hidróxido de sódio a 40% era adicionada aoafluente diariamente, no momento de enchimento da bombona de 250L.Devido a grande variação na concentração de LAS no esgoto real da ETE Mangueira, para melhor avaliar sua remoção, adicionava-se também à bombona uma solução de LAS, para atingir 5mg LAS.L^{-1} , além do LAS já existente no afluente.

O experimento foi dividido em fases para verificar o efeito causado pelo óleo e pela aeração do afluente no processo de biodegradação, adsorção e dessorção do LAS.A concentração de material gorduroso no meio líquido pode induzir ou inibir a adsorção ou dessorção do LAS e segundo alguns autores (GARCIA et al., 2005; FOUNTOLAKIS et al., 2009), a degradaçãoanaeróbia do LAS só ocorrerá após a reação do LAS com o oxigênio molecular. Por isso, estes parâmetros foram escolhidos para serem estudados, e avaliados os seus efeitos individuais e de interação na remoção do LAS em ambientes anaeróbios. As quatro fases foram executadas em sequência: 1, 2, 3 e depois a 4. Após a operação da fase 4, repetiu-se a operação da fase 1 devido a problemas com a quantificação do LAS. A repetição da primeira fase durou 14 dias, como as mesmas condições citadas anteriormente. Para definir as formas de operação em cada fase, foi utilizado um planejamento fatorial 2^k .

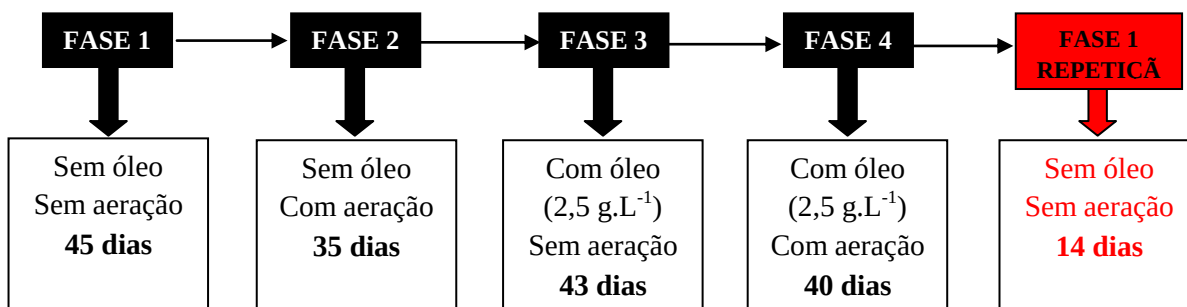
Tabela 2. Matriz de planejamento do experimento fatorial 2^k , com o reator da ETE Mangueira.

Fases de operação	pH	LAS (mg.L ⁻¹)	Tempo (dias)	Óleo (mg.L ⁻¹)	Aeração
1	8	4	40	0	Sem aeração
2				0	Com aeração
3				0,25	Sem aeração
4				0,25	Com aeração

Na Figura 7 observa-se ainda que para fase 1 não houve adição de óleo, nem tampouco aeração do afluente. Na fase 2 também não houve adição de óleo, porém houve aeração. Nas fases 3 e 4 houve adição de óleo na concentração de $0,25\text{ g.L}^{-1}$, porém a terceira

fase ocorreu sem aeração e a quarta com aeração. A aeração foi feita diretamente nos potes, para que não houvesse risco de ocorrer oxigenação do afluente.

Figura 7. Fluxograma de operação do reator da ETE Mangueira.



A fonte externade LAS empregada foi o detergente comercial (*Minuano Fresh*), com pureza determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), que tinha em média 6% de LAS. Nas fases que era necessário aeração (fases 2 e 4), o detergente foi aerado por volta de 5 minutos com uma bomba de aquário, atingindo uma concentração de oxigênio dissolvido (OD) entre 8 e 9mg.L⁻¹. A Figura 8 mostra o multiparâmetro empregado para medição de OD no momento da aeração da fonte de LAS e o aerador de aquário.

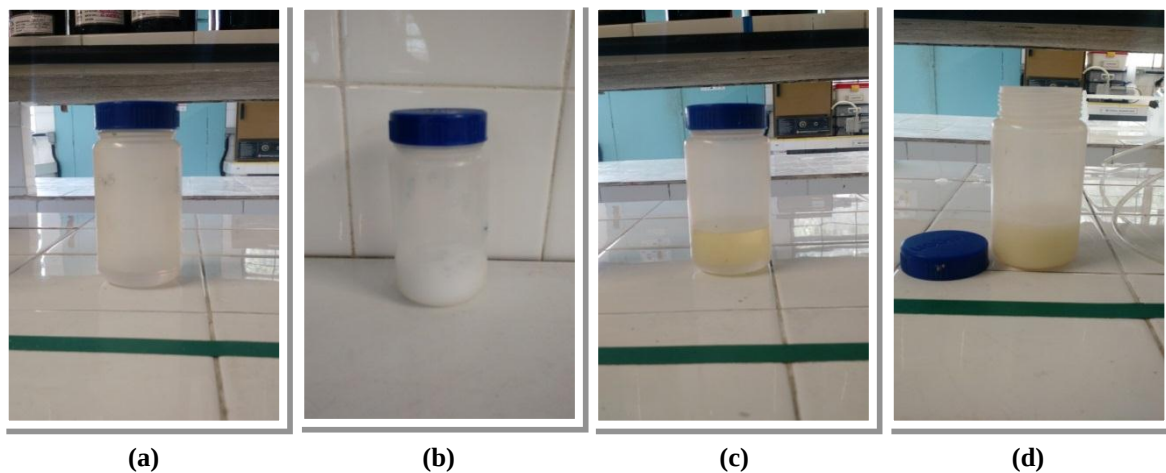
Figura 8. Multiparâmetro utilizado para medição de OD.



Fonte: A autora (2016)

Na Figura 9 são demonstrados as soluções preparadas em laboratório para adicionar à bombona e manter as condições de cada fase. Na fase 1 foi adicionado apenas o detergente; na fase 2 foi adicionado detergente após ser aerado; na fase 3 adicionou-se óleo e detergente e finalmente na fase 4 colocou-se detergente aerado e óleo.

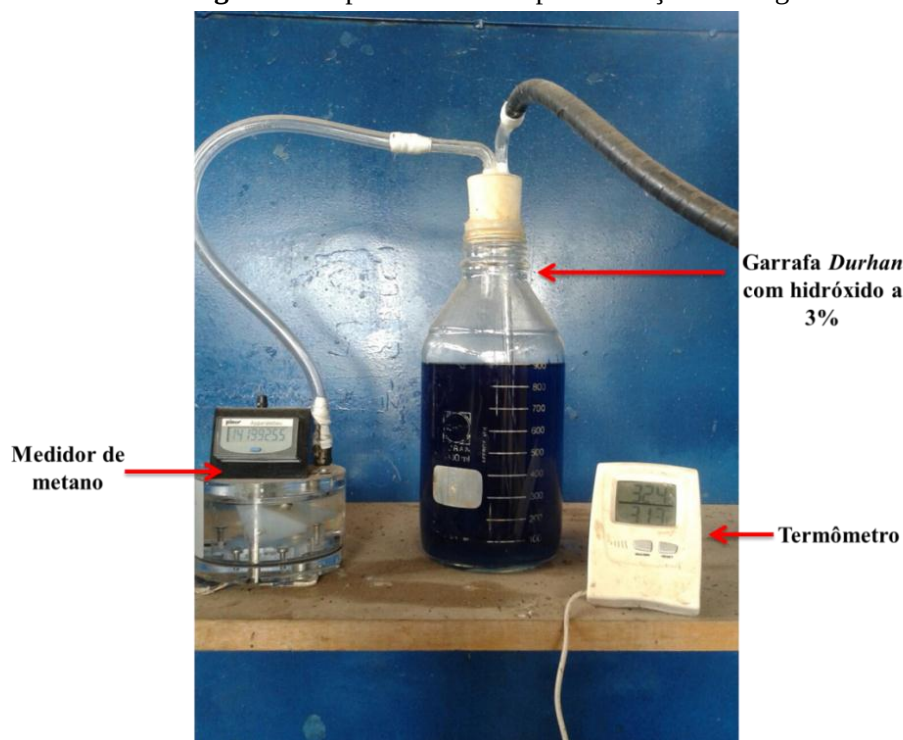
Figura 9. Soluções utilizadas para ajustar o afluente em cada fase. Fase 1 - Apenas o detergente (a), Fase 2 - detergente aerado (b), Fase 3 - detergente mais óleo (c) e Fase 4 - detergente aerado e, óleo (d).



Fonte: A autora (2016)

A leitura do metano era feita através de um medidor de metano (Figura 10), no qual foi conectada uma garrafa *Durhan*, com 1L de hidróxido de sódio a 3%. A temperatura externa e interna do reator foi verificada a cada dia de coleta.

Figura 10. Aparato utilizado para medição do biogás.



Fonte: A autora (2016)

4.1.1.2. Monitoramento

O reator foi operado por 219 dias e o monitoramento foi realizado 2 vezes por semana através de determinações de campo, análises físico-químicas e análises cromatográficas. Algumas determinações foram realizadas em frequências diferentes como mostra a Quadro 1. O pH obrigatoriamente foi lido todos os dias e corrigido caso necessário, pois ele tinha que ser mantido em pH 8.

Quadro 1. Frequência e métodos utilizados durante o experimento 1. AF: afluente; EF: efluente (Experimento 1)

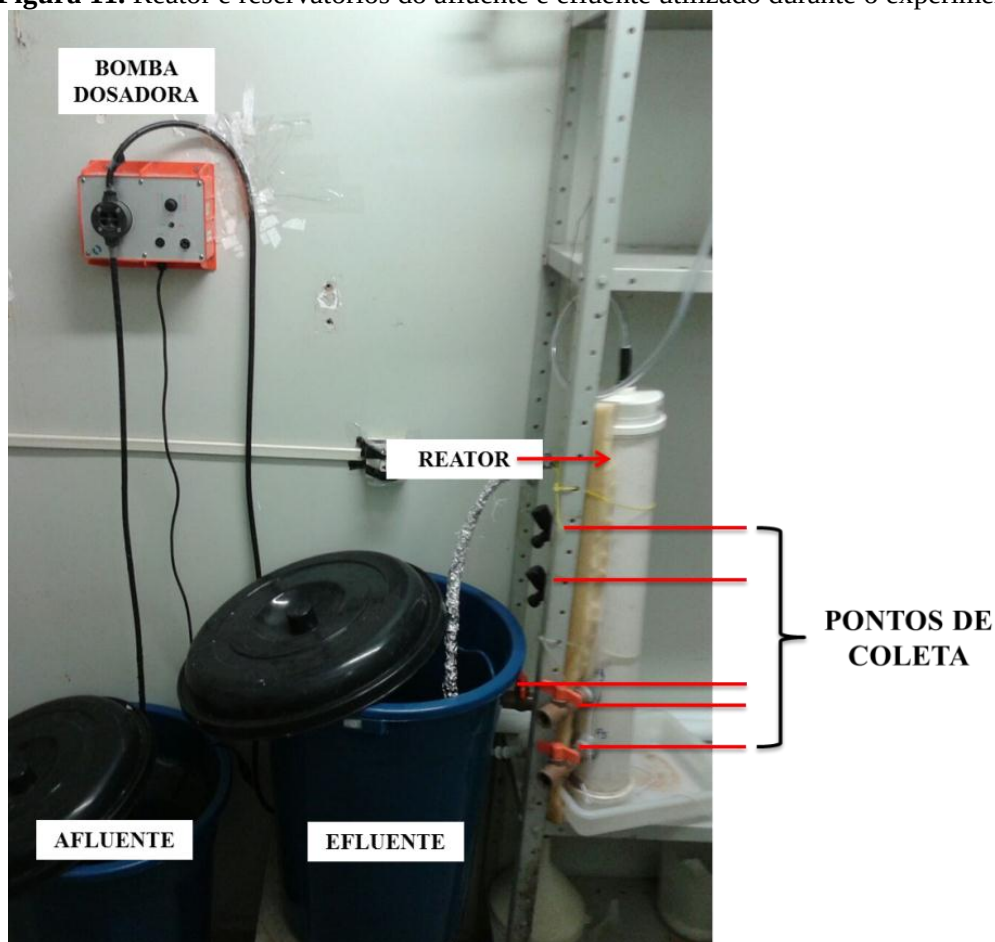
Parâmetro	Pontos de amostragem	Método	Frequência
Vazão	EF	Medição direta	1x por semana
Temperatura (°C)	Ambiente, AF e EF	Termômetro/Multiparâmetro	2x por semana
OD	AF e EF	Multiparâmetro portátil	1x por semana
pH	AF e EF	Multiparâmetro portátil	5 x por semana
Potencial de oxidação redução	AF e EF	Multiparâmetro portátil	2 x por semana
Condutividade	AF e EF	Multiparâmetro portátil	2 x por semana
Metano	AF e EF	Medidor de metano	2 x por semana
SSV	AF e EF	Gravimétrico	1 x por semana
DQO	AF e EF	Colorimétrico	2 x por semana
Alcalinidade Total	AF e EF	Titulométrico	2 x por semana
Óleos e graxas	AF e EF	Extração a quente no soxlet	1 x por semana
Dureza total	AF e EF	Titulométrico	2 x por semana
Dureza de cálcio	AF e EF	Titulométrico	2 x por semana
AGV	AF e EF	Cromatográfico	2 x por semana
LAS	AF e EF	Cromatográfico	2 x por semana
Sulfato	AF e EF	Cromatográfico	2 x por semana

Nos dias de coleta em campo eram realizadas as determinações de pH, potencial redox, condutividade, tanto do afluente quanto do efluente. As respostas esperadas quanto à remoção de matéria orgânica foram medidas em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) BRUTA-BRUTA e BRUTA-FILTRADA. Todas as amostras foram realizadas em triplicata, para maior confiabilidade dos resultados. A DQO bruta e filtrada, o pH, a alcalinidade, os sólidos suspensos voláteis (SSV) foram determinados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.1.2. Experimento 2

O reator foi construído com tubo do polímero policloreto de vinila – PVC, o qual possuía formato cilíndrico, com altura de 0,68m, diâmetro de 0,10m perfazendo um volume útil de 4,15L, conforme Figura 11. Este reator foi operado com TDH de 12h, vazão média de $0,33\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ e alimentado continuamente com água residuária sintética (ARS). O controle da vazão era feito por uma bomba de pulso.

Figura 11. Reator e reservatórios do afluente e efluente utilizado durante o experimento.

