

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL  
ÁREA: TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS HÍDRICOS

Fatores interferentes na  
degradação anaeróbia do  
alquilbenzeno linear sulfonado

*Luiza Feitosa Cordeiro De Souza*

Recife – PE,  
Novembro 2013

**LUIZA FEITOSA CORDEIRO DE SOUZA**

**FATORES INTERFERENTES NA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO  
ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO**

Tese apresentada ao Curso de Pós graduação do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco como requisição parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, área de concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Orientador: Prof. Dr. Mario Takayuki Kato  
Co-orientadora: Prof. Dr. Savia Gavazza  
Universidade Federal de Pernambuco

Recife,

Departamento de Engenharia Civil da UFPE

2013

Catálogo na fonte

Biblioteca Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S729f	<p>Souza, Luiza Feitosa Cordeiro de. Fatores interferentes na degradação anaeróbia do alquilbenzeno linear sulfonado / Luiza Feitosa Cordeiro de Souza. - Recife: O Autor, 2013. 125 folhas, il., gráfs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Mario Takayuki Kato. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2013. Inclui Referências.</p> <p>1. Engenharia civil. 2. Sistemas de tratamento tensoativos. 3. Tratamento anaeróbio. 4. LAS. 5. Biodegradabilidade. I. Kato, Mario Takayuki. II. Título.</p> <p style="text-align: right;">UFPE</p> <p>624 CDD (22. ed.) <span style="float: right;">BCTG/2013-332</span></p>
-------	---



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

A comissão examinadora da Defesa de Tese de Doutorado

**FATORES INTERFERENTES NA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO  
ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO**

defendida por

Luiza Feitosa Cordeiro de Souza

Considera a candidata APROVADA

Recife, 22 de novembro de 2013

Orientadores:

---

Prof<sup>o</sup> Dr Mario Takayuki Kato – UFPE  
(orientador)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr. Sália Gavazza dos Santos Pessôa – UFPE  
(co-orientadora)

Banca Examinadora:

---

Prof<sup>o</sup> Dr Mario Takayuki Kato – UFPE  
(orientador)

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Maria Bernadete Amâncio Varesche Silva – USP  
(examinadora externa)

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Silvana de Queiroz Silva – UFOP  
Examinadora externa

---

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

---

Prof<sup>a</sup> Dr. Maria de Lourdes Florencio / UFPE  
(examinadora interna)

# DEDICATÓRIA

À minha mãe, minha incentivadora incondicional, DEDICO.

# Agradecimentos

\*\*\*\*\*

À Deus, que fez tudo acontecer no tempo certo, nem adiantado, nem atrasado e com isso, permitir meu crescimento pessoal e profissional.

Aos meus pais pelo incentivo em meus estudos em todas as etapas da minha vida.

À Maria Monica Cordeiro de Souza (minha mãe), por tanta disposição para estudar comigo no ensino médio, por me incentivar a continuar, apesar das pedras no caminho, e por me ajudar em qualquer situação, desde uma simples oração até mudar o rumo de sua vida.

À minhas irmãs, Glaucione Feitosa e Cristiane Feitosa. Irmãs unidas jamais serão vencidas.

À Bruno Felipe de Sousa (esposo) pela **paciência, carinho, confiança, companheirismo, compreensão, cuidado e amor.**

À Lucas Felipe Cordeiro de Sousa (filho) por tantos momentos felizes e por me permitir acompanhar o crescimento e desenvolvimento de um ser humano tão de pertinho.

À toda a minha família pela compreensão a minha ausência em alguns momentos e pela ajuda e apoio.

À Juliana Morais, Elizabeth Pastich, Daniele Patrice, Danilo Mamede, Mitsue Maia Nakazawa pela amizade e ajuda em todos os momentos bons e difíceis.

À Ronaldo Melo Fonseca, Técnico responsável pelo laboratório de saneamento ambiental da UFPE e amigo. Não existe um chefe mais amigo.

Ao Prof. Mario Takauyki Kato pela confiança, orientação e oportunidade.

Às Professoras Lourdinha Florencio, Sávvia Gavazza pela orientação, sugestões e críticas sempre pertinentes.

Às Professoras Maria Bernadete Varesche, Maria Fernanda Pimentel e Silvana Queiroz por participarem da minha banca.

À Tayane Vasconcelos e Danúbia Freitas pela amizade e auxílio na realização das análises no laboratório.

A todos demais bolsistas do LSA, pelas conversas descontraídas, amizade e ajuda.

A Andrea Montenegro e Claudiana, secretárias da pós-graduação, que sempre realizaram seu trabalho da forma mais competente possível.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado e financiamento.

À Universidade Federal de Pernambuco pela qualidade do ensino e estrutura que me permitiu realizar este curso.

# Epígrafe

\*\*\*\*\*

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.”

*Isaac Newton*

# Resumo

\*\*\*\*\*

Não há um consenso sobre a degradabilidade anaeróbia do LAS. Em ambientes aeróbios, independente do tipo de reator, a degradação do LAS é em torno de 95%. As eficiências de degradação do LAS apresentadas em diversos trabalhos varia de 0 a 85%. Alguns autores sugerem que o LAS não é degradado. No entanto, com a complexidade da digestão anaeróbia, a diversidade de sistemas de tratamento anaeróbio, diferentes condições operacionais e nutricionais e com as inúmeras possibilidades de interação do LAS com o meio ambiente, torna-se difícil de afirmar se o LAS é degradado ou não em ambientes anaeróbios. Este trabalho visou determinar a existência de interferências causadas pela variação dos principais parâmetros; otimizar em laboratório as condições para priorizar o melhor resultado de degradação do LAS; e comparar os resultados da otimização em laboratório com a operação de um reator contínuo de escala de bancada. Os parâmetros investigados neste trabalho foram: pH, relação de sólidos suspensos voláteis e fixos (SSV:SSF) da biomassa, aeração prévia do afluente, concentração de co-substrato (DQO) e óleo, temperatura e dureza. Utilizando planejamentos fatoriais, verificou-se que a relação de SSV:SSF e o óleo interferiram na adsorção e degradação do LAS; e foi observado interações entre os parâmetros pH e aeração prévia do afluente e entre as concentrações de co-substrato e óleo. Para a otimização do sistema, utilizou-se uma superfície de resposta com um planejamento Doehlert e foram testados modelos lineares e quadráticos. Para a adsorção, houve falta de ajuste em ambos e para degradação, não houve falta de ajuste para o modelo linear. No entanto, a máxima percentagem explicada foi de 52%. No reator contínuo, houve grande variação das eficiências de remoção do LAS.

**Palavra-chave:** tensoativo aniônico, efluente, degradação anaeróbia, biodegradabilidade

# Abstract

\*\*\*\*\*

There is no consensus on the LAS anaerobic biodegradability. In aerobic environments, regardless of the type of reactor, the LAS degradation is around 95 %. The efficiencies of LAS degradation shown in several studies ranges from 0 to 85%. Some authors suggest that LAS is not degraded. However, with the complexity of anaerobic digestion , the diversity of anaerobic treatment systems, different operating and nutrition and the numerous possibilities of interaction with the environment LAS conditions, it becomes difficult to say whether the LAS is degraded or not in anaerobic environments. This study aimed to determine the existence of interference caused by the variation of the main parameters, optimize laboratory conditions to prioritize the best result of degradation of LAS, and compare the results of optimization in the laboratory scale with the operation of a continuous flow. The parameters investigated in this work were: pH, ratio of volatile and fixed suspended solids ( VSS SSF ) of biomass, previous aeration influent, co - substrate (COD) and oil concentration, temperature and hardness. Using experimental designs, it was found that the ratio of SSV SSF and oil interfered with LAS adsorption and degradation, and interactions between parameters and pH of the influent and aeration previous between the concentrations of oil and co-substrate was observed. To optimize the system, we used a response surface with a Doehlert design and tested linear and quadratic models. For adsorption, there was lack of fit in both and not to degradation, there was lack of fit for the linear model. However, the maximum percentage of 52 % was explained. In the continuous reactor, there was wide variation of LAS removal efficiencies .

**Keywords:** Anionic tensoactive, sewage, anaerobic degradation, biodegradability

# Sumário Geral

\*\*\*\*\*

Introdução Geral .....	12
<b>Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica</b>	
1.1 Estrutura química do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) .....	15
1.1.1. Reações do LAS em meio líquido .....	16
1.1.2. Reações do LAS com o meio sólido .....	20
1.1.2.1. Influência da estrutura da superfície sólida na adsorção do LAS .....	21
1.1.2.2. Influência da solução na adsorção do LAS .....	23
1.1.2.3. Influência da estrutura molecular do LAS na adsorção .....	25
1.2. Biodegradação do LAS .....	26
1.2.1. Rota de degradação biológicas do LAS .....	26
1.2.2. Degradação do LAS em sistemas biológicos de tratamento de resíduo líquido .....	30
1.2.3. Toxicidade do LAS aos microrganismos anaeróbios .....	33
1.3. Referências .....	34
<b>Capítulo 2 - Fatores de interferência na biodegradação anaeróbia do LAS</b>	
2.1. Introdução .....	39
2.2. Objetivos .....	42
2.3. Material e Métodos .....	43
2.3.1. Biomassa .....	43
2.3.2. Reagentes .....	43
2.3.3. Teste Fatorial .....	45
2.3.4. Análise de LAS .....	49
2.4. Resultados e Discussões .....	50
2.4.1. Experimento 1: Influência do pH, relação de SSV:SSF e prévia aeração do afluente .....	50
2.4.1.1. Adsorção do LAS na Biomassa .....	52
❖ pH .....	53
❖ Relação de SSV:SSF .....	53
❖ Aeração prévia do afluente .....	54
❖ Interação entre os parâmetros .....	54
2.4.1.2. Biodegradação do LAS pela Biomassa .....	55
❖ pH .....	56
❖ Relação de SSV:SSF .....	56
❖ Aeração prévia do afluente .....	57
❖ Interação entre os parâmetros .....	57
2.4.1.3. Adsorção X Biodegradação .....	58
2.4.2. Experimento 2: Influência da concentração do co-susstrato e do óleo .....	59
2.4.2.1. Adsorção do LAS na Biomassa .....	60
❖ Concentração do co-susstrato (DQO) .....	61
❖ Concentração de óleo .....	61
❖ Interação entre os parâmetros .....	61
2.4.2.2. Biodegradação do LAS pela Biomassa .....	62
❖ Concentração do co-susstrato (DQO) .....	63
❖ Concentração de óleo .....	63
❖ Interação entre os parâmetros .....	64
2.4.2.3. Adsorção X Biodegradação .....	64

2.4.3.	Experimento 3: Influência da Temperatura e da Dureza .....	65
2.4.3.1.	Adsorção do LAS na Biomassa .....	66
❖	Temperatura .....	66
❖	Dureza .....	67
❖	Interação entre os parâmetros .....	67
2.4.3.2.	Biodegradação do LAS pela Biomassa .....	68
❖	Temperatura .....	68
❖	Dureza .....	68
2.5.	Conclusão .....	69
2.6.	Referências .....	70

### **Capítulo 3 - Teste de otimização da degradação do LAS em ambientes anaeróbios**

3.1.	Introdução .....	74
3.2.	Objetivos .....	76
3.3.	Material e Métodos .....	77
3.3.1.	Biomassa .....	77
3.3.2.	Reagentes .....	77
3.3.3.	Planejamento Doehlert .....	79
3.3.4.	Análise .....	81
3.4.	Resultados e Discussão .....	82
3.4.1.	Eficiência de remoção do LAS do meio líquido .....	83
3.4.1.1.	Efeito dos parâmetros nos reatores sem aeração prévia do afluente .....	88
3.4.1.2.	Efeito dos parâmetros nos reatores com aeração prévia do afluente .....	92
3.4.1.3.	Comparativo: sem aeração X com aeração prévia do afluente .....	93
3.4.2.	Eficiência de adsorção do LAS na biomassa .....	93
3.4.2.1.	Efeito dos parâmetros nos reatores sem aeração prévia do afluente .....	93
3.4.2.2.	Efeito dos parâmetros nos reatores com aeração prévia do afluente .....	97
3.4.2.3.	Comparativo: sem aeração X com aeração prévia do afluente .....	102
3.4.3.	Eficiência de biodegradação do LAS .....	102
3.4.3.1.	Efeito dos parâmetros nos reatores sem aeração prévia do afluente .....	102
3.4.3.2.	Efeito dos parâmetros nos reatores com aeração prévia do afluente .....	105
3.4.3.3.	Comparativo: sem aeração X com aeração prévia do afluente .....	108
3.4.4.	Adsorção X Biodegradação .....	109
3.5.	Conclusões .....	110
3.6.	Referências .....	111

### **Capítulo 4 Comparativo entre otimização laboratorial e reator anaeróbio contínuo de bancada em relação a degradação do LAS**

4.1.	Introdução .....	113
4.2.	Objetivos .....	114
4.3.	Material e Métodos .....	115
4.3.1.	Reator do sistema contínuo .....	115
4.3.2.	Condições operacionais do UASB de bancada .....	115
4.3.3.	Monitoramento .....	116
4.4.	Resultados e Discussões .....	118
4.4.1.	Avaliação do desempenho do sistema .....	118
4.4.2.	Comparativo com outros trabalhos de degradação anaeróbia do LAS .....	122
4.5.	Conclusões .....	124
4.6.	Referências .....	125

# Introdução Geral

\*\*\*\*\*

A criação e desenvolvimento dos detergentes sintéticos foram impulsionados inicialmente para substituir os sabões naturais, por estes precipitarem na presença de cálcio, magnésio e ferro (água dura). Em 1890, um químico alemão A. Krafft desenvolveu o primeiro detergente sintético. Ele observou que pequenas cadeias de moléculas ligadas ao álcool funcionavam como sabão. Com isso, os químicos H. Gunther e M. Hetzer conseguiram desenvolver o primeiro detergente sintético de uso comercial, chamado de Nekal, em 1916. Eles foram incentivados a produção em larga escala devido à falta de gordura para a produção dos sabões durante a primeira guerra mundial. A partir de 1950, começa a produção em larga escala de detergentes sintéticos utilizando derivados de petróleo como matéria prima.

O benzeno foi o primeiro derivado a ser utilizado nos anos 40 e 50. No entanto, o detergente produzido não era solúvel nem biodegradável. Eles permaneciam no ambiente por longos períodos de tempo nos corpos d'água. Com isso, eles causavam graves problemas como toxicidade aos seres vivos nos rios e lagos; com agitação das águas formavam-se espumas em rios, em sistemas de tratamento e rede de esgoto. Estas espumas cobriam toda a superfície dos rios dificultando todo o processo de oxigenação das águas e, por ser um material muito leve, levavam microrganismos e gases tóxicos das estações de tratamento de esgoto a longas distâncias. O processo de produção deste tensoativo, o alquilbenzeno sulfonado de sódio (ABS), utilizava um gás incolor obtido do "cracking" da nafta (derivado do petróleo), o propeno. Neste processo se originava cadeias ramificadas o que dificultava a sua assimilação pelos microrganismos, e sua degradação.

Em 1960, um composto linear, o alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), começa a ser utilizado na produção dos detergentes. A sua estrutura linear facilitou sua degradação pelos microrganismos. Em 1965, foram proibidos em todos os países industrializados a utilização do alquilbenzeno sulfonado de sódio (ABS), devido a todos os problemas causados por ele. No Brasil, tensoativos não biodegradáveis, como o ABS, continuaram sendo comercializados até 1976, quando foi promulgada a primeira legislação brasileira envolvendo controle de poluição causada por detergentes nos cursos d'água. No final de 1980, 80% dos detergentes produzidos

no Brasil ainda eram não biodegradáveis. Em 1985, a Lei nº 7.365, sancionada pelo presidente da república, dispôs que as empresas somente poderiam produzir detergentes não poluidores (biodegradáveis), e proibiu a importação de detergentes não biodegradáveis. A partir de 1986, o CONAMA estabeleceu resoluções para o lançamento de compostos ativos ao azul de metileno, em mg de LAS/L, nos corpos receptores. Esta resolução, CONAMA nº020, já foi alterada em 2000, CONAMA nº 274, revogada em 2005, CONAMA 357 e complementada em 2013, CONAMA nº430. Atualmente a produção de LAS é de 84 mil toneladas pela DETEN Química S.A, a única empresa produtora deste tensoativo no Brasil.

O LAS é biodegradável, sobretudo em ambientes aeróbios. Nestes sistemas de tratamento biológico, cerca de 99% de sua massa é degradada e sua rota metabólica é bem definida. No Brasil, segundo o Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento (SNIS) 2011, 48,1% da população urbana nacional apresenta coleta de esgoto, sendo os sistemas de tratamento anaeróbios os mais utilizados. Nestes tipos de reatores, a degradação do LAS é muito variável de 0 a 76%, e isto se deve a diversidade de configurações e operações deste sistema. Com isso, o estudo sobre a degradabilidade anaeróbia do LAS pode proporcionar maior compreensão sobre os processos bioquímicos, um aumento no desempenho dos sistemas de tratamento anaeróbio de resíduo líquido, e a redução nos impactos causados por este tensoativo, especialmente nos corpos d'água já poluídos.

O presente trabalho visa verificar se as variações nas condições de operação dos reatores, as diferentes condições nutricionais e as configurações dos reatores pode ser uma das causas das diferentes eficiências de degradação do LAS em ambientes anaeróbios. Com a identificação dos interferentes, verificar em que condição de operação e composição do meio favorece a biodegradação em escala de laboratório e verificar se a aplicação destas condições ótimas se reproduz e um reator inicialmente operado em condições reais.

# Capítulo 1

\*\*\*\*\*

## Revisão de literatura

\*\*\*\*\*

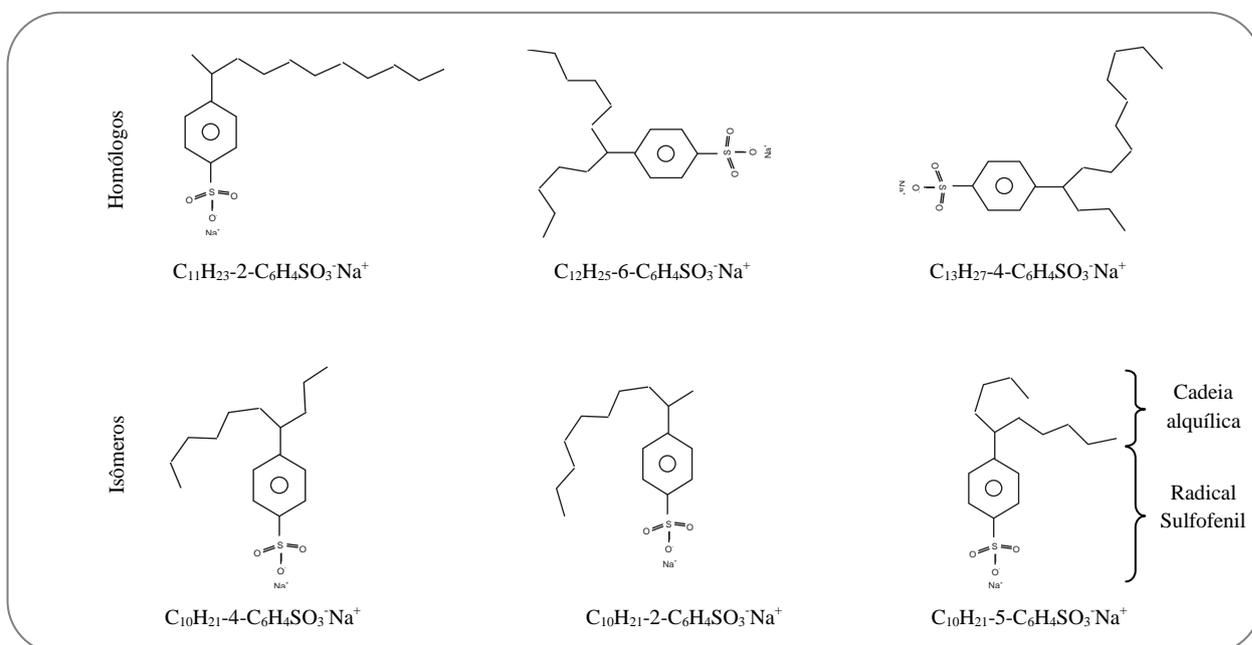
### SUMÁRIO

1.2	Estrutura química do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) .....	15
1.3.1.	Reações do LAS em meio líquido .....	16
1.3.2.	Reações do LAS com o meio sólido .....	20
1.3.2.1.	Influência da estrutura da superfície sólida na adsorção do LAS .....	21
1.3.2.2.	Influência da solução na adsorção do LAS .....	23
1.3.2.3.	Influência da estrutura molecular do LAS na adsorção .....	25
1.4.	Biodegradação do LAS .....	26
1.4.1.	Rota de degradação biológicas do LAS .....	26
1.4.2.	Degradação do LAS em sistemas biológicos de tratamento de resíduo líquido .....	30
1.4.3.	Toxicidade do LAS aos microrganismos anaeróbios .....	33
1.5.	Referências .....	34

## 1.1. ESTRUTURA QUÍMICA DO ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO (LAS)

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é um tensoativo aniônico sintético. Ele é um composto anfótero, pois possui uma extremidade hidrofóbica (apolar) e outra hidrofílica (polar). A extremidade hidrofóbica é formada por uma cadeia carbônica linear (alquílica) e a hidrofílica é formada por um radical sulfofenil. O número de carbonos da cadeia alquílica varia de 10 a 16, formando alguns homólogos. Comercialmente utiliza-se uma mistura heterogênea dos homólogos, sendo mais utilizados os com 10 a 13 carbonos. Ligado a esta cadeia alquílica encontra-se o grupamento sulfofenil, isto é, um anel aromático sulfonado na posição “*para*”. Em meio aquoso, este radical se ioniza formando um ânion. Por isso, o LAS é definido como um tensoativo aniônico. Este radical pode se ligar a qualquer carbono da cadeia alquílica com exceção dos carbonos das extremidades. Devido a isto, pode ser formado diferentes isômeros de posição do LAS, e com isso assumir diferentes conformações espaciais como mostra a Figura 1.1 (MANIASSO, 2001; PLETNEV, 2001; ROSEN, 2004; HERA, 2013).

**Figura 1.1** Homólogos e Isômeros do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS)



Fonte: adaptado de Rosen, 2004.

Com esta estrutura molecular, o LAS pode interagir e/ou reagir com substâncias apolares, através da extremidade da cadeia alquílica, e com substâncias polares, através da extremidade do radical sulfofenil, tanto em meio aquoso quanto em solventes orgânicos. Por

*Tese de Doutorado*

*Luiza Feitosa Cordeiro de Souza*

isso, o LAS é utilizado como um tensoativo (surfactante), pois é capaz de solubilizar compostos, imiscíveis ou insolúveis, e dispersar ou agregar materiais particulados em água.

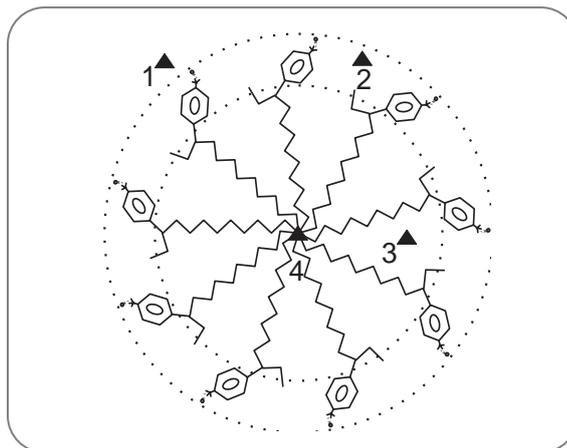
### 1.1.1. REAÇÕES DO LAS EM MEIO LÍQUIDO

Os tensoativos podem permanecer solúveis no meio líquido na forma de monômeros (unidade) ou de micelas (agrupados). Para formar micelas, o LAS deverá ultrapassar a concentração micelar crítica (CMC), que dependerá da estrutura do tensoativo, presença de eletrólitos, compostos orgânicos, uma segunda fase líquida e da temperatura da solução. Em concentrações inferiores à CMC, o LAS permanece na forma de monômero e, com isso, pode permanecer solúvel ou se adsorver na superfície de materiais sólidos presentes na solução.

O LAS solúvel pode interagir com material particulado disperso no meio líquido, induzindo sua agregação com outros materiais. Estes materiais agregados podem flotar ou sedimentar, dependendo da sua massa, da distância entre os materiais agregados e da turbulência da solução. Neste meio, o LAS pode ainda permanecer disperso na fase líquida ou entre as interfaces ar-líquido, líquido-líquido ou sólido-líquido. Nas interfaces ar-líquido e líquido-líquido (líquidos imiscíveis) o tensoativo pode provocar uma redução da tensão superficial ou interfacial, respectivamente. Ao se adsorver, isto é, permanecer entre as interfaces sólido-líquido, o LAS pode dissociar e/ou dispersar partículas sólidas no meio aquoso. As reações e interações relacionadas com a adsorção do LAS serão discutidas mais adiante.

Para que um composto seja solubilizado ao invés de disperso, os tensoativos devem estar agrupados em forma de micelas. A interação do material sólido insolúvel ou imiscível com as micelas pode ocorrer: na superfície externa da micela (1), entre os radicais sulfonil (2), entre as cadeias alquílicas (3) ou na parte interna da micela (4) (FIGURA 1.2). Logo, a solubilização de materiais sólidos em meio líquido depende da CMC. Esta é diferente para cada homólogo e para cada isômero e ainda pode ser alterada por algumas condições do meio. Na Tabela 1.1 podem-se observar alguns valores de CMC de alguns homólogos e isômeros. (MANIASSO, 2001; ROSEN, 2006).

**Figura 1.2** Solubilização de compostos insolúveis ou gordurosos em meio aquoso. 1- superfície externa da micela, 2- entre os radicais sulfonil, 3- entre as cadeias alquílica, 4- parte interna da micela.