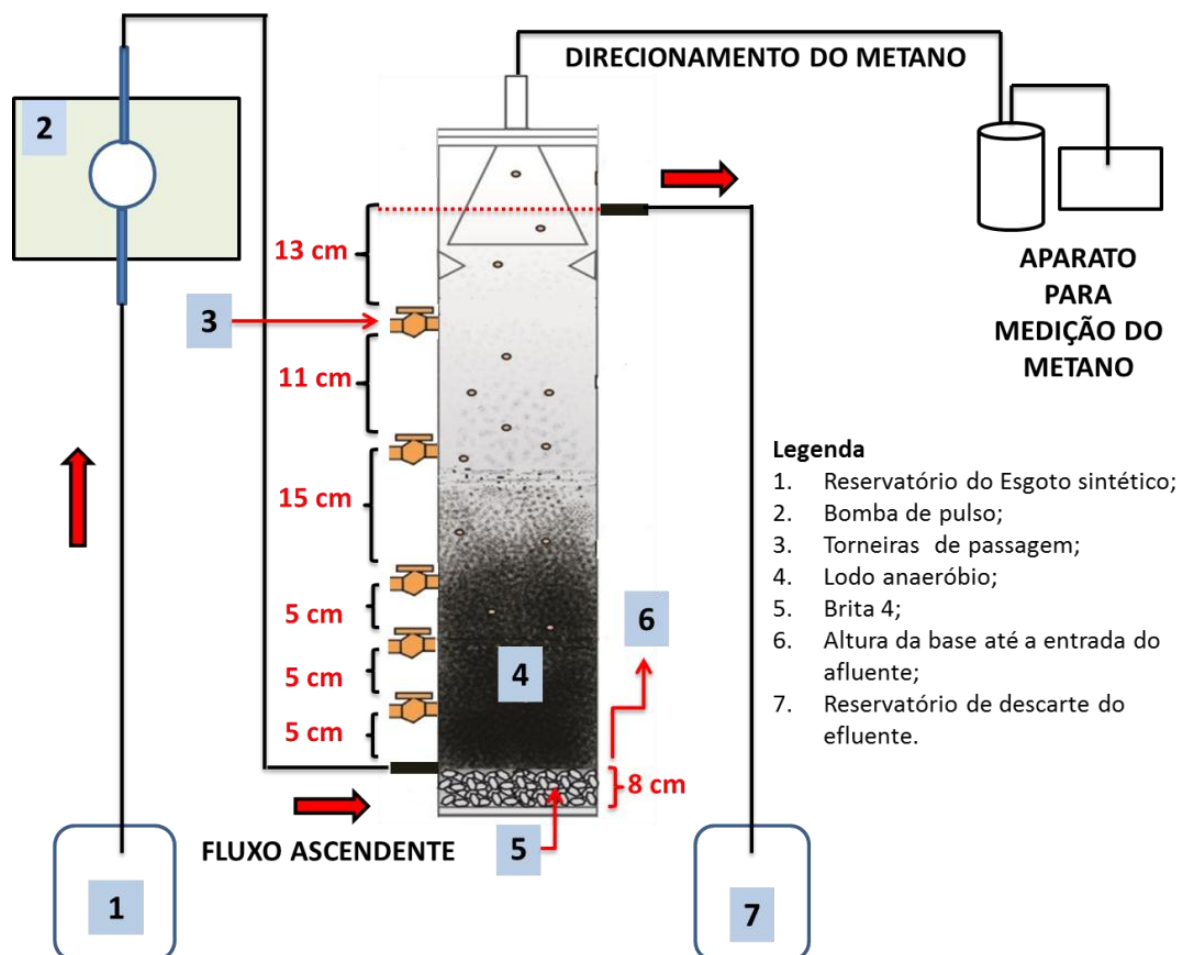


Fonte: A autora (2016)

Ao longo do reator existiam 5 pontos de coleta como mostra a Figura 12, no qual foram acopladas torneiras de passagem, com o objetivo de realizar coletas de lodo para quantificação de LAS. As torneiras do ponto 1, 2 e 3 tiveram espaçamento entre si de 5cm de altura e as torneiras do ponto 4 e 5 tiveram espaçamento de 15 e 11cm, respectivamente. A altura

da base até o ponto 1 foi de 13cm. Colocou-se brita número 4 da base até a entrada do afluente, correspondendo a uma altura de 8cm.

Figura 12. Desenho esquemático do funcionamento do sistema.



Fonte: A autora (2016)

4.1.2.1. Coleta e caracterização da biomassa

Seis litros de lodo foram coletados na ETE Mangueira, na célula 7 na altura de 2,5 m, no dia 15/01/2015, às 14 horas. Ao chegar ao laboratório, o lodo passou pelo processo de elutriação, no qual a biomassa foi submetida a um pré-tratamento para retirada de sujeiras. Este procedimento consistiu em transferir o lodo para um balde de 20L e lavá-lo com água potável. Ao final de cada lavagem, esperou-se o lodo sedimentar para remoção da água do sobrenadante. Esse processo foi repetido várias vezes até que a água do sobrenadante estivesse clarificada. Após o processo de elutriação, a biomassa foi caracterizada, através das

determinações de sólidos totais voláteis e fixos (STV e STF) e massa de LAS adsorvido ($\text{mg LAS.g}^{-1}\text{ST}$). O inóculo anaeróbio possuía aproximadamente 20 g SSV.L^{-1} e o volume de lodo anaeróbio adicionado ao reator foi de 1,15L correspondente a cerca de 1/3 do seu volume útil.

Os STF e os STV foram determinados, conforme a APHA (2005), 10g do lodo sedimentado foram pesados em uma cápsula de porcelana (p_1), sendo levado a uma estufa com temperatura de 105°C por 24h. Uma vez retirada, a cápsula foi levada a um dessecador até que atingisse a temperatura ambiente para ser pesada, a qual foi denominada (p_2). Posteriormente, a cápsula foi colocada na mufla a uma temperatura de 550°C por 1h. Ao término, foi transferido para o dessecador até que esfriasse e fosse pesado (p_3).

Para determinar o LAS na biomassa, esta foi seca em estufa a 105°C por 24h e colocada no dessecador para que esfriasse. Posteriormente, pesou-se 1g da biomassa seca dentro de um cartucho de celulose. O cartucho foi transferido para o Soxhlet, onde 150mL de metanol comercial foram adicionados ao balão de fundo chato, no qual havia pérolas de bórax, a fim de auxiliar a transferência de massa. Após 8h de extração, o aquecimento foi desligado e foi aguardado o resfriamento do sistema. O conteúdo do balão de fundo chato foi transferido para um balão volumétrico de 100mL. O restante de metanol que permaneceu no Soxhlet foi utilizado para lavar o balão de fundo chato, e assim, promover o arraste de todo LAS que possa ter ficado no balão até completar o menisco. Caso o volume do balão volumétrico ultrapasse o volume, evaporava-se cerca de 25% do conteúdo, depois ressuspendia-se para 100mL. Cerca de 1mL foi retirado e filtrado em membrana de *nylon* de $22\mu\text{m}$. Em um vial de 1,5mL, adicionou-se $500\mu\text{L}$ do filtrado e $500\mu\text{L}$ de água classe A (*Mili-Q*).

4.1.2.2. Aclimação da biomassa

Antes de iniciar a operação do reator, o lodo foi aclimatado por 35 dias dentro de um balde de 20L, no qual o volume útil ocupado foi de 10L, como o objetivo de preparar o lodo para as condições posteriormente impostas ao reator (pH e concentração de LAS) conforme pode ser observado na Figura 13.

Figura 13. Ilustração da aclimação realizada antes da inoculação.



Fonte: A autora (2016)

O volume da solução de macronutrientes correspondeu a 20% do volume útil, 2L. Uma solução AGVs, composta por 1g de ácido acético (C2), 1g ácido propanoico (C3) e 1g ácido butírico (C4) foi o substrato empregado, cuja concentração final em termos de DQO foi de 440 g DQO.L⁻¹. Para controlar o pH da solução de AGVs em 7, foi empregada uma solução de hidróxido de sódio a 40%. A quantidade de substrato utilizada foi determinada com base no volume útil do balde de condicionamento. Adicionou 11mL da solução de AGV ao balde para obter 493mg DQO.L⁻¹. Posteriormente, foi completado com água até a marca de 10L. O pH foi alterado para 8, pois esse pode favorecer a biodegradação, segundo Souza (2013). Além disso, foi acrescentado ao afluente 4 mg de LAS.L⁻¹, o detergente empregado foi o mesmo citado no experimento 1, *minuano fresh*. A cada dois dias eram retirados o sobrenadante, permanecendo apenas a lama anaeróbia, posteriormente, acrescentava-se uma nova solução de macronutrientes, substrato e água. O balde foi mantido na sala de reatores a uma temperatura aproximadamente de 28±2°.

4.1.2.3. Água residuária sintética (ARS)

O substrato sintético foi utilizado nesta pesquisa para alimentar o reator e ter maior controle no processo. A água residuária artificial possuía características semelhantes a um

esgoto sanitário. Assimna Tabela 3 são mostrados os compostos empregados na preparação do meio sintético. O reator era alimentado três vezes por semana.

Tabela 3. Composição dos componentes na preparação da água residuária sintética (ARS) para uma solução com 800 mg/L, de DQO.

Composto		Concentração (mg.L ⁻¹)	Porcentagem
Carboidrato	Sacarose	56	4,34
	Amido	182,4	14,15
	Celulose	54,4	4,22
Proteínas	Extrato de carne	332,8	25,82
Lipídeo	Óleo de soja	81,6 (mL.L ⁻¹)	6,33
Sais	NaCl	250	19,399
	MgCl ₂ .6H ₂ O	7,0	0,54
	CaCl ₂ .2H ₂ O	4,5	0,35
Tampão	NaHCO ₃	320	24,83

Fonte: Torres (1992)

4.1.2.4. Monitoramento

O reator foi operado por 178 dias e assim como no experimento 1 o monitoramento ocorreu 2 vezes por semana, através de determinações de campo, análises físico-químicas e análises cromatográficas. Algumas determinações foram realizadas em frequências diferentes como mostra oQuadro 2. O pH também foi mantido em pH = 8 e corrigido diariamente caso fosse necessário.

Quadro 2. Frequência e métodos utilizados durante o experimento 2. AF: afluyente; EF: efluente (Experimento 2).

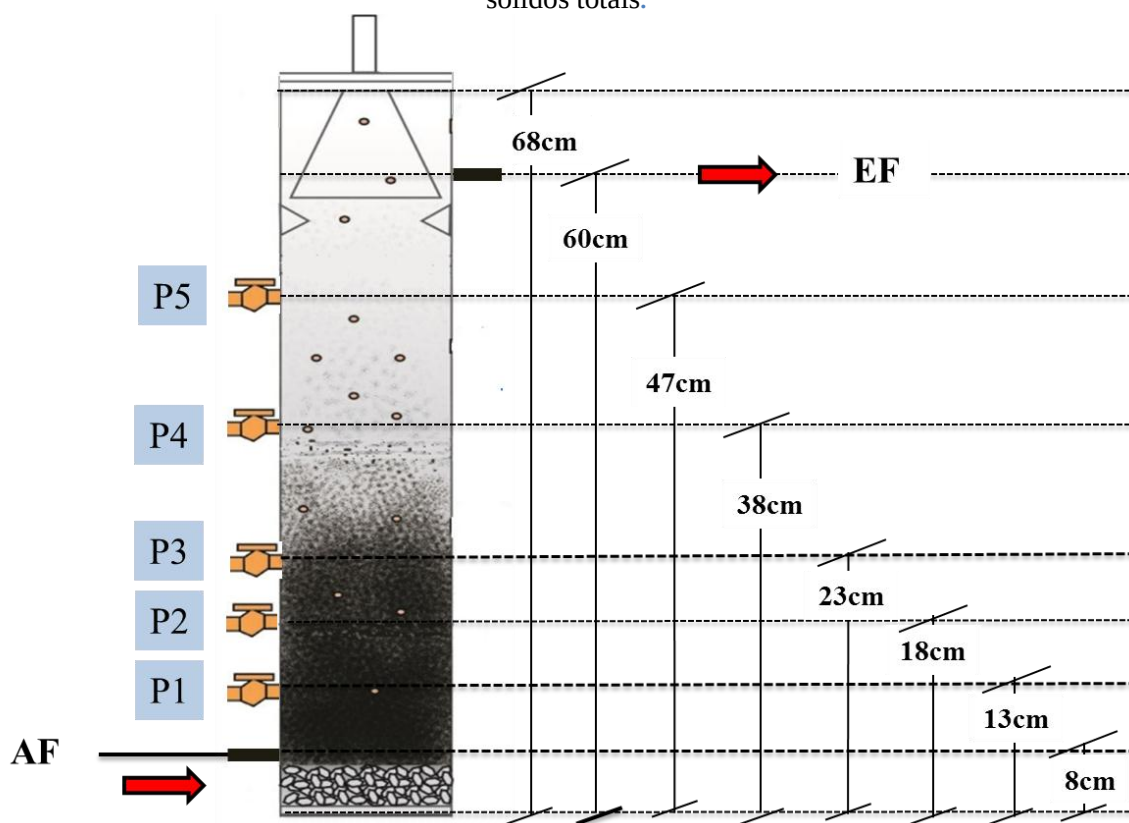
Parâmetro	Pontos de amostragem	Método	Frequência
Vazão	EF	Medição direta	1x por semana
Temperatura (°C)	Ambiente, AF e EF	Termômetro/Multiparâmetro	2x por semana
OD	AF e EF	Multiparâmetro portátil	1x por semana
pH	AF e EF	Multiparâmetro portátil	5 x por semana
Redox de oxidação redução	AF e EF	Multiparâmetro portátil	2 x por semana
Condutividade	AF e EF	Multiparâmetro portátil	2 x por semana
Metano	AF e EF	Medidor de metano	2 x por semana
SSV	AF e EF	Gravimétrico	1 x por semana
DQO	AF e EF	Colorimétrico	2 x por semana
Alcalinidade Total	AF e EF	Titulométrico	2 x por semana
Óleos e graxas	AF e EF	Extração a quente no soxlet	1 x por semana
Dureza total	AF e EF	Titulométrico	2 x por semana
Dureza de cálcio	AF e EF	Titulométrico	2 x por semana
AGV	AF e EF	Cromatográfico	2 x por semana
LAS	AF e EF	Cromatográfico	2 x por semana
Sulfato	AF e EF	Cromatográfico	2 x por semana

As determinações de campo foram pH, potencial redox, condutividade, tanto do afluente quanto do efluente. As respostas esperadas quanto à remoção de matéria orgânica também foram medidas em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) BRUTA-BRUTA e BRUTA-FILTRADA. Todas as amostras foram realizadas em triplicata. A DQO bruta e filtrada, o pH, a alcalinidade, os sólidos suspensos voláteis (SSV) foram determinados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.1.2.5. Perfil de adsorção e dessorção

No sentido ascendente do fluxo, ie, da base para o topo do reator foram realizados quatro coletas, a fim de verificar a massa de LAS (no lodo e no líquido), bem como o teor de sólidos totais. Assim, em cada ponto coletado (afluente, P1, P2, P3, P4, P5 e efluente) foram retirados 30mL de amostra. Na Figura 14 pode-se observar o esquema ilustrativo dos pontos de coleta do reator.

Figura 14. Pontos amostrados no reator (P1, P2, P3, P4 e P5) para a realização do perfil de LAS e sólidos totais.



Fonte: A autora (2016)

A Tabela 4 mostra os pontos amostrados, nos quais amostras foram coletadas. Em cada ponto foram retirados 30 mL. Após preparar o afluente, este foi coletado para análise e sequencialmente todos os pontos foram coletados.

Tabela 4. Pontos de coleta de acordo com o TDH do reator. Pontos de coleta.

	Volume coletado (mL)	Volume (cm ³)	Percentual do volume útil retirado do reator (%)
Afluente	30	30	1,4
P1	30	30	1,4
P2	30	30	1,4
P3	30	30	1,4
P4	30	30	1,4
P5	30	30	1,4
Efluente	30	30	1,4

Além da determinação de LAS foi realizada a determinação de sólidos totais. Assim, a coleta de 30mL de amostra de cada altura, correspondia a 0,38cm de altura de cada ponto. Esta amostragem corresponde a 40% de 1 seção de 1cm de altura.

4.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

A concentração de LAS foi determinada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) empregando um cromatógrafo LC-20AT Shimadzu com coluna de fase reversa C18 *Chromosep* (Merck) e dimensões 250 mm x 4,6 mm. O LAS adsorvido à biomassa foi extraído com metanol em refluxo com sistema de Soxhlet, em seguida foi determinado por CLAE. A Tabela 5 mostra as condições analíticas para a determinação do LAS. A fase móvel foi formada pelo eluente A e eluente B. O eluente A foi formado a mistura de trietilamina e ácido acético 5 mM.

Tabela 5. Composição da fase móvel para determinação do LAS.

Condições	Características
Coluna	<i>Chromosep</i> (Merck) de 250 mm x 4,6 mm com 5 µm para o tamanho de partículas
Temperatura do forno	T = 40°C
Volume de injeção	100 µL
Fase móvel	Eluente A (5 mM de HAc + 5 mM de trietilamina) e eluente B (acetonitrila). No tempo de 0-20 min, empregou-se 70% do eluente A. De 20-34 min, foram empregados 40% de A e de 34-40 min, 70% de A. A vazão da fase móvel foi 1 mL.min ⁻¹ .
Comprimento de onda	230 nm

4.2. CÁLCULO DAS EFICIÊNCIAS

As eficiências de biodegradação (BIO), adsorção (ADS) e dessorção (DES) foram determinadas a partir das equações (4), (5) e (6), respectivamente. Cada uma das eficiências foi calculada em termos de cada homólogo (C10, C11, C12 e C13), bem como para o LAS total.

$$BIO (\%) = \frac{(m_{AF} + m_{LI}) - (m_{EF} + m_{LF})}{(m_{AF} + m_{LI})} \cdot 100\% \quad (4)$$

$$ADS (\%) = \frac{(m_{EF} - m_{AF})}{(m_{EF})} \cdot 100\% \quad (5)$$

$$DES (\%) = \frac{(m_{AF} - m_{EF})}{(m_{AF})} \cdot 100\% \quad (6)$$

Onde:

m_{AF} : massa de LAS no afluente do reator

m_{EF} : massa de LAS no efluente do reator

m_{LI} : massa de LAS no lodo inoculado (inicial) do reator

m_{LF} : massa de LAS no lodo final do reator

A equação (5) só deve ser utilizada quando a $m_{EF} > m_{AF}$, porque neste caso ocorreu adsorção. Se $m_{AF} > m_{EF}$ ocorreu dessorção, então a equação (6) deve ser empregada. Quando ocorre adsorção, não pode ocorrer dessorção, e vice-versa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. EXPERIMENTO 1

O reator UASB utilizado neste experimento foi inicialmente operado por Souza (2013) com pH $7,3 \pm 0,2$ durante 517 dias. Alencar (2014) continuou a operação deste reator e manteve o pH do afluente na faixa de $6,0 \pm 0,2$ por 231 dias; e depois novamente com afluente em pH 7 por 205 dias. No presente experimento o reator foi operado com o afluente ajustado para pH $8,0 \pm 0,2$ por 219 dias.

5.1.2. pH, alcalinidade e AGV total

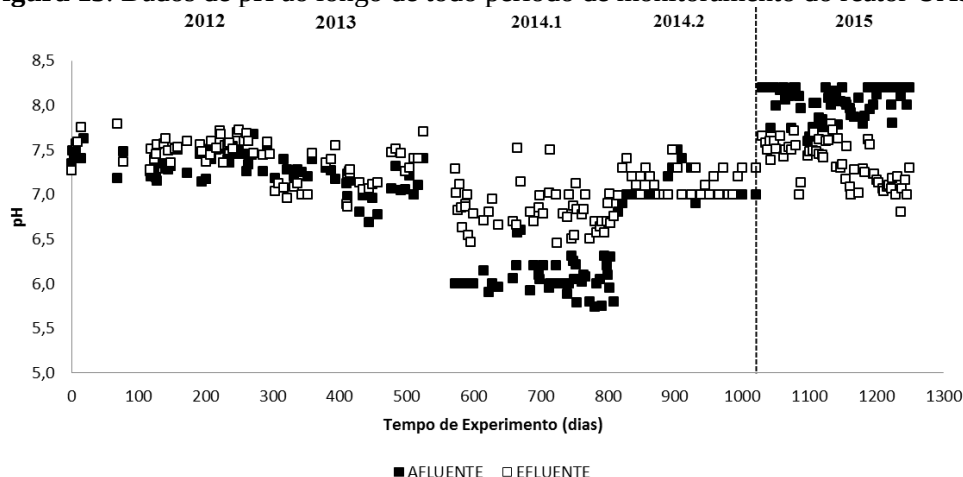
Na Tabela 6 são mostrados os resultados de pH ao longo de toda operação do reator, incluindo os dos trabalhos anteriores.

Tabela 6. Média geral do histórico de monitoramento do pH afluente (AF) e efluente (EF) ao longo dos anos.

	2012		2013		2014		*2015	
	1º Sem	2º Sem	1º Sem	2º Sem	1º Sem	2º Sem	1º Sem	2º Sem
Afluente	$7,3 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$	$7 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,2$
Efluente	$7,4 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,2$

*Presente trabalho - Experimento 1

Von Sperling (2007) cita que na faixa de pH entre 6 e 8, o sistema consegue estabilidade para a formação de metano. É possível verificar na Figura 15 que a maioria dos dados estavam dentro da faixa ótima de pH para o desenvolvimento e crescimento de microrganismos anaeróbios.

Figura 15. Dados de pH ao longo de todo período de monitoramento do reator UASB.

Embora o pH 8 tenha sido mantido no afluente durante o período de monitoramento em 2015, percebeu-se que ocorreram reações de produção de ácidos, pois o pH diminuiu, mas o tamponamento do sistema evitou a redução do pH além da neutralidade e manteve o pH próximo a 7. Os resultados de pH para o efluente ficaram muito semelhantes aos resultados obtidos por Souza (2013) e Alencar (2014), mostrando que independente do pH do afluente, o reator foi capaz de manter o efluente com pH próximo de 7.

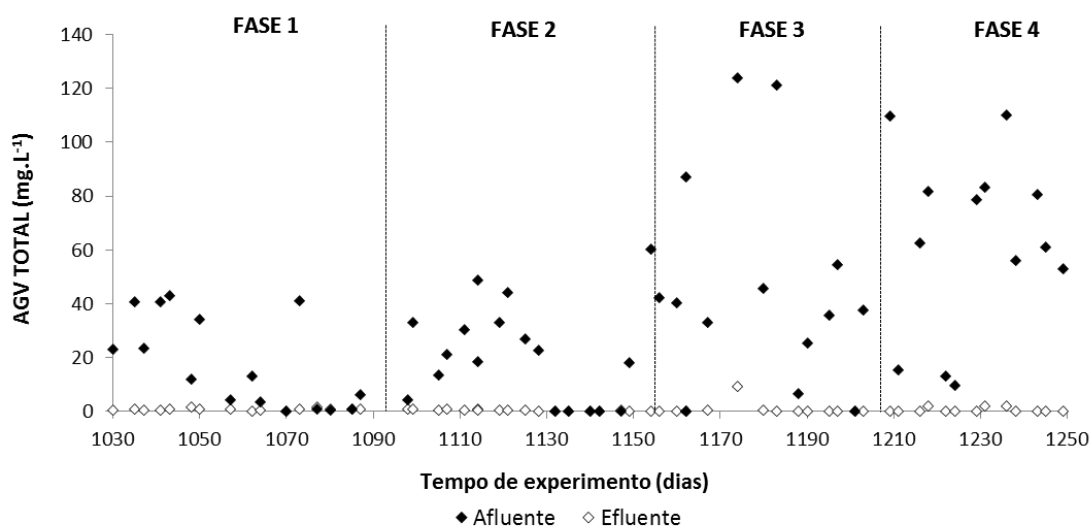
Analisando o período em que foi operado com o afluente em pH 8, a partir do dia 1030, pode-se observar que a alcalinidade do sistema foi suficiente para manter o pH próximo da neutralidade. O reator foi operado em 4 fases diferentes e a alcalinidade foi semelhante em todas elas, independente das alterações na operação. Durante toda a operação, não foram adicionados compostos para auxiliar o tamponamento do sistema, logo as substâncias responsáveis por tal reação foram provenientes do esgoto real. Na Tabela 7 são apresentados os valores médios e o desvio padrão da alcalinidade em cada fase. Observando o desvio padrão os dados mostram que não ocorreu uma grande variação da alcalinidade afluente para o efluente.

Tabela 7. Médias e desvio padrão da alcalinidade (mg CaCO₃/L) em cada fase desenvolvida durante o Experimento 1.

FASE	ALCALINIDADE TOTAL (mg CaCO ₃ /L)	
	AFLUENTE	EFLUENTE
1	240 ± 32	254 ± 31
2	261 ± 32	269 ± 21
3	233 ± 37	242 ± 38
4	240 ± 43	239 ± 31

Na Figura 16 é possível observar o gráfico de AGVs encontrados no afluente e efluente durante o período do Experimento 1. Aquino e Chernicharo (2005) citam que a inibição de alguns tipos de micro-organismos pela acumulação de produtos acidogênicos levará a um consumo de alcalinidade e decréscimo do pH, podendo afetar principalmente o crescimento de micro-organismos metanogênicos e sintróficos e resultar em falha do processo. Os resultados de pH e alcalinidade obtidos neste experimento, mostram que não houve acúmulo de AGV no reator, o pH do efluente (reator) se manteve, na maioria dos dados, dentro da faixa ótima e não ocorreu mudanças significativas na alcalinidade. Assim, os ácidos que estavam presentes no afluente ou formados no reator, foram consumidos no processo de digestão anaeróbia. No efluente, a concentração de AGV totais foi inferior a 1 mg.L^{-1} .

Figura 16. Produção de ácidos graxos voláteis totais durante as 4 fases do Experimento 1



5.1.3. Remoção da demanda química de oxigênio (DQO)

Nas fases 1 e 2 houve apenas adição de LAS. Nestas fases o valor da DQO foi entre 165 e $343 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$. A variação no valor da DQO, nestas fases, foi devido às variações do afluente real, pois a mesma quantidade de LAS foi adicionada em todas as fases. Logo a contribuição do LAS na DQO foi constante nas 4 fases. Em virtude das condições operacionais impostas neste trabalho, ocorreu um aumento da DQO do afluente, devido à adição do óleo de soja nas fases 3 e 4, ficando entre 271 e $620 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$. Embora tenham

ocorrido mudanças operacionais durante o experimento, notou-se que a eficiência média de remoção da DQO para todas as fases foi superior a 79%. Na Tabela 8 são apresentados os valores médios de DQO no afluente e efluente e as eficiências de remoção da DQO, em cada fase.

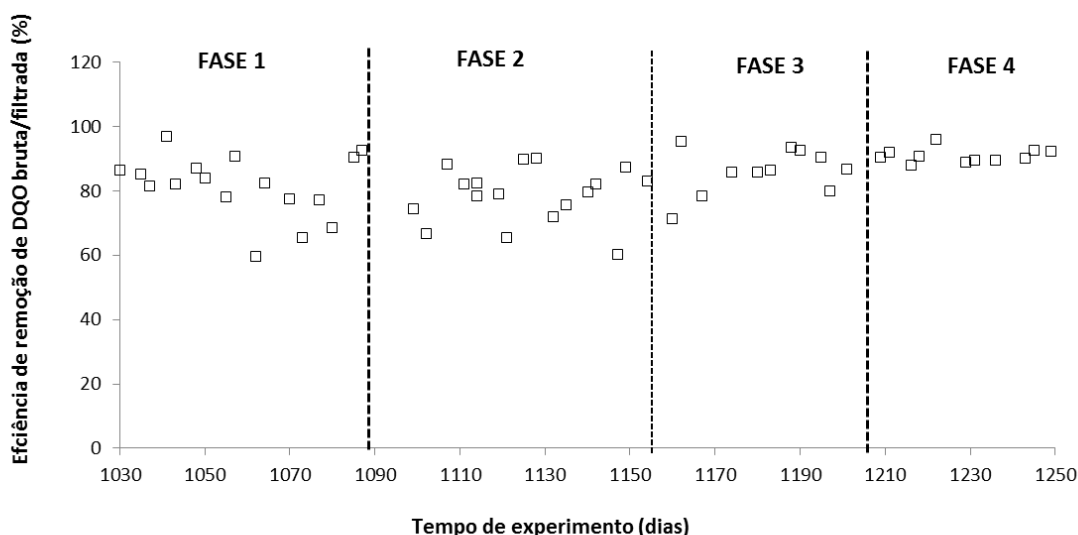
Tabela 8. Valores médios da DQO no afluente e efluente e as eficiências de remoção de DQO em cada fase do Experimento 1

Fase	Condição operacional	DQO afluente bruta (mg.L ⁻¹)	DQO efluente filtrada (mg.L ⁻¹)	*Eficiência de remoção (%)
1	pH 8 + adição de LAS do afluente	244 ± 99	39 ± 15	82 ± 10
2	pH 8 + adição de LAS+ aeração do afluente	218 ± 53	44 ± 13	79 ± 9
3	pH 8 + adição de LAS + óleo do afluente	445 ± 174	51 ± 20	85 ± 8
4	pH 8 + adição de LAS + óleo + aeração do afluente	518 ± 82	47 ± 14	91 ± 2

*Eficiência de remoção de DQO bruta/filtrada (afluente/efluente)

Os valores médios das eficiências de remoção da matéria orgânica são maiores nas fases 3 e 4, no entanto, observando o desvio padrão, pode-se observar que não há diferença significativa entre as 4 fases, apesar de na fase 4 ter o menor desvio, isto é, o sistema estava mais estável, como mostra a Figura 17.

Figura 17. Eficiência de remoção de DQO na FASE 1 (pH 8), FASE 2 (pH 8 com aeração), FASE 3 (pH 8 com óleo) e FASE 4 (pH 8 com óleo e aeração) no reator em escala de laboratório na ETE Mangueira (Experimento 1)

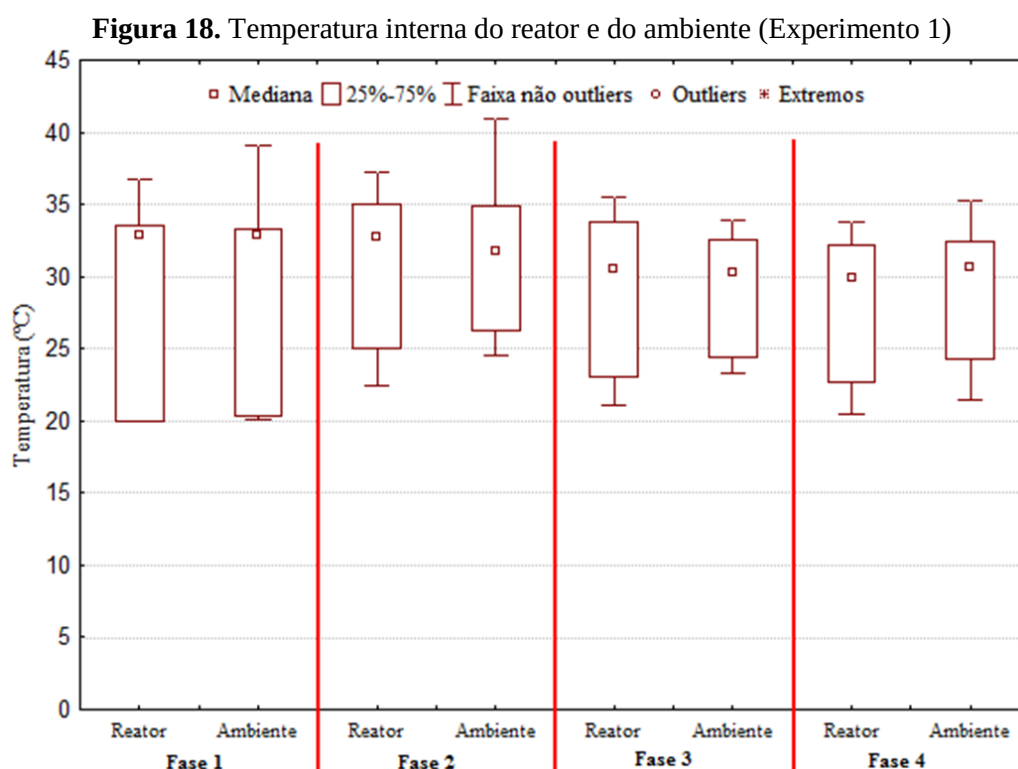


No período em que o reator foi operado em pH 7 por Souza (2013) e pH 6 por Alencar (2014), a eficiência de remoção da DQO bruta/filtrada foi de 82% e superiores a 93%, respectivamente. O reator neste Experimento 1 manteve uma boa eficiência em termos de

remoção de DQO, independente do valor de pH. Com estas eficiências pode-se comprovar um bom desempenho do UASB, e as alterações realizadas na tentativa de melhorar a remoção do LAS não comprometeram a função principal do reator.