Fonte: Rosen, 2004

**Tabela 1.1** Valores de diferentes concentrações micelar crítica (CMC) para os homólogos do LAS

Homólogos	Carbono de ligação do radical sulfonil (isômeros)	Meio	Temperatura (°C)	CMC (M)
C8	“para”	Água	35	0,015
C10	“para”	Água	50	0,0031
C10	2	Água	30	0,0046
C10	3	Água	30	0,0061
C10	5	Água	30	0,0082
C11	2	Água	35	0,0025
C11	2	Água dura (0,0066 M)	30	0,00025
C12	“para”	Água	60	0,0012
C12	2	Água	25	0,00016
C12	2	Água	30	0,0012
C12	3	Água dura (0,0066 M)	30	0,000063
C12	3	Água	30	0,0024
C12	5	Água	30	0,0032
C12	5	Água dura (0,0066 M)	30	0,00046
C13	2	Água	35	0,00072
C13	2	Água dura (0,0066 M)	30	0,000011
C13	5	Água	30	0,000051
C13	5	Água dura (0,0066 M)	30	0,0000032

Fonte: Rosen, 2004

A formação de micelas pode ser alterada pelo aumento do raio de hidratação do LAS. Isto acontece quando o radical sulfonil reage com alguns cátions do meio, que provocam o aumento da quantidade de moléculas de água próximas a este radical. Desta forma a CMC é reduzida, necessitando de uma quantidade menor de moléculas de LAS para formar as micelas (ROSEN, 2004). No Quadro 1.1 pode-se observar os principais cátions, em ordem crescente de hidratação do LAS, que podem causar redução da CMC.

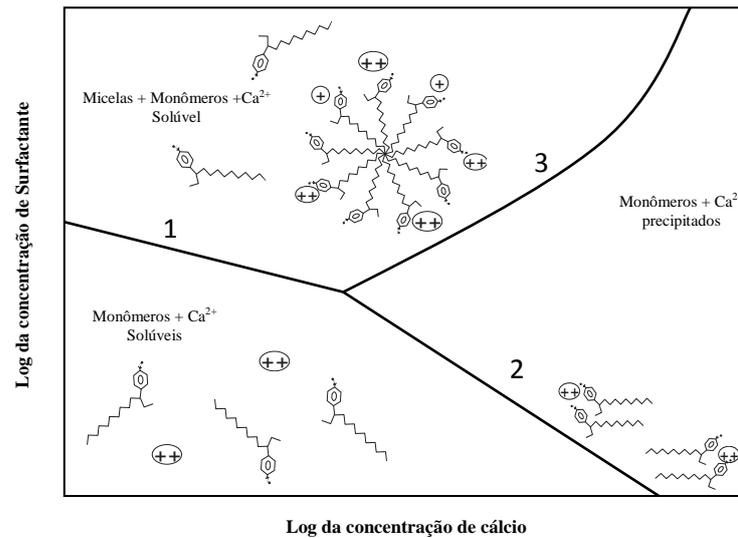
**Quadro 1.1** Compostos que podem reduzir a CMC-

Íons	Cátions	$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{N}(\text{CH}_3)_4^+ > \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
	Eletrólitos	$\text{PO}_4^{3-} > \text{B}_4\text{O}_7^{2-} > \text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$
Compostos orgânicos	Incorporados nas micelas	Alcoóis e amidas
	Modifica interação do solvente com o tensoativo	uréia, formamida, n-metilacetamida, guanidina, alcoóis de cadeia curta, ésteres solúveis em água, dioxane, etilglicol e outros álcoois polihidroxilados, como frutose e xilose

Fonte: Rosen, 2004

Dentre os cátions citados, o cálcio e o magnésio são os mais redutores da CMC. Eles formam uma ligação mais forte com o oxigênio do radical sulfonil do que com as moléculas de água, tornando o LAS pouco solúvel na água. A precipitação do LAS devido ao cálcio depende da concentração de ambos. Yang e Yang (2010) fizeram um estudo de simulação da dinâmica molecular das interações entre o cálcio e o LAS, medindo o comprimento da ligação  $\text{Ca}^{2+} - \text{O}^-$ . Foram encontrados dois tipos diferentes de ligação: (i) ligação direta do cálcio com um dos três oxigênios ligados ao enxofre e (ii) ligação indireta do cálcio com o oxigênio vizinho, ligado ao mesmo enxofre. O cálcio, por ser um cátion divalente, tende a fazer duas ligações. No entanto, os autores observaram que em concentrações baixas, inferior a 1 mM de  $\text{Ca}^{2+}$ , 1 átomo de cálcio podia se ligar a até 4 moléculas de LAS; em concentrações superior a 1 mM a relação foi de 2 átomos de cálcio com 3 moléculas de LAS; e em concentrações superior a 25 mM a relação foi de 2 átomos de cálcio para 2 moléculas de LAS. Os autores afirmam que o cálcio pode se ligar a até 4 moléculas de LAS, mas a probabilidade maior é com apenas 1 molécula de LAS. O número médio de ligação de cálcio para cada molécula de LAS foi de 2,18 a 1 mM de  $\text{Ca}^{2+}$ . Quando a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  foi maior do que 4 mM, o número médio tornou-se independente da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ , e se manteve em 1.

Na Figura 1.3 pode-se observar um diagrama de fases da concentração de LAS *versus* a concentração de cálcio. Em baixas concentrações de LAS, inferior à CMC, o LAS está na forma de monômeros. Estes monômeros são capazes de permanecer solúveis na presença de baixas concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ . Com o aumento da concentração do  $\text{Ca}^{2+}$ , os monômeros de LAS precipitam. Segundo Chou e Bae (1983), o LAS precipitado com o cálcio pode ser redissolvido com o aumento da concentração de LAS, se a concentração de cálcio se mantiver constante.

**Figura 1.3** Diagrama de fases da precipitação dos surfactantes aniônicos com cálcio

Fonte: Matheson et al., 1985

Acima da CMC, o LAS está tanto na forma de monômeros quanto na forma de micelas; mesmo com o aumento da concentração de cálcio, o LAS não precipita. O cálcio fica na superfície das micelas solúveis no meio. À medida que a concentração total de LAS aumenta acima da CMC, a concentração do íon sulfato (ionização do radical sulfofenil) começa a aumentar rapidamente e a concentração do precipitado começa a diminuir (ARAI e YOSHIZAKI, 1969; CHOU e BAE, 1983; MATHESON et al., 1985; STELLNER e SCAMEHORN, 1989).

Com o aumento da concentração de cálcio, o valor da CMC diminui. O cálcio aumenta o raio de hidratação do radical sulfofenil e reduz a CMC. Acima da concentração de cálcio em que começa a formar precipitados e após a existência de micelas, o valor da CMC começa a aumentar, ao invés de continuar diminuindo. O radical sulfofenil fica fortemente ionizado, aumentando sua interação com os radicais sulfofenil das moléculas de LAS vizinhas e com o cálcio, por uma ligação eletrostática. Desta forma, mais moléculas de LAS são agrupadas na mesma micela, aumentando o valor da CMC (MATHESON et al., 1985; STELLNER e SCAMEHORN, 1989).

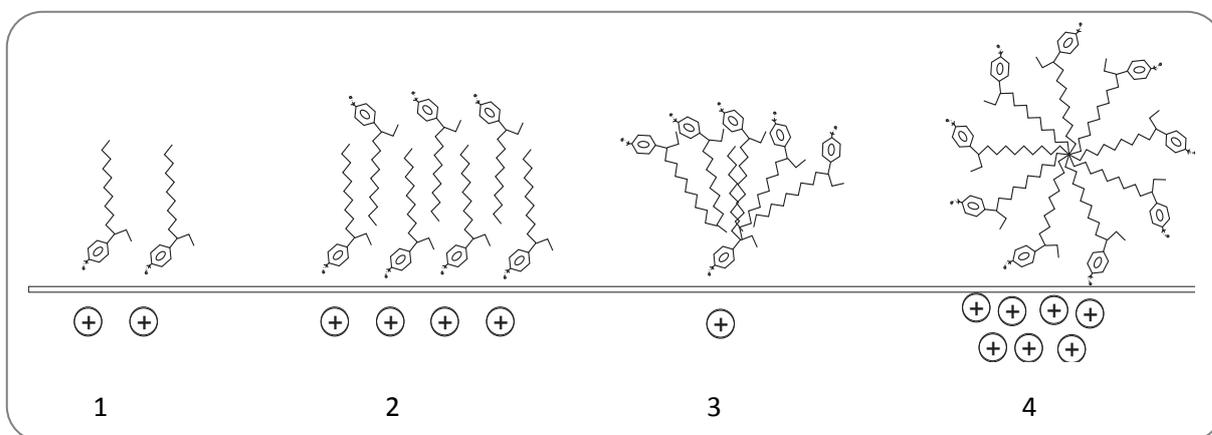
Em ambientes salinos, o diagrama de fases de precipitação do LAS com o cálcio pode ser alterado. Stellner e Scamehorn (1989) observaram um aumento da tolerância do LAS às águas duras na presença de NaCl. Observaram que a concentração mínima de cálcio para causar precipitação aumentou em 400% e 2500% em concentrações de 0,02 M e 0,1 M de NaCl. O sódio compete com o cálcio pela ligação com o LAS. Com isso, gera um aumento na concentração de cálcio livre e diminuição da concentração de monômeros do LAS.

A presença de eletrólitos no meio também pode reduzir a CMC. Eles tornam o meio termodinamicamente menos favorável às moléculas dos tensoativos iônicos. Isto é, aumenta a repulsão elétrica do tensoativo com o solvente, estimulando a agregação em micelas em menor concentração que a CMC ou a adsorção em meio sólido. Compostos orgânicos também podem alterar a CMC por dois mecanismos: através de sua incorporação nas micelas ou alterando a interação do LAS com o solvente. No Quadro 1.1 pode-se observar alguns eletrólitos e compostos orgânicos que podem reduzir a CMC (HAIGH, 1996; ROSEN, 2004).

### 1.1.2. REAÇÕES DO LAS COM O MEIO SÓLIDO

Em concentração inferior a CMC, o LAS estará na forma de monômeros, e pode permanecer solúvel, ou adsorvido na interface sólido-líquido de algum material particulado presente na solução. Em um solo carregado eletricamente, o LAS se adsorve por troca iônica ou por pareamento iônico. A extremidade do radical sulfonil interage com os sítios positivos do solo, e a cadeia alquílica fica direcionada para a solução. Com a ocupação de todos os sítios positivos, não haverá mais adsorção de LAS na superfície do solo, devido à repulsão eletrostática entre os radicais sulfonil. No entanto, o LAS solúvel pode se adsorver no LAS que foi adsorvido, através da interação das cadeias alquílicas. Isto irá depender se a força de atração entre as cadeias alquílicas é mais forte que a força de repulsão dos radicais sulfonil. Para isso, a cadeia alquílica tem que ser longa e a solução precisa ter alta força iônica. Quando várias moléculas de LAS se adsorvem em moléculas de LAS já adsorvidas, formam-se estrutura lamelar ou hemimicelar (FIGURA 1.4). A formação destas estruturas torna a superfície do sólido carregada negativamente (a mesma carga do LAS), causando repulsão a outras moléculas de LAS, e com isso, impedindo adsorção de mais moléculas. Micelas de LAS também podem se adsorver em uma superfície, formando admicelas (FIGURA 1.4). Para que ocorra a adsorção, é necessário avaliar a estrutura da superfície sólida, a estrutura molecular do surfactante e as condições do meio líquido (ROSEN, 2004).

**Figura 1.4** Mecanismo de adsorção do LAS em superfícies carregadas positivamente. 1- Troca iônica ou pareamento iônico; 2 – Interações hidrofóbicas (estrutura lamelar); 3 – Interações hidrofóbicas (hemimicelas); 4 – Troca iônica ou pareamento iônico (admicelas).



Fonte: Adaptados de Rosen, 2004

### 1.1.2.1. Influência da estrutura da superfície sólida na adsorção do LAS

A adsorção do LAS depende da carga elétrica da superfície, pois pode atraí-lo ou repeli-lo. Em um comparativo entre 3 tipos diferentes de solo, com altas concentrações de naftaleno adsorvidas, Haigh (1996) verificou que: (i) no 1º tipo de solo, o aumento da concentração de surfactantes aumentou a dessorção do naftaleno, mas até certa concentração. Acima dela, o seu aumento não causou mais efeito. O LAS provocou a dispersão do naftaleno no meio líquido, e com a liberação de alguns sítios de ligação do solo, o LAS não reagiu mais com o naftaleno e sim com próprio solo; (ii) em um 2º tipo de solo, não houve dessorção do naftaleno e com o aumento da concentração do surfactante houve um aumento na adsorção do naftaleno. Isto ocorreu porque este solo tinha uma baixa superfície de contato e grande número de sítios carregados positivamente. Isto facilitou a formação de hemimicelas em baixas concentrações de surfactantes, o que resultou em aparente aumento na concentração de naftaleno adsorvido; (iii) no 3º tipo de solo, observou-se que tanto em baixa quanto em alta concentração de surfactante, não houve dessorção de naftaleno do solo. Este solo era carregado negativamente, o que causou repulsão elétrica entre o solo e o surfactante, impedindo a solubilização (dessorção) do naftaleno. Neste trabalho, pôde-se observar que a adsorção do LAS dependeu diretamente da carga elétrica do solo e também de outros compostos adsorvidos. Foi observado também que o LAS ocupou todos os sítios de ligação quando foi adicionado previamente à outra substância, deixando esta mais solúvel; e que o LAS ficou mais solúvel quando foi adicionado por último.

Além da carga elétrica do solo, sua composição é importante. O conhecimento da capacidade de troca de cátions (CTC) e da soma de bases (SB) do solo auxilia no entendimento do processo de sorção/dessorção e/ou precipitação do LAS. A CTC mede a capacidade do solo de reter cátions, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Isto favorece a adsorção do LAS. A SB quantifica as bases trocáveis, isto é, a capacidade de liberação dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , favorecendo a precipitação do LAS (HAIGH, 1996; WESTALL et al., 1999; RONQUIM, 2010).

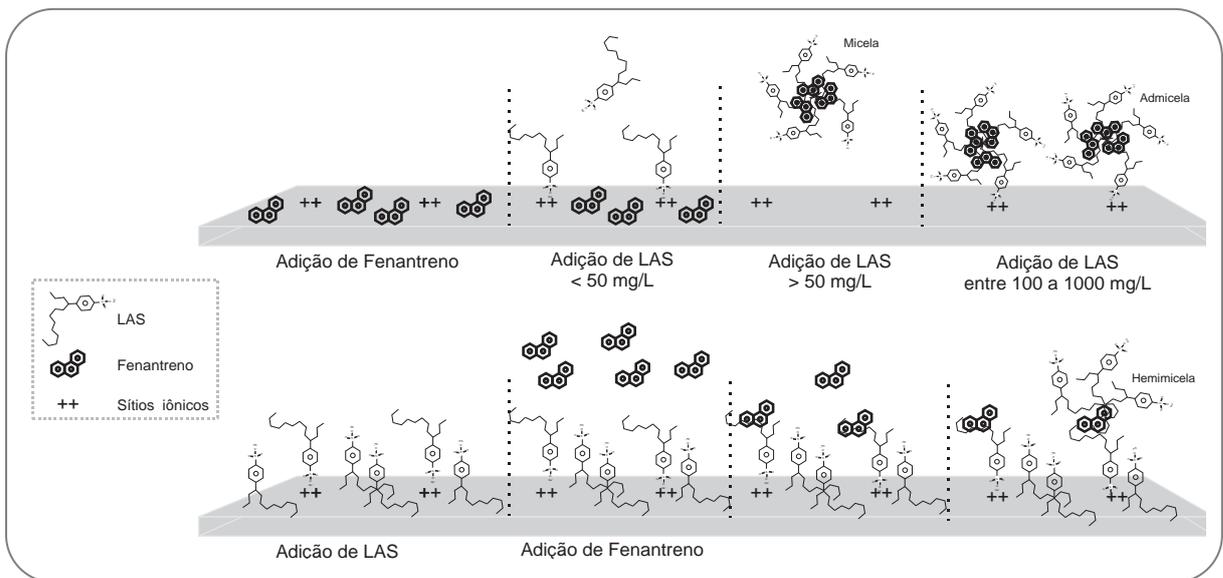
Yang et al. (2007) estudaram a adsorção do LAS (dodecilbenzeno sulfonato de sódio) em montmorilonita saturada com três concentrações de  $\text{Na}^+$  e de  $\text{Ca}^{2+}$ , e com e sem adição de uma solução de NaCl. Os autores observaram que na montmorilonita saturada com sódio não houve adsorção de LAS. Isto foi devido à repulsão causada pelas cargas negativas da argila. Na montmorilonita saturada com cálcio, com e sem adição de NaCl, a máxima adsorção do LAS-Na ocorreu em concentração 100% e 150% acima da CMC. Sem a adição de NaCl, o LAS adicionado, primeiramente, formou micelas no meio líquido e a micela adsorveu na superfície da montmorilonita (admicelas). Após se adsorver, o LAS trocou o sódio, da sua molécula, pelo cálcio da montmorilonita e precipitou. Por isso, o ponto máximo de adsorção ocorreu acima do ponto da CMC. Com a adição de NaCl, não houve formação de admicelas, pois o sódio da solução foi trocado pelo cálcio da montmorilonita, liberando-o para reagir com o LAS (YANG et al., 2007). Desta forma, o LAS pode ser adsorvido, quando não for possível remover o cátion da estrutura do solo, ou precipitado se houver troca de cátions. Ele pode ainda não interagir com o solo se houver interações de repulsão mais fortes que as de atração. Todavia, o LAS também pode se adsorver em solos com grande concentração de material orgânico, através de interações hidrofóbicas. Estas interações possibilitam a formação das hemimicelas ou da adsorção direta do LAS em um solo rico em material orgânico (WESTALL et al., 1999).

Ou et al. (1995) estudaram a interferência do LAS na sorção do fenantreno no solo. Eles verificaram também a influência da ordem de adição dos dois compostos. Ao adicionar primeiramente o fenantreno, os sítios hidrofóbicos do solo foram ocupados. Com a adição do LAS em concentrações abaixo de 50 mg/L, não houve dessorção do fenantreno, pois as interações hidrofóbicas entre o fenantreno e o solo foram mais fortes do que com o LAS. O LAS permaneceu solúvel, ou adsorvido no solo por ligações iônicas. Acima de 50 mg LAS/L, o fenantreno dessorveu. As micelas de LAS no meio líquido solubilizaram o fenantreno adsorvido. Em altas concentrações, entre 100 e 1000 mg LAS/L, as micelas de LAS contendo fenantreno ou não, se adsorveram (admicelas) no solo por interações iônicas. Quando o solo

*Tese de Doutorado* *Luiza Feitosa Cordeiro de Souza*

entrou em contato com o LAS antes do fenantreno, o LAS interagiu com o solo tanto por interações hidrofóbicas quanto iônicas. O LAS e o fenantreno competiam pelo mesmo sítio de ligação hidrofóbica. No entanto, como o LAS também se ligou ao solo por ligações iônicas, o fenantreno se ligou à cadeia alquílica do LAS adsorvido ou às hemimicelas de LAS formadas. Na Figura 1.5 pode-se observar uma ilustração das ligações do LAS e do fenantreno com o solo.

**Figura 1.5** Desenho esquemático das forças de interação do LAS e do fenantreno com o solo.



Fonte: adaptado de Ou et al. (1995)

O LAS pode se adsorver tanto em superfícies iônicas (com sítios positivos) quanto em superfícies orgânicas. No entanto, a adsorção do LAS é um processo reversível e a dessorção do LAS está diretamente relacionada com as interações entre o meio líquido e a estrutura da molécula de LAS.

### 1.1.2.2. Influência da solução na adsorção do LAS

Em geral, quanto maior o material orgânico do solo, maior o grau de adsorção de composto hidrofóbico. Para espécies iônicas, o conteúdo da argila e a capacidade de troca de cátions (CTC) são mais importantes para promover adsorção. No entanto, o pH, eletrólitos, substâncias polares e temperatura da solução também influenciam na adsorção do LAS no solo.

De acordo com o valor do pH do meio um composto pode se ionizar, e com isso aumentar sua força de interação iônica, ou diminuir a solubilidade de compostos orgânicos. O

LAS em pH básico, entre 7 e 9, tende a se ionizar. Em pH ácido, os  $H^+$ , proveniente dos ácidos, podem reagir com os sítios negativos do solo, neutralizando-os ou deixando a superfície mais positiva. Com isso, a adsorção do LAS aumenta pela redução da repulsão iônica (HAIGH, 1996; ROSSI, 2006; HERA, 2013).

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 pH está relacionado diretamente com a ionização dos compostos. Já a temperatura atua na agitação das moléculas favorecendo sua solubilização ou cristalização. As moléculas tendem a permanecer na configuração de maior estabilidade. Na fase sólida, as moléculas são ligadas entre si, formando um retículo cristalino. Para que elas se dissolvam em um meio líquido é necessário que haja a quebra do retículo cristalino (aumento da energia cristalina). Após esta quebra, os íons separados precisam interagir com as moléculas de água (hidratação) para permanecerem solúveis; gerando ou absorvendo calor (calor de hidratação). O aumento da temperatura promove uma maior agitação das moléculas e com isso a separação dos íons. Para que o LAS se solubilize, é necessário que ele se ionize, isto é, que o radical sulfonil se dissocie do sódio. Para isso, quanto maior a temperatura, maior a agitação das moléculas e maior a solubilização. O LAS ionizado tende a permanecer solúvel se a solução tiver um caráter iônico, a superfície do sólido for negativamente carregada ou ainda se os sítios de ligação do sólido estiverem ocupados. O monômero do LAS permanece solúvel até atingir a concentração da CMC, que poderia ser considerada o ponto de saturação do tensoativo. No entanto, como os tensoativos podem se agrupar em micelas, estas permanecem solúveis. Todavia, apenas os monômeros do LAS podem reduzir a tensão superficial. Então, ao atingir a CMC a tensão superficial ou interfacial não será mais alterada. Ao atingir a temperatura de Krafft o tensoativo é capaz de continuar reduzindo a tensão superficial ou interfacial mesmo acima da CMC. Nesta temperatura os monômeros e os cristais de tensoativos permanecem solúveis (MEYERS, 1988; PLETNEV, 2001).

### ***1.1.2.3. Influência da estrutura molecular do LAS na adsorção***

Como visto anteriormente (FIGURA 1.1), o LAS possui alguns homólogos e isômeros. As principais diferenças são o tamanho da cadeia alquílica e a posição de ligação do grupamento sulfonil. O aumento da cadeia alquílica diminui a concentração mínima, de monômeros solúveis, necessária para que ocorra a adsorção. O aumento das unidades da cadeia hidrofóbica aumenta a magnitude do potencial de Gibbs ( $\Delta G$ ), e com isso favorece a adsorção em solos ricos em material orgânico e diminui sua solubilidade em soluções fortemente iônicas. Já o posicionamento do radical sulfonil na cadeia alquílica está diretamente ligado à quantidade de moléculas de LAS que podem se adsorver na superfície do sólido. Se o radical sulfonil se liga na parte mais central da cadeia alquílica, aumenta a quantidade de moléculas que pode se ligar ao sólido. Isto devido à forma mais compacta da molécula e do maior coeficiente de difusão do surfactante. Esta estrutura mais compacta tem valores de CMC mais elevados e maior atividade dos monômeros (HAIGH, 1996; WESTALL et al., 1999; ROSEN, 2004).

Boluda-Botella et al. (2010) compararam a sorção dos homólogos do LAS em dois sedimentos, um solo de uma área de agricultura com a areia do mar. Neste trabalho adicionou-se uma mistura dos homólogos C10, C11, C12 e C13 em concentrações entre 50 e 100 mg LAS total/L aos dois sedimentos e deixaram reagir por cerca de 5 horas. Ao lavar o solo analisaram a concentração do lixiviado. Os autores observaram que o C10 e o C11 foram os primeiros a saírem no lixiviado. O C12 e o C13 precisaram de grandes quantidade de água purificada não-estéril para serem removidos do solo. A sorção do LAS no solo de agricultura foi mais forte do que na areia, especialmente os de cadeia longa, devido à grande quantidade de material orgânico e fino, que favoreceu as interações hidrofóbicas. A adsorção do LAS foi reversível no solo de agricultura e em algumas frações da areia. A retenção dos homólogos foi baixa no solo com prévia exposição ao LAS.

## 1.2. BIODEGRADAÇÃO DO LAS

O LAS foi desenvolvido para substituir o tensoativo alquilbenzeno sulfonado (ABS). O ABS era utilizado na produção de produtos de limpeza, como detergentes e sabões em pó, tanto para uso doméstico como industrial. No entanto, o ABS é muito agressivo ao meio ambiente, devido às suas características químicas e sua difícil degradação por microrganismos. O LAS possui uma cadeia alquílica linear, diferente da cadeia ramificada do ABS. Por isso, o LAS é considerado biodegradável, uma vez que sua estrutura é facilmente atacada por microrganismos. Todavia, o LAS é facilmente degradável em ambientes aeróbios, sendo uniformes as eficiências de degradação deste composto em diferentes trabalhos. Em ambientes anaeróbios, o LAS pode ser degradado, no entanto as eficiências de degradação neste ambiente são divergentes, como será descrito posteriormente.

### 1.2.1. ROTA DE DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DO LAS

Os microrganismos aeróbios são capazes de mineralizar o LAS em dióxido de carbono, água e sulfato (FIGURA 1.6). A molécula do LAS é oxidada diretamente pelo oxigênio dissolvido na água ou por enzimas ( $\omega$ -oxidação), formando um álcool, depois um aldeído e finalmente um ácido carboxílico ou dicarboxílico. Esta estrutura final é chamada de ácido sulfofenil carboxílico (SPC) ou ácido sulfofenil dicarboxílico (SPdC). O SPC ou SPdC é novamente e sucessivamente oxidado por enzimas presentes nas mitocôndrias, ( $\beta$ -oxidação). A cada  $\beta$ -oxidação, a estrutura de LAS perde 2 carbonos da cadeia alquílica; esta reação cessará quando restar apenas 2 carbonos da cadeia alquílica. Neste momento, haverá a dessulfonação e posterior quebra do anel aromático. Com isso, ocorrerá novamente sucessivas  $\beta$ -oxidações até a completa degradação da molécula do LAS (SWISHER, 1987; SCOTT et al., 2000; HERA, 2013).