5.1.4. Temperatura e potencial redox

Durante todas as fases, a temperatura se manteve na faixa ótima para o crescimento microbiano no reator UASB, em torno de 30°C. A temperatura é um importante parâmetro que pode influenciar a remoção da DQO. Como observaram Agrawalet al. (1997), houve uma redução na remoção da DQO quando a temperatura caiu de 27°C para 10°C. A Figura 18 mostra as temperaturas do reator e do ambiente em cada fase. Segundo Von Speling (2007), a formação microbiana do metano pode ocorrer numa faixa bastante ampla de temperatura (0° a 97°C). Um dos níveis ótimos que tem sido associado à digestão anaeróbia, ocorre na faixa mesófila (30 a 35°C) (CHONG et al., 2012; LEW et al., 2011; VON SPERLING, 2007; FORESTI et al., 2006; SANZ et al., 2006; SEGHEZZO et al., 1998).



A Tabela 9 mostra a média e o desvio padrão do potencial redox por fase. O afluente permaneceu em um reservatório de 250 L fechado, logo tinha pouco contato com o oxigênio, enchia-se o reservatório com um novo afluente a cada 24 horas. Embora ocorresse

homogeneização do afluente, os resultados mostram um ambiente anaeróbio. O potencial redox do efluente teve valores mais elevados, devido a sua exposição ao ar no momento da coleta.

Tabela 9. Média e desvio padrão do potencial redox nas fases operacionais do Experimento 1

FASE	AFLUENTE (mV)	EFLUENTE (mV)
1	-214 ± 83	-120 ± 86
2	-324 ± 28	-119 ± 56
3	-263 ± 50	-167 ± 62
4	-278 ± 37	-129 ± 133

5.1.5. Média das concentrações de sulfato e dureza total e de cálcio

A Tabela 10 mostra as concentrações médias e desvio padrão da dureza total, dureza de cálcio e o sulfato. Na qual é possível observar que as concentrações de todos os parâmetros não tiveram grande variação entre as fases.

Tabela 10. Média e desvio padrão de dureza total, dureza ao cálcio e de sulfato, no afluente e efluente (Experimento 1).

Parâmetro	FASE			
	1	2	3	4
Dureza total (mg CaCO₃/L)				
Afluente	81±15	92±10	90±23	103±56
Efluente	75±7	95±10	99±13	90±7
Dureza cálcio (mg CaCO₃/L)				
Afluente	57±16	60±8	60±14	51±20
Efluente	50±13	61±8	66±10	55±4
Sulfato (mg SO₄⁻²/L)				
Afluente	58±14	41±20	41±24	37±8
Efluente	59±15	43±9	50±25	45±12

A dureza é um parâmetro que está relacionado com a concentração de cátions bivalentes como o cálcio e magnésio. Estes cátions podem causar a precipitação dos tensoativos presentes nos sabões e detergente. Logo, a análise deste parâmetro pode auxiliar no entendimento dos processos de remoção do LAS no reator. Os valores encontrados no monitoramento são inferiores às concentrações que podem provocar a precipitação do LAS. Segundo o diagrama de fases de precipitação do LAS versus a concentração de cálcio e magnésio, apresentado por Cohen et al. (1993), concentrações acima de 50mg.L⁻¹ de cada cátions pode causar a precipitação do LAS, porém, em concentrações acima de 1000 mg LAS.L⁻¹.

O sulfato é um dos produtos da degradação completa do LAS. Em relação à concentração média de sulfato em cada fase, não houve diferença significativa entre as concentrações. No entanto, foi observado que a concentração do efluente em alguns casos, é mais elevada que o afluente. Na fase 1 foi observado mais consumo de sulfato do que produção. Nas demais fases ocorreram o inverso: maior produção de sulfato do que consumo. É possível que quando ocorra produção de sulfato, ocorra também uma maior biodegradação do LAS.

5.1.6. Caracterização da biomassa

A Tabela 11 apresenta a caracterização da biomassa floculenta inoculada no reator. A concentração de sólidos totais voláteis (STV) da biomassa foi de $21 \pm 2 \text{ g.L}^{-1}$. É possível observar que a massa de LAS adsorvida na biomassa foi de 152 mg.g^{-1} de lodo seco à 105°. Segundo Sanz et al.(2003), uma concentração de LAS no lodo anaeróbico de até 5 mg LAS.g^{-1} de lodo não prejudica a atividade metanogênica do lodo, logo a concentração encontrada pode ser considerada inibidora da atividade microbiana produtora de metano.

Tabela 11. Caracterização da biomassa inoculada no reator (Experimento 1)

Parâmetro	Valor
ST (g.L^{-1})	$30 \pm 2,0$
STF (g.L^{-1})	$9 \pm 0,0$
STV (g.L^{-1})	$21 \pm 2,0$
LAS-C ₁₀ (mg LAS.g^{-1} lodo seco)	$2,6 \pm 0,3$
LAS-C ₁₁ (mg LAS.g^{-1} lodo seco)	$22,6 \pm 1,7$
LAS-C ₁₂ (mg LAS.g^{-1} lodo seco)	$59,9 \pm 2,6$
LAS-C ₁₃ (mg LAS.g^{-1} lodo seco)	$73,8 \pm 5,7$
LAS total (mg LAS.g^{-1} lodo seco)	$152,2 \pm 6,1$

5.1.7. Balanço de massa do LAS

A Tabela 12 apresenta os resultados para o balanço de massa do LAS ao longo das quatro fases estudadas (1, 2, 3 e 4), que tiveram duração de 14, 35, 43 e 40 dias, respectivamente. Destas fases, somente na fase 4 ocorreu adsorção do LAS, enquanto nas demais o LAS foi dessorvido do lodo. Além disso, pode ser observado na Tabela 8 que em todas as fases ocorreu degradação do LAS, exceto na fase 4, na qual ocorreu adsorção.

Tabela 12. Balanço mássico de LAS no reator da Mangueira ao final de cada fase (Experimento 1)

Massa de LAS	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
Massa inicial afluyente (mg)	5,37	11,94	18,10	16,28
Massa lodo inicial (mg)	6795	5900	5001	8000
Massa no efluente (mg)	3,76	14,22	16,33	15,64
Massa adsorvida (mg)	0	0	0	2999
Massa dessorvida (mg)	1206	848	899	0
Massa degradada (mg)	1207	846	900	0
Periodo da fase (dias)	14*	35	43	40

*A fase 1 teve um total de 45 dias, no entanto devido à alguns problemas, o LAS não pode ser quantificado, sendo necessário realizar mais 14 dias de experimento para quantificação do LAS nesta fase 1.

A Tabela 13 apresenta os resultados para o balanço de massa do LAS, em termos das eficiências de adsorção, dessorção, degradação e remoção ao longo das quatro fases estudadas. Observa-se que as fases 1, 2 e 3 foram iguais em termos de dessorção e biodegradação de LAS. É possível que o LAS que foi dessorvido do lodo tenha sido degradado.

Tabela 13. Eficiências de LAS de acordo com o balanço de massa ao final de cada fase (Experimento 1)

Massa de LAS	FASE 1 sem aeração e sem óleo	FASE 2 com aeração e sem óleo	FASE 3 sem aeração e com óleo	FASE 4 com aeração e com óleo
ADSORVIDO (%)	0	0	0	38± 5
DESSORVIDO (%)	15± 1	13± 1	15± 1	0
DEGRADADO (%)	15± 1	13 ± 1	15 ± 1	0
REMOVIDO (%)	30 ± 12	16 ± 20	10 ± 22	4 ± 21

Okada et al. (2014) realizaram um balanço de massa num reator UASB alimentado com uma mistura de co-substratos (metanol, etanol e extrato de levedura) na ausência de aeração e de óleo, e obtiveram $82 \pm 9\%$ de biodegradação, utilizando LAS proveniente de efluente real de lavanderia têxtil e $45 \pm 16\%$. Utilizando LAS proveniente de padrão, os autores obtiveram melhor eficiência de biodegradação quando a fonte de LAS empregada foi a de efluente real de lavanderia têxtil. Um dos possíveis fatores que podem ter interferido na eficiência de biodegradação do LAS no presente estudo é a configuração do reator UASB, no qual utilizou-se a aeração e óleo como dito anteriormente, ocasionando uma eficiência muito menor em relação ao experimento realizado por Okada (2014).

Na Tabela 8 ainda é possível observar que não houve biodegradação do LAS na fase 4, quando ocorreu a adição de óleo ($0,25 \text{ g.L}^{-1}$) e aeração. No entanto, Souza (2013) afirmou que, a adição de óleo (de zero para 10 g.L^{-1}) causou uma diminuição na eficiência de biodegradação do LAS, de cerca de 40%. A faixa estudada por Souza (2013) foi diferente da

estudada no presente estudo (10 g.L^{-1} versus $0,25 \text{ g.L}^{-1}$), mostrando que essa concentração de óleo é prejudicial à degradação do LAS se for em elevadas concentrações. A interação com óleo e aeração também não se mostrou significativa para fase 4.

Em outro experimento realizado por Souza (2013) sem aeração prévia, pH 8, óleo ($0,9 \text{ g.L}^{-1}$) e uma mistura de co-substratos (acético, propiônico e butírico) foram obtidas as seguintes eficiências: remoção $40 \pm 30\%$, dessorção $21 \pm 9\%$ adsorção 0% , e biodegradação $27 \pm 9\%$. Os valores da fase 2 (sem aeração e com óleo) obtidos no presente estudo, foram diferentes dos resultados obtidos por Souza (2013). Talvez o co-substrato e a concentração de DQO, tenham influenciado na diferença dos resultados.

5.1.8. Remoção de LAS

Na Tabela 14 podem ser observados os efeitos dos parâmetros estudados sobre a eficiência de remoção do LAS total e seus homólogos. Os valores em vermelho significam que os efeitos foram significativos no nível de 95% de confiança. Dentre os parâmetros estudados, apenas a aeração no afluente causou diminuição na remoção de LAS total, uma vez que o valor obtido na tabela foi negativo ($-25 \pm 6\%$), o mesmo ocorreu para os homólogos C10, C11, C12 e C13, no qual os coeficientes também foram negativos. No entanto, observou-se a interação estatisticamente significativa entre as variáveis aeração do afluente e concentração de óleo. Desta forma, a escolha em submeter ou não o afluente ao processo prévio de aeração dependerá da concentração de óleo. Dentre os homólogos, pelos resultados estatisticamente significativos, o único que foi influenciado pela interação do óleo com a aeração foi o C11.

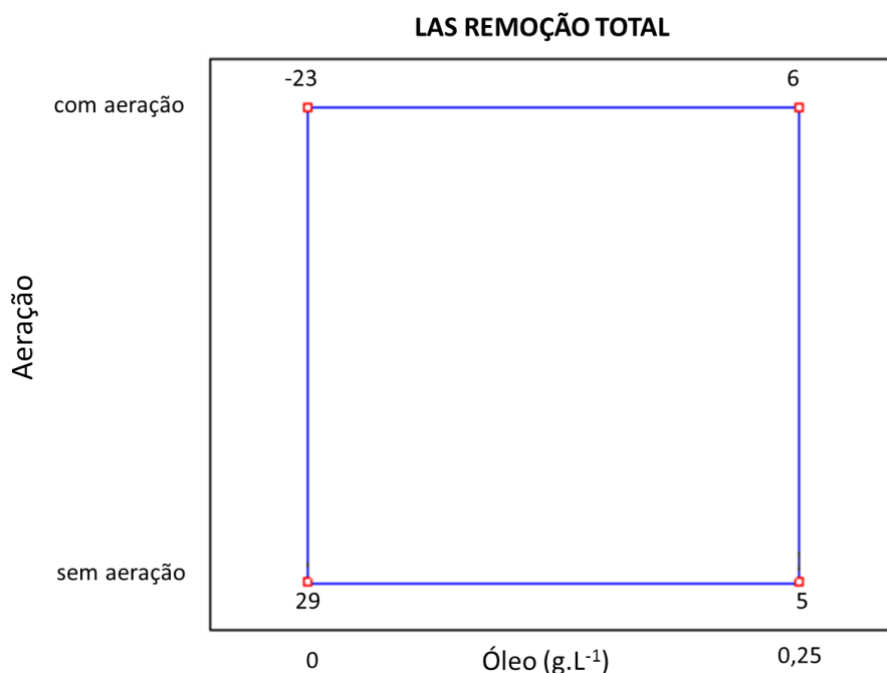
Tabela 14. Efeitos dos parâmetros estudados na remoção do LAS total e seus homólogos (Experimento 1)

Parâmetros	Efeitos (Remoção)				
	C10 (%)	C11 (%)	C12 (%)	C13 (%)	LAS (%)
Geral	-4 ± 4	6 ± 4	10 ± 4	20 ± 3	4 ± 3
Óleo	14 ± 8	12 ± 8	-3 ± 8	-1 ± 6	3 ± 6
Aeração	-37 ± 8	-27 ± 8	-21 ± 8	-20 ± 6	-25 ± 6
	Efeito de interação				
Óleo x aeração	10 ± 8	25 ± 8	15 ± 8	9 ± 6	27 ± 6

* Resultados estatisticamente significativos em vermelho

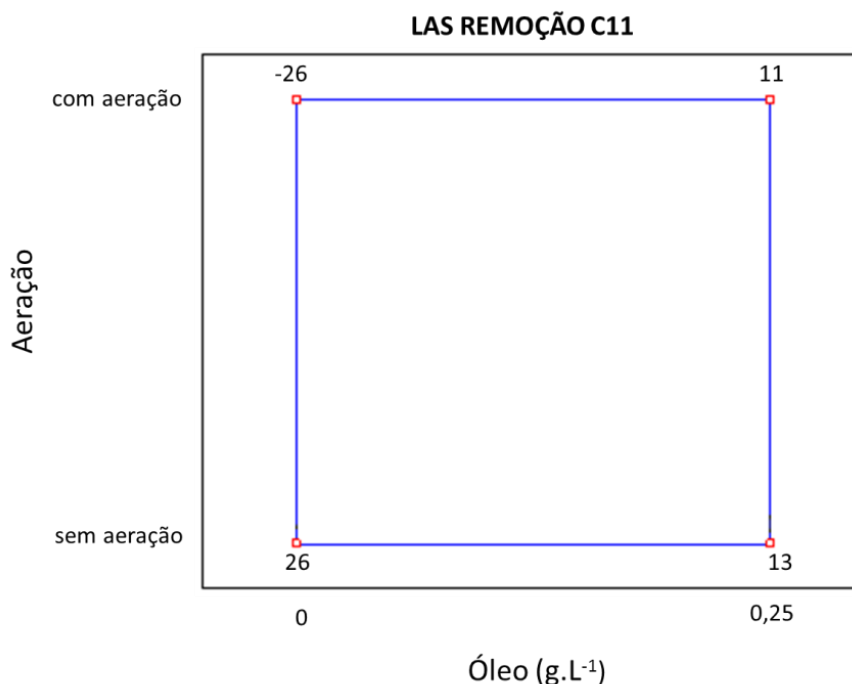
A Figura 20 apresenta o gráfico da interação do óleo e da aeração sobre a remoção do LAS total. Quando a concentração de óleo foi de 0 g.L^{-1} , o processo de aeração do afluente diminuiu a remoção do LAS em 52% (de 29% para -23%). Mas quando a concentração de óleo foi de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, a eficiência de remoção do LAS praticamente não foi alterada pelo processo de aeração, uma vez que sem e com aeração as eficiências médias foram de 5 e 6%, respectivamente. A maior eficiência de remoção do LAS ocorreu quando a concentração de óleo foi próxima a 0 (zero) e sem o processo de aeração do afluente. Nesta situação, o processo de aeração comprometeu a remoção. Quando a concentração do óleo foi de aproximadamente $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, o processo de aeração não causou influência na remoção.