A rota de degradação do LAS em ambientes anaeróbios ainda não está completamente elucidada. Não há consenso entre os estudiosos sobre a degradabilidade do LAS por microrganismos anaeróbios. Garcia et al. (2008) sugerem que a degradação do LAS por microrganismos anaeróbios acontece apenas após a reação de  $\omega$ -oxidação. Ou seja, após a reação do LAS diretamente com o oxigênio. Wagener e Schink (1987) não conseguiram degradar o LAS em um reator anaeróbio. Os autores afirmam que é necessário oxigênio molecular para realizar as reações de oxidação necessárias e que as reações de dessulfonação

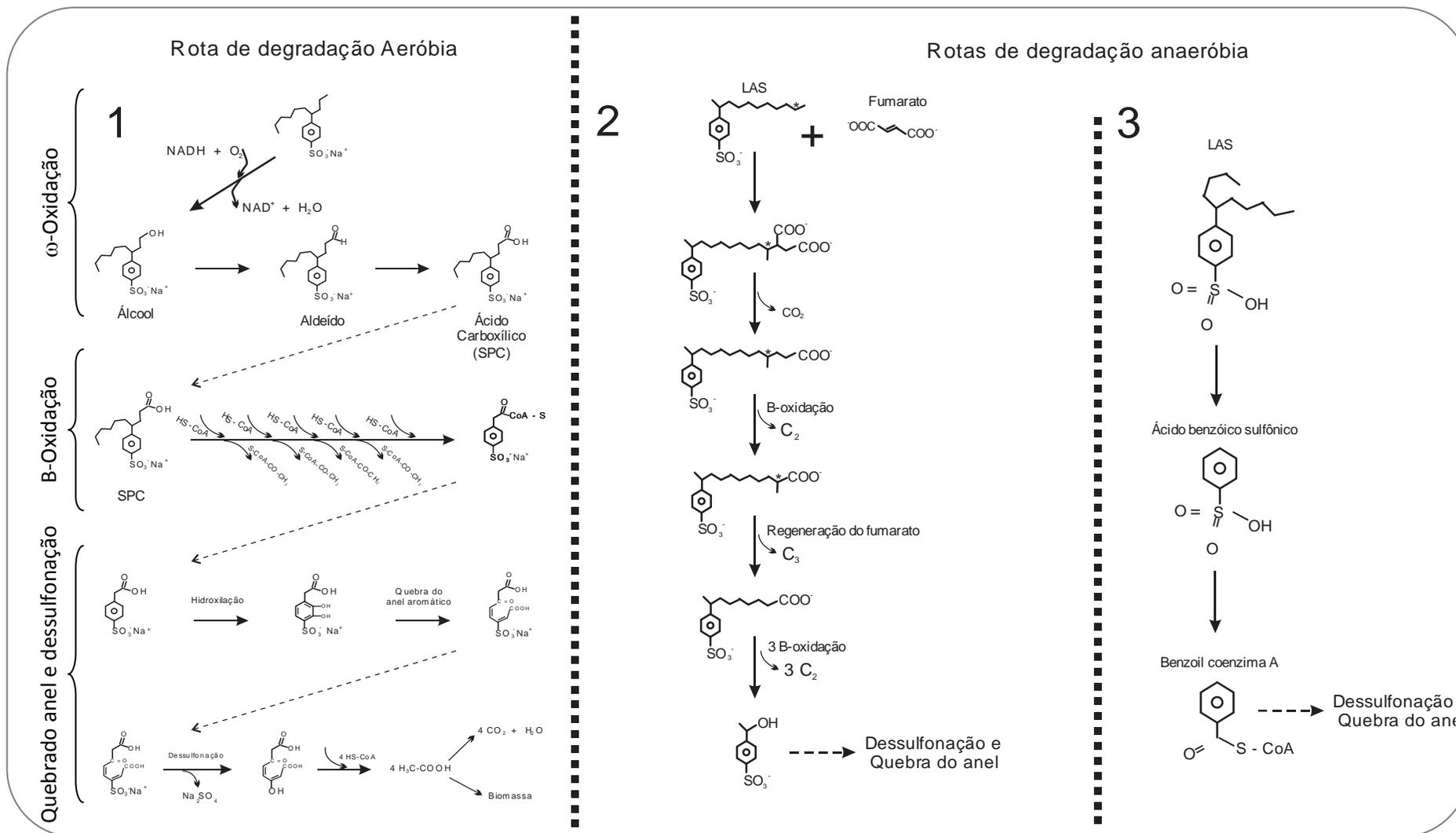
ocorrem apenas em microrganismos aeróbios. De acordo com Heide e Fuch (1997), os microrganismos anaeróbios são capazes de realizar oxidações anaeróbias, isto é, sem a utilização de oxigênio molecular. Todavia, um organismo não é capaz de realizar esta reação sozinha. A completa mineralização de um composto aromático envolve a produção de moléculas de hidrogênio que devem ser consumidas para não causar inibição termodinâmica em outras espécies. A degradação de compostos aromáticos em ambientes anaeróbios acontece através de um consórcio entre bactérias fermentativas e consumidores de hidrogênio como as metanogênicas. As bactérias que fazem respiração anaeróbia, fotossíntese anaeróbia e as fermentativas são capazes de transferir hidrogênio interespecies.

Diferentes rotas metabólicas de degradação anaeróbia do LAS têm sido encontradas e o benzoil tem sido apresentado, por alguns autores, como o composto intermediário central. Mogensen e Ahring (2001) sugerem que a rota bioquímica de degradação anaeróbia de compostos formados por anel aromático estável como o LAS, é diferente das etapas oxidativas conhecidas do catabolismo aeróbio. Os autores indicam o composto benzoil como o metabólito intermediário central da rota de degradação de compostos aromáticos sob condições anaeróbias (FIGURA 1.6). No entanto, não encontraram este composto nos reatores que degradavam LAS. Eles verificaram a presença do ácido benzeno sulfônico, que é formado pelo ataque inicial na cadeia alquílica do LAS seguido pela formação do o benzoil-coenzima A. Denger e Cook (1999) afirmam que a ligação C-SO<sub>3</sub> do LAS pode ser quebrada por microrganismos anóxicos. No seu trabalho, o mecanismo de dessulfonação do sulfofenil foi encontrado em bactérias gram negativas e em 4 tipos de gram positivas, do gênero *Clostridium* spp. Esta reação bem difundida não é aparentemente degradada pela mesma enzima em todos os organismos por causa dos diferentes substratos. A degradação anaeróbia do LAS é maximizada, tanto pela presença de microrganismos que o degradam, como pela maior disponibilidade do próprio LAS, quando se utiliza um lodo granular aclimatado em um reator UASB (HEIDE e FUCH, 1997).

Em 2010, Lara-Martín et al. sugeriram uma rota de degradação anaeróbia do LAS. Primeiramente, com a formação dos ácidos dicarboxílicos, através da adição de fumarato no átomo de carbono subterminal da cadeia alquílica. Esta etapa foi sugerida devido à rota de degradação de outros compostos como o tolueno. O próximo passo seria um rearranjo da molécula como ocorre na degradação dos alcanos, seguido de uma descarboxilação, liberando a carboxila do grupo C-1. Após esta reação ocorreriam sucessivas  $\beta$ -oxidações formando SPCs, até a formação de 1-sulfofenil etanol que sofreria uma dessulfonação, e/ou a clivagem

do anel aromático por algum tipo de bactéria redutora de sulfato, como a *Desulfitobacterium* spp (FIGURA 1.6).

**Figura 1.6** Esquema das rotas de degradação biológica do LAS. 1- Aeróbia; 2- Anaeróbia e 3 – Anaeróbia



Fonte: 1- Scott et al., 2000; 2- Lara-Martín et al., 2010 e 3 – Mogensen e Ahring, 2001

As duas últimas rotas metabólicas citadas acima foram sugeridas através de estudos em reatores anaeróbios, no entanto, em diferentes condições. Mogensen e Ahring (2001) operaram reatores UASB com volume total de 200 mL, lodo de inóculo de um reator UASB mesofílico, tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 horas, à 55°C, sem adição de cosubstrato e com 10 mg de LAS/L. Lara-Martín et al. (2007) operaram reatores em batelada usando frascos sacrifício, com volume útil de 280 mL cada e à 30°C; o lodo de inóculo foi um sedimento marinho, e adicionou-se uma solução substrato e três concentrações diferentes de LAS, 10, 20 e 50 mg/L. As coletas foram realizadas em 0, 15, 60 e 165 dias. Em ambos os trabalhos, conseguiu-se degradar o LAS, mas em diferentes eficiências, 40% e 66-79%, no trabalho de Mogensen e Ahring (2001) e Lara-Martín et al. (2007), respectivamente, para 10 mg de LAS/L. Embora as eficiências tenham sido muito distintas, os autores encontraram os compostos que citaram em seus respectivos trabalhos como metabólitos intermediários. Desta forma, eles comprovaram a degradabilidade do LAS, mostrando que podem haver diferentes rotas de degradação para cada tipo de ambiente, mas as rotas propostas ainda não são as definitivas.

### 1.2.2. DEGRADAÇÃO DO LAS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE RESÍDUO LÍQUIDO

Os trabalhos de degradação do LAS desenvolvidos em reatores aeróbios apresentam eficiências de degradação acima de 80%, mesmo em diferentes condições. Garcia et al. (2008) trabalharam com reatores aeróbios com 250 mL de volume total, 20 mg C/L, de LAS, e à 22°C. Após 28 dias de experimento houve degradação de 80% do LAS. León et al. (2006) utilizaram reator em escala de bancada com tanque de aeração de 3 L, TDH de 6 horas durante 60 dias. Trabalharam com temperaturas de 9°C a 20°C e em ambas, a eficiência de degradação foi de 99% para 10 mg LAS/L. Prats et al. (2006) também trabalharam com temperaturas de 9°C e 25°C, em um tanque de aeração de 3 L e obtiveram 95% em média de degradação do LAS em ambas as temperaturas. No trabalho realizado por Temmink e Klapwijk (2003), a eficiência de degradação do LAS foi de 99%. Trabalharam com uma estação de lodos ativados, com um tanque de aeração com 490 L de volume total, TDH de 12 horas e aumentos gradativos de LAS até 10 mg/L. Perales et al. (2007) utilizaram o dobro da concentração dos trabalhos anteriores, 20 mg de LAS/L, em reatores aeróbios em regime de batelada com água do mar. Neste trabalho a degradação do LAS foi de 95%. Nos reatores aeróbios a eficiência de degradação do LAS varia entre 90 e 99%. Nos reatores anaeróbios

*Tese de Doutorado*  
*Luiza Feitosa Cordeiro de Souza*

esta variação é maior. Existem trabalhos que não acreditam na degradação anaeróbia do LAS (WAGENER e SCHINK, 1987; GARCIA et al., 2008; MUNGRAY e KUMAR, 2009); mas em outros, foram conseguidos valores de até 85% de remoção (SANZ et al., 2003).

Na Tabela 1.2 pode-se observar as diferentes eficiências de remoção, degradação e adsorção e as condições de inoculação, operação e composição do meio utilizadas em alguns trabalhos sobre degradação anaeróbia. Para obter um consenso sobre a degradabilidade do LAS, esperava-se uma uniformidade nos valores de remoção apresentados nos diversos estudos, mas isso não ocorre. Cada trabalho possui uma condição diferente de operação e/ou composição do meio. Isto dificulta a comparação entre eles, uma vez que o comportamento do LAS está diretamente relacionado com as condições do meio. Entre os trabalhos apresentados na Tabela 1.2, observam-se as seguintes diferenças: as concentrações iniciais de LAS variaram de 1 a 268 mg/L; a temperatura variou de 25°C a 55°C; o tempo de reação, isto é, o tempo de permanência do LAS no sistema variou de 12 horas a 165 dias. Em alguns trabalhos utilizaram-se co-substratos e em outros o LAS foi a única fonte de carbono; a fonte de LAS utilizada nos trabalhos foram padrões de um dos homólogos ou de uma mistura de 4 homólogos, ou o próprio detergente, ou ainda não foi adicionado LAS. A forma de verificar a eficiência dos reatores foi generalizada na forma de remoção (adsorção + degradação) ou por degradação e adsorção separadamente. No entanto, poucos trabalhos verificaram se o LAS foi parcialmente ou totalmente degradado. Uma degradação parcial gera metabólitos intermediários que podem ser mais tóxicos que o composto original.

Estas variações citadas acima interferem diretamente nas condições ótimas de desenvolvimento, manutenção e ou inibição (toxicidade) das células microbianas, na velocidade de degradação dos compostos, inclusive do próprio LAS e nas interações do LAS com os materiais suspensos, com os sólidos ou com o líquido. O próprio LAS, acima de certas concentrações, ou os seus metabólitos intermediários podem causar toxicidade aos microrganismos.

Tabela 1.2 Configurações dos reatores anaeróbios nos trabalhos de degradação anaeróbia do LAS

Tipo de tratamento	Volume total do reator	Concentração de LAS	pH	Temperatura	TDH	substrato	Tipo de surfactante	Tipo de análise	Eficiência de degradação <sup>b</sup>	Referencia
Bateladas sequenciais	0,25 L	20 mg C/L (cada homólogo)	7	36°C	42 a 49 dias	----	Padrão de LAS	HPLC	C10 – Rem: 5%	Garcia et al 2005
Filtro anaeróbio	1,5 L	1 a 10 ml/L <sup>a</sup>	7	31°C	20 dias	---	Mistura de 3 detergentes	Tensão superficial	Analizou apenas a DQO	Mensah et al. 2003
5 UASB-lagoa de polimento	11,2 m <sup>3</sup> 13,6 m <sup>3</sup> 15 m <sup>3</sup> 23 m <sup>3</sup> 30 m <sup>3</sup>	Filtrado = 3,52±0,79 mg/L Particulada = 1,93±0,81 mg/L	7	25°C	1 a 1,5 dias	Esgoto doméstico	Presente no esgoto domestico	MBAS	Ads: 8 a 30% Deg: aeróbia no leiteo de secagem	Mungray e Kumar 2009
Anaeróbio de fluxo horizontal, com biomassa imobilizada	2 L	14 mg/L	7,4	30°C	12 horas	Esgoto sintético	Padrão	HPLC	Rem: 30 a 35% Deg: 27%	Oliveira et al. 2009
2 UASB	5,4 L 5,4 L	4,7 mg/L	7,2- 7,4 6,5- 7,0	30°C	24 horas	Peptona, extrato de levedura, triptona Sem substrato	Padrão Petreza	HPLC	UASB I – Rem: 78%; Deg: 64% UASB II – Rem: 94%; Deg: 85%	Sanz et al. 2003
Reator anaeróbio horizontal com biomassa imobilizada	2 L	Fase I = 0 mg/L Fase II = 7 mg/L Fase III = 14 mg/L Fase IV = 14 mg/L Fase V = 14 mg/L	7	30°C	12 horas	I - Esgoto sintético II - Esgoto sintético III - Esgoto sintético IV - Esgoto sintético (- amido) V - sem substrato	Padrão de LAS	HPLC	I - --- II - Rem: 60% III - Rem: 68 % IV - Rem: 35% V - Rem: 91%; Deg: 32%	Duarte et al. 2010
Batelada com agitação contínua	4,5 L	Fase I: 100 mg/L Fase II: 268 mg/L	c	37°C	15 dias	Lodo	C12	HPLC	Fase I – Deg: 14% Fase II – Deg: 25%	Haggensen et al. 2002
UASB	200 mL	100 mg/L	c	35°C	90 dias	Glicose, butirato, propionato e acetato	C9 a C13	HPLC	Rem: 80% Deg: 40%	Angelidaki et al. 2004
Reator de leiteo fluidificado com biomassa imobilizada	353 mL	20 mg/L	7,7	30°C	100 dias	Esgoto sintético	C12	HPLC	Carvão ativado: Ads: 34%; Deg: 86% Argila expandida: Ads: 0%; Deg 83% Pérolas de vidro: Ads: 0,81%; Deg: 98,5% Areia: Ads: 0,92% e Deg: 98,2%	Oliveira et al. 2010
UASB	200 mL	3µmo/L (10 mg/L)		55°C	12 horas	Sem substrato	C10, C11, C12 e C13	HPLC	Deg: 40%	Mogensen e Ahring 2001
Bateladas (frasco sacrifício) com sedimento marinho	300 mL	I - 10 mg/L II - 20 mg/L III - 50 mg/L		30°C	165 dias	Após 65 dias: formiato, acetato, propionato, butirato, lactato, etanol, metanol e sacarose	C10, C11, C12, C13	HPLC	I – Deg: 66-79% II – Deg: 25-71% III – Deg: 13-14%	Lara-Martín et al. 2007
EGSB (expanded Granular Sludge bed)	1,25 L	14 mg/L	c	30°C	I – 32 horas II – 32 horas III – 26 horas IV - 32 horas	Etanol e methanol	Padrão C10, C11, C12 e C13	HPLC	II – Rem: 74% III – Rem: 48% IV – Rem: 64% Em 285 dias Deg: 48%	Delforno et al. 2012
7 UASB	650 mL	12 -13 mg/L	7,6	30°C	1º-35 horas 2º-35 horas 3º-35 horas 4º-35 horas 5º-6 horas 6º-80 horas 7º-35 horas	Etanol, metanol e extrato de levedura	Padrão C10, C11, C12 e C13	HPLC	1º- Ads: 33% e Deg: 37% 2º- Ads: 29% e Deg: 39% 3º- Ads: 13% e Deg: 53% 4º- Ads: 6% e Deg: 47% 5º- Ads: 4% e Deg: 18% 6º- Ads: 23% e Deg: 55% 7º- Ads: 8% e Deg: 76%	Okada et al., 2013

<sup>a</sup> volume de detergente; <sup>b</sup> eficiência expressa em Ads = adsorvido; Deg = degradada, Rem = removida (degradada + adsorvido); <sup>c</sup> não informado

### 1.2.3. TOXICIDADE DO LAS AOS MICRORGANISMOS ANAERÓBIOS

Os surfactantes afetam a vida das células pelo impedimento da integridade e funcionamento da membrana. A estrutura anfifílica do surfactante permite a interação da extremidade hidrofílica com as proteínas da membrana e da extremidade hidrofóbica com os lipídeos da membrana. A liquefação da membrana impede sua função como barreira (SCHERBAKOVA et al.,1999).

Os tensoativos aniônicos também podem alterar a atividade biológica através da ligação com macromoléculas ativas como as proteínas, peptídeos e DNA, alteração da estrutura da cadeia polipeptídica ou alteração da carga molecular. A alteração da estrutura pode prejudicar o funcionamento da molécula (enzimas). O LAS pode se acumular em lipossomas hepáticos de ratos inibindo a ação de enzimas fosfatase alcalina e ácido fosfatase (CSERHÁTI et al., 2002).

Wagner e Schink (1987), afirmam que acima de 100 mg de LAS/L, os surfactantes não são totalmente degradados em condições anaeróbias por causa da toxicidade na metanogênese acetoclástica, devido ao acúmulo de acetato. No trabalho de Souza, et al. (2009), houve uma redução de 44% da atividade metanogênica específica em concentrações de 30 mg de LAS/L. Scherbakova et al. (1999), obtiveram 20%, 50% e 80% de inibição da metanogênese nas concentrações de 228, 573 e 925 mg de LAS/L, respectivamente.

O mecanismo de degradação anaeróbia do alquilbenzeno sulfonado não é bem compreendido. Uma hipótese de mecanismo da redução na quebra do anel aromático sugere a formação de compostos aromáticos e cíclicos, que podem inibir alguns estágios da mineralização do alquilbenzeno sulfonado em metano. Mogensen e Ahring (2001) deduziram alguns interferentes: 1º) a introdução do grupo sulfato no anel aromático diminui a toxicidade do respectivo composto; 2º) as cadeias alquílicas longas são mais tóxicas que os homólogos de cadeia curta; e 3º) os compostos cíclicos e aromáticos intermediários não são tóxicos às metanogênicas.

### 1.3.REFERÊNCIAS

- ARAI, H.; YOSHIZAKI, K. **The effect of water hardness on the solubilizing activity of linear alkylbenzene sulfonate.** *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 46, p. 544-548, 1969.
- BOLUDA-BOTELLA, N. et al. **Fate of linear alkylbenzene sulfonate in agricultural soil columns during inflow of surfactant pulses.** *J. Hydro.*, v. 395, p. 141-152, 2010.
- CHOU, S. I.; BAE, J. H. **Surfactant precipitation and redissolution in brine.** *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 96, n. 1, p. 192-203, 1983.
- COSTA, M. J. C. et al. **Co-digestão anaeróbia de substâncias surfactantes, óleo e lodo de esgoto.** *Eng. Sanit. Amb.*, v. 12, n. 4, p. 433-439, 2007.
- CSERHÁTI, T.; FORGÁCS, E.; OROS, G. **Biological activity and environmental impact of anionic surfactants.** *Environ. Int.*, v. 28, p. 337-348, 2002.
- DELFORNO, T. P. et al. **Microbial characterization and removal of anionic surfactant in an expanded granular sludge bed reactor.** *Bioresour. Technol.*, v. 107, p. 103-109, 2012.
- DENGER, K.; COOK, A. M. **Note: Linear alkylbenzenesulphonate (LAS) bioavailable to anaerobic bacteria as a source of sulfur.** *J. Appl. Microbiol.*, v.86, p.165-168, 1999.
- DUARTE, I. C. S. et al. **Treatment of linear alkylbenzene sulfonate in a horizontal anaerobic immobilized biomass reactor.** *Bioresour. Technol.*, v. 101, p.606-612, 2010.
- FERNANDEZ, N. A. et al. **Adsorption of lauryl benzyl sulphonate on algae.** *Bioresou. Technol.*, v. 54, p. 111-115, 1995.
- FYTIANOS, K.; VOUDRIAS, E.; MOURATIDOU, T. H. **The sorption – desorption behavior of linear alkylbenzene sulfonate in marine sediments.** *Chemosphere.*, v. 36, n. 9, p. 2067-2074, 1998.
- GARCIA, M. T. et al. **Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis.** *Chemosphere.*, v.60, p. 1636-1643, 2005.
- GARCÍA, M. T. et al. **Biodegradability and toxicity of sulphonate-based surfactants in aerobic and anaerobic aquatic environments.** *Water Res.*, v. 43, p. 295-302, 2009.
- GARCIA, M. T. et al. **Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge.** *Water Res.*, v. 40, p. 2958-2964, 2006.
- HAGGENSEN, F. et al. **Anaerobic treatment of sludge: focusing on reduction of LAS concentration in sludge.** *Water Sci. Technol.*, v. 46, n. 10, p. 159-165, 2002.
- HAIGH, S. D. **A review if the interaction of surfactants with organic contaminants in soil.** *Sci.Total Environ*, v. 185, p. 161-170, 1996.
- HEIDER, J.; FUCHS, G. **Microbial Anaerobic Aromatic Metabolism.** *Anaerobe.*, v. 3, p.1-22, 1997.
- HERA , 2013. **Human and Environmental Risk Assessment.** HERA-LAS: Human and Environmental Risk Assessment on Ingredients of Europe Household Cleaning Products: LAS, Linear Alkylbenzene Sulfonate. CAS No. 68411-30-3, version 4.0, 2013??
- KÖNNECKER, G. et al. **Review: Environmental properties and aquatic hazard assessment of anionic surfactants: Physico-chemical, environmental fate and ecotoxicity properties.** *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v. 74, p. 1445-1460, 2011.
- LARA-MARTÍN, P. A. et al. **Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonates in coastal marine sediments.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, p. 3573-3579, 2007.
- LARA-MARTÍN, P. A. et al. **Anaerobic degradation pathway of linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sulfate-reducing marine sediments.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 44, p. 1670-1676, 2010.

- LEÓN, V. M. et al. **Removal of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates at low temperatures during activated sludge treatment.** *Chemosphere.*, v. 64, p. 1157-1166, 2006.
- LEÓN, V. M.; GÓMEZ-PARRA, A.; GONZÁLEZ-MAZO, E. **Determination of sulfophenylcarboxylic acids in marine sample by solid-phase extraction then high-performance liquid chromatography.** *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 371, p.479-485, 2001.
- MANIASSO, N. **Ambientes micelares em química analítica.** *Quím. Nova.*, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.
- MATHESON, K. L.; COX, M. F.; SMITH, D. L. **Interactions between linear alkylbenzene sulfonates and water hardness ions. I- effect of calcium ion on surfactant solubility and implications for detergency performance.** *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 62, n. 9, p. 1391-1395, 1985.
- MENSAH, K. A.; FORSTER, C. F. **An examination of the effects of detergents on anaerobic digestion.** *Bioresour. Technol.*, n. 90, p. 133-138, 2003.
- MOGENSEN, A. S.; AHRING, B. K. **Formation of metabolites during biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate in an upflow anaerobic sludge bed reactor under thermophilic conditions.** *Environ. Microbiol. Biotechnol.Group.*, v. 77, n. 5, p. 483-488, 2001.
- MÖSCHE, M.; MEYER, U. **Toxicity of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic digestion: influence of exposure time.** *Water Res.*, n.36, p.3253-3260, 2002.
- MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. **Mass balance of anionic surfactants through up-flow anaerobic sludge blanket based sewage treatment plants.** *Process. Saf. Environ. Prot.*, n. 87, p. 254-260, 2009.
- MYERS, D. *Science and technology*, 3. ed., Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 380p., 2006.
- OKADA, D. Y. et al. **Optimization of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) degradation in UASB reactors by varying bioavailability of LAS, hydraulic retention time and specific organic load rate.** *Bioresour. Technol.*, v. 128, p. 125-133, 2013.
- OLIVEIRA, L. L. et al. **Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in fluidized bed reactor by microbial consortia in different support materials.** *Bioresour. Technol.*, v. 101, p. 5112-5122, 2010.
- OLIVEIRA, L. L. et al. **Influence of support material on the immobilization of biomass for the degradation of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic reactors.** *J. Environ. Manage.*, v. 90, n. 2, p.1261-1268, 2009.
- OU, Z. et al. **Effects of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on the adsorption behavior of phenanthrene on soils.** *Chemosphere.* v. 30, n.2, p. 313-325, 1995.
- PERALES, J. A. et al. **Molecular structure and biodegradation kinetics of linear alkylbenzene sulphonates in sea water.** *Biodegradation.*, v. 18, p. 567-578, 2007.
- PLETNEV, M. Y. **Chemistry of surfactants,** *Studies in Interface Science*, v. 13, p.1-97, 2001.
- PRATS, D. et al. **Effect of temperature on the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate and alcohol ethoxylate,** *J. Surfactant. Deterg.*, v. 9, p. 69-75, 2006.
- PRATS, D. et al. **Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study.** *Water Res.*, v. 31, n. 8, p. 1925-1930, 1997.
- RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais.** 1ª ED. Embrapa Monitoramento por satélite: Campinas. 26 p., 2010.
- ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena.* 3 ed., New Jersey: John Wiley & sons, inc. Hoboken, 455p., 2004
- SANZ, E. et al. **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 Manage.*, v. 26, p. 1237-1245, 2006.
- SANZ, J. L. et al. **Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors,** *Biodegradation.*, v. 14, p. 57-64, 2003.

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

SOUZA, L. F. C. et al. **Factors enhancing the anaerobic degradation of LAS**. In: OFICINA E SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 10., 2011, Ouro Preto. Anais... IWA: UFMG, UFOP, UFPE, USP, 2011. 1 CD-ROM.

STELLNER, K. L.; SCAMEHORN, J. F. **Hardness tolerance of anionic surfactant solutions. 1. Anionic surfactant with added monovalent electrolyte**. *Langmuir*, v.5, p. 70-77, 1989.

SWISHER, R. D. *Surfactant biodegradation*. 2nd ed. New York, NY: Marcel Dekker, 1085p., 1987.

WAGENER, S.; SCHINK, B. **Anaerobic degradation of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors**. *Water Res.*, v. 21, n. 5, p. 615-622, 1987.

WESTALL, J. C. et al. **Sorption of linear alkylbenzenesulfonates on sediment materials**. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 3110-3118, 1999.

YANG, K.; LIZHONG, Z.; XING, B. **Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite**. *Environ. Pollut.*, v. 145, p. 571-576, 2007.

YANG, W.; YANG X. **Molecular dynamics study of the influence of calcium ions on foam stability**. *J. Phys. Chem. B*, v. 114, p. 10066-10074, 2010.

# Capítulo 2

\*\*\*\*\*

## Fatores de interferência na adsorção e biodegradação anaeróbia do LAS

\*\*\*\*\*

### SUMÁRIO

2.1.	Introdução .....	39
2.2.	Objetivos .....	42
2.3.	Material e Métodos .....	43
2.3.1.	Biomassa .....	43
2.3.2.	Reagentes .....	43
2.3.3.	Teste Fatorial .....	45
2.3.4.	Análise de LAS .....	49
2.4.	Resultados e Discussões .....	50
2.4.1.	Experimento 1: Influência do pH, relação de SSV:SSF e prévia aeração do afluente	50
2.4.1.1	Adsorção do LAS na Biomassa .....	52
	❖ pH .....	53
	❖ Relação de SSV:SSF .....	53
	❖ Aeração prévia do afluente .....	54
	❖ Interação entre os parâmetros .....	54
2.4.1.2	Biodegradação do LAS pela Biomassa .....	55
	❖ pH .....	56
	❖ Relação de SSV:SSF .....	56
	❖ Aeração prévia do afluente .....	57
	❖ Interação entre os parâmetros .....	57
2.4.1.	Adsorção X Biodegradação .....	58
2.4.2.	Experimento 2: Influência da concentração do co-sustrato e do óleo .....	59
2.4.2.1	Adsorção do LAS na Biomassa .....	60
	❖ Concentração do co-sustrato (DQO) .....	61
	❖ Concentração de óleo .....	61
	❖ Interação entre os parâmetros .....	61
2.6.2.2.	Biodegradação do LAS pela Biomassa .....	62
	❖ Concentração do co-sustrato (DQO) .....	63

❖	Concentração de óleo .....	63
❖	Interação entre os parâmetros .....	64
2.6.2.3.	Adsorção X Biodegradação .....	64
2.6.3.	Experimento 3: Influência da Temperatura e da Dureza .....	65
2.4.3.1	Adsorção do LAS na Biomassa .....	66
❖	Temperatura .....	66
❖	Dureza .....	67
❖	Interação entre os parâmetros .....	67
2.6.3.2.	Biodegradação do LAS pela Biomassa .....	68
❖	Temperatura .....	68
❖	Dureza .....	68
❖	Interação entre os parâmetros .....	69
2.7.	Conclusão .....	70
2.8.	Referências .....	71

## 2.1. INTRODUÇÃO

A degradação anaeróbia do LAS é um processo complexo que envolve distintos microrganismos. Eles vivem em consórcio, possuem diferentes metabolismos e enzimas responsáveis em degradar completamente os compostos orgânicos complexos e, desta forma, obter energia. Na digestão anaeróbia, um único microrganismo não é capaz de degradar completamente uma macromolécula complexa em moléculas estáveis, como o gás carbônico ou o metano. Por isso, em sistemas anaeróbios, os microrganismos degradam parcialmente os compostos complexos, gerando metabólitos intermediários, que são consumidos por outros microrganismos. Para o desenvolvimento e manutenção da vida de várias espécies simultaneamente, é necessário que haja equilíbrio entre a produção e o consumo dos metabólitos intermediários. E para isso, as condições ambientais não podem favorecer ou inibir apenas uma única espécie de microrganismo (AIYUK et al., 2006.; FORESTI et al., 2006).

Em relação à degradação do LAS, as condições do meio ambiente interferem diretamente neste processo. Em ambientes aeróbios, o oxigênio dissolvido é o principal fator interferente. Ele é o responsável pela primeira etapa da degradação aeróbia,  $\omega$ -oxidação, e é oceptor final de elétrons da cadeia transportadora de elétrons. Sua ausência ou baixas concentrações podem inibir a degradação do LAS por aeróbios (SCOTT, et al., 2000; MUNGRAY e KUMAR, 2009; IVANKOVIC e HRENOVIC, 2010). Em ambientes anaeróbios, não há consenso sobre a degradabilidade do LAS. Em diferentes trabalhos obtiveram-se distintas eficiências de degradação, que variaram de 0 a 85% (SANZ et al., 2003; GARCÍA et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2010; OKADA et al., 2013). Em comum entre estes trabalhos existe apenas a presença do LAS e de anaeróbios. Outros fatores como a composição do meio, as concentrações de cada composto, inclusive a do LAS, os parâmetros físicos e de operação são muito distintos entre si. Com isso, pode-se observar que a variação das condições ambientais interfere significativamente na degradação anaeróbia do LAS.

Em alguns trabalhos sobre degradação anaeróbia do LAS, as interferências de alguns fatores são testadas com a variação de cada parâmetro separadamente. Com isso, os efeitos de alguns parâmetros podem ser subestimados, pois este tipo de experimento não permite a avaliação dos efeitos de interação entre os parâmetros. Neste tipo de experimento obtém-se o valor ótimo de um parâmetro dentro de certa condição. Se, por exemplo, alterar a temperatura do meio, o valor encontrado pode não ser mais o ideal. O método estatístico de planejamento fatorial  $2^k$  mostra que é possível realizar um experimento, variando todos os parâmetros

simultaneamente. E, com isso, determina qual parâmetro interfere diretamente no processo, qual a grandeza da interferência e se interage com um ou mais fatores. Este é um método qualitativo e quantitativo. No entanto, ele trabalha com um valor mínimo e um máximo, e com isso, testa-se apenas um modelo linear. Para testar outro tipo de modelo, como o quadrático, deve-se realizar um planejamento de composto central ou um outro tipo de planejamento com mais níveis que o fatorial  $2^k$  (BARROS NETO, 2006; TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

O LAS ao atingir um corpo receptor pode ser degradado, desde que as condições estejam favoráveis, principalmente em relação à concentração de oxigênio dissolvido. Com o frequente descarte de resíduos nos corpos receptores, devido à falta de coleta e tratamento adequado dos mesmos, as condições de vários rios são de anaerobiose ou com baixíssimas concentrações de oxigênio. O estudo de degradação anaeróbia do LAS se faz necessário justamente para analisar o comportamento deste composto em ambientes anaeróbios, bem como aperfeiçoar e ampliar a aplicação de sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto. Estes sistemas são de baixo custo de implantação, manutenção, não necessitam de mão de obra especializada e apresentam alta eficiência de remoção de matéria orgânica (VAN HAANDEL et al., 2006; CHONG et al., 2012). Devido à existência de vários tipos de sistemas de tratamento anaeróbio e diferentes condições de operação e condições do meio, é possível explicar as distintas eficiências de remoção do LAS e as divergências nas conclusões relacionada à biodegradação anaeróbia do LAS.

Neste trabalho, foram testados a interferência do pH, relação de sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos fixos (SSF) da biomassa, a aeração prévia do afluente, a concentração de um co-substrato, a concentração de óleo, a temperatura e a dureza. Estes fatores foram escolhidos devido às conclusões e sugestões encontradas em diversos trabalhos anteriormente citados. Sabe-se que existem valores ótimos de pH e temperatura já definidos para o desenvolvimento de cada tipo de microrganismo. Todavia, estes valores foram definidos para certas condições e em alguns casos em culturas puras. O LAS é um composto que se comporta diferente em cada ambiente, pode estar ionizado, solúvel ou adsorvido. Tudo isto, pode aumentar ou diminuir sua disponibilidade para os microrganismos. A concentração de material gorduroso no meio líquido ou no meio sólido pode induzir ou inibir a adsorção ou dessorção do LAS. A concentração de um co-substrato ou de um mineral pode competir com o LAS pelos sítios de adsorção ou pelos microrganismos, ou ainda causar precipitação. Segundo alguns autores (GARCIA et al., 2005; FOUNTOULAKIS et al., 2009), a degradação

anaeróbia do LAS só ocorrerá após a reação do LAS com o oxigênio molecular. Todos estes parâmetros podem interferir ou não diretamente em ambos os processos de remoção do LAS do meio líquido, ou em apenas um deles. Ou ainda interagir entre si, mudando o comportamento de todo o sistema.

## 2.2. OBJETIVOS

### 2.2.1. GERAL

Verificar a influência de alguns parâmetros nos processos de adsorção e degradação do LAS em ambientes anaeróbios.

### 2.2.2. ESPECÍFICOS

- ❖ Verificar os efeitos individuais e de interação do pH, relação de sólidos suspensos voláteis:sólidos suspensos fixos (SSV:SSF) da biomassa e aeração prévia do afluente nos processos de adsorção e degradação do LAS em reatores anaeróbios.
- ❖ Verificar os efeitos individuais e de interação da concentração de um co-substrato e de óleo nos processos de adsorção e degradação do LAS em reatores anaeróbios.
- ❖ Verificar os efeitos individuais e de interação da temperatura e da dureza nos processos de adsorção e degradação do LAS em reatores anaeróbios.

## 2.3. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.3.1. BIOMASSA

A biomassa utilizada neste trabalho foi proveniente de uma estação de tratamento anaeróbio de esgoto doméstico no bairro da Mangueira, Recife (PE). O lodo foi coletado na altura de 2 m de um dos 8 módulos do reator UASB (*upflow anaerobic sludge bed*) e analisado no Laboratório de Saneamento Ambiental, da UFPE. Em laboratório, o lodo foi decantado e o sobrenadante descartado. O lodo foi ressuspensionado em água potável, homogeneizado e após decantar novamente, o sobrenadante foi descartado. Este processo foi repetido até a retirada de um sobrenadante clarificado. O lodo foi armazenado em geladeira a 4°C, com o mínimo de água possível, até a inoculação dos reatores dos experimentos. Com este lodo bruto foram feitas análises de SSV e concentração de LAS adsorvido. Uma aclimação do lodo foi realizada 48 horas antes do início dos experimentos, com a adição de uma solução substrato e nutrientes em uma sala de temperatura controlada a  $30 \pm 2$  °C. Esta solução era composta por acetato, propionato e butirato, na proporção de 1:1:1. Este processo de aclimação teve o intuito de aumentar a atividade da biomassa nas condições de inoculação do experimento. Ao recipiente contendo o lodo foi adicionado uma quantidade de solução substrato para que sua concentração fosse de 2000 mgO<sub>2</sub>/L (DQO).

### 2.3.2. REAGENTES

Como co-substrato foi utilizado uma solução sintética simulando um esgoto. Ela era composta por carboidratos, proteínas e lipídeos como fonte de carbono de fácil assimilação; alguns sais também fizeram parte desta solução como fonte de minerais e para o tamponamento do meio. O esgoto bruto é preferido ao esgoto sintético, devido ao conhecimento nesta da composição e da concentração mais precisas de cada componente como pode ser visto na Tabela 2.1 (Torres, 1992). A fonte de LAS foi um padrão com 25,5% de massa ativa, composto de quatro homólogos do LAS, C10, C11, C12 e C13, nas proporções de 3,4%, 8,8%, 7,3% e 5,1%, respectivamente (TABELA 2.2). Em todos os reatores (frascos de penicilina) foi adicionada uma solução composta por macro e micro nutrientes (TABELA 2.3) de forma a corresponder a 20% do reator (Florêncio, 1993).

**Tabela 2.1** Composição e concentração dos componentes na preparação da água residuária sintética (ARS) para uma solução com 800 mg/L, de DQO

<i>Composto</i>		<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>Porcentagem</i>
<b>Carboidrato</b>	Sacarose	56	4,34
	Amido	182,4	14,15
	Celulose	54,4	4,22
<b>Proteínas</b>	Extrato de carne	332,8	25,82
<b>Lipídeo</b>	Óleo de soja	81,6 (mL/L)	6,33
<b>Sais</b>	NaCl	250	19,399
	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	7,0	0,54
	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	4,5	0,35
<b>Tampão</b>	NaHCO <sub>3</sub>	320	24,83
		1288,7	100

Fonte: Torres, 1992

**Tabela 2.2** Composição e percentagens dos componentes da solução padrão de LAS

	<i>Composto *</i>	<i>Porcentagem na solução padrão (%)</i>
<b>Massa ativa (homólogos do LAS)</b>	φC10	3,4
	φC11	8,8
	φC12	7,3
	φC13	5,1
<b>Outros componentes</b>	Parafinas	0,5
	< 5φC10	34,6
	φ C14	0,4
	2φalcanos	39,9

\* φC10 – homólogo do LAS com 10 carbonos; φC11 – homólogo do LAS com 11 carbonos; φC12 – homólogo do LAS com 12 carbonos; φC13 – homólogo do LAS com 13 carbonos; φC14 – homólogo do LAS com 14 carbonos.

**Tabela 2.3** Concentração dos reagentes para preparação das soluções nutrientes

<i>Solução</i>	<i>Reagente</i>	<i>Concentração (g\L)</i>
<b>Macronutrientes</b>	NH <sub>4</sub> Cl	0,280
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,252
	MgSO <sub>4</sub> .7 H <sub>2</sub> O	0,100
	CaCl <sub>2</sub>	0,007
	NaHCO <sub>3</sub>	0,400
	Extrato de levedura	0,100
<b>Micronutrientes</b>	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	2,000
	ZnCl <sub>2</sub>	0,050
	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,500
	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,142
	NaSeO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,164
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,050
	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,038
	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,000
	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,090
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> .Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,050
	EDTA	1,000
	Resazurina	0,200
HCl	1,000 (mL\L)	

Fonte: Florêncio (1994)

### 2.3.3. TESTE FATORIAL 2<sup>k</sup>

O experimento foi realizado segundo o planejamento fatorial 2<sup>k</sup>, onde se estudou o efeito individual e de interação de 7 parâmetros na adsorção e biodegradação do LAS em reatores anaeróbios. Eles foram escolhidos baseando-se no trabalho desenvolvido por Khleifat (2006). O presente trabalho foi dividido em três experimentos. E em cada um deles foram analisados 2 a 3 parâmetros:

- ❖ Experimento 1: pH, relação de SSV e SSF do lodo e aeração prévia do afluente antes de entrar no reator anaeróbio.
- ❖ Experimento 2: concentração de demanda química de oxigênio (DQO) da solução de co-substrato e concentração de óleo.
- ❖ Experimento 3: Temperatura e dureza da solução.

Nestes experimentos todos os parâmetros variaram ao mesmo tempo e cada ensaio foi realizado em triplicata. Logo, para os experimentos 1, 2 e 3 foram realizados 8, 4 e 4 ensaios, e devido às triplicatas, 24, 12 e 12 reatores, respectivamente. Os reatores foram inoculados e permaneceram em uma sala com temperatura controlada por 20 dias. A cada 24 horas realizou-se uma agitação. Para cada parâmetro utilizaram-se dois valores que podem ser observados na Tabela 2.4. No experimento 1 foi realizado ainda um ponto central, logo um total de 30 reatores.

**Tabela 2.4** Valores de cada parâmetro utilizados em cada experimento

	Parâmetros	Unidades	Valor (-1)	Valor (0)	Valor (+1)
Exp. 1	pH	-	6	7	8
	Relação SSV:SSF do lodo	-	1:1	1:1,5	1:2
	Aeração prévia do afluente	-	Sem	Sem/com	Com
Exp. 2	DQO do co-substrato	mg/L	50	*	1000
	Óleo	g/L	0	*	10
Exp. 3	Temperatura	°C	20	*	30
	Dureza de cálcio	mg CaCO <sub>3</sub> /L	100	*	1000

\*não foi realizado ponto central

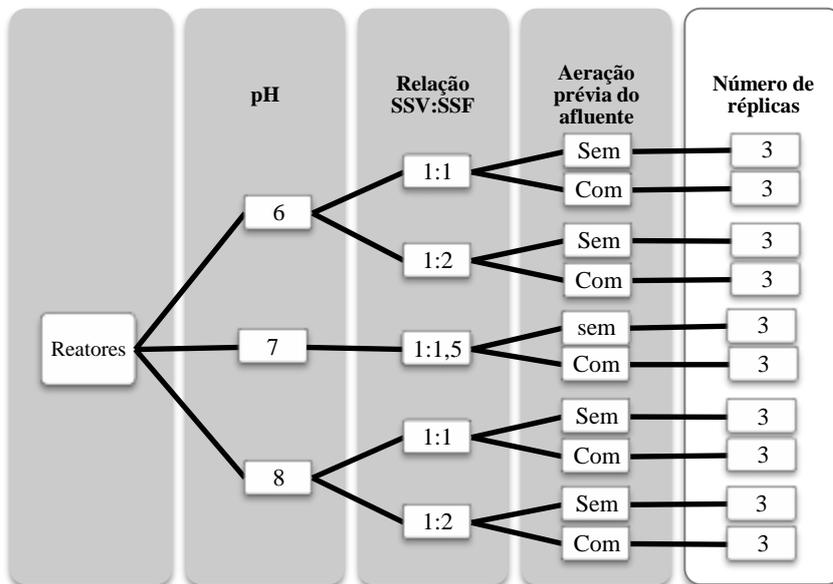
Os experimentos foram realizados em sequência. Primeiro montou-se os reatores do experimento 1, depois os reatores do experimento 2 e por fim os do experimento 3. A montagem dos reatores foi realizada de acordo com a matriz de planejamento do planejamento fatorial 2<sup>k</sup>. No entanto, os reatores foram montados de forma aleatória. Após os 20 dias de incubação, a sequência de desmontagem seguiu a mesma ordem da montagem. Na Figura 2.1 pode-se acompanhar um esquema da configuração de cada reator. Neste trabalho, o tempo de incubação foi de 20 dias baseado em trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental (Souza et al., 2009). Nestes trabalhos este período foi suficiente

*Tese de Doutorado*  
Luiza Feitosa Cordeiro de Souza

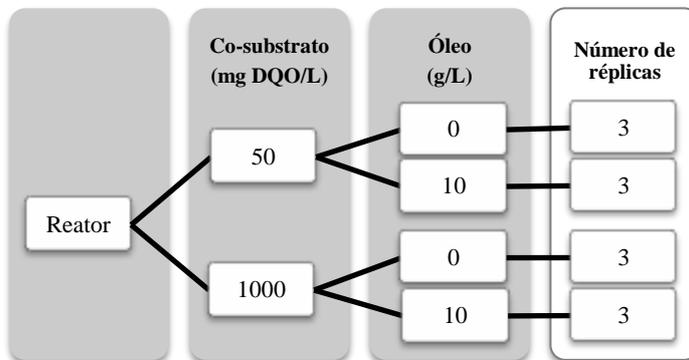
para promover acima de 90% de remoção do LAS do meio líquido, seja por adsorção ou degradação.

**Figura 2.1** Esquema de montagem dos reatores de cada experimento

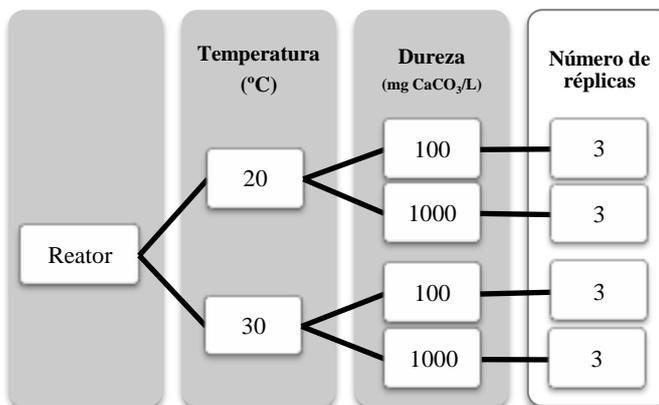
a) **Experimento 1:** Influência do pH, relação de SSV:SSF e aeração prévia do afluente na degradação e adsorção do LAS



b) **Experimento 2:** Influência da concentração do co-substrato e do óleo na degradação e adsorção do LAS.



c) **Experimento 3:** Influência da temperatura e Dureza na degradação e adsorção do LAS



Fonte: autoria própria

Os reatores eram frascos de penicilina, tinham um volume total e útil de 100 mL e 40 mL, respectivamente. Em todos os reatores de todos os experimentos utilizaram-se 30 mg de LAS/L e 2 g SSV/L, de lodo. Os reatores eram tampados e lacrados e colocados dentro de uma caixa numa sala com temperatura controlada. A cada 24 horas foi realizada uma agitação. Para os reatores dos experimentos 1 e 2, a temperatura foi de 30°C, seguindo a temperatura recomendada como ótima da degradação anaeróbia. Nos experimentos 2 e 3, o pH utilizado foi na faixa neutra, entre 7,0 a 7,2. No experimento 1, a aeração do afluente foi realizada através de uma bomba de aquário; apenas 50 mL da solução de LAS foi colocada em um erlenmeyer de 2000 mL, onde foi aerado por 3 minuto. Após este tempo a solução permaneceu em repouso por 1 hora e foi adicionada aos reatores. A areia lavada adicionada para obter as relações de sólidos voláteis e fixos foi analisada e os resultados serão apresentados junto com os resultados deste experimento. No experimento 3 foram testados duas temperaturas, 20 e 30°C; Para manter os reatores a 20°C, foi utilizado uma incubadora semelhante a incubadora para o teste de demanda bioquímica de oxigênio (DBO); e para a temperatura de 30°, procedeu da mesma forma que com os outros reatores. Neste experimento também foram testadas duas concentrações de dureza através da adição de uma solução de carbonato de cálcio. Nos outros experimentos, 1 e 2, não foi adicionado esta solução. Na Figura 2.2 pode-se observar um resumo das condições de operação dos três experimentos e em Figura 3.3 pode-se observar algumas fotos dos experimentos.

**Figura 2.2** Condições de operação dos reatores nos três experimentos

Parâmetros	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Temperatura	30°C	30°C	20 e 30 °C
pH	6 e 8	7	7
LAS	30 mg/L	30 mg/L	30 mg/L
Tipo de co-substrato	água residuária sintética	água residuária sintética	água residuária sintética
co-substrato	100 mg DQO/L	50 e 1000 mg DQO/L	100 mg DQO/L
Lodo	2 g SSV/L	2 g SSV/L	2 g SSV/L
Adição de areia lavada	sim	não	não
Aeração prévia do afluente	com e sem aeração	sem	sem

Fonte: autoria própria

**Figura 2.3** Fotos dos frascos de penicilina inoculados e lacrados

Fonte: autoria própria

Logo após a inoculação dos reatores, retirou-se uma alíquota do sobrenadante para realizar a determinação da concentração de LAS. No final dos vinte dias de incubação, o sobrenadante e o lodo foram separados por centrifugação. Determinou-se a concentração do LAS no sobrenadante e na biomassa de cada reator.