Figura 19. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a remoção do LAS total (Experimento 1)



O efeito da interação entre a concentração de óleo e a aeração do afluente para o caso do homólogo C11, foi semelhante ao que ocorreu com o LAS total. Quando a concentração de óleo foi de 0 g.L^{-1} , o processo de aeração interferiu e diminuiu a eficiência de remoção. E em concentração de óleo de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, a aeração do afluente não interferiu. A Figura 21 mostra o gráfico da influência do óleo e aeração sobre o homólogo C11.

Figura 20. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a remoção nos homólogos C11 (Experimento 1).



5.1.9. Adsorção do LAS

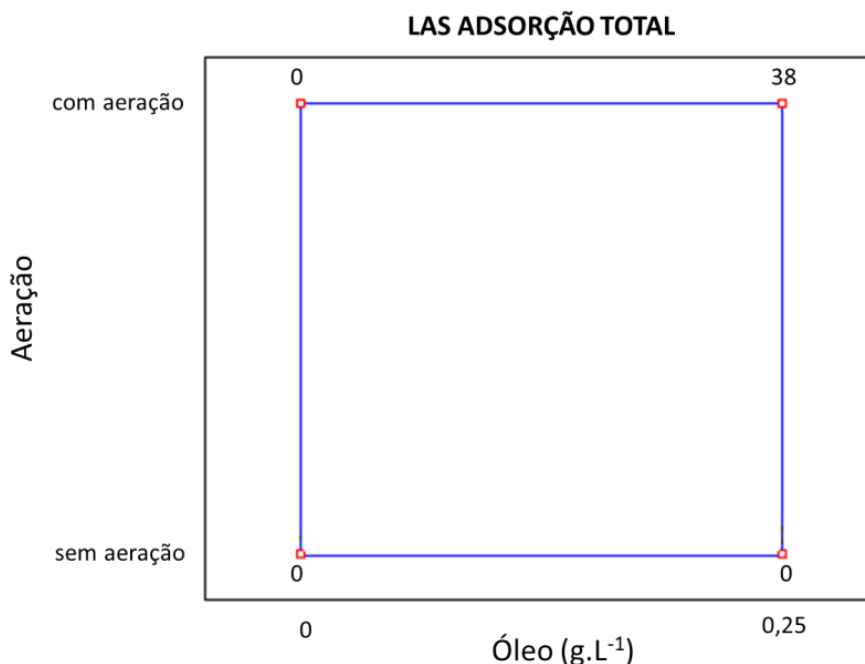
Na Tabela 15 podem ser observados os efeitos sobre a adsorção do LAS e seus homólogos. O aumento da concentração do óleo teve uma tendência em aumentar a adsorção de todos os homólogos do LAS. Já o efeito do processo de aeração foi diferente para cada homólogo. Para o C10 e C13, o processo de aeração tende a aumentar a adsorção e para o C11 e C12 diminuir. Por causa disto, a interação entre os parâmetros interferiu em todos os homólogos de forma diferente, como será apresentado abaixo. No entanto não foi possível obter o erro puro dos efeitos significativos, logo os resultados são uma estimativa da possível adsorção do LAS. O mesmo ocorreu para os efeitos da dessorção e biodegradação do LAS, como será visto mais adiante.

Tabela 15. Efeitos dos parâmetros estudados na adsorção do LAS total e seus homólogos (Experimento 1)

Parâmetros	Efeitos (Adsorção)				
	C10 (%)	C11 (%)	C12 (%)	C13 (%)	LAS (%)
Geral	6	32	22	14	10
Óleo	13	56	44	11	19
Aeração	13	-19	-7	28	19
Efeito de interação					
Óleo x aeração	13	-28	-7	11	19

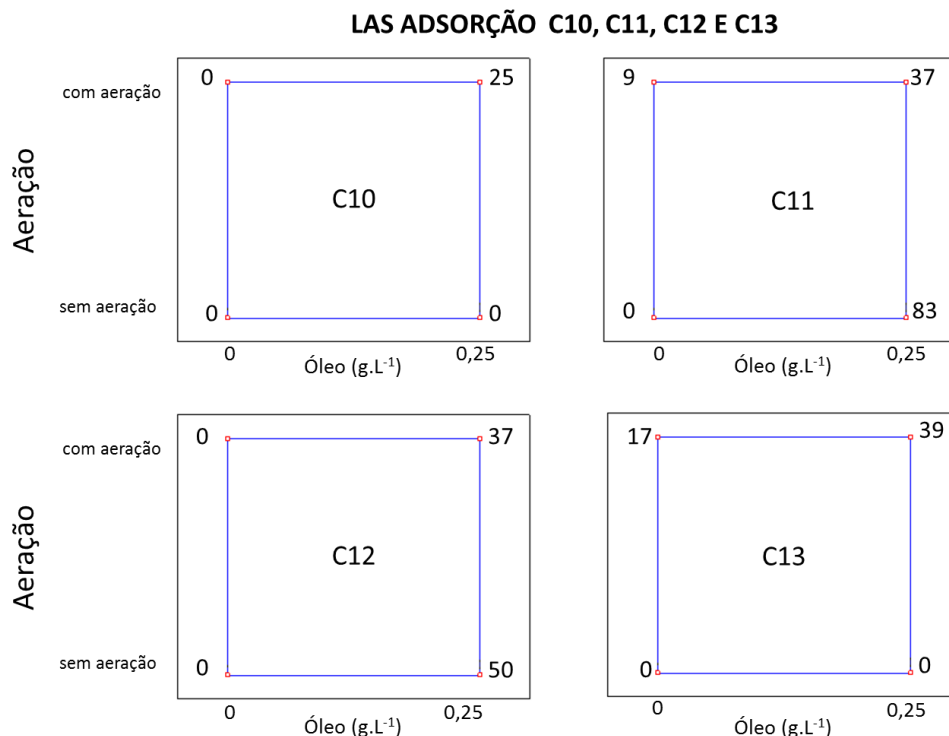
A Figura 22 mostra que apenas ocorreu adsorção do LAS quando houve aeração e adição de 0,25 g óleo.L⁻¹, de 38%. Logo, o aumento da concentração de óleo de 0 para 0,25 g.L⁻¹, provocou um aumento na adsorção apenas quando houve aeração. Sem aeração não houve alteração. O processo de aeração do afluente só influenciou na adsorção quando a concentração de óleo passou de 0 a 0,25 g.L⁻¹.

Figura 21. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a Adsorção do LAS total (Experimento 1).



Analisando os homólogos individualmente Figura 23, observa-se que para o C10 e o C13 a maior eficiência de adsorção ocorreu quando se realizou a aeração e a concentração de óleo foi de 0,25 g.L⁻¹ atingindo 25% e 39%, respectivamente. Para C11 e C12, a maior eficiência de adsorção foi sem aeração e quando se adicionou óleo. Para todos os homólogos o aumento da concentração de óleo provocou o aumento da adsorção.

Figura 22. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a Adsorção nos homólogos C10, C11, C12 e C13(Experimento 1).



5.1.10. Dessorção do LAS

Na Tabela 16 podem ser observados os efeitos sobre a dessorção do LAS e seus homólogos.

Tabela 16. Efeitos dos parâmetros estudados na dessorção do LAS total e seus homólogos (Experimento 1)

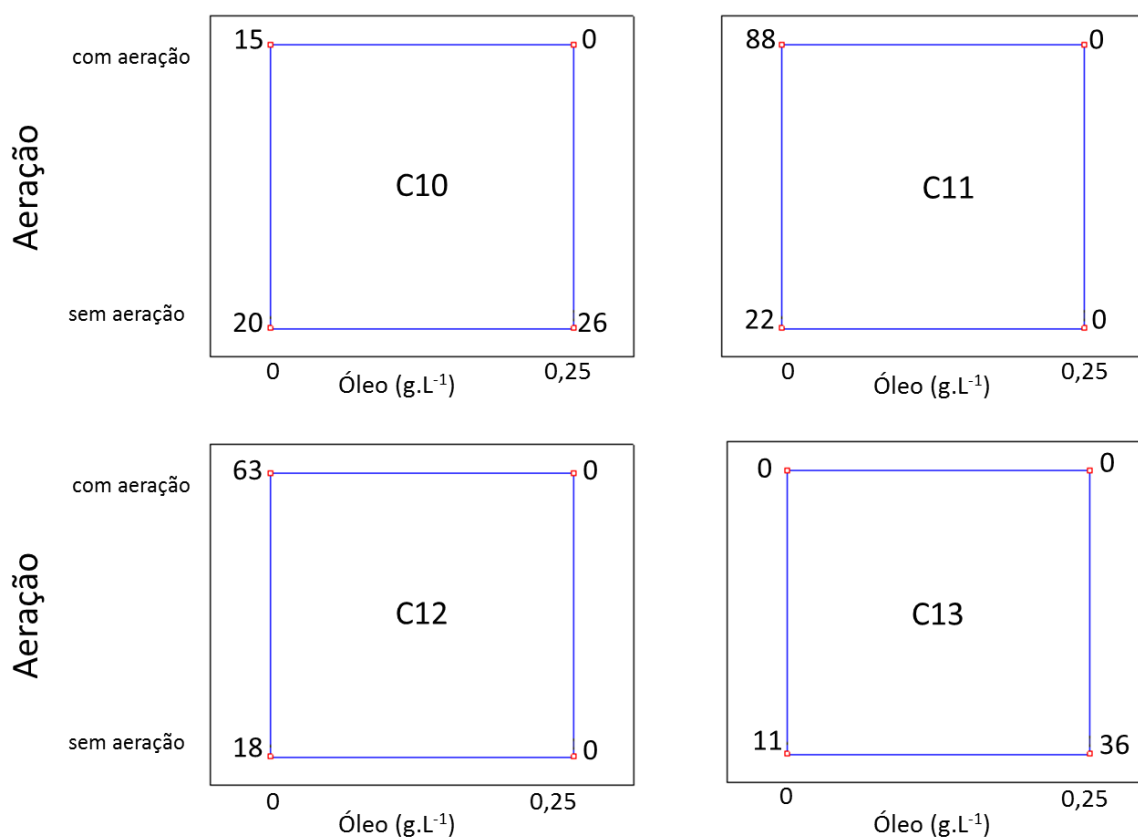
Parâmetros	Efeitos (Dessorção)				
	C10 (%)	C11 (%)	C12 (%)	C13 (%)	LAS (%)
Geral	15	28	20	12	11
Óleo	-5	-55	-41	13	-7
Aeração	-16	33	-23	-24	-9
Efeito de interação					
Óleo x aeração	-11	-33	23	-13	-7

Ainda de acordo com a Tabela 12, o efeito da variação da concentração do óleo causou redução da dessorção dos homólogos C10, C11 e C12 e aumento do C13. Por ser o maior homólogo, o C13 é o mais lipossolúvel, logo o aumento da concentração do óleo pode ter provocado uma reação com o C13, fazendo-o se desprender. O efeito da aeração provocou um aumento da dessorção do C11, mas redução do C10, C12 e C13.

A Figura 24 mostra a influência da aeração e óleo na dessorção dos homólogos C10, C11, C12 e C13. Para os homólogos C11 e C12, a maior dessorção ocorreu quando houve aeração do afluente e sem adição de óleo nos percentuais de 88% e 63%, respectivamente. Se o C10 for submetido à aeração, a eficiência de dessorção diminui 5%, no entanto o aumento do óleo de 0 para $0,25\text{g.L}^{-1}$ aumenta a dessorção em 11%. Quando ocorreu interação entre óleo e aeração a eficiência foi 0%. O C13 com o aumento do óleo de 0 para $0,25\text{g.L}^{-1}$ a eficiência de dessorção aumentou para 25%

O processo de aeração do afluente, isto é, a promoção da reação direta do oxigênio com os homólogos, favoreceu a formação de sulfopenilcarboxilatos (SPCs) e a redução do meio. Como o afluente foi ajustado para pH 8, o LAS presente tende a ficar ionizado e, com isso, mais solúvel. A aeração em pH 8, fez com que os homólogos aumentassem sua interação com a biomassa, provavelmente com os compostos orgânicos presentes no mesmo.

Figura 23. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre dessorção nos homólogos C10, C11, C12 e C13 (Experimento 1).



5.1.11. Biodegradação do LAS

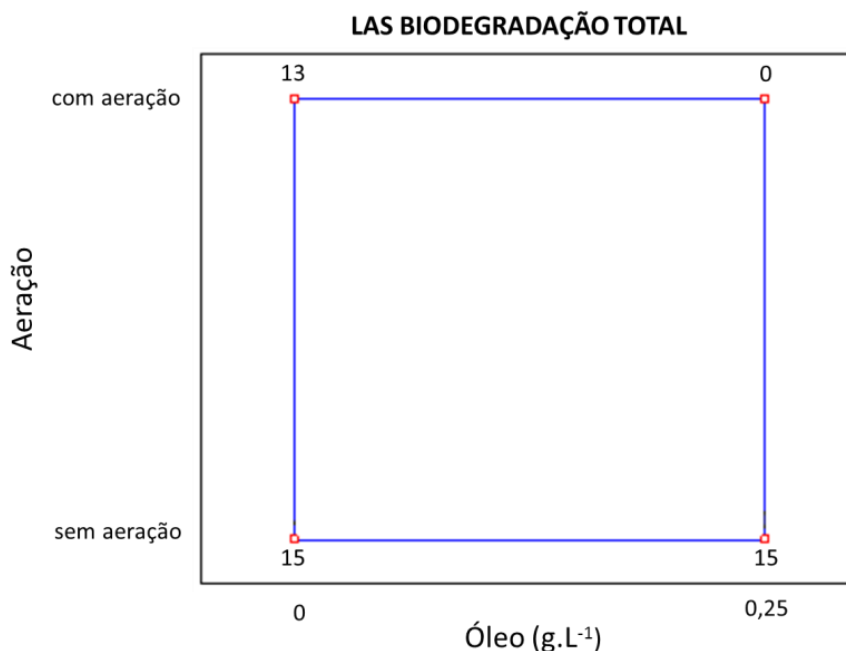
Na Tabela 17 podem ser observados os efeitos dos parâmetros e as interações entre elas sobre a biodegradação do LAS. O aumento da concentração de óleo causou diminuição da biodegradação do LAS total. No entanto o valor da eficiência do LAS total é a soma das eficiências dos 4 homólogos estudados. Analisando individualmente os efeitos sobre a biodegradação de cada homólogo, o aumento da concentração do óleo ($0,25 \text{ g.L}^{-1}$) no ocasionou a redução da eficiência de biodegradação do C10, C11 e C12 em 4%, 55% e 40%, respectivamente. O efeito no C13 foi inverso, houve um aumento de cerca de 18%. O processo de aeração causou aumento da eficiência do homólogo C12 e redução do C10, C11 e C13 de forma semelhante à eficiência de remoção, os parâmetros estudados interagiram.

Tabela 17. Efeitos dos parâmetros estudados na biodegradação do LAS total e seus homólogos (Experimento 1).