Com os valores das concentrações calcularam-se as eficiências de remoção do LAS do meio líquido, adsorção na biomassa e biodegradação pela biomassa. Para isso, utilizaram-se as equações abaixo:

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \left[ \frac{(mSI - mSF)}{mSI} \right] * 100 \quad (1)$$

$$\text{Eficiência de adsorção (\%)} = \left[ \frac{(mLF - mLI)}{mLF} \right] * 100 \quad (2)$$

$$\text{Eficiência de biodegradação (\%)} = \left[ \frac{(mSI + mLI) - (mSF + mLF)}{(mSI + mLI)} \right] \quad (3)$$

Onde:

mSI – massa de LAS no sobrenadante no início do experimento (mg)

mSF – massa de LAS no sobrenadante após o final do experimento (mg)

mLI – massa de LAS no lodo no início do experimento (lodo bruto) (mg)

mLF – massa de LAS no lodo após o final do experimento (mg)

#### 2.3.4. ANÁLISE DE LAS

A determinação da concentração do LAS dissolvida no sobrenadante e adsorvido no lodo foi realizada pelo método cromatográfico baseado em Silva et al. (2009). Com o sobrenadante foi feita uma filtração (0,22 µm) e injeção em HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*). Com o lodo, o LAS foi extraído a quente utilizando *Soxhlet*, seguido por filtração (0,22 µm) e análise por HPLC. Para ambas as amostras, líquida e sólida, foi utilizada uma coluna C18 da Varian 9 SS – 250 mm x 4,6 mm (DI) com partículas de 5 µm. O fluxo da fase móvel foi de 1 mL/min, a temperatura do forno foi de 40°C e utilizou-se um detector de fluorescência com comprimento de onda e excitação de 230 nm e de emissão de 290 nm. Como fase móvel utilizou-se a mistura de duas soluções: i) solução A de acetonitrila/água (25:75) acrescida de 5 mM de ácido acético e 5 mM de trietilamina; e ii) solução B de acetonitrila. O gradiente de eluição da solução B foi de 25% do tempo 0 a 29 minutos, 49% de 29 a 31 minutos, e 25% de 31 minutos até o fim da corrida. O tempo total de corrida foi de 40 minutos.

## 2.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 2.4.1. EXPERIMENTO 1: INFLUÊNCIA DO pH, RELAÇÃO SSV:SSF E PRÉVIA AERAÇÃO DO AFLUENTE

Nas Tabelas 2.5, 2.6 e 2.7, estão os valores das réplicas, a média e o erro padrão das eficiências de remoção, adsorção e biodegradação, respectivamente de cada ensaio. No Gráfico 2.1, pode-se observar os valores médios das eficiências, o erro padrão e os valores mínimos e máximos de remoção, adsorção e degradação do LAS de todos os reatores. Observando a remoção do LAS do meio líquido, verificou-se que em todos os reatores, independente das condições de incubação, a eficiência média foi de  $86 \pm 6\%$  em relação à concentração do LAS solúvel no início e final do experimento. Este LAS removido foi degradado ou adsorvido. Observou-se que a variação das condições de incubação dos reatores interferiu mais no processo de adsorção do que no processo de degradação do LAS. Em alguns reatores ao invés de adsorção do LAS solúvel, houve dessorção do LAS que estava adsorvido no lodo bruto. Por isso, algumas eficiências de adsorção apresentaram valores negativos, representando dessorção. Em média, no geral houve maior dessorção do que adsorção do LAS. Para compreender melhor a influência dos parâmetros em cada processo de remoção, adiante serão discutidos cada parâmetro individualmente e depois será realizada uma análise da existência de interações entre eles.

**Tabela 2.5** Eficiência de remoção do experimento 1. Réplicas, média e erro padrão de cada ensaio

Ensaio	pH	SSV:SSF	aeração	Respostas			Média	Erro padrão
	-			%	%	%		
1	6	1:1	Sem	83	80	91	85	3
2	8	1:1	Sem	77	81	95	84	5
3	6	1:2	Sem	89	81	88	86	3
4	8	1:2	Sem	95	93	86	91	3
5	6	1:1	Com	82	85	92	86	3
6	8	1:1	Com	92	77	89	86	5
7	6	1:2	Com	89	82	74	82	4
8	8	1:2	com	90	87	88	88	1
9	7	1:1,5	sem	94	89	75	86	6
10	7	1:1,5	com	86	94	92	91	2

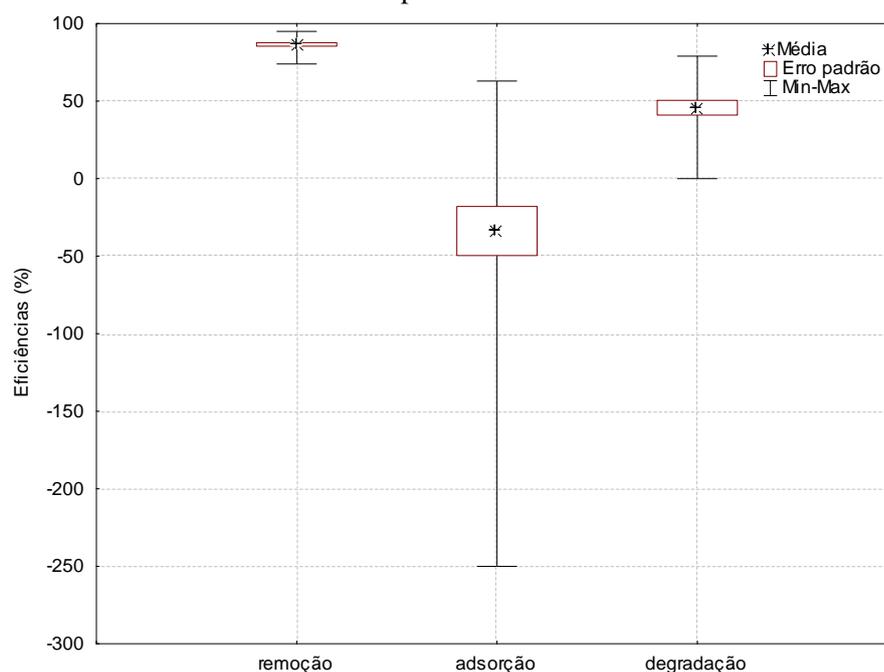
**Tabela 2.6** Eficiência de adsorção do experimento 1. Réplicas, média e erro padrão de cada ensaio

Ensaio	pH	SSV:SSF	Aeração	Respostas			Média	Erro padrão
	-	-	-	%	%	%	%	-
1	6	1:1	Sem	-58	-84		-71	13
2	8	1:1	Sem	-221	-47	-43	-104	59
3	6	1:2	Sem	59	52	37	49	6
4	8	1:2	Sem		20	3	12	9
5	6	1:1	Com	-250	-88	-210	-183	49
6	8	1:1	Com	-108	-89	-40	-79	20
7	6	1:2	Com	36	-21	19	11	17
8	8	1:2	Com	8	38	55	34	14
9	7	1:1,5	Sem	-15	63	13	20	23
10	7	1:1,5	Com	4	-16	-62	-71	20

**Tabela 2.7** Eficiência de biodegradação do experimento 1. Réplicas, média e erro padrão de cada ensaio

Ensaio	pH	SSV:SSF	aeração	Respostas			média	Erro padrão
	-	-	-	%	%	%	%	-
1	6	1:1	Sem	61	64	77	67	5
2	8	1:1	Sem	73	60	68	67	4
3	6	1:2	Sem	0	0	25	8	8
4	8	1:2	Sem	49	37	34	40	5
5	6	1:1	Com	77	62	79	73	5
6	8	1:1	Com	72	59	59	63	4
7	6	1:2	Com	17	46	23	29	9
8	8	1:2	com	46	12	0	19	14
9	7	1:1,5	sem	65	0	26	30	19
10	7	1:1,5	com	44	65	73	61	9

**Gráfico 2.1** Eficiência de remoção, adsorção e degradação do LAS em todos os reatores do Experimento 1



### 2.4.1.1. Adsorção do LAS na biomassa:

O resultado da análise da areia adicionada aos reatores pode ser observado na Tabela 2.8. O valor da capacidade de troca de cátions (CTC) foi considerado baixo em comparação a solos ricos em cátions. A CTC da areia neste experimento foi de 49,3 mmol/dm<sup>3</sup> e em solos como a montmorilonita e as substâncias húmicas normalmente são de 500 a 1000 e de 1500 a 5000 mmol/dm<sup>3</sup>, respectivamente. Dentre os cátions que são contabilizados pela soma de bases (SB), o cálcio é o mais abundante, apesar de estar em baixas concentrações. A concentração das outras bases foi muito inferior à do cálcio. A relação entre a SB e a CTC foi de 93,92%. Isto mostra que dentre os cátions que podem ser solubilizados há um predomínio de cálcio, magnésio e potássio. Com a baixa concentração de H<sup>+</sup>, o solo era alcalino, com pH > 7 (RONQUIM, 2010).

**Tabela 2.8** Composição da areia lavada utilizada em todos os experimentos

Composição	Unidades	valores
Fe	mg/dm <sup>3</sup>	68,3
Cu	mg/dm <sup>3</sup>	0,9
Zn	mg/dm <sup>3</sup>	12,1
Mn	mg/dm <sup>3</sup>	6,6
P	mg/dm <sup>3</sup>	80,0
K	mmol/dm <sup>3</sup>	2,4
Na	mmol/dm <sup>3</sup>	2,9
Al	mmol/dm <sup>3</sup>	0
Ca	mmol/dm <sup>3</sup>	38,0
Mg	mmol/dm <sup>3</sup>	3,0
H	mmol/dm <sup>3</sup>	3,0
Soma de bases (SB)	mmol/dm <sup>3</sup>	46,3
Capacidade de troca de cátions (CTC)	mmol/dm <sup>3</sup>	49,3
pH	-	7,8
Índice de saturação por base (V)	%	93,92
Carbono	%	0,17
Índice de saturação de alumínio (M)	%	0
Matéria orgânica	%	0,29

Fonte: autoria própria

A avaliação dos efeitos de cada parâmetro e das interações entre eles foi realizada através do software *Statistica 8*. Na Tabela 2.9 pode-se observar os dados estatísticos relacionados aos parâmetros pH, relação de SSV:SSF do lodo e da aeração prévia do afluente. A discussão sobre os efeitos de cada parâmetro na adsorção será feita separadamente logo a seguir.

**Tabela 2.9** Efeitos e erro padrão principais e de interação de cada parâmetro na eficiência de adsorção no Experimento 1

	Efeito (%)	p
<b>Média</b>	<b>- 33 ± 10</b>	<b>0,00000</b>
EFEITOS PRINCIPAIS		
pH	14 ± 22	0,54
<b>SSV:SSF</b>	<b>136 ± 22</b>	<b>0,00003</b>
Aeração do afluente	- 12 ± 22	0,55
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES		
pH x SSV:SSF	-21 ± 22	0,34
<b>pH x Aeração do afluente</b>	<b>49 ± 22</b>	<b>0,04</b>
SSV:SSF x aeração do afluente	18 ± 22	0,43
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES		
pH x SSV:SSF x aeração do afluente	-19 ± 22	0,39

❖ pH

Ao aumentar o pH de 6 para 8 não houve alteração significativa em média na concentração do LAS adsorvido. Normalmente o pH da amostra influi diretamente nos processos de adsorção. Em pH ácido, a superfície dos sólidos tende a ficar mais positiva, ou menos negativa, proporcionando a adsorção de surfactantes aniônicos (ROSEN, 2004); a extremidade hidrofílica do LAS (sulfonil) apresenta maior força de interação com substâncias polares em pHs básicos (> 7,0) (ROSSI et al., 2006). Todavia, ocorreu tanto adsorção quanto dessorção do LAS em ambos os reatores com pH inicial de 6 e 8. Não foi possível observar uma tendência para cada valor de pH. No Gráfico 2.2, pode-se observar o valor médio das eficiências de adsorção, bem como o erro padrão e os valores mínimos e máximos, dos reatores com pH inicial 6 e 8.

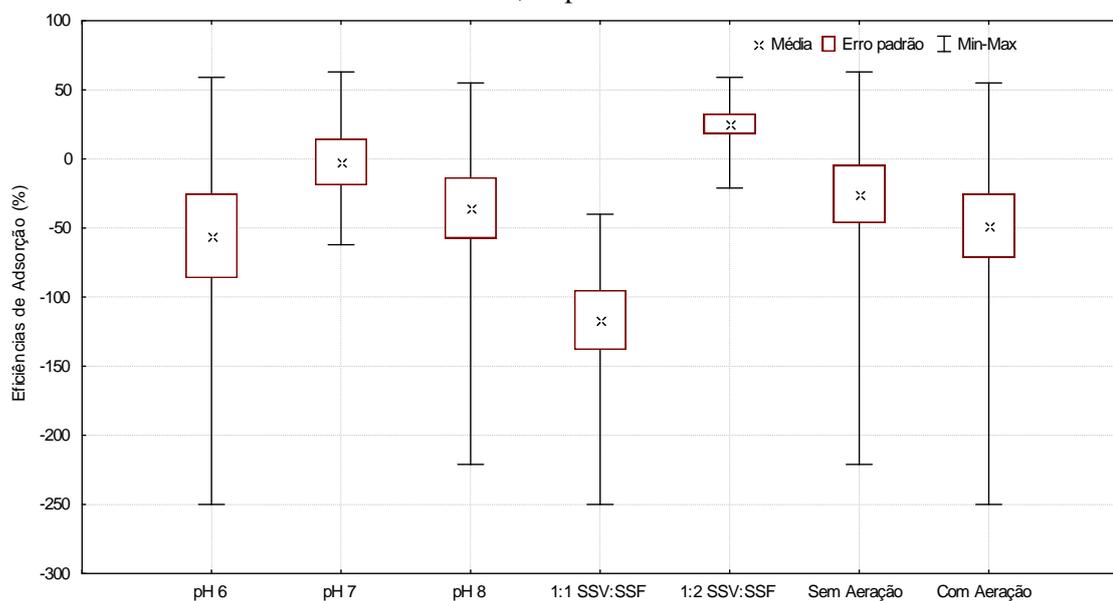
❖ Relação SSV:SSF

Em relação à razão de SSV:SSF da biomassa, o aumento de duas vezes na concentração do material inorgânico, de 1:1 para 1:2, implicou no aumento da adsorção do LAS de 136±22%, em média, em relação à concentração inicial adsorvida. Logo, o aumento de material inorgânico, mesmo com baixas concentrações de cátions, promoveu maior adsorção. No Gráfico 2.2, pode-se observar o valor médio das eficiências de adsorção, bem como o erro padrão e os valores mínimos e máximos, dos reatores com a relação de SSV:SSF de 1:1 e 1:2.

### ❖ Aeração prévia do afluente

O processo de aeração prévia do afluente não alterou de forma significativa, em média, a adsorção do LAS. O processo de aeração pode ter adicionado um grupamento carboxílico na extremidade apolar, deixando a molécula mais polar. Com isso, com o processo de aeração, o LAS se adsorveu no material inorgânico do lodo; e sem a aeração, ele se adsorveu em ambas as frações, orgânicas e inorgânicas. No Gráfico 2.2, pode-se observar o valor médio das eficiências de adsorção, bem como, o erro padrão e os valores mínimos e máximos, dos reatores sem e com o processo de aeração prévia do afluente.

**Gráfico 2.2** Eficiências médias de adsorção, erro padrão e valores mínimos e máximos nos reatores com pH 6, pH 8, 1:1 de SSV:SSF, 1:2 de SSV:SSF, sem aeração do afluente e com aeração do afluente, Experimento 1

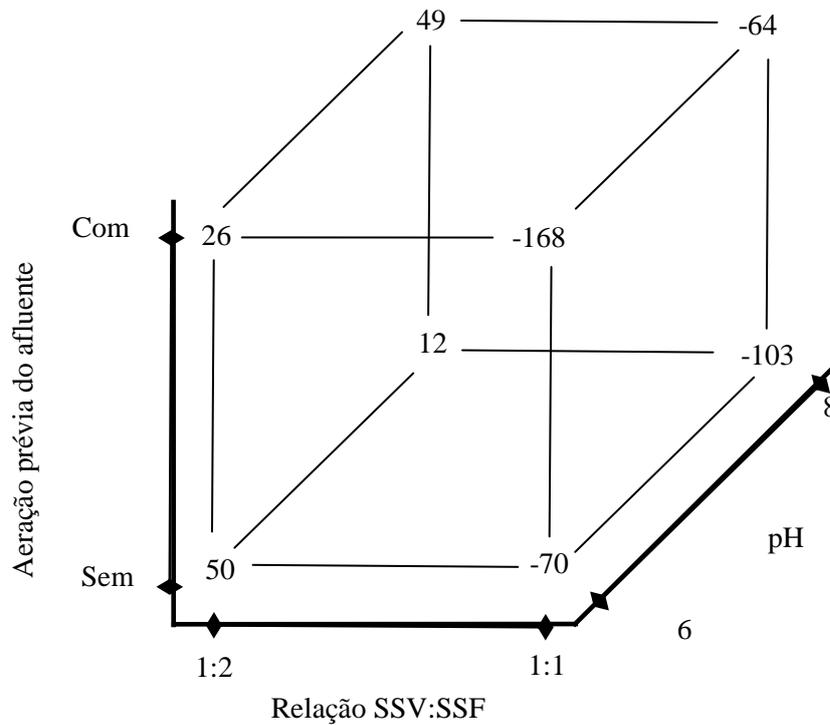


### ❖ Interação entre os parâmetros

Apesar dos parâmetros pH e aeração prévia do afluente não ter causado efeito principal significativo, eles interagiram entre si. Isto é, a escolha do pH para obter o melhor desempenho depende da realização ou não do processo de aeração. A maior eficiência de adsorção foi de 50% tanto para o pH 6 quanto para o pH 8, mas sem e com aeração prévia do afluente, respectivamente. Com o acréscimo de mais uma extremidade polar na molécula no LAS, o pH da amostra mais ácido, 6, favorece a interação química entre os grupos polares do LAS com os radicais da superfície dos sólidos (OU et al., 1996), aumentando a adsorção. Sem o processo de aeração, a extremidade apolar forma ligações mais fortes com a superfície dos

materiais inorgânicos quando sob pH 8. No Gráfico 2.3 pode-se observar a média dos efeitos de interação do pH com o processo de aeração.

**Gráfico 2.3** Interação da aeração prévia do afluente e do pH em relação à eficiência de adsorção no Experimento 1



Através do gráfico acima, pode-se observar que a alteração de um dos parâmetros causou mudanças na eficiência de adsorção. O processo de adsorção ocorreu quando a relação de SSV:SSF foi de 1:2. Logo, as variações nas condições ambientais ora podem induzir a adsorção do LAS, reduzindo sua disponibilidade no meio líquido, ora liberar esta molécula para o meio novamente.

#### 2.4.1.2. Biodegradação do LAS pela biomassa

Com os valores das eficiências de biodegradação do LAS nos reatores anaeróbios realizou-se também a análise dos efeitos individuais e de interação dos parâmetros. Na Tabela 2.10 podem-se observar os resultados em seguida cada parâmetro será analisado separadamente.

**Tabela 2.10** Efeitos e erro padrão principais e de interação de cada parâmetro na eficiência de biodegradação no Experimento 1

	Efeito (%)	p
<b>Média</b>	<b>46 ± 3</b>	<b>0,000000</b>
EFEITOS PRINCIPAIS		
Ph	3 ± 7	0,6
<b>SSV:SSF</b>	<b>-44 ± 7</b>	<b>0,000002</b>
Aeração do afluente	-6 ± 7	0,3
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES		
pH x SSV:SSF	8 ± 7	0,2
<b>pH x Aeração do afluente</b>	<b>-13 ± 7</b>	<b>-0,07</b>
SSV:SSF x aeração do afluente	-0,5 ± 7	0,9
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES		
pH x SSV:SSF x aeração do afluente	-8 ± 7	0,24

#### ❖ pH

Nenhum efeito significativo foi observado na degradação do LAS ao alterar o pH inicial de 6 para 8, nos reatores anaeróbios. Resultados semelhantes foram apresentados por Wang et al. (2010). Eles não observaram degradação do LAS quando alteraram o pH da solução de 7 para 10. Khleifat (2006) obteve resultados opostos sob condições aeróbias e com 200 mg LAS/L; a degradação do LAS aumentou em cerca de 50% quando aumentou o pH de 5,5 para 8,5. No entanto, esse autor utilizou uma cultura pura e neste presente estudo foi utilizado uma cultura mista adaptada ao pH 7. O período de experimento neste trabalho pode não ter sido suficiente para desenvolver culturas adaptáveis aos pHs estudados. No Gráfico 2.4, pode-se observar o valor médio das eficiências de degradação, bem como o erro padrão e os valores mínimos e máximos, dos reatores com pH inicial de 6 e 8.

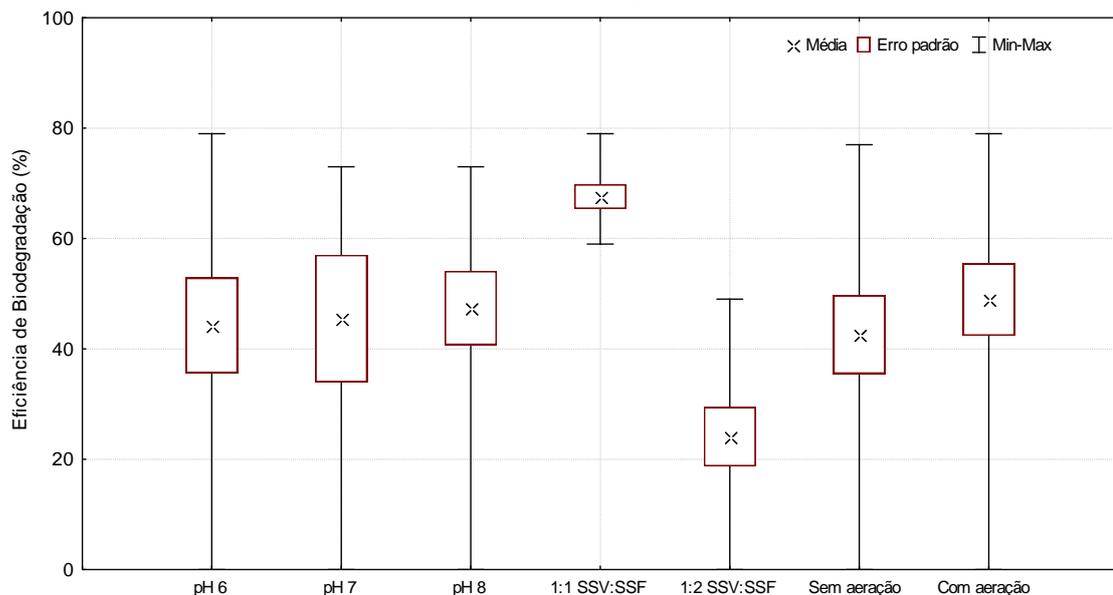
#### ❖ Relação de SSV:SSF do lodo

O aumento do material inorgânico na biomassa, alterando a relação de SSV:SSF de 1:1 para 1:2, resultou em uma diminuição de cerca de 44% da degradação do LAS. Como a quantidade de biomassa adicionada em cada reator no início do experimento foi igual, a adição de areia prejudicou a degradação. No Gráfico 2.4, pode-se observar o valor médio das eficiências de degradação, bem como o erro padrão e os valores mínimos e máximos, dos reatores com 1:1 e 1:2 de SSV:SSF.

### ❖ Aeração prévia do afluente

A prévia aeração do afluente também não causou influência significativa na biodegradação. Garcia et al. (2005) obtiveram cerca de 12% de degradação de LAS em reatores anaeróbios em batelada, atribuindo este fato a reação direta do oxigênio dissolvido com o LAS, no início do experimento. No entanto, neste trabalho foi possível degradar o LAS independente da presença do oxigênio molecular. No Gráfico 2.4, pode-se observar o valor médio das eficiências de degradação, bem como o erro padrão e os valores mínimos e máximos, dos reatores sem e com o processo de aeração.

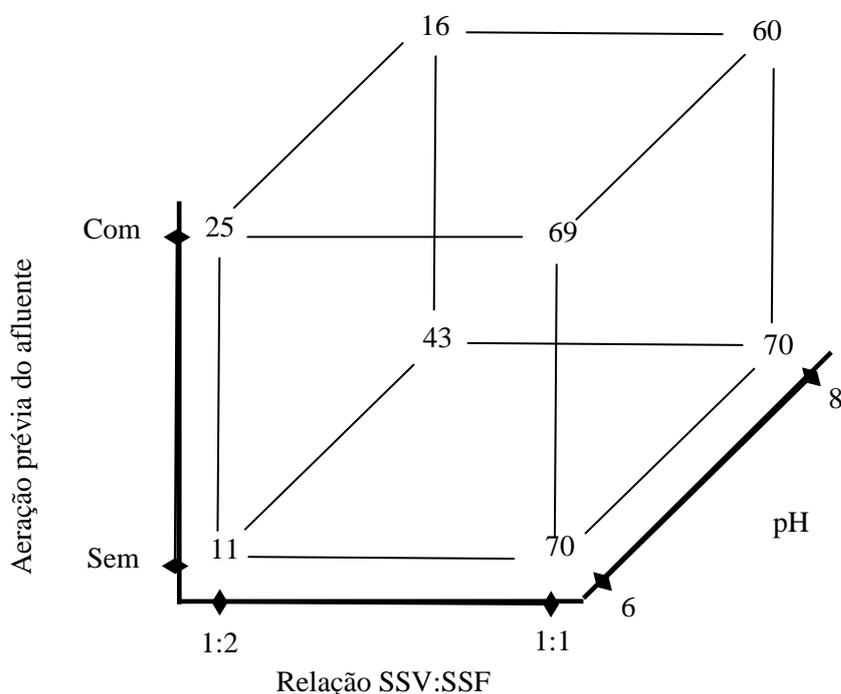
**Gráfico 2.4** Eficiências médias de biodegradação, erro padrão e valores mínimos e máximos nos reatores com pH 6, pH7, pH 8, 1:1 de SSV:SSF, 1:2 de SSV:SSF, sem aeração do afluente e com aeração do afluente, Experimento 1



### ❖ Interação dos parâmetros

Neste experimento não foi observado interação entre os parâmetros. No Gráfico 2.5, pode-se observar o comportamento da eficiência de biodegradação do LAS com a alteração dos parâmetros.