Parâmetros	Efeitos (Biodegradação)				
	C10 (%)	C11 (%)	C12 (%)	C13 (%)	LAS (%)
Geral	15	28	20	9	11
Óleo	-4	-55	-40	18	-7
Aeração	-16	-33	23	-18	-9
	Efeito de interação				
Óleo x aeração	-10	-33	-23	-18	-7

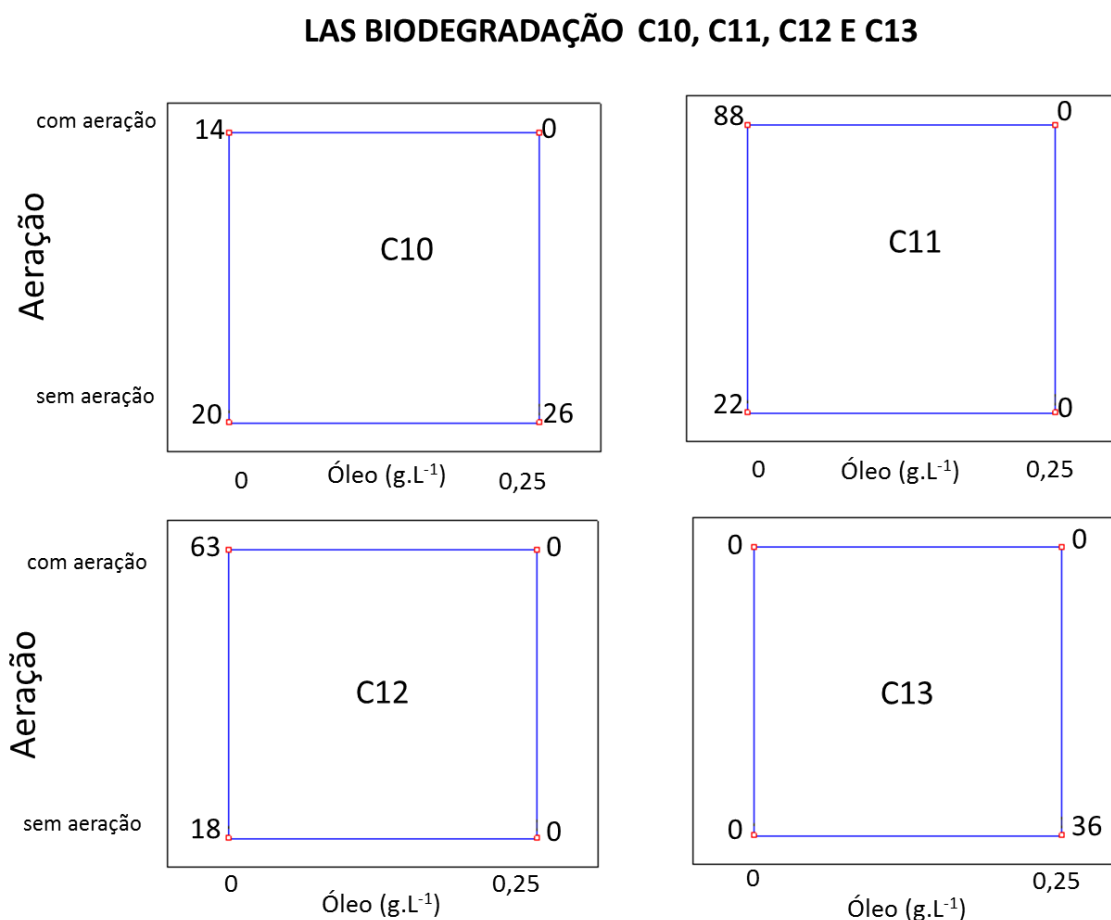
A Figura 25 mostra a interação do óleo e a aeração sobre a biodegradação do LAS total. Sem aeração e sem óleo, ocorreu uma biodegradação de 15%, quando adicionou-se o óleo a eficiência permaneceu a mesma. No entanto, quando foi realizado o processo de aeração, o aumento da concentração de óleo provocou uma redução da eficiência de 13%. Da mesma forma como foi observado com a remoção do LAS total (Figura 8), a biodegradação é influenciada com e sem concentração de óleo.

Figura 24. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a biodegradação do LAS total (Experimento 1)



A Figura 26 demonstra a influência da aeração e do óleo sobre a biodegradação nos homólogos C10, C11, C12 e C13. Para o homólogo C10, a maior eficiência de biodegradação ocorreu sem aeração e em ambas as concentrações de óleo. Quando foi realizada a aeração, o aumento da concentração de óleo reduziu a eficiência em 14 %. Para este homólogo, a oxigenação da molécula deixou-a mais polar e o aumento da concentração do óleo pode ter provocado um aumento na adsorção do mesmo por ligações iônicas. Para os homólogos C11 e C12 o comportamento foi semelhante entre eles e diferente do C10. Para ambos, as maiores eficiências de biodegradação ocorreram com aeração e sem adição de óleo. O aumento da concentração de óleo, em ambos com e sem aeração, reduziu a biodegradação. Por serem maiores que o C10, são também mais apolares e com maior afinidade por moléculas orgânicas. Logo, o aumento da concentração do óleo reage com estes homólogos dificultando sua degradação. O processo de aeração só foi relevante quando a concentração de óleo foi 0 mg.L⁻¹.

Figura 25. Gráfico da influência do óleo e da aeração sobre a biodegradação do LAS total (Experimento 1).



5.2. EXPERIMENTO 2

O reator UASB do Experimento 2 foi operado com o objetivo de avaliar o comportamento de LAS ao longo da coluna líquida com TDH de 12 horas, utilizando o pH 8, adição de 4 ± 2 mg LAS.L⁻¹ e água residuária sintética (ARS) como substrato, no qual a demanda química de oxigênio média foi de 493 ± 48 mg DQO.L⁻¹. Também foi feito um monitoramento do reator para avaliar sua eficiência, os resultados serão apresentados adiante.

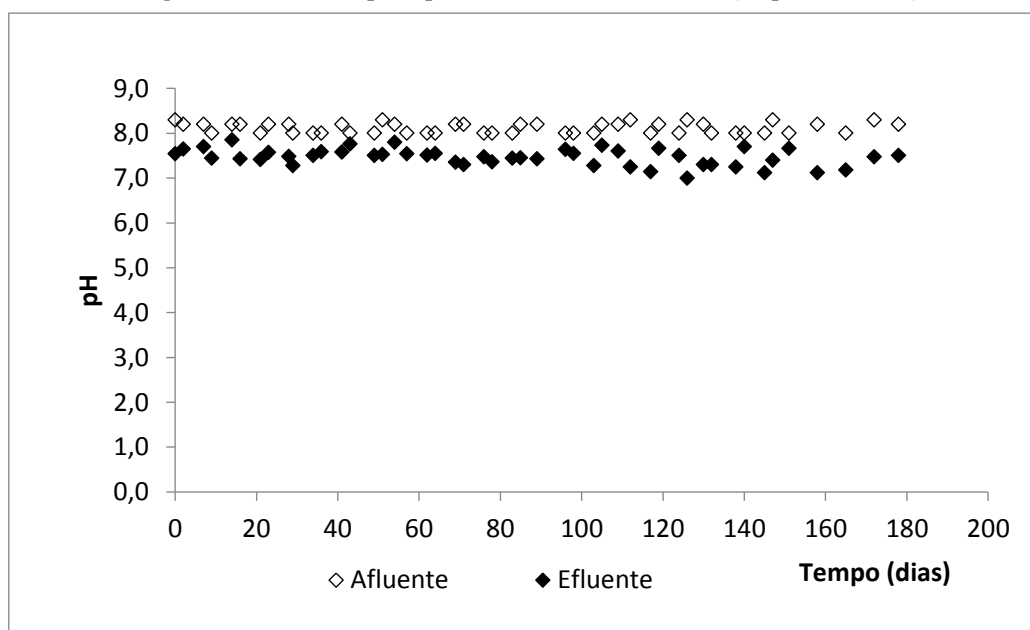
5.2.2. pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis totais

Por apresentar um sistema ecológico mais sensível, a digestão anaeróbia é mais vulnerável às variações das condições ambientais, como por exemplo, o pH, a temperatura, alcalinidade, entre outros parâmetros. O pH é um fator importante no crescimento das

bactérias, sendo que a maioria delas não tolera pH acima de 9,5 ou abaixo de 4,0. Metcalf & Eddy (1991) citam a faixa ótima de pH para o crescimento de bactérias entre 6,5 e 7,5. Von Esperling (2007) cita que os micro-organismos produtores de metano tem um crescimento ótimo nesta faixa entre 6,5 e 7,5, embora possa conseguir estabilidade, na formação de metano numa faixa mais ampla de pH, entre 6,0 e 8,0, como foi visto no Experimento 1. A Figura 13 mostra o gráfico com os valores de pH para o afluente e efluente ao longo do monitoramento.

O pH médio do afluente e do efluente foi $8,0 \pm 0,2$ e $7,5 \pm 0,2$, respectivamente. Portanto, verifica-se que o processo, no que tange a sua estabilidade, funcionou dentro dos limites esperados Figura 27. No entanto, observou-se que ocorreu um decaimento do pH do efluente, isto se deve a possíveis reações de tamponamento que podem ter ocorrido no reator. Os ácidos graxos voláteis também podem ter auxiliado na diminuição do pH, já que ocorrem durante uma das etapas da digestão anaeróbia.

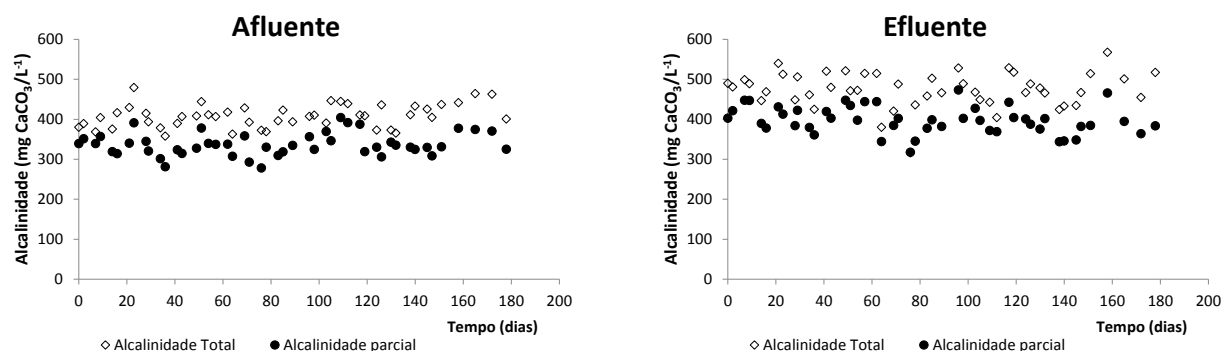
Figura 26. Gráfico para pH do afluente e efluente (Experimento 2)



A Figura 28 mostra o gráfico da média da alcalinidade total, no qual é possível observar que o valor médio obtido para o afluente e do efluente foi de 408 ± 29 e 474 ± 45 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Foi observado que ocorreu uma pequena produção de alcalinidade no efluente. O aumento da alcalinidade é característica do processo de digestão anaeróbia em

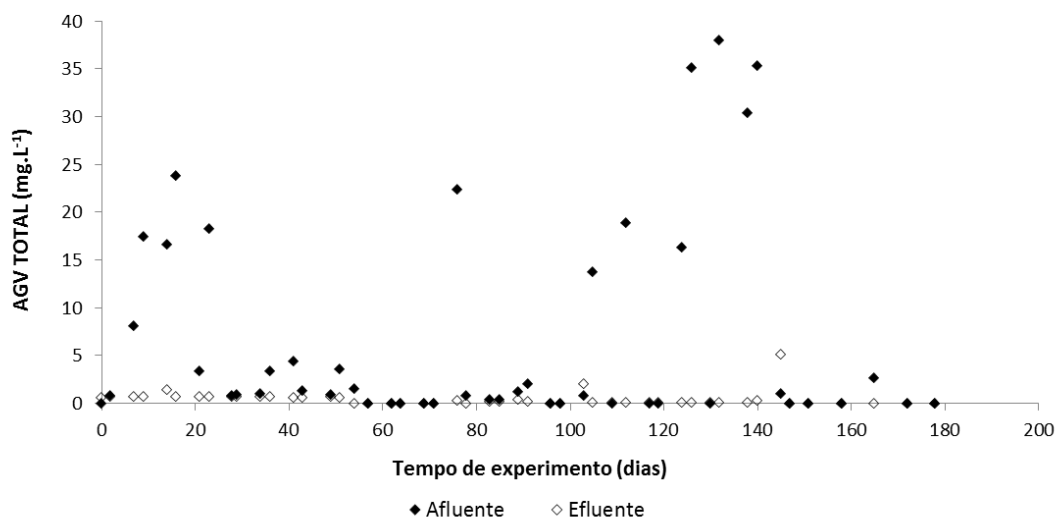
condições normais, pois ocorre a geração de alcalinidade devido à remoção de ácidos graxos ou pode ter ocorrido devido a um processo de amonificação.

Figura 27. Gráfico de alcalinidade (afluente e efluente) (Experimento 2)



A Figura 29 mostra o gráfico da produção dos ácidos graxos voláteis totais (AGV total). Observa-se pelos resultados obtidos que não ocorreu acúmulo de AGV total no reator, mostrando que não houve prejuízo à estabilidade do reator.

Figura 28. Produção de ácidos graxos voláteis totais (Experimento 2)

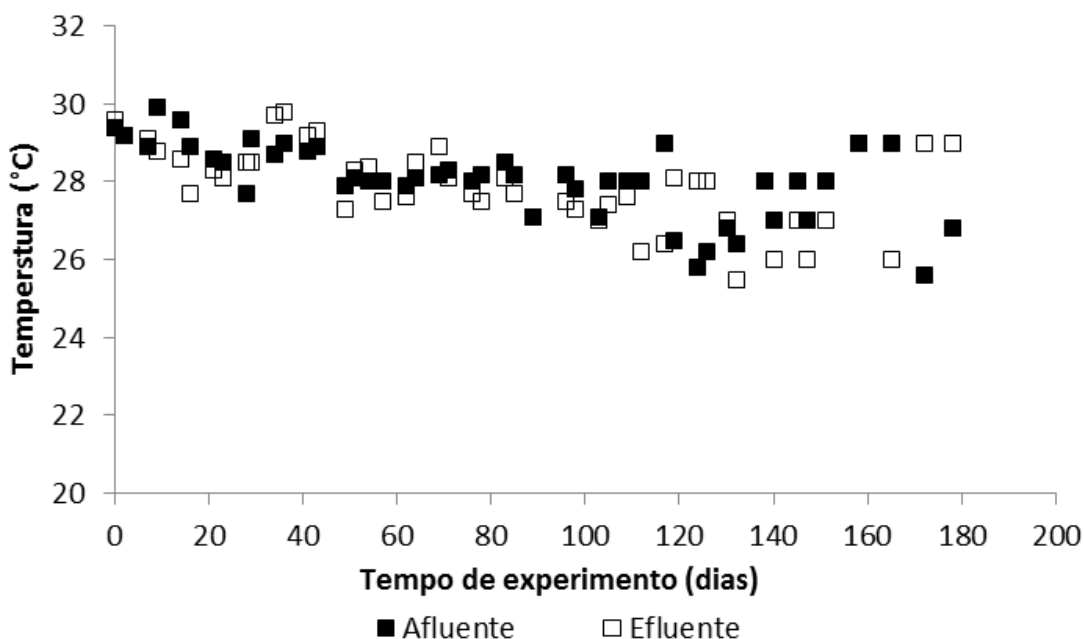


5.2.3. Temperatura e potencial redox

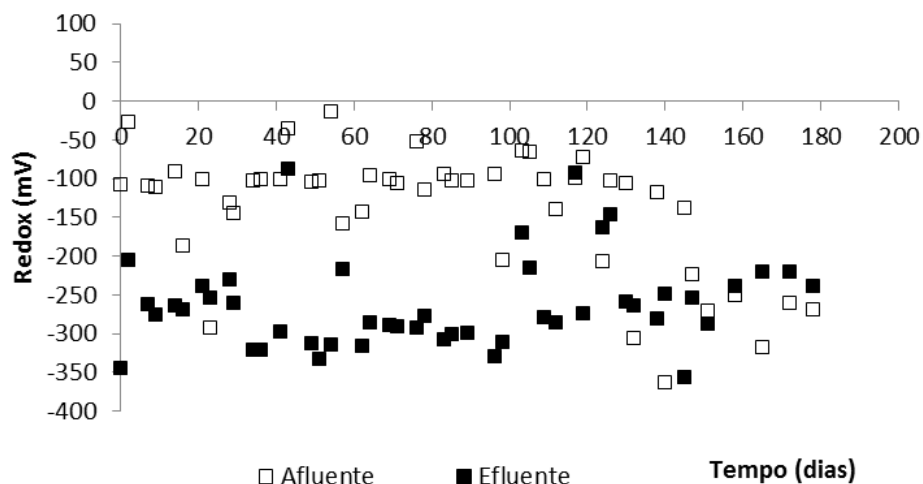
A temperatura é um dos fatores mais importantes a serem considerados na digestão anaeróbia. Lettinga et al. (1996) apontam três faixas de temperatura que definem o conjunto de micro-organismos adaptados a elas. As faixas são: psicrófila (0 °C a 20 °C), mesófila (20

°C a 45 °C) e termófila (45 °C a 70 °C). A Figura 30 mostra a média da temperatura do reator e do ambiente; as temperaturas se comportaram de forma semelhante, 28 ± 1 e 28 ± 2 °C, respectivamente. Observando o desvio padrão não houve diferença entre os valores obtidos.

Figura 29. Gráfico da temperatura (afluente e efluente) (Experimento 2)



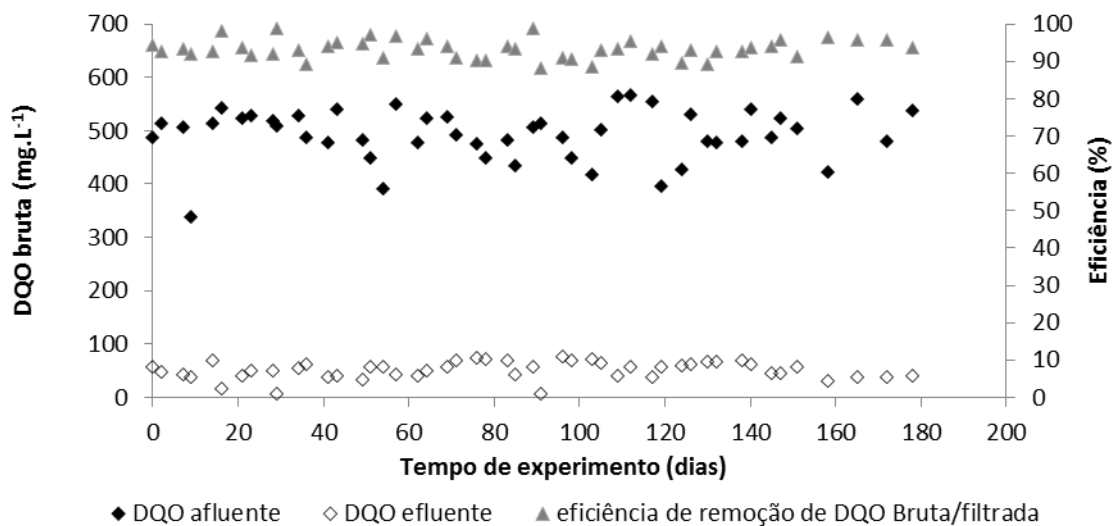
A Figura 31 mostra o gráfico de potencial redox, cujos valores médios obtidos para o afluente e efluente foram -139 ± 81 mV e -262 ± 58 . O afluente foi mantido em um reservatório com tampa e era homogeneizado continuamente por uma bomba submersa para manter o afluente homogêneo. O potencial redox do afluente foi maior e uma das hipóteses é que, o potencial redox teve valores mais elevados, devido a sua exposição ao ar no momento da troca do afluente ou que o potencial redox apresentou condição anóxica, uma vez que o potencial redox foi negativo e ao mesmo tempo maior que -250 mV (MOSEY, 1985). Provavelmente este aumento do potencial redox tenha sido oriundo de algum acceptor de elétrons como sulfato, nitrato, nitrito.

Figura 30. Gráfico de potencial redox do afluente e efluente (Experimento 2)

No caso do efluente, pela média obtida do potencial redox, mostra um ambiente anaeróbico. É possível inferir que, o afluente apresentou condição redutora, o que caracteriza um esgoto com condições de fornecer elétrons (JARDIM, 2014; BERNA et al., 2007).

5.2.4. Remoção da demanda química de oxigênio (DQO)

Na Figura 32 é apresentada a concentração da DQO no afluente e efluente e a eficiência de remoção da DQO bruta/filtrada ao longo do experimento.

Figura 31. Concentração de DQO no afluente e efluente e eficiência de remoção bruta/filtrada ao longo do Experimento 2

5.2.5. Dureza de cálcio, dureza total e sulfato

A Tabela 18 mostra os valores médios e o desvio padrão da dureza total, dureza de cálcio e sulfato obtidos durante o experimento. Boluda-Botella et al. (2010) citam que há três mecanismos que podem atuar na remoção do LAS: adsorção, biodegradação e precipitação onde este último se refere à interação de cargas entre o LAS, as substâncias presente no efluente, a água e o adsorvente. Okbahet et al. (2012) reportaram que a dureza da água, a concentração de íon Ca^{2+} ou Mg^{2+} , interferirá na solubilização ou precipitação do LAS na forma de $\text{Ca}(\text{LAS})$, fato que reduz a disponibilidade e toxicidade do surfactante uma vez precipitado. Quanto maior essa concentração, maior é a tendência em ocorrer precipitação, na forma de $\text{Ca}(\text{LAS})$ e $\text{Mg}(\text{LAS})$.

Marinho (2015) cita que quando a concentração de Ca^{2+} diminui, o LAS adsorvido pelo lodo aumenta, pois diminui a repulsão eletrostática com a cauda polar do LAS. Pelo resultado de dureza demonstrados na Tabela 15, é possível ver que os valores obtidos para dureza de cálcio e total caracterizam o afluente em água mole, isto é, é considerada baixa concentração de cátions.

Tabela 18. Valor médio das concentrações de dureza de total, cálcio e sulfato (Experimento 2)

Parâmetro	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)
Dureza total (CaCO_3)	88 ± 11	90 ± 7
Dureza de cálcio (CaCO_3)	59 ± 7	61 ± 6
Sulfato (SO_4^{2-})	35 ± 8	32 ± 7

Durante o monitoramento foi observado consumo e/ou produção de sulfato. Não é possível confirmar que o sulfato produzido tenha sido da degradação do LAS devido às baixas concentrações.

5.2.6. Análise da biomassa

A Tabela 19 mostra a concentração de sólidos totais (ST) em g.L^{-1} nos pontos 1, 2 e 3 e a concentração de LAS em mg.g^{-1} de lodo, adsorvido em cada ponto. Bera et al. (2013) citam que a adsorção de um surfactante é dependente de propriedades como: pH, temperatura, força iônica, dosagem do adsorvente e concentração do eletrólito. Qualquer variação de

alguns destes parâmetros pode ocasionar variações significantes na adsorção. No afluente, P4, P5 e efluente, não foi possível fazer esta quantificação devido a ausência de biomassa.

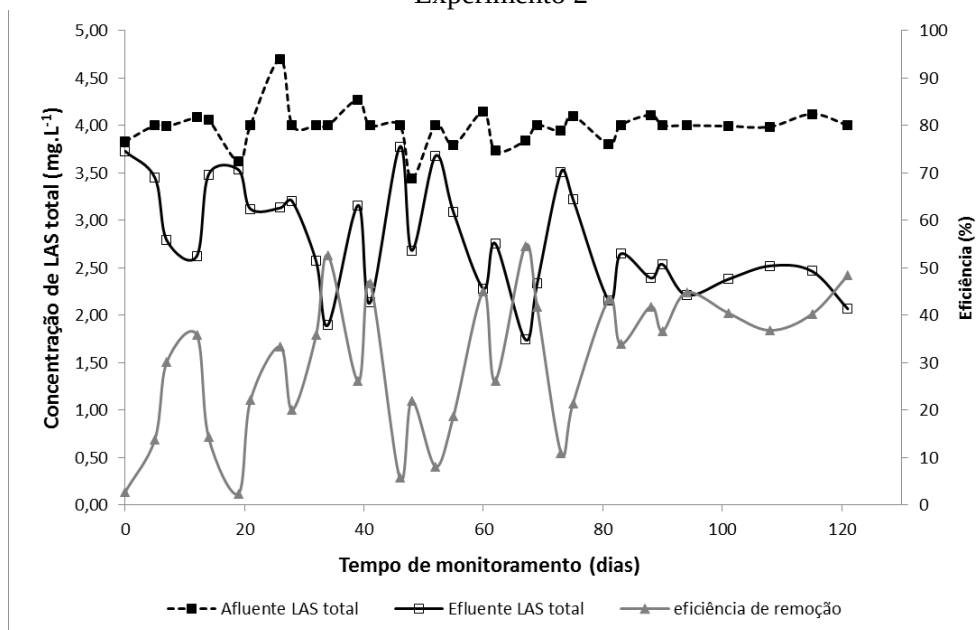
Tabela 19. Análise da biomassa (Experimento 2).

PONTOS	ALTURA (cm)	CONCENTRAÇÃO DE ST (g.L ⁻¹)	LAS ADSORVIDO (mg.g ⁻¹)
Afluente	0	0	0
P1	13	44	4,49
P2	18	69	5,68
P3	23	42	5,57
P4	38	0	0
P5	48	0	0
Efluente	60	0	0

5.2.7. Balanço de massa do LAS (Experimento 2)

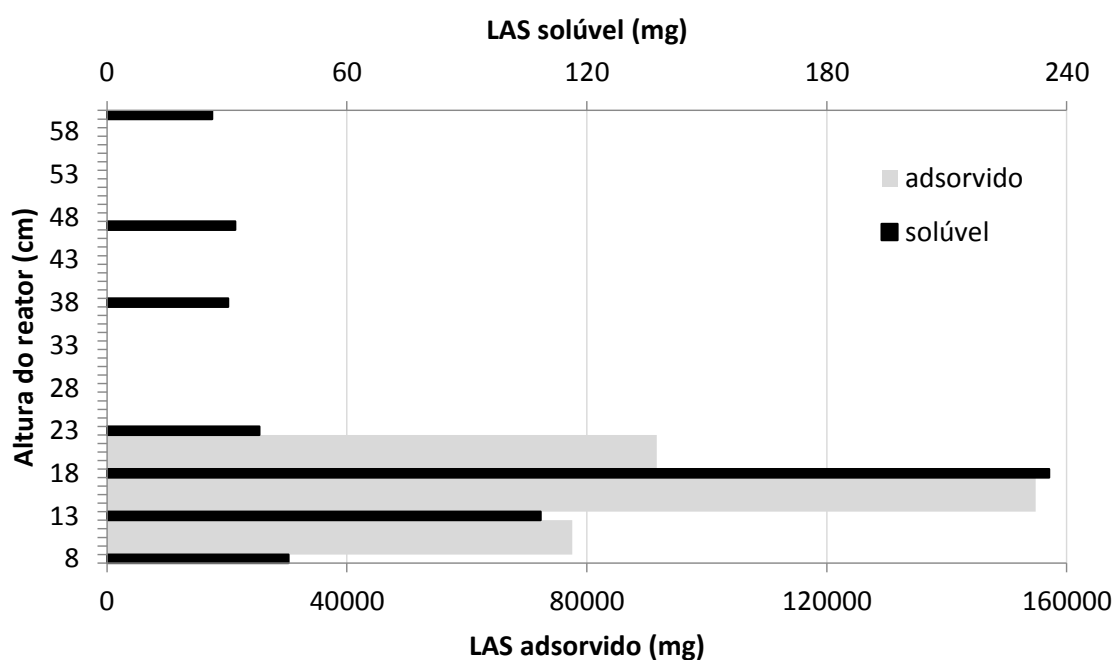
Na Figura 34 pode-se observar a concentração de LAS no afluente e efluente do reator ao longo do monitoramento do reator, bem como o valor de eficiência de remoção do LAS. Avaliando o gráfico da Figura 34 pode-se observar que o reator estabilizou após 90 dias de experimento, pois a concentração efluente apresentava um coeficiente de variância de 20% e após o dia 90 este coeficiente reduziu para 6%. Neste período a eficiência média de remoção do LAS foi de 42±4%. Após esta estabilização do reator, foi realizada a análise da concentração do LAS adsorvido e solúvel em cada altura do reator como será apresentado abaixo.

Figura 32. Concentração de LAS no afluente e efluente e a eficiência de remoção ao longo do Experimento 2



O perfil foi realizado através de coletas de amostra, no qual a primeira coleta foi direcionada ao afluente. A cada 2 horas cerca de 345 mL de afluente entrou no reator, então quantificou-se a massa de LAS na fase solúvel em 345 mL e a massa de LAS adsorvida de acordo com a concentração de sólidos totais e volume de lodo em cada altura. A Figura 35 mostra um gráfico com a massa de LAS adsorvida em cada altura e solúvel em 345 mL de afluente. Não foi possível realizar análise de LAS na biomassa nas alturas 8, 38, 47 e 60 cm devido à ausência de biomassa, essas alturas correspondem ao afluente, P4, P5 e efluente, respectivamente.

Figura 33. Gráfico da concentração de LAS em mg/L no líquido e na biomassa anaeróbia do reator (Experimento 2).



Através desta análise pode-se verificar que o LAS permaneceu adsorvido em maior proporção na segunda altura do reator. Isto é devido ao afluente entrar no reator com uma concentração de LAS inferior à adsorvida na biomassa. Logo, ao primeiro contato com a biomassa, o LAS adsorvido tende a desorver para manter um equilíbrio entre as fases. Com a contínua alimentação do reator, o LAS vai se adsorvendo em maior proporção na segunda seção de lodo. Após o reator atingir a estabilidade, a tendência é o aumento da concentração do LAS solúvel à medida que passa pelo lodo. Na terceira seção de lodo, a concentração de

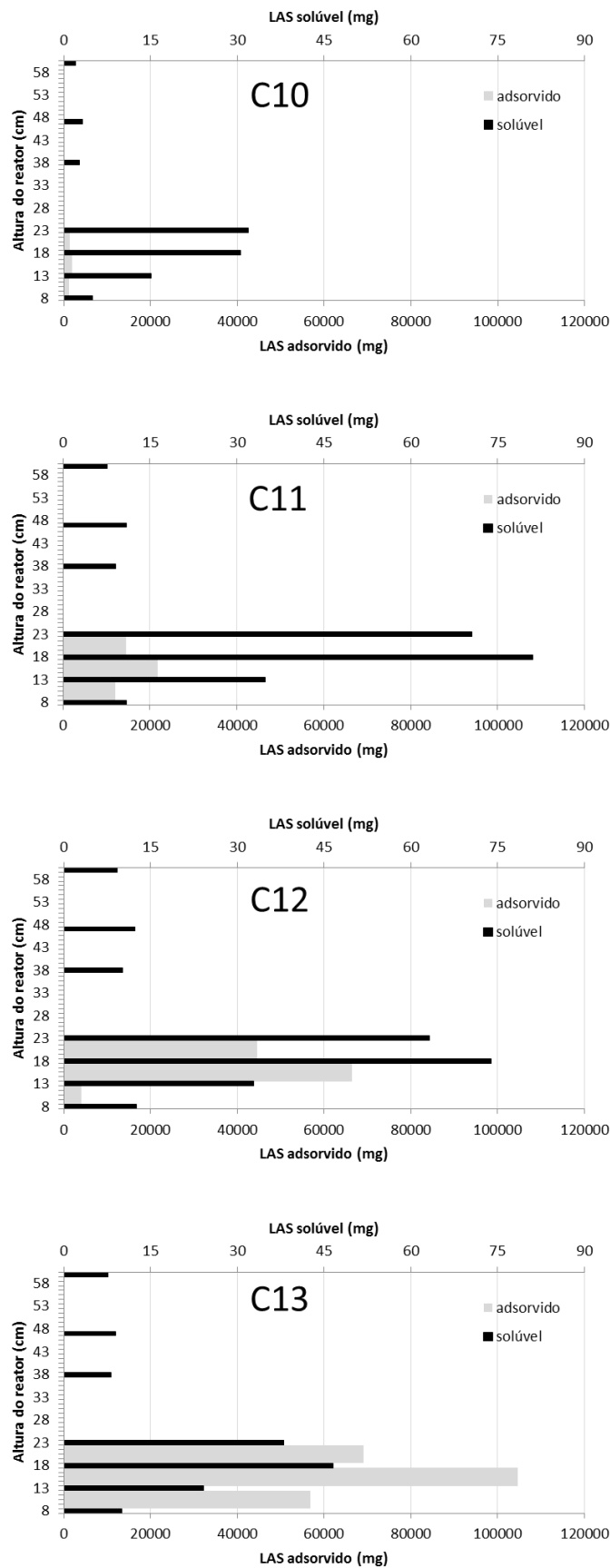
LAS adsorvido reduziu, pois o LAS estava sendo degradado e removido da parcela solúvel, provocando maior dessorção do LAS.