**Gráfico 2.5** Representação dos resultados médios da relação à eficiência de biodegradação, Experimento 1



#### 2.4.1.3. Adsorção X Biodegradação

Comparando as eficiências de adsorção e biodegradação do LAS, observou-se que o processo de adsorção inibiu o processo de degradação. O LAS adsorvido se tornou indisponível para os microrganismos. Segundo Ivankovic e Hrenovic (2010), a adsorção do LAS em células mortas em flocos e em material inorgânico torna o LAS indisponível para outros microrganismos vivos, e com isso prejudicando sua biodegradação e até reduzindo seu efeito tóxico. Nos reatores em que ocorreu maior adsorção do LAS houve as menores eficiências de degradação. Na Tabela 2.11 podemos observar as condições que ocorreram às mais elevadas e mais baixas eficiências de adsorção e degradação.

**Tabela 2.11** Condições experimentais para as maiores eficiências de adsorção e biodegradação do LAS, Experimento 1

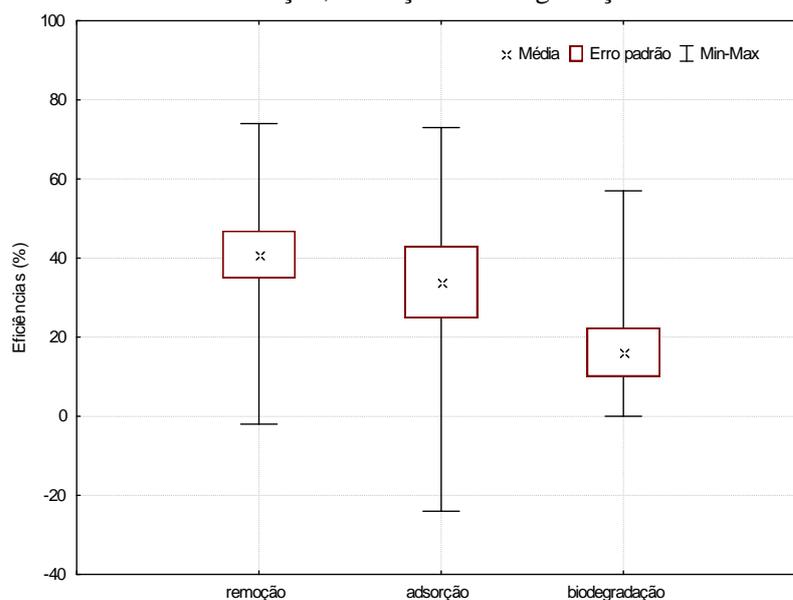
Eficiências		pH	SSV:SSF	Aeração
Adsorção	Biodegradação			
50 %	11 %	6	1:2	Sem
50 %	16 %	8	1:2	Com
-168 %	70 %	6	1:1	Com
-103 %	70 %	8	1:1	Sem

A remoção do LAS pode ocorrer, principalmente por adsorção e biodegradação. Neste experimento foi observado eficiências de adsorção mais elevadas nos reatores com pH inicial 6, sem a aeração prévia do afluente e quando o lodo continha maior parcela inorgânica em sua composição. Outra condição em que foi observado elevadas eficiências de adsorção foi com o pH inicial 8 e com aeração prévia do afluente e maior parcela inorgânica no lodo. Em relação à biodegradação do LAS, as maiores eficiências ocorreram nos reatores com o pH inicial 6 e com aeração prévia do afluente ou em pH inicial 8, sem aeração. Neste caso, para ambas as condições a melhor relação de SSV:SSF do lodo foi quando houve maior material orgânico.

#### 2.4.2. EXPERIMENTO 2: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CO-SUBSTRATO E DO ÓLEO

Neste experimento também se observou que os parâmetros estudados interferiram mais na adsorção do LAS do que na biodegradação. No Gráfico 2.6, pode-se observar os valores médios, o erro padrão e os mínimos e máximos das eficiências de remoção, adsorção e degradação. Os valores das réplicas de cada eficiência, suas médias e o erro padrão para cada ensaio realizado estão apresentados nas Tabelas 2.12, 2.13 e 2.14, para as eficiências de remoção, adsorção e biodegradação, respectivamente.

**Gráfico 2.6** Eficiências médias de remoção, adsorção e biodegradação nos reatores do Experimento 2



**Tabela 2.12** Eficiência de remoção do experimento 2. Réplicas, média e erro padrão de cada ensaio

Ensaio	Co-substrato	óleo	Respostas			Média	Erro padrão
	mg O <sub>2</sub> /L (DQO)		g/L	%	%		
1	50	0	43	62	74	60	9
2	1000	0	30	-2	23	17	10
3	50	10	37	43	65	48	9
4	1000	10	28	52	36	39	7

**Tabela 2.13** Eficiência de adsorção do experimento 2. Réplicas, média e erro padrão de cada ensaio

Ensaio	Co-substrato	óleo	Respostas			Média	Erro padrão
	mg O <sub>2</sub> /L (DQO)		g/L	%	%		
1	50	0	0	22	39	20	11
2	1000	0	18	-9	24	-5	12
3	50	10	36	52	46	45	5
4	1000	10	61	73	59	64	4

**Tabela 2.14** Eficiência de biodegradação do experimento 2. Réplicas, média e erro padrão de cada ensaio

Ensaio	Co-substrato	óleo	Respostas			Média	Erro padrão
	mg O <sub>2</sub> /L (DQO)		g/L	%	%		
1	50	0	33	57		45	12
2	1000	0	25	0	29	18	9
3	50	10	0	5	35	13	11
4	1000	10	0	0	13	4	4

#### 2.4.2.1. Adsorção do LAS na biomassa:

Em Tabela 2.15 estão os dados estatísticos dos efeitos e interações dos parâmetros na eficiência de adsorção dos reatores do Experimento 2. Em seguida, será analisado cada parâmetro separadamente.

**Tabela 2.15** Efeitos individuais e de interação de cada parâmetro na eficiência de adsorção no Experimento 2

	Efeito (%)	p
<b>MÉDIA</b>	<b>34 ± 4</b>	<b>0,00009</b>
<b>EFEITOS PRINCIPAIS</b>		
Concentração do co-substrato	-8 ± 8	0,4
<b>Concentração do óleo</b>	<b>42 ± 8</b>	<b>0,001</b>
<b>INTERAÇÃO DE DOIS FATORES</b>		
<b>Co-substrato x óleo</b>	<b>28 ± 8</b>	<b>0,01</b>

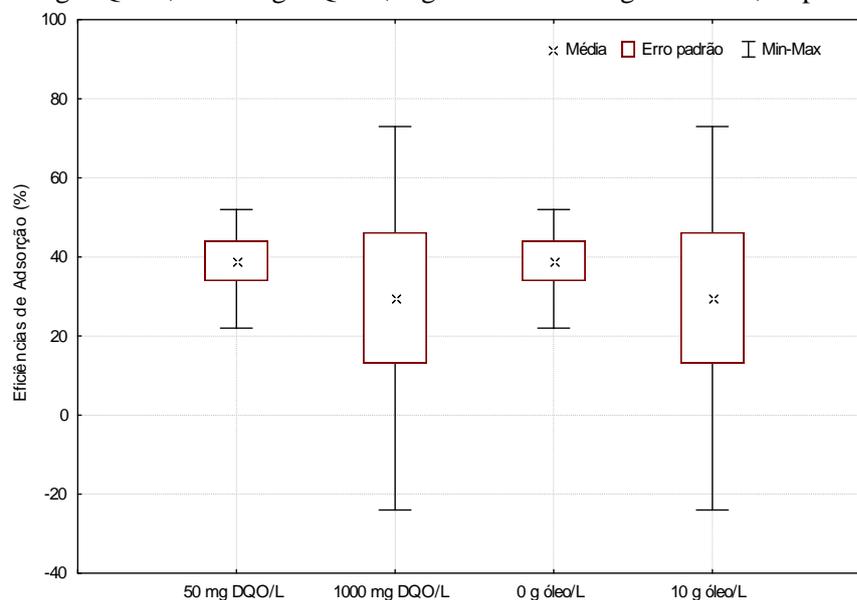
#### ❖ Concentração do co-substrato (DQO)

O aumento da concentração de co-substrato de 50 para 1000 mg DQO/L não alterou a eficiência de adsorção do LAS na biomassa, em média. No entanto, a eficiência variou mais quando a DQO foi de 1000 mg/L. No Gráfico 2.7, pode-se observar a média da eficiência de adsorção, bem como o erro padrão e os valores mínimos e máximos, nos reatores com 50 e 1000 mg DQO/L.

#### ❖ Concentração do óleo

A eficiência de adsorção do LAS na biomassa aumentou em aproximadamente 42% quando a concentração do óleo aumentou de 0 para 10 g/L. Nos reatores sem adição de óleo (0 g/L) houve apenas adsorção do LAS e nos reatores com 10 g/L, houve adsorção e dessorção. Outras condições do meio podem ter favorecido a ocorrência de um dos processos. No Gráfico 2.7, podem-se observar as eficiências médias de adsorção, o erro padrão e os valores máximos e mínimos, nos reatores com 0 e 10 g de óleo/L.

**Gráfico 2.7** Eficiências médias de adsorção, erro padrão e valores mínimos e máximos nos reatores com 50 mg DQO/L, 1000 mg DQO/L, 0 g de óleo/L e 10 g de óleo/L, Experimento 2

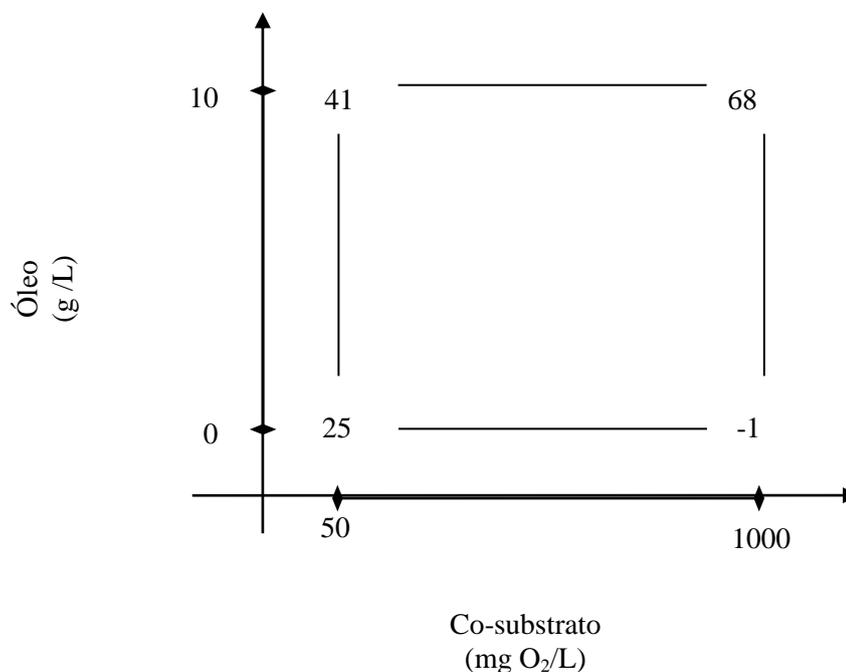


#### ❖ Interação entre os parâmetros

Apesar da variação da concentração do co-substrato não ter causado um efeito médio na eficiência de adsorção, ele interagiu com a concentração de óleo. Nos reatores com 0 g de óleo/L, o aumento da concentração de co-substrato causou diminuição da adsorção e até

ocorreu dessorção do LAS. As interações do LAS com o co-substrato competiu a interação com o lodo, formando ligações mais fortes com o LAS, mantendo-o disperso na fase líquida. Nos reatores com 10 g de óleo/L, o aumento da DQO causou um aumento na adsorção. Nestes reatores, o LAS também formou interações mais fortes com os compostos do co-substrato e do óleo. Todavia, a interação do LAS com o óleo foi maior do que com o co-substrato. O LAS ligado ao óleo formou um composto particulado que foi contabilizado com a biomassa no momento da separação entre a fase líquida e o lodo. Nos reatores sem adição de óleo, o LAS que interagiu com os compostos do co-substrato permanecerão na fase líquida. No Gráfico 2.8, pode-se observar uma superfície de resposta com as eficiências de adsorção dos reatores do Experimento 2.

**Gráfico 2.8** Interação entre os parâmetros de concentração do co-substrato e do óleo em relação a eficiência de adsorção, Experimento 2



#### 2.4.2.2. Biodegradação do LAS pela biomassa:

Na Tabela 2.16 pode-se observar os valores dos efeitos individuais e de interação dos parâmetros na eficiência de degradação do LAS. Em seguida, cada parâmetro será analisado separadamente.

**Tabela 2.16** Efeitos individuais e de interação de cada parâmetro na eficiência de biodegradação no Experimento 2

	Efeito (%)	Erro padrão	Test t (8)	p
<b>MÉDIA</b>	<b>17</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>0,004</b>
EFEITO PRINCIPAL				
Concentração de Co-substrato	-13	8	-2	0,2
<b>Concentração do óleo</b>	<b>-28</b>	<b>8</b>	<b>-4</b>	<b>0,01</b>
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES				
Co-substrato x óleo	14	8	2	0,1

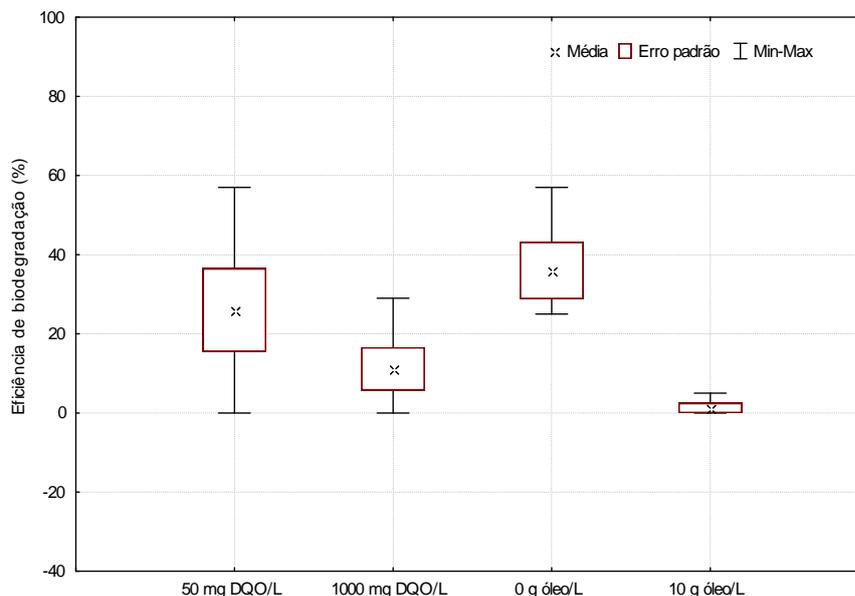
❖ Concentração do co-substrato (DQO)

De forma semelhante, o aumento da concentração do co-substrato não alterou de forma significativa a degradação do LAS pela biomassa. Khleifat (2006) observou um comportamento diferente; o aumento da matéria orgânica diminuiu a degradação do LAS. No trabalho de Duarte et al. (2010), a degradação do LAS foi maior na ausência de co-substrato, cerca de 40%, contra apenas 32% com a sua adição. No presente trabalho as eficiências médias dos reatores com 50 e 1000 mg DQO/L foram de  $26 \pm 23\%$  e  $11 \pm 13\%$ , respectivamente. No entanto, o erro aleatório foi muito elevado, e estes valores não podem ser considerados estatisticamente diferentes. No Gráfico 2.9, podem-se observar as eficiências médias, bem como o erro padrão e os valores mínimos e máximos, dos reatores com 50 e 1000 mg DQO/L

❖ Concentração de óleo

O óleo causou uma diminuição na eficiência de biodegradação do LAS de cerca de 30%. Como o LAS interagiu com o óleo, ficou indisponível para os microrganismos, afetando diretamente em sua degradação. No Gráfico 2.9, pode-se observar a média da eficiência de adsorção, bem como o erro padrão e os valores mínimos e máximos, nos reatores com 0 e 10 g óleo/L.

**Gráfico 2.9** Eficiências médias de biodegradação, erro padrão e valores mínimos e máximos nos reatores com 50 mg DQO/L, 1000 mg DQO/L, 0 g de óleo/L e 10 g de óleo/L, Experimento 2



❖ Interação entre os parâmetros

Não houve interação destes parâmetros na eficiência de biodegradação.

### 2.4.2.3. Adsorção x biodegradação

Neste experimento pode-se observar que a concentração de óleo, que favoreceu a adsorção do LAS, inibiu sua degradação. No entanto, nos reatores com a maior eficiência de adsorção não corresponderam a menor degradação. Logo, o óleo pode reduzir a degradabilidade do LAS, mas existem ainda outros fatores que não foram analisados neste experimento e que podem ter maior interferência. Na Tabela 2.17 pode-se observar as maiores eficiências de adsorção e de biodegradação e as condições para obtê-las.

**Tabela 2.17** Condições experimentais para as maiores eficiências de adsorção e biodegradação do LAS, Experimento 2

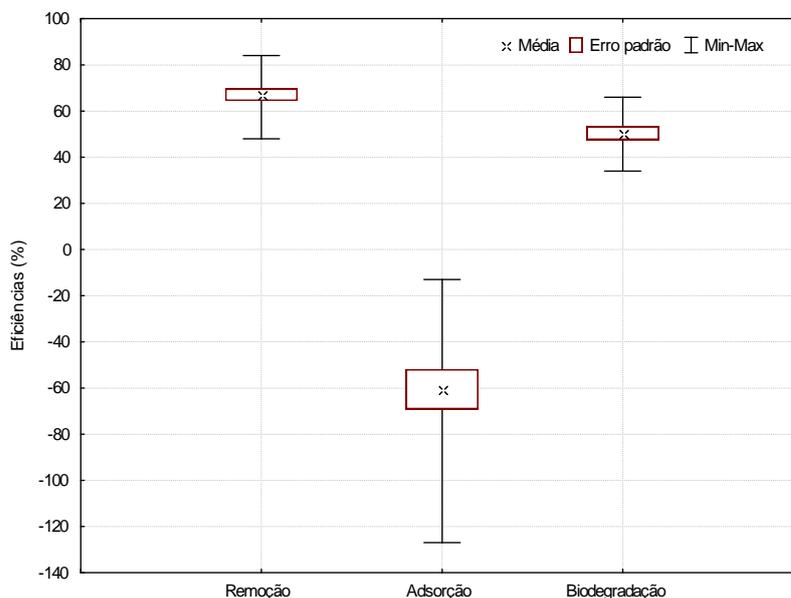
Eficiências		Co-substrato	Oleo
Adsorção	Biodegradação		
64%	4%	1000 mg DQO/L	10 g/L
30%	45%	50 mg DQO/L	0 g/L

As maiores eficiências de adsorção do LAS ocorreram em concentração alta de co-substrato e óleo, 1000 mg O<sub>2</sub>/L (DQO) e 10 g/L, respectivamente. A biodegradação do LAS foi maior nos reatores com 50 mg de O<sub>2</sub>/L e 0 g/L de co-substrato e óleo, respectivamente.

### 2.4.3. EXPERIMENTO 3: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA DUREZA

Neste experimento, a eficiência de adsorção foi mais afetada pela variação dos parâmetros do que a eficiência de biodegradação. Observou-se que não houve adsorção do LAS, apenas dessorção. No Gráfico 2.10, pode-se observar a média das eficiências de remoção, adsorção e biodegradação do LAS no Experimento 3, bem como o erro padrão e os valores mínimos e máximos de todos os ensaios juntos. Nas Tabelas 2.18, 2.19 e 2.20 estão dispostos os resultados das eficiências de remoção, adsorção e biodegradação, respectivamente, das réplicas, média e erro padrão dos ensaios realizados.

**Gráfico 2.10** Eficiências médias de remoção, adsorção e biodegradação nos reatores do Experimento 3



**Tabela 2.18** Eficiência de remoção do experimento 3. Réplicas, média e erro padrão de cada ensaio

Ensaio	Temperatura	Dureza	Respostas			Média	Erro padrão
	°C	mg CaCO <sub>3</sub> /L	%	%	%	%	-
1	20	100	48	75	66	63	8
2	30	100	60	65	72	66	3
3	20	1000	59	72	84	72	7
4	30	1000	72	66	66	68	2

**Tabela 2.19** Eficiência de adsorção do experimento 3. Réplicas, média e erro padrão de cada ensaio

Ensaio	Temperatura	Dureza	Respostas			Média	Erro padrão
	°C	mg CaCO <sub>3</sub> /L	%	%	%	%	-
1	20	100	-27	-91	-127	-82	29
2	30	100	-54	-54	-56	-55	1
3	20	1000	-73	-67	-72	-71	2
4	30	1000	-57	-13	-35	-35	13

**Tabela 2.20** Eficiência de biodegradação do experimento 3. Réplicas, média e erro padrão de cada ensaio

Ensaio	Temperatura	Dureza	Respostas			Média	Erro padrão
	°C	mg CaCO <sub>3</sub> /L	%	%	%	%	-
1	20	100	34	61	61	52	9
2	30	100	45	49	52	49	2
3	20	1000	49	55	66	57	5
4	30	1000	53	35	45	44	5

#### 2.4.3.1. Adsorção de LAS na biomassa:

Na Tabela 2.21 pode-se observar o valor dos efeitos e interações dos parâmetros estudados na eficiência de adsorção do LAS. Em seguida cada parâmetro será analisado separadamente.

**Tabela 2.21** Efeitos individuais e de interação de cada parâmetro na eficiência de adsorção no Experimento 3

	Efeito (%)	p
<b>MÉDIA</b>	<b>-60 ± 8</b>	<b>0,0001</b>
EFEITO PRINCIPAL		
Temperatura	31 ± 16	0,09
Dureza	15 ± 16	0,4
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES		
Temperatura x Dureza	4 ± 16	0,8

#### ❖ Temperatura

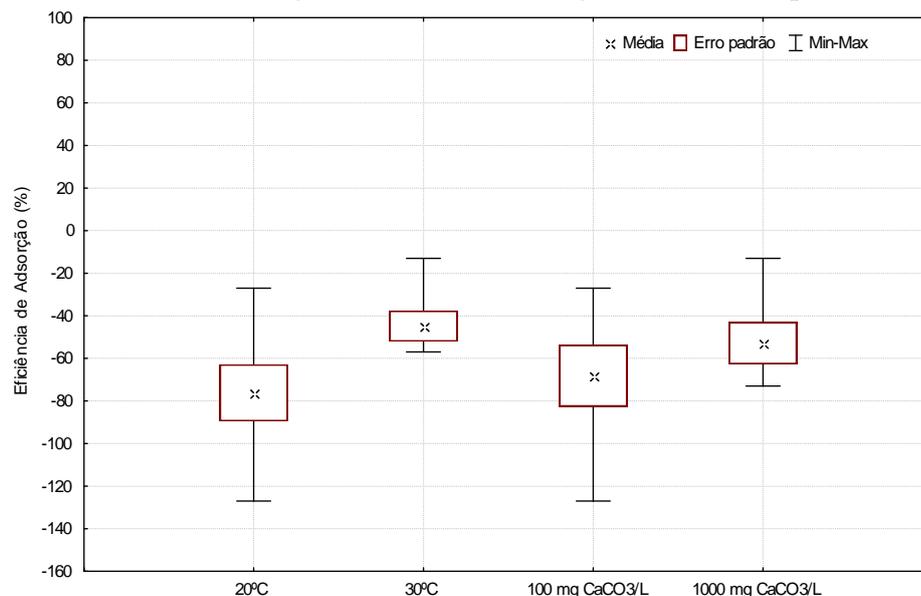
A variação da temperatura de 20 °C para 30 °C não causou um aumento significativo na adsorção do LAS. No entanto, a eficiência de adsorção variou mais nos reatores que permaneceram a 20 °C. Observou-se que o aumento da temperatura favorece a solubilização dos compostos pelo aumento da agitação das moléculas. Neste experimento, ocorreu dessorção em ambas as temperaturas, sendo com mais intensidade na temperatura de 20 °C. Neste experimento, a solução de LAS foi feita após a montagem dos reatores e após 20 dias de reação. Durante este período, ocorreu uma dinâmica, que não foi acompanhada, devido ao

espaçamento das análises. O LAS pode ter precipitado na temperatura de 20 °C, mas os procedimentos analíticos foram realizados em temperatura ambiente o que pode ter dissolvido parte do LAS. De forma inversa, pode ter ocorrido na temperatura de 30 °C. No Gráfico 2.12, pode-se observar as eficiências médias de adsorção, o erro padrão e os valores de mínimo e máximo.

#### ❖ Dureza

A variação da dureza de 50 para 1000 mg CaCO<sub>3</sub>/L também não causou alteração significativa na adsorção do LAS na biomassa. Esperava-se que o LAS precipitasse, no entanto ocorreu dessorção. O LAS pode permanecer solúvel na presença de cálcio se a concentração deste cátion for baixa e a concentração do surfactante for inferior à concentração micelar da crítica (CMC). Outra situação em que o LAS poderia permanecer solúvel seria se a concentração do LAS fosse superior à CMC e independente da concentração do cálcio. Neste experimento foi adicionado aos reatores 4 diferentes homólogos, que possuem diferentes CMCs. Os valores destas CMCs podem ser alterados de acordo com as condições do meio. Logo, todas estas variáveis podem ter contribuído para a dessorção do LAS mesmo em 1000 mg CaCO<sub>3</sub>/L. No Gráfico 2.11, podem-se observar as eficiências médias de adsorção, o erro padrão e os valores de mínimo e máximo.

**Gráfico 2.11** Eficiências médias de adsorção, erro padrão e valores mínimos e máximos nos reatores com 20°C, 30°C, 100 mg de CaCO<sub>3</sub>/L e 1000 mg de CaCO<sub>3</sub>/L, Experimento 3



#### ❖ Interação entre os parâmetros

Não houve interações significativas neste experimento.

### 2.4.3.2. Biodegradação do LAS pela biomassa:

Na Tabela 2.10 podem-se observar os valores dos efeitos e os dados estatísticos na eficiência de biodegradação do LAS no Experimento 3.

**Tabela 2.10** Efeitos individuais e de interação de cada parâmetro na eficiência de biodegradação no Experimento 3

	Efeito (%)	Erro padrão	Test t (8)	p
<b>Média das interações</b>	<b>50</b>	<b>3</b>	<b>17</b>	<b>0,000000</b>
Temperatura	-8	6	-1	0,2
Dureza	0	6	0,03	1
Temperatura x Dureza	-5	6	-1	0,5

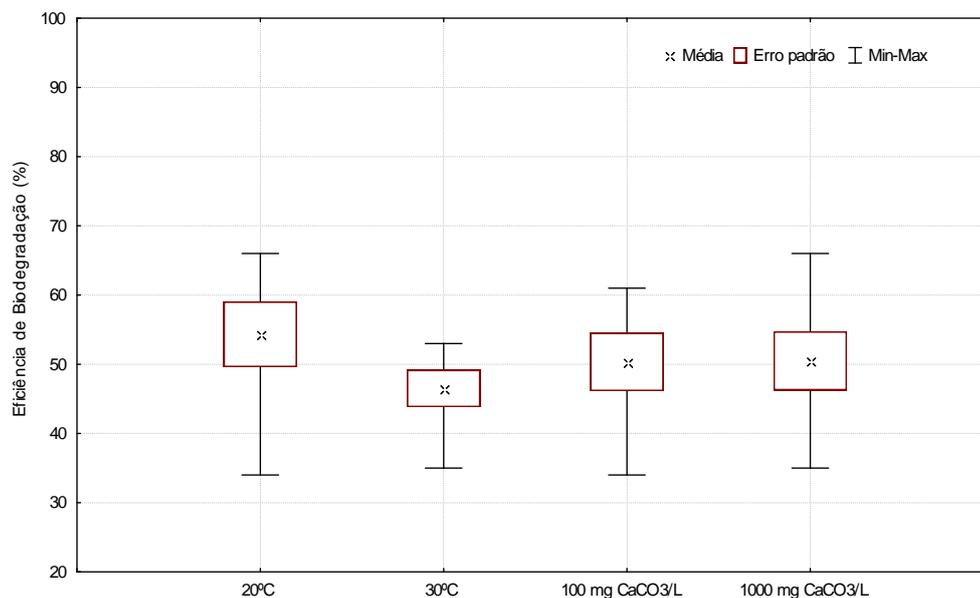
#### ❖ Temperatura

O aumento da temperatura de 20 para 30 °C, não causou nenhum efeito significativo na eficiência de biodegradação. Khleifat (2006) obteve aumento de 40% na degradação do LAS com o aumento da temperatura de 25 °C para 32 °C e com o aumento de 37 °C para 42 °C, houve diminuição de cerca de 10%. Wang et al. (2010) também obtiveram aumento significativo na degradação do LAS ao alterar a temperatura de 10 pra 30 °C. Ambos os trabalhos foram em reatores aeróbios. Sanz et al. (2006) obtiveram um aumento de 77% para 98% de degradação do LAS em reatores anaeróbios, quando reduziram a temperatura de 45 para 40 °C. Neste presente experimento, a maior degradação do LAS ocorreu à 20 °C, aproximadamente 56%. Como o desenvolvimento ótimo para ocorrer a digestão anaeróbia é na temperatura de 30°C, esperava-se eficiências mais elevadas nesta temperatura. No entanto, o microrganismo que realizou a degradação do LAS se desenvolveu melhor à 20°C neste experimento. No Gráfico 2.14, pode-se observar os valores médios da eficiência de adsorção, o erro padrão e os valores mínimos e máximos, dos reatores com 20 e 30 °C.

#### ❖ Dureza

O aumento da dureza de 100 para 1000 mg de CaCO<sub>3</sub>/L também não causou efeito significativo na biodegradação do LAS. No Gráfico 2.12, pode-se observar os valores médios da eficiência de adsorção, o erro padrão e os valores mínimos e máximos, dos reatores com 100 e 1000 mg CaCO<sub>3</sub>/L.

**Gráfico 2.12** Eficiências médias de adsorção, erro padrão e valores mínimos e máximos nos reatores com 20°C, 30°C, 100 mg de CaCO<sub>3</sub>/L e 1000 mg de CaCO<sub>3</sub>/L, Expeimento 3



❖ Interação entre os parâmetros

Não houve interação entre a temperatura e a dureza em relação à eficiência de biodegradação.

## 2.5. CONCLUSÕES

Com este trabalho pode-se verificar que existem parâmetros que, individualmente, não interferem diretamente nos processos de remoção do LAS em reatores anaeróbios. No entanto, pode-se observar que a remoção do LAS pode ser alterada com a variação das condições do meio ambiente.

- ❖ Os efeitos principais no pH, aeração prévia do afluente, concentração do co-substrato, temperatura e dureza não se mostraram significativos a nível de 95% de confiança, não interferiram diretamente nas eficiências de adsorção e biodegradação do LAS em ambientes anaeróbios individualmente.
- ❖ O pH interagiu com a aeração prévia do afluente na eficiência de adsorção. A maior eficiência de adsorção foi de 50%, ocorrendo nos reatores com pH inicial 6 e sem aeração ou nos reatores em pH inicial 8 e com aeração.
- ❖ O aumento de 100% da concentração de material inorgânico aumentou em 136% a adsorção do LAS e inibiu a degradação em 44%, ambos em relação a concentração inicial adsorvido e total de LAS, respectivamente.
- ❖ O processo de adsorção inibiu o processo de biodegradação do LAS. Nos reatores com os maiores valores de adsorção ocorreram também os menores valores de degradação.
- ❖ Houve interação da variação da concentração do co-substrato e do óleo em relação a adsorção do LAS. Na ausência de óleo o aumento da DQO aumentou a adsorção e nos reatores com 10 g/L o comportamento foi inverso.
- ❖ O óleo interferiu na adsorção e na biodegradação do LAS, aumentando em 42% e reduzindo em 28%, em relação à concentração inicial adsorvido e total, respectivamente.

## 2.6. REFERÊNCIAS

- AIYUK, S. et al. **Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates – A review.** *Bioresour. Technol.*, v. 97, p. 225-2241, 2006
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, L. S.; BRUNS, R. E. **25 anos de quimiometria no Brasil,** *Quím. Nova*, v. 29, n.6, 1401-1406, 2006.
- CHONG, S. et al. **The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment – A state-of-the-art review.** *Water Res.*, v. 46, p. 3434-3470, 2012
- DUARTE, I. C. S. et al. **Treatment of linear alkylbenzene sulfonate in a horizontal anaerobic immobilized biomass reactor.** *Bioresour. Technol.*, v. 101, p. 606-612, 2010.
- FLORENCIO, L. et al. **Effect of cobalt on the anaerobic degradation of methanol.** *J. Biosci. Bioeng.*, v. 75, n. 5, p. 368-374, 1993
- FORESTI, E.; ZAIAT, M.; VALLERO, M. **Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges.** *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, v. 5, p. 3-19, 2006.
- FOUNTOULAKIS, M. S. et al. **Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and linear alkylbenzene sulfonates from domestic wastewater in pilot constructed wetlands and a gravel filter.** *Ecol. Eng.*, v. 35, p. 1702-1709, 2009.
- GARCIA, M. T. et al. **Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis.** *Chemosphere.*, v. 60, p. 1636-1643, 2005
- IVANKOVIC, T.; HRENNOVIC, J. **Surfactants in the environment.** *Surfactants Environ.*, v. 61, p. 95-110, 2010
- KHLEIFAT, K. M. **Biodegradation of linear alkyl benzene sulfonate by a two-member facultative anaerobic bacterial consortium.** *Enzyme Microb. Technol.*, v. 39, p. 1030-1035, 2006.
- MUNGRAY, A. K., KUMAR, P. **Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review.** *Int. Biodeterior. Biodegrad.* v. 65, n. 8, p. 981-987, 2009.
- OU, Z. et al. **Adsorption of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on soils.** *Chemosphere* , v. 32, n. 5, p. 827-839 1996
- RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais.** 1ª Ed., Campinas: Embrapa Monitoramento por Satelite, 26 p., 2010
- SANZ, J. L. et al. **Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors,** *Biodegradation*, v. 14, p. 57-64, 2003
- SCOTT, M. J.; JONES, M. N. **The biodegradation of surfactants in the environment.** *Biochim. et Biophys. Acta*, v. 1508, p. 235-251, 2000
- SILVA, L. G. et al. **Avaliação das concentrações de LAS em uma estação de tratamento anaeróbio de esgoto e no corpo receptor.** In: 25º. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais...Recife: ABES, 2009.
- SOUZA, L. F. C. **Avaliação da degradação de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reatores anaeróbios em escala de bancada.** 2009. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009
- TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial.** *Quím. Nova*, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

VAN HAANDEL, A.; KATO, M. T.; CAVALCANTI, P. F. F.; FLORENCIO, L. **Anaerobic reactor design concepts, for the treatment of domestic wastewater**, *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, v. 5, p. 21-38, 2006

WANG, Z.; XIAO, B.; WU, X.; TU, X.; WANG, Y.; SUN, X.; SONG, L. **Linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in water of lake Dianchi-spatial and seasonal variation, and kinetics of biodegradation**. *Environ. Monit. Assess.*, v. 171, p. 501-512, 2010.

# Capítulo 3

\*\*\*\*\*

## Experimentos de otimização da degradação do LAS em ambiente anaeróbio

\*\*\*\*\*

### SUMÁRIO

3.1.	Introdução .....	74
3.2.	Objetivos .....	76
3.3.	Material e Métodos .....	77
3.3.1.	Biomassa .....	77
3.3.2.	Reagentes .....	77
3.3.3.	Planejamento Doehlert .....	79
3.3.4.	Análise .....	81
3.4.	Resultados e Discussão .....	82
3.4.1.	Eficiência de remoção do LAS do meio líquido .....	83
3.4.1.1.	Efeito dos parâmetros nos reatores sem aeração prévia do afluente .....	88
3.4.1.2.	Efeito dos parâmetros nos reatores com aeração prévia do afluente .....	92
3.4.1.3.	Comparativo: sem aeração X com aeração prévia do afluente .....	93
3.4.2.	Eficiência de adsorção do LAS na biomassa .....	93
3.4.2.1.	Efeito dos parâmetros nos reatores sem aeração prévia do afluente .....	93
3.4.2.2.	Efeito dos parâmetros nos reatores com aeração prévia do afluente .....	97
3.4.2.3.	Comparativo: sem aeração X com aeração prévia do afluente .....	102
3.4.3.	Eficiência de biodegradação do LAS .....	102
3.4.3.1.	Efeito dos parâmetros nos reatores sem aeração prévia do afluente .....	102
3.4.3.2.	Efeito dos parâmetros nos reatores com aeração prévia do afluente .....	105
3.4.3.3.	Comparativo: sem aeração X com aeração prévia do afluente .....	108
3.4.4.	Adsorção X Biodegradação .....	109
3.5.	Conclusões .....	110
3.6.	Referências .....	111

### 3.1 INTRODUÇÃO

Na otimização busca-se encontrar a região ou os valores de cada parâmetro para obter a melhor resposta; no caso deste trabalho, a melhor eficiência de degradação do LAS em reatores anaeróbios. A superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais. Este termo, superfície de resposta, originou-se devido à perspectiva do gráfico gerado pelo modelo. A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização (TEÓFILO e FERREIRA, 2004; BEZERRA *et al.*, 2008; BARROS NETO *et al.*, 2010).

A realização de um experimento de superfície de resposta inicia-se através de um planejamento fatorial, onde se define os efeitos significativos dos parâmetros estudados. Com este teste definem-se quais parâmetros devem continuar a ser estudados. No presente trabalho, realizou-se diferentes experimentos fatoriais, definindo os parâmetros a serem otimizados. O próximo passo seria a escolha de qual planejamento realizar para obter uma superfície de resposta. Existem diferentes planejamentos, sendo os mais importantes o planejamento do composto central (CCD), planejamento de Box-Behnker (BB) e o planejamento Doehlert (D). Cada planejamento tem sua particularidade e para este trabalho foi escolhido o planejamento Doehlert, por ser prático, econômico e mais eficiente. Ele descreve um experimento esférico ou hiperesférico para 2 e 3 variáveis, respectivamente, e atribui diferentes níveis (valores) para cada parâmetro. Com isso, um parâmetro mais importante pode ser analisado com maiores variações. A matriz de planejamento é formada por um ponto central e seis pontos dispostos de forma hexagonal (FERREIRA *et al.*, 2004; FERREIRA *et al.*, 2007; BEZERRA *et al.*, 2008).

Com os resultados do Doehlert, verificam-se os efeitos, as interações e a significância dos coeficientes do modelo gerado. São chamados efeitos de um parâmetro quando uma resposta é alterada com a variação do nível deste parâmetro. Quando o efeito de um parâmetro depende do nível de outro, diz-se que estes parâmetros interagem. Dependendo do erro puro das réplicas, o efeito pode não ser significativo e gerar um coeficiente também não significativo. Com isso, este coeficiente não deve ser utilizado no modelo. Com o modelo gerado, faz-se um teste de ANOVA, para verificar se a equação gerada está bem ajustada, isto

é, se ela representa os dados. Havendo falta de ajuste, a equação não pode ser utilizada (BARROS NETO *et al.*, 2010).

Neste trabalho foram testados os seguintes parâmetros: pH, concentração de co-substrato, concentração de óleo, relação de sólidos suspensos voláteis e fixos da biomassa e aeração do afluente. Todos estes parâmetros apresentaram algum efeito no teste fatorial realizado anteriormente, mas analisou-se apenas o efeito de cada parâmetro em um modelo linear. Neste trabalho, com o planejamento Doehlert pode-se ajustar modelos quadráticos. O teste fatorial foi um teste preliminar, onde definiu quais os parâmetros deveriam ser estudados com mais detalhes. Alguns parâmetros não causaram efeitos principais significativos no teste fatorial, mas apresentaram interação com outros parâmetros. Com isso, eles devem ser analisados em conjunto e não separadamente. A matriz de planejamento será detalhada no item Material e Métodos. Com isso, o objetivo deste trabalho foi definir as condições de cada parâmetro para favorecer a degradação do LAS em reatores anaeróbios.

## 3.2 OBJETIVOS

### 3.2.1. OBJETIVO GERAL

Otimizar o processo de biodegradação anaeróbio do LAS.

### 3.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Definir as condições de pH, concentração de co-substrato, concentração de óleo, relação de SSV:SSF e aeração do afluente que favorecem a remoção do LAS por adsorção e degradação, simultaneamente.
- ❖ Verificar a influência dos parâmetros no processo de remoção do LAS por adsorção no processo de biodegradação.

### 3.3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.3.1. BIOMASSA

A biomassa utilizada neste trabalho foi proveniente de uma estação de tratamento anaeróbio de esgoto doméstico no bairro da Mangueira, Recife (PE). O lodo foi coletado na altura de 2 m de um dos 8 módulos do reator UASB (*upflow anaerobic sludge bed*) e analisado no Laboratório de Saneamento Ambiental, da UFPE. Em laboratório, o lodo foi decantado e o sobrenadante descartado. O lodo foi ressuspensionado em água potável, homogeneizado e após decantar novamente, o sobrenadante foi descartado. Este processo foi repetido até a retirada de um sobrenadante clarificado. O lodo foi armazenado em geladeira a 4°C, com o mínimo de água possível, até a inoculação dos reatores dos experimentos. Com este lodo bruto foram feitas análises de SSV e concentração de LAS adsorvido. Uma aclimação do lodo foi realizada 48 horas antes do início dos experimentos, com a adição de uma solução substrato e nutrientes em uma sala de temperatura controlada a  $30 \pm 2$  °C. Esta solução era composta por acetato, propionato e butirato, na proporção de 1:1:1. Este processo de aclimação teve o intuito de aumentar a atividade da biomassa nas condições de inoculação do experimento. Ao recipiente contendo o lodo foi adicionado uma quantidade de solução substrato para que sua concentração fosse de 2000 mgO<sub>2</sub>/L (DQO).

#### 3.3.2. REAGENTES

Como co-substrato foi utilizado uma solução sintética simulando um esgoto. Ela era composta por carboidratos, proteínas e lipídeos como fonte de carbono de fácil assimilação; alguns sais também fizeram parte desta solução como fonte de minerais e para o tamponamento do meio. O esgoto bruto é preferido ao esgoto sintético, devido ao conhecimento nesta da composição e da concentração mais precisas de cada componente como pode ser visto na Tabela 3.1 (Torres, 1992). A fonte de LAS foi um padrão com 25,5% de massa ativa, composto de quatro homólogos do LAS, C10, C11, C12 e C13, nas proporções de 3,4%, 8,8%, 7,3% e 5,1%, respectivamente (TABELA 3.2). Em todos os reatores (frascos de penicilina) foi adicionada uma solução composta por macro e micro nutrientes (TABELA 3.3) de forma a corresponder a 20% do reator (Florêncio, 1993).

**Tabela 3.1** Composição e concentração dos componentes na preparação da água residuária sintética (ARS) para uma solução com 800 mg/L, de DQO

<i>Composto</i>		<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>Porcentagem</i>
<b>Carboidrato</b>	Sacarose	56	4,34
	Amido	182,4	14,15
	Celulose	54,4	4,22
<b>Proteínas</b>	Extrato de carne	332,8	25,82
<b>Lipídeo</b>	Óleo de soja	81,6 (mL/L)	6,33
<b>Sais</b>	NaCl	250	19,399
	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	7,0	0,54
	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	4,5	0,35
<b>Tampão</b>	NaHCO <sub>3</sub>	320	24,83
		1288,7	100

Fonte: Torres, 1992

**Tabela 3.2** Composição e percentagens dos componentes da solução padrão de LAS

	<i>Composto *</i>	<i>Porcentagem na solução padrão (%)</i>
<b>Massa ativa (homólogos do LAS)</b>	φC10	3,4
	φC11	8,8
	φC12	7,3
	φC13	5,1
<b>Outros componentes</b>	Parafinas	0,5
	< 5φC10	34,6
	φ C14	0,4
	2φalcanos	39,9

\* φC10 – homólogo do LAS com 10 carbonos; φC11 – homólogo do LAS com 11 carbonos; φC12 – homólogo do LAS com 12 carbonos; φC13 – homólogo do LAS com 13 carbonos; φC14 – homólogo do LAS com 14 carbonos.

**Tabela 3.3** Concentração dos reagentes para preparação das soluções nutrientes

<i>Solução</i>	<i>Reagente</i>	<i>Concentração (g/L)</i>
<b>Macronutrientes</b>	NH <sub>4</sub> Cl	0,280
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,252
	MgSO <sub>4</sub> .7 H <sub>2</sub> O	0,100
	CaCl <sub>2</sub>	0,007
	NaHCO <sub>3</sub>	0,400
	Extrato de levedura	0,100
<b>Micronutrientes</b>	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	2,000
	ZnCl <sub>2</sub>	0,050
	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,500
	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,142
	NaSeO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,164
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,050
	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,038
	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,000
	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,090
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> .Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,050
	EDTA	1,000
Resazurina	0,200	
HCl	1,000 (mL/L)	

Fonte: Florêncio (1994)

## 3.3.3. PLANEJAMENTO DOEHLERT

Foram realizados dois experimentos com planejamento Doehlert. Como é difícil dosar a concentração de oxigênio, fez-se um teste com aeração prévia do afluente e outro sem aeração prévia do afluente. Em cada experimento variou-se os parâmetros pH, concentração do co-substrato (em termos de DQO), concentração de óleo e relação de sólidos suspensos voláteis e fixos do lodo (SSV:SSF), na proporção de 5:7:7:3 (níveis ou valores), respectivamente. Ao escolher a faixa de pH, tentou-se não se afastar dos valores de ótimo desempenho do UASB, entre 5 e 9. Para a DQO, escolheu-se uma faixa ampla, mesmo sabendo-se que a concentração de esgoto doméstico dificilmente chega a 3000 mg/L; aproveitou-se o teste para verificar se uma carga elevada traria alguma alteração nos processos de remoção do LAS. A faixa de concentração de co-substrato e de óleo utilizada neste teste foi de 50 a 3000 mg DQO/L e 0 a 10 g/L, respectivamente. O lodo bruto tinha uma relação de SSV:SSF de 1:0,7, por isso a faixa escolhida foi entre 1:0,7 e 1:2. A matrix de planejamento Doehlert define valores codificados em uma escala. De acordo com a faixa escolhida, calculamos os valores decodificados. Na Tabela 3.4 pode-se observar os valores codificados e decodificados para cada parâmetro deste experimento.

**Tabela 3.4** Valores codificados para cada parâmetro na matrix de planejamento

Ensaio	Valores codificados				Valores decodificados			
	pH	Co-substrato (DQO)	Óleo	SSV:SSF	pH	Co-substrato (DQO)	Óleo	SSV:SSF
	-	-	-	-	-	mg O <sub>2</sub> /L	g/L	-
1	1	0	0	0	9	1525	5,0	1:1,45
2	0,5	0,866	0	0	8	2804	5,0	1:1,45
3	0,5	0,289	0,817	0	8	1951	9,1	1:1,45
4	0,5	0,289	0,204	0,791	8	1951	6,0	1:1,89
5	-1	0	0	0	5	1525	5,0	1:1,45
6	-0,5	-0,866	0	0	6	246	5,0	1:1,45
7	-0,5	-0,289	-0,817	0	6	1099	0,9	1:1,45
8	-0,5	-0,289	-0,204	-0,791	6	1099	4,0	1:1,01
9	0,5	-0,866	0	0	8	246	5,0	1:1,45
10	0,5	-0,289	-0,817	0	8	1099	0,9	1:1,45
11	0,5	-0,289	-0,204	-0,791	8	1099	4,0	1:1,01
12	-0,5	0,866	0	0	6	2804	5,0	1:1,45
13	0	0,577	-0,817	0	7	2378	0,9	1:1,45
14	0	0,577	-0,204	-0,791	7	2378	4,0	1:1,01
15	-0,5	0,289	0,817	0	6	1951	9,1	1:1,45
16	0	-0,577	0,817	0	7	672	9,1	1:1,45
17	0	0	0,613	-0,791	7	1525	8,1	1:1,01
18	-0,5	0,289	0,204	0,791	6	1951	6,01	1:1,89
19	0	-0,577	0,204	0,791	7	672	6,01	1:1,89
20	0	0	-0,613	0,791	7	1525	1,9	1:1,89
21	0	0	0	0	7	1525	5,0	1:1,45
22	0	0	0	0	7	1525	5,0	1:1,45
23	0	0	0	0	7	1525	5,0	1:1,45

O planejamento Doehlert era formado por 23 ensaios, isto é, 20 reatores com diferentes configurações e mais 3 reatores com os valores médios, chamados de ponto central. No entanto, foram realizados triplicata de cada ensaio. Devido à dificuldade de dosar a aeração (concentração de oxigênio dissolvido), foram testados reatores sem e com aeração prévia do afluente. Logo, foram inoculados 69 reatores sem a aeração prévia do afluente e outros 69 reatores com aeração prévia do afluente, totalizando 138 reatores. A montagem foi realizada de forma aleatória e semanalmente eram preparados 12 reatores. No momento da montagem realizou-se análises de DQO e LAS de todos os reatores e soluções. Após vinte dias, os reatores eram desmontados, a fase líquida separada da fase sólida (lodo) por centrifugação e realizado as análises de DQO, LAS e pH do sobrenadante e de LAS do lodo por extração por *soxhlet*.

Os frascos utilizados eram do tipo penicilina com volume total de 100 mL. Em cada reator adotou-se um volume útil de 40 mL, concentração de 2 g SSV/L, concentração variável de areia e 15 mg de LAS/L em todos os reatores. No momento da montagem dos reatores apenas 50 mL da solução do LAS foi aerada por 3 minutos com a ajuda de uma bomba de aquário pequena dentro de um erlenmeyer de 2000 mL. A solução permanecia em repouso durante 1 hora para ser colocado nos reatores.

Com os valores das concentrações calcularam-se as eficiências de remoção do LAS do meio líquido, adsorção na biomassa e biodegradação pela biomassa. Para isso, utilizaram-se as equações abaixo:

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \left[ \frac{(mSI - mSF)}{mSI} \right] * 100 \quad (1)$$

$$\text{Eficiência de adsorção (\%)} = \left[ \frac{(mLF - mLI)}{mLF} \right] * 100 \quad (2)$$

$$\text{Eficiência de biodegradação (\%)} = \left[ \frac{(mSI + mLI) - (mSF + mLF)}{(mSI + mLI)} \right] * 100 \quad (3)$$

Onde:

mSI – massa de LAS no sobrenadante no início do experimento (mg)

mSF – massa de LAS no Sobrenadante após o final do experimento (mg)

mLI – massa de LAS no lodo no início do experimento (lodo bruto) (mg)

mLF – massa de LAS no lodo após o final do experimento (mg)

#### 3.3.4. ANÁLISES

O pH das soluções e do sobrenadante dos reatores foi realizada por um pHmetro digital. A determinação de DQO foi realizada pelo método colorimétrico de acordo com o *Standard Methods* (APHA-AWWA-WEF, 2000). A determinação da concentração do LAS dissolvida no sobrenadante e adsorvido no lodo foi realizada pelo método cromatográfico baseado em Silva et al. (2009). Com o sobrenadante foi feito uma filtração (0.22 µm) e injeção em HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*). Com o lodo, o LAS foi extraído a quente utilizando *Soxhlet*, seguido por filtração (0.22 µm) e análise por HPLC. Para ambas as amostras, líquida e sólida, foi utilizada uma coluna C18 da Varian 9 SS – 250 mm x 4,6 mm (DI) com partículas de 5 µm. O fluxo da fase móvel foi de 1 mL/min, a temperatura do forno foi de 40°C e utilizou-se um detector de fluorescência com comprimento de onda e excitação de 230 nm e de emissão de 290 nm. Como fase móvel utilizou-se a mistura de duas soluções: i) solução A de acetonitrila/água (25:75) acrescida de 5 mM de ácido acético e 5 mM de trietilamina; e ii) solução B de acetonitrila. O gradiente de eluição da solução B foi de 25% do tempo 0 a 29 minutos, 49% de 29 a 31 minutos, e 25% de 31 minutos até o fim da corrida. O tempo total de corrida foi de 40 minutos.