Alencar (2014) verificou que a velocidade de adsorção é maior do que a de dessorção. Logo a dessorção do LAS ocorre lentamente ao longo do reator. E na última seção de lodo ocorre adsorção e degradação do LAS. Neste reator, em uma altura de 38 cm, não havia lodo e os processos de remoção do LAS cessam e a concentração de LAS solúvel permanece constante até sair do reator.

Na Figura 36, é possível observar como a adsorção e dessorção ocorrem para os homólogos C10, C11, C12 e C13. Observa-se que o C10 permaneceu mais solúvel em todas as alturas do reator, sendo o menos adsorvido. Na terceira seção de lodo, a concentração do C10 adsorvido diminuiu. Nesta terceira seção de lodo ocorreu dessorção e degradação do homólogo C10. O comportamento do C11 foi semelhante ao comportamento do C10. No entanto, a fração adsorvida no lodo foi superior à adsorvida no C10. Para o homólogo C12, percebe-se que na primeira fração de lodo a adsorção foi inferior a fração líquida, no entanto na segunda fração do lodo o C12 permaneceu adsorvido em maior proporção em comparação com as outras frações. Na terceira seção do lodo ocorreu dessorção e degradação do homólogo C12.

O homólogo C13 permaneceu adsorvido em todas as seções de lodo em maior proporção que nos homólogos C10, C11 e C12. Com a contínua alimentação do reator, o C13 vai se adsorvendo em maior proporção na segunda seção de lodo. Após o reator atingir a estabilidade, a tendência é o aumento da concentração do C13 solúvel à medida que passa pelo leito de lodo. Na terceira seção de lodo, a concentração de C13 adsorvido reduziu, pois o C13 estava sendo degradado e removido da parcela solúvel, provocando maior dessorção do LAS.

Figura 34. Gráfico da concentração de LAS em mg/L no líquido e na biomassa anaeróbia do reator (Experimento 2)



Alencar (2014) em um de seus testes de adsorção/dessorção cita que foi notável que homólogos de cadeia carbônica maior foram rapidamente adsorvidos. E o C10 (menor cadeia carbônica) teve porcentagem muito inferior comparado aos outros homólogos. Esses resultados estão de acordo com o trabalho desenvolvido por Garcia et al. (2002), que indicam a associação dos homólogos do LAS com o lodo anaeróbio, devido as interações hidrofóbicas e a porcentagem de carbono orgânico presente. Os resultados obtidos neste estudo, no qual os homólogos C11, C12 e C13, foram mais adsorvidos que o homólogo C10 estão de acordo com os trabalho de Alencar (2014) e Garcia (2002).

6. CONCLUSÕES

Apesar das condições operacionais aplicadas ao reator UASB, no experimento I, ter priorizado a degradação do LAS, a sua função principal, remoção de matéria orgânica (DQO), não foi comprometida. A eficiência de remoção de DQO Bruta/filtrada foi em média de 84%. O reator UASB, no experimento II, obteve remoção de DQO Bruta/filtrada média acima de 90%, mostrando que apesar do pH modificado para 8 e com a adição de LAS, não comprometeu sua função principal (remoção de matéria orgânica). Sendo esta eficiência considerada satisfatória para este tipo de reator.

Dentre as quatro fases de operação, em três delas houve dessorção, Fase 1, 2 e 3 com os percentuais de 15 %, 13 % e 15 %, respectivamente. A Fase 4 foi a única em que houve adsorção ao invés de dessorção e não foi observado biodegradação do LAS. Nas mesmas fases que ocorreram dessorção foram observados percentuais semelhantes de biodegradação, 13%, 13% e 15 %, respectivamente. Desta forma, pôde-se verificar que a dessorção favoreceu a biodegradação e que o pH 8, apesar da adsorção na fase 4, favoreceu a dessorção e a degradação anaeróbia do LAS.

Pode-se comprovar que em pH 8 a dessorção foi favorecida e com isso a degradação do LAS, como proposto por Souza (2013). O aumento da concentração do óleo tendeu a favorecer a adsorção do LAS, mas a magnitude deste efeito foi diferente para cada homólogo. A aeração do afluente é um parâmetro que sofreu grande influência da concentração de óleo. Observou-se que o processo de aeração pode favorecer ou inibir qualquer um dos processos de remoção do LAS, adsorção/dessorção e biodegradação, e dependendo da concentração do óleo e do tamanho da cadeia alquílica do LAS. Logo, as interações entre os parâmetros devem ser fortemente consideradas ao se alterar qualquer parâmetro de operação e composição do afluente.

Através da análise do perfil de distribuição do LAS ao longo da altura do reator, pode-se perceber que o LAS permaneceu adsorvido, em maior proporção, na segunda altura do reator, à cerca de 18cm da base. O LAS adsorvido na biomassa tendeu a dessorver para manter um equilíbrio na distribuição da massa do LAS entre as fases sólidas e líquidas. Os homólogos de cadeia carbônica maior (C11, C12 e C13) foram rapidamente adsorvidos, no entanto o de menor cadeia carbônica, como o C10, obteve baixa adsorção em todas as alturas.

Na camada mais alta da biomassa a massa de LAS solúvel reduz devido à adsorção e degradação do mesmo.

7. RECOMENDAÇÕES

- ✓ Continuar a operação do reator UASB com diferentes tempos de TDH (12 18 ou 24 horas), pois a literatura mostra que a mineralização do LAS é mais demorada, requerendo mais tempo no sistema. Com o objetivo de observar se o TDH influencia nos fatores empregados;
- ✓ Fazer análise dos SPCs, e outros possíveis compostos intermediários resultante da degradação do LAS.
- ✓ Operar reatores anaeróbio em série para avaliar melhor a adsorção/dessorção do LAS, com maior tempo de adaptação da biomassa em pH 8 e com maior numero de réplicas.

8. BIBLIOGRAFIA

ABREU, E. F. Estudo da diversidade microbiana metanogênica em reatores UASB tratando esgoto sanitário. **Dissertação de Mestrado. Minas Gerais, MG: UFMG**, p. 105, 2007.

AGRAWAL, L.K.; HARADA, H.; OKUI, H. Treatment of dilute wastewater in a UASB reactor at a moderate temperature: performance aspects. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 83, n. 2, p. 179-184, 1997.

AIYUK, S; FORREZ, I; LIEVEN, DE K.; VAN HAANDEL, A.; VERSTRAETE, W. Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates - A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 2225-2241, 2006.

ALENCAR, C. B.; Influência da dinâmica de sorção/dessorção na biodegradação anaeróbia do alquilbenzeno linear sulfonado. **Dissertação (mestrado), Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, 2015.**

ALMEIDA, J. L. Biodegradabilidade do LAB / LAS - Mitos e Realidades. Disponível em: <<http://www.detem.com.br/>>. Acesso em: 10 dez. 2015.

ALVAREZ-MUNOZ, D.; GOMEZ-PARRA, A.; 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.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.

BERA, A.; KUMAR, T.; OJHA, K.; MANDAL, A. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 87 – 99, 2013.

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

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

CAMACHO-MUÑOZ, D.; MARTÍN, J.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Occurrence of surfactants in wastewater: Hourly and seasonal variations in urban and industrial wastewaters from Seville (Southern Spain). **Science of the Total Environment**, 468-469, p. 977-984, 2014.

CHONG, S.; SEN, T. K.; KAYAALP, A.; ANG, H. M. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment - A State-of-the-art review. **Water Research**, v. 46, p. 3434-3470, 2012.

COHEN, L. et al. Linear alkylbenzene sulfonate Detergency behavior in water containing magnesium ions. **Am. Oil Chem. Soc.** v. 70, n. 7, p. 723-726, 1993.

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

DUARTE I. C. S.; OLIVEIRA L. L.; BUZZINI A. P.; ADORNO M. A. T.; VARESCHE M. B. A. Development of a method by HPLC to determine LAS and its application in anaerobic reactors. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 17, 7, p. 1360-1367, 2006.

DUARTE I. C. S.; OLIVEIRA L. L.; SAAVEDRA, N. K.; FANTINATTI-GARBOGGINI, F.; MENEZES, C. B. A.; OLIVEIRA, V. M.; VARESCHE, M. B. A. Treatment of linear alkylbenzene sulfonate in a horizontal anaerobic immobilized biomass reactor. **Bioresource Technology**, v. 101, 2, p. 606-612, 2010a.

DUARTE, I. C. S.; OLIVEIRA, L. L.; MAYOR, M. S.; OKADA, D. Y.; VARESCHE, M. B. A. Degradation of detergent (linear alkylbenzene sulfonate) in an anaerobic stirred sequencing-batch reactor containing granular biomass. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 56, 2, p. 129-134, 2010b.

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

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

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; VALLERO, M. Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 5, p. 3-19, 2006.

FOUST, A. S.; CLUMP, C. W. Princípios das Operações Unitárias. 2ª edição. **Rio de Janeiro: LTC**, 1982.

GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; RIBOSA, I.; LATORRE, A.; SANCHEZ-LEAL, J. Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis. **Chemosphere**, v. 60, p. 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.

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

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 Manangement**, v. 32, p. 1324-1331, 2012.

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

Graw Hill International Edition, Singapore, p. 1334, 1991.

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

HOLT, M. S.; WATERS, J.; COMBER, M. H. I.; ARMITAGE, R.; MORRIS, G.; NEWBERY, C. Ais/cesio environmental surfactant monitoring programme. Sdia sewage treatment pilot study on linear alkylbenzene sulphonate (las). **Water Research**, v. 29, p. 2063-2070, 1995.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (E_H) em matrizes ambientais. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233-1235, 2014.

KARAHAN, O. Inhibition effect of linear alkybenzene sulphonates on the biodegradation mechanisms of activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 92-97, 2010.

KARAHAN, O. Inhibition effect of linear alkybenzene sulphonates on the biodegradation mechanisms of activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 92-97, 2010.

KASSAB, G.; HALALSHEH, M.; KLAPWIJK, A.; FAYYAD, M.; VAN LIER, J. B. Sequential anaerobic-aerobic treatment for domestic wastewater-A review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3299-3310, 2010.

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

KHLEIFAT, 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.

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. Monitoring the primary biodegradation of linear alkylbenzene sulfonates and their coproducts in anoxic sediments using liquid chromatography – mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 3580-3586, 2007.

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

LETTINGA, G., HULSHOF POL, L. W E ZEEMAN, G. Biological Wasterwater Treatment - Lectures Notes. **Wageningen Agricultural University, Holanda**, 1996.

LETTINGA, G.; HULSHOF, P. L.; ZEEMAN, G. Biological Wastewater Treatment Lectures. **Wageningen Agricultural University, Wageningen, Holanda**, 1996.

LEW, B.; LUSTIG, I.; BELIAVSKI, M.; TARRE, S.; GREEN, M. An integrated UASB-sludge digester system for raw domestic wastewater treatment in temperate climates. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4921-4924, 2011.

MARINHO, I. C.; Otimização dos fatores que influenciam a biodegradação e adsorção do alquilbenzeno linear sulfonado no tratamento anaeróbio. Dissertação (mestrado), **Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco**, p. 50, 2015.

MARTÍN GONZÁLEZ, L.; FONT, X.; VICENT, T. Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes. **Biochemical Engineering Journal**, v. 76, p. 1– 5, 2013.

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

METCALF & EDDY. Wastewater engineering: Treatment, Disposal and Reuse. **Mac**

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.

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

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in environment: **A review International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 8, p. 981-987, 2009.

ODOKUMA, L. O.; OKPOKWASILI, G. C. Seasonal influences of the organic pollution monitoring of the new calabar river, Nigeria. **Environmental Monitoring and Assessment** 45, p. 43-56, 1996.

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

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

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

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

OKADA, Y. D.; ESTEVES, S. A.; HIRASAWA, S. J.; ADORNO, T. A. M.; DUARTE, S. C. I.; MARIA B. A. VARESCHE, A. B. M. Degradação de alquilbenzeno linear sulfonado em reator anaeróbico de manta de lodo e fluxo ascendente. Departamento de Hidráulica e Saneamento, **Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo**, 2010.

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

OLIVEIRA, L. L.; COSTA, R. B.; OKADA, D. Y.; VICH, D. V.; DUARTE, I. C. S.; SILVA, E. L.; VARESCHE, M. B. A. Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in fluidized bed reactor by microbial consortia in different support materials. **Bioresource Technology**, v. 101, 14, p. 5112-5122, 2010.

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

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29, p. 1038-1046, 2006.

RIPLEY, L. E., BOYLE, W. C., CONVERCE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal WPCF**, vol. 58, p. 406-411, 1986.

ROSSI, C. G. F. T; DANTAS, T. N. C.; ANDRADE NETO, A. A. D; MACIEL, M. A. M. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédia, RJ: EDUR**, v. 25, n.1-2, p. 73-85, 2006.

SANZ, E.; PRATS, D.; RODRÍGUEZ, M.; CAMACHO, A. Effect of temperature and organic nutrients on the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) during the composting of anaerobically digested sludge from a wastewater treatment plant. **Waste Management**, v. 26, p. 1237–1245, 2006.

SANZ, J. L.; CULUBRET, E.; de 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.

SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; van LIER, J. B.; HAMELERS, H. V. M.; LETTINGA, G. A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. **Bioresource Technology**, v. 65, n. 7, p. 175-190, 1998.

SOUZA, L. F. C.; Fatores interferentes na degradação anaeróbia do alquilbenzeno linear sulfonado. **Tese (doutorado), Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.**

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

SPERLING, M. V. Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. **Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da UFMG**, ed. 5, 2007.

STUCKEY, D. C. Recent developments in anaerobic membrane reactors. **Bioresource Technology**, v. 122, p. 137-148, 2012.

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

TYAGI, V. K.; LO, S. L. Sludge: A waste or renewable source of energy and resources recovery? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 708-728, 2013.

VAN HAANDEL, A. C. E LETTINGA, G. Tratamento anaeróbio de esgotos - Um manual para regiões de clima quente. **EPGRAF/UFPB**, Campina Grande, Brasil, p. 225, 1994.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. Tratamento anaeróbio de esgotos - Um manual para regiões de clima quente. **EPGRAF/UFPB**, Campina Grande, Brasil, p. 225, 1994.