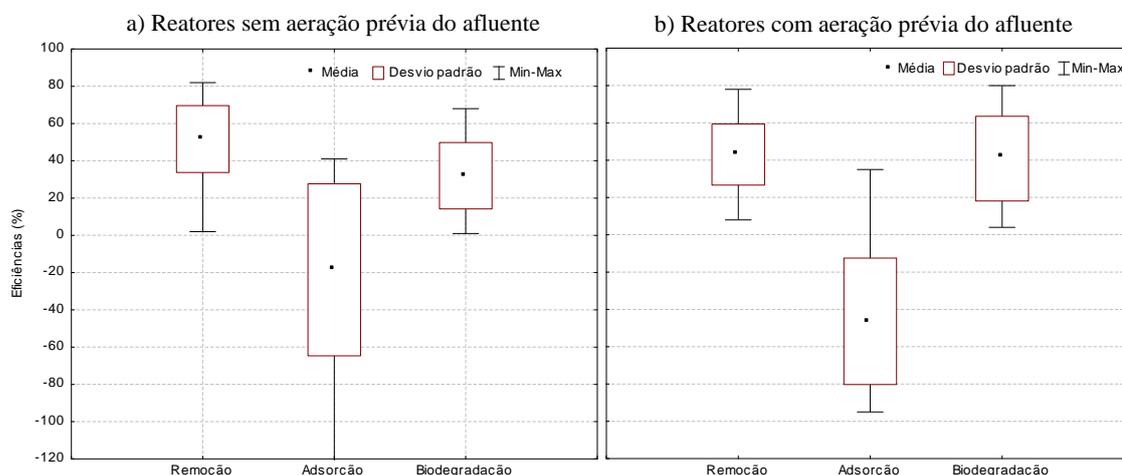
### 3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com este experimento foram analisados com o programa *Statistica 8*, utilizando os valores de todas as réplicas, como mostra a Tabela 3.5. Em seguida, pode-se observar no Gráfico 3.1 os valores médios das eficiências de remoção, adsorção e biodegradação do LAS sem e com a prévia aeração do afluente.

**Tabela 3.5** Eficiências médias de remoção, adsorção e biodegradação do LAS em cada ensaio com e sem aeração prévia do afluente

Ensaio	Valores decodificados				Sem aeração prévia do afluente			Com aeração prévia do afluente		
	pH	ARS (DQO)	Óleo	SSV:SSF	Remoção	adsorção	biodegradação	Remoção	adsorção	Biodegradação
	-	mg	g.L <sup>-1</sup>	-	%	%	%	%	%	%
1	9	1525	5	1:1,45	63±4	-33±19	45±10	3±3	-28±15	24±9
2	8	2804	5	1:1,45	65±10	19±13	18±7	40±10	-28±13	26±5
3	8	1951	9,1	1:1,45	64±9	10±3	27±3	44±14	-30±22	37±13
4	8	1951	6,01	1:1,89	58±10	-12±5	29±8	49±8	-14±11	25±6
5	5	1525	5	1:1,45	81±2	37±6	20±8	59±27	-28±13	31±13
6	6	246	5	1:1,45	53±9	-38±3	32±19	54±19	-20±8	17±9
7	6	1099	0,9	1:1,45	31±16	9±6	6±2	32±9	-41±20	36±15
8	6	1099	4	1:1,01	40±17	1±6	29±19	37±1	-50±2	42±5
9	8	246	5	1:1,45	60±29	-29±25	35±26	45±17	-38±8	34±7
10	8	1099	0,9	1:1,45	40±30	-21±9	27±9	51±17	-44±18	47±12
11	8	1099	4	1:1,01	36±11	-30±9	32±5	31±1	-32±24	32±16
12	6	2804	5	1:1,45	0,5±3	-31±7	26±16	30±12	-31±9	30±9
13	7	2378	0,9	1:1,45	18±6	-22±9	20±4	20±14	-41±6	34±3
14	7	2378	4	1:1,01	51±21	-5±3	25±6	53±22	-36±18	42±20
15	6	1951	9,1	1:1,45	55±20	15±3	26±1	16±2	-17±11	18±4
16	7	672	9,1	1:1,45	42±25	36±2	9±3	45±11	-38±9	36±6
17	7	1525	8,1	1:1,01	35±22	-34±10	34±14	43±20	-19±9	28±2
18	6	1951	6,01	1:1,89	27±32	-43±25	39±8	31±2	-18±1	19±7
19	7	672	6,01	1:1,89	42±7	-30±15	35±10	30±10	-35±10	33±7
20	7	1525	1,9	1:1,89	56±20	-21±12	34±9	24±14	-30±16	27±5
21	7	1525	5	1:1,45	53±9	-46±7	49±1	37±12	-15±7	23±6
22	7	1525	5	1:1,45	47±16	19±6	22±5	32±3	-54±13	45±8
23	7	1525	5	1:1,45	50±3	16±20	30±15	36±7	-37±24	38±18

**Gráfico 3.1** Eficiências médias, desvio padrão e valores mínimos e máximos de remoção, adsorção e biodegradação do LAS. a) reatores sem aeração prévia do afluente e b) reatores com aeração prévia do afluente.



Primeiramente pode-se observar uma grande variação das eficiências. Isto ocorreu devido às mudanças das condições utilizadas nos reatores. Observando a eficiência de remoção do LAS do meio líquido, verificou-se que a máxima eficiência foi de  $80\pm 2\%$ , e ocorreu sem aeração prévia do afluente e com valores não convencionais de pH para reatores anaeróbios, em torno do pH 5. Aerando o afluente, a média das eficiências de remoção foi inferior. A maior média de um dos 23 ensaios foi de cerca de  $66\pm 6\%$ , mas foi em pH inicial 8. Em relação à remoção do LAS por adsorção, observou-se que a eficiência não ultrapassou 40% e 20% nos ensaios sem e com aeração prévia do afluente, respectivamente, e em alguns ensaios houve dessorção do LAS. Em relação à biodegradação, o processo de aeração não interferiu significativamente na eficiência. A biodegradação do LAS sem e com aeração, em média, foi de  $33\pm 17\%$  e  $40\pm 23\%$ , respectivamente. Observando apenas o valor das eficiências já se podem obter algumas conclusões importantes, mas a análise detalhada do experimento a seguir, permitiu compreender melhor o processo de tratamento biológico do LAS em reatores anaeróbios. A seguir será realizada uma análise de cada eficiência separadamente, definindo os efeitos e interações dos parâmetros, bem como as melhores condições para obter a melhor resposta.

#### 3.4.1. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO LAS DO MEIO LÍQUIDO

A eficiência de remoção do LAS do meio líquido, sem especificar o processo, biodegradação ou adsorção ou precipitação, será realizada com o intuito de comparar com a eficiência de sistemas de tratamento real, onde a determinação do LAS removido em cada processo é difícil de ser determinada. Neste trabalho, será realizada apenas uma análise dos dados do planejamento, não haverá comparativo com dados reais. Serão apresentados os resultados sem e com o processo de aeração prévia do afluente separadamente e depois será realizado um comparativo entre estes processos.

##### 3.4.1.1. Efeitos dos parâmetros nos reatores sem aeração prévia do afluente

Analisando os efeitos dos parâmetros para um modelo linear, observou-se que nenhum parâmetro causou efeito principal significativo. Na Tabela 3.2 pode-se observar os coeficientes do modelo e o erro padrão para cada parâmetro. Os valores em destaque em Tabela 3.6 são os efeitos significativos.

**Tabela 3.6** Tratamento estatístico para os resultados de eficiência de remoção do LAS do meio líquido, sem aeração do afluente, para um modelo linear. Coeficientes principais e de interação

	Coeficientes	p
<b>MÉDIA</b>	<b>52 ± 2</b>	<b>0,00000</b>
EFEITOS PRINCIPAIS		
pH (linear)	1 ± 2	0,6
Co-substrato (Linear)	-2 ± 3	0,6
Óleo (linear)	4 ± 3	0,6
SSV:SSF (linear)	3 ± 3	0,4
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES		
pH X Co-substrato	8 ± 4	0,09
pH X óleo	0,08 ± 5	1
pH X SSV:SSF	7 ± 5	0,1
<b>Co-substrato X Óleo</b>	<b>28 ± 7</b>	<b>0,0004</b>
Co-substrato X SSV:SSF	-5 ± 8	0,5
Óleo X SSV:SSF	-4 ± 7	0,5

*Efeitos significativos em negrito*

Para verificar se este modelo linear é aceito, representativo, e pode ser utilizado para prever a eficiência de um sistema, foram feitos vários testes estatísticos. Primeiramente realizou-se o teste de análise de variância (ANOVA) (TABELA 3.7) e confirmou a significância dos efeitos citados acima. Com o gráfico dos resíduos pode-se ver a aleatoriedade dos pontos, (GRÁFICO 3.2); no entanto, ainda no teste de ANOVA, verificou-se que há falta de ajuste do modelo. Com isso, não se pode utilizar este modelo linear.

**Tabela 3.7** Teste de ANOVA para a eficiência de remoção sem aeração do afluente, modelo linear

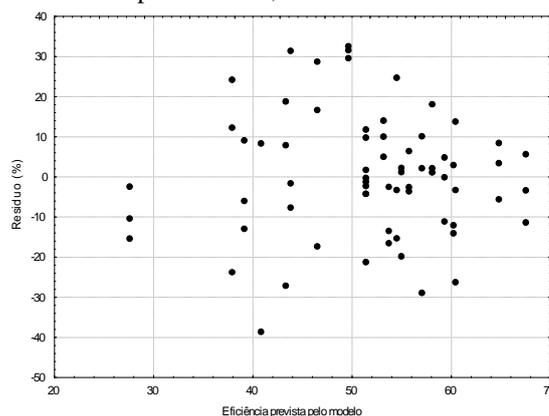
	SQ	GI	MQ	F	p
pH	46	1	46	0,2	0,6
Co-substrato	72	1	72	0,3	0,6
Óleo	337	1	337	2	0,2
SSV:SSF	171	1	171	0,8	0,4
pH x Co-substrato	656	1	656	3	0,09
pH x óleo	0,07	1	0,07	0,0003	1
pH x SSV:SSF	554	1	554	3	0,1
<b>Co-substrato x óleo</b>	<b>3135</b>	<b>1</b>	<b>3135</b>	<b>14</b>	<b>0,0004</b>
Co-substrato x SSV:SSF	82	1	82	0,4	0,5
Óleo x SSV:SSF	89	1	89	0,4	0,5
<b>Falta de ajuste</b>	<b>5454</b>	<b>10</b>	<b>545</b>	<b>2</b>	<b>0,02</b>
Erro puro	10339	47	220		
Total SS	21523	67			

*Efeitos significativos em negrito*

**% de variação explicada = 24%**

**% máxima explicável: = 52%**

Analisando os dados para um modelo quadrático observou-se que o pH apresentou coeficiente quadrático significativo. Na Tabela 3.8 pode-se observar os coeficientes dos parâmetros e o erro padrão na eficiência de remoção do LAS.

**Gráfico 3.2** Resíduos versus eficiência prevista pelo modelo, modelo linear

**Tabela 3.8** Tratamentos estatísticos para os resultados de eficiência de remoção do LAS do meio líquido, sem aeração do afluente, para um modelo quadrático. Coeficientes dos parâmetros e o erro padrão

	Coeficientes	p
<b>MEDIA</b>	<b>50 ± 5</b>	<b>0,000</b>
EFEITOS PRINCIPAIS		
pH (linear)	1 ± 2	0,6
<b>pH (quadrática)</b>	<b>5 ± 2</b>	<b>0,008</b>
Co-substrato (Linear)	-2 ± 3	0,5
Co-substrato (quadrática)	-5 ± 6	0,4
Óleo (linear)	4 ± 3	0,2
Óleo (quadrática)	-4 ± 5	0,4
SSV:SSF (linear)	3 ± 3	0,4
SSV:SSF (quadrático)	-2 ± 4	0,7
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES		
pH X Co-substrato	8 ± 5	0,09
pH X óleo	0 ± 5	1
pH X SSV:SSF	7 ± 5	0,1
<b>Co-substrato X Óleo</b>	<b>21 ± 8</b>	<b>0,01</b>
Co-substrato X SSV:SSF	-10 ± 8	0,2
Óleo X SSV:SSF	-9 ± 7	0,2

*Efeitos significativos em negrito*

Para o modelo quadrático também foi realizado o teste ANOVA. Foi observado alta significância dos efeitos na eficiência da remoção (TABELA 3.9) e não houve falta de ajuste; no Gráfico 3.3 pode-se observar o comportamento aleatório dos resíduos; desta forma, este modelo poderia ser utilizado.

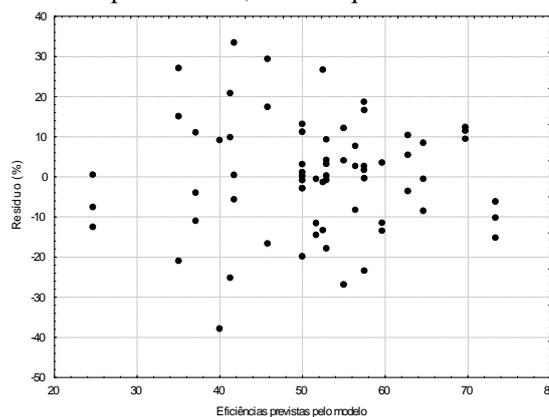
**Tabela 3.9** Teste de ANOVA para a eficiência de remoção sem aeração do afluente, modelo quadrático

	SQ	Gl	MQ	F	p
pH (linear)	47	1	47	0,2	0,6
<b>pH (quadrático)</b>	<b>1673</b>	<b>1</b>	<b>1673</b>	<b>8</b>	<b>0,008</b>
Co-substrato (linear)	75	1	75	0,3	0,6
Cosubstrato (quadrático)	131	1	131	0,6	0,4
Óleo (linear)	337	1	337	1	0,2
Óleo (quadrático)	144	1	144	0,7	0,4
SSV:SSF (linear)	171	1	171	0,8	0,4
SSV:SSF (quadrático)	36	1	36	0,2	0,7
pH x Co-substrato	662	1	662	3	0,09
pH x óleo	0,03	1	0,03	0,0002	1
pH x SSV:SSF	551	1	551	2,5	0,1
<b>Co-substrato x Óleo</b>	<b>1592</b>	<b>1</b>	<b>1592</b>	<b>7</b>	<b>0,01</b>
Co-substrato x SSV:SSF	345	1	345	2	0,2
Óleo x SSV:SSF	323	1	323	2	0,2
Falta de ajuste	2750	6	458	2,1	0,07
Erro puro	10339	47	220		
Total SS	21523	67			

*Efeitos significativos em negrito*

**% de variação explicada = 28%**

**% máxima explicável: = 52%**

**Gráfico 3.3** Resíduos versus eficiência prevista pelo modelo, modelo quadrático

Como não houve falta de ajuste do modelo quadrático gerou-se uma equação como descrita abaixo:

$$\hat{Y} = 50 + 5,5 X_{pH}^2 + 21X_{co-substrato} X_{\acute{o}leo} \quad (4)$$

Onde:

$\hat{Y}$  = Eficiência de remoção

$X_{pH}^2$  = valor do pH

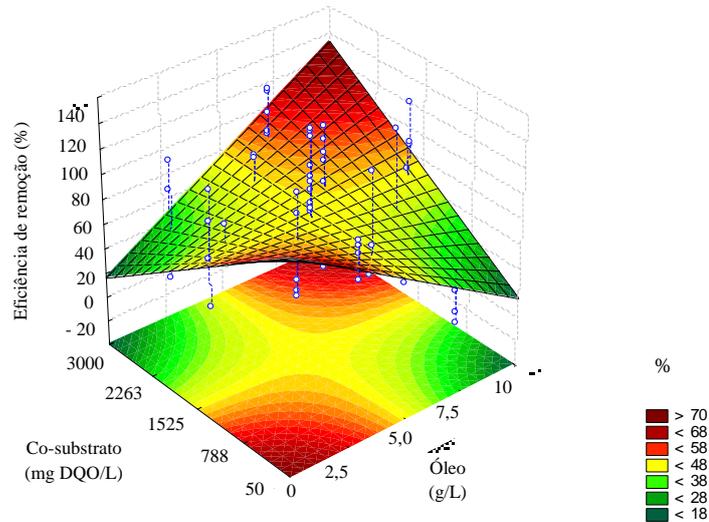
$X_{co-substrato}$  = concentração do Co-substrato

$X_{\acute{o}leo}$  = concentração do óleo

Dentro da área amostral a eficiência de remoção não foi maior que 80%; os valores mais elevados de eficiência estão mais distantes da neutralidade; independente do valor do pH, a concentração de óleo só interferiu quando a concentração de co-substrato estava nos valores mais elevados, acima de 800 mg/L. Nos reatores com pH inicial de 5, as maiores eficiências de remoção foram encontradas em duas situações. A primeira foi quando a concentração co-substrato foi inferior a 800 mg/L e independente da concentração do óleo; e a segunda, quando a concentração do co-substrato foi superior a 800 mg/L e a concentração de óleo foi superior a 5 g/L. Com o aumento do valor do pH inicial, as eficiências de remoção do LAS, em concentrações de co-substrato inferiores a 800 mg/L, foram diminuindo. No pH 5, 7 e 9 as eficiências médias de remoção foram de 81±2%, 46±17% e 63±5%, respectivamente. Em pH 7 ocorreu a maior variação da eficiência. Com esta equação podemos verificar haverá aumento da remoção do LAS com valores extremos de pH,  $X_{pH} \gg 7$  ou  $X_{pH} \ll 7$ ; da mesma forma com as concentrações de co-substrato e óleo. Ou concentrações muito superiores ou muito inferiores a 1500 mg O<sub>2</sub>/L (DQO).

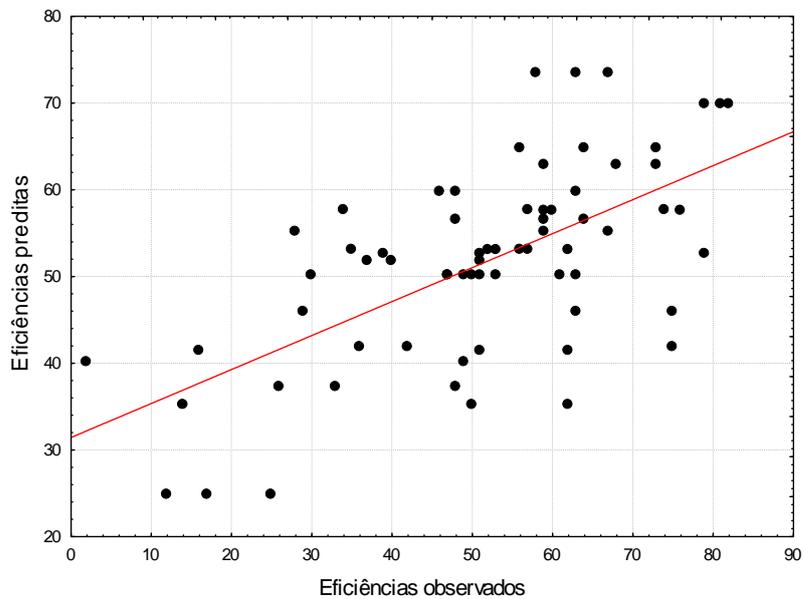
O pH não apresentou termo significativo linear, como visto também no planejamento fatorial. Todavia, foi significativo o termo quadrático. Neste modelo, apenas a interação entre a concentração do co-substrato e o óleo foi significativa. No Gráfico 3.4 pode-se observar as eficiências de remoção do LAS do meio líquido, nos pHs 5 e 9, com a relação de SSV:SSF de 1:0,7 e relacionando a variação do co-substrato e a do óleo, bem como os pontos de amostragem.

**Gráfico 3.4** Eficiência de remoção do LAS nos reatores sem aeração do afluente, concentração do co-substrato X óleo



O modelo quadrático não apresentou falta de ajuste, mas a dispersão dos dados não é muito diferente do modelo linear. No Gráfico 3.5 pode-se observar a dispersão das eficiências previstas pelo modelo versos as eficiências observadas no modelo quadrático.

**Gráfico 3.5** Dispersão dos resíduos das eficiências de remoção previstas pelo modelo e observadas no modelo quadrático, nos reatores sem aeração



Na Tabela 3.10 podem-se observar os valores de eficiências observadas e prevista pelo modelos utilizando as duas equações em diferentes condições.

**Tabela 3.10** Máximas eficiências de remoção observadas e prevista pelo modelos com as equações obtidas pelos modelos linear e quadrático, para os reatores sem aeração prévia do afluente

pH	Co-substrato	Óleo	SSV:SSF	Máximas	Eficiências
				Eficiências observadas	Modelo quadrático
-	mg O <sub>2</sub> /L (DQO)	g/L	-	%	%
5	50	0	1:0,7	81±2	54
8	1951	6	1:1,9	67±7	53
8	2800	0	1:1	65±10	50

Com exceção do resultado obtido com o pH 5, as eficiências observadas e prevista pelo modelos podem ser considerados iguais, não houve diferença significativa entre elas. Em relação às condições de operação para obter as maiores eficiências, podemos observar que são bem distintas.

### 3.4.1.2. Efeitos dos parâmetros nos reatores com aeração prévia do afluente

Com as eficiências de remoção dos reatores com aeração prévia do afluente, realizou-se a análise dos efeitos principais e de interação para um modelo linear (Tabela 3.11). Dentre os parâmetros, apenas a relação de SSV:SSF causou efeito principal significativo. O aumento de material inorgânico reduziu em 14% a eficiência de remoção.

**Tabela 3.11** Tratamento estatístico para os resultados de eficiência de remoção do LAS do meio líquido, com aeração do afluente, para um modelo Linear, coeficientes dos parâmetros e o erro puro

	Coeficientes	p
<b>MEDIA</b>	<b>43 ± 2</b>	<b>0,00000</b>
EFEITO PRINCIPAL		
pH (linear)	3 ± 2	0,1
Co-substrato (Linear)	-2 ± 3	0,5
Óleo (linear)	4 ± 3	0,2
<b>SSV:SSF (linear)</b>	<b>-7 ± 3</b>	<b>0,02</b>
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES		
pH X Co-substrato	1 ± 4	0,8
pH X óleo	7 ± 4	0,09
pH X SSV:SSF	1 ± 4	0,8
<b>Co-substrato X Óleo</b>	<b>15 ± 7</b>	<b>0,04</b>
Co-substrato X SSV:SSF	-4 ± 7	0,6
Óleo X SSV:SSF	12 ± 7	0,07

*Efeitos significativos em negrito*

Analisando o modelo linear com o teste ANOVA, podemos observar na Tabela 3.12 que os efeitos foram significativos e que não houve falta de ajuste. No Gráfico 3.6 podemos observar que os resíduos são aleatórios.

**Tabela 3.12** Teste de ANOVA para a eficiência de remoção com aeração do afluente, modelo linear

	SQ	Gl	MQ	F	p
pH	540	1	540	3	0,1
Co-substrato	88	1	88	0,4	0,5
Óleo	331	1	331	2	0,2
<b>SSV:SSF</b>	<b>1218</b>	<b>1</b>	<b>1218</b>	<b>6</b>	<b>0,02</b>
pH x Co-substrato	14	1	14	0,07	0,8
pH x óleo	589	1	589	3	0,09
pH x SSV:SSF	18	1	18	0,09	0,8
<b>Co-substrato x Óleo</b>	<b>890</b>	<b>1</b>	<b>890</b>	<b>4</b>	<b>0,04</b>
Co-substrato x SSV:SSF	52	1	52	0,26	0,6
Óleo x SSV:SSF	666	1	666	3	0,7
Falta de ajuste	4024	10	402	2	0,053
Erro puro	9628	48	201		
Total SS	18267	68			

*Efeitos significativos em negrito*

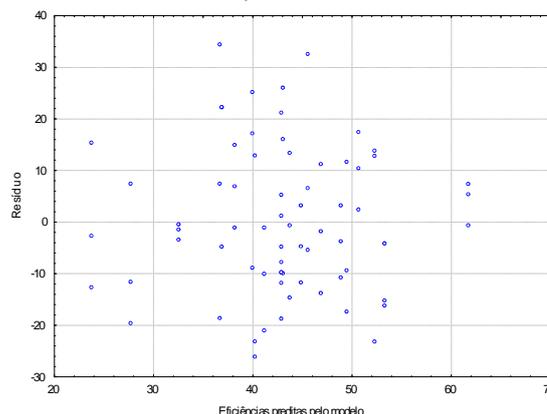
**% de variação explicada = 24%**

**% máxima explicável: = 47%**

Ao refazer a ANOVA desconsiderando os parâmetros sem efeito, houve falta de ajuste, apesar dos efeitos inicialmente significativos continuarem significativos. Por isso, testou-se o modelo quadrático. No modelo quadrático não foi observado grandes diferenças em comparação ao linear. Nenhum termo quadrático foi significativo e a interação observada no modelo linear, passa a não ter mais efeito. Na Tabela 3.13 pode-se observar os efeitos individuais e de interação de cada parâmetro, para um modelo quadrático.

**Tabela 3.13** Tratamento estatístico para os resultados de eficiência de remoção do LAS do meio líquido, com aeração do afluente, para um modelo quadrático. Coeficientes dos parâmetros e o erro puro

	Coeficiente	p
<b>MEDIA</b>	<b>39 ± 5</b>	<b>0,00000</b>
<b>EFEITOS PRINCIPAIS</b>		
pH (linear)	3 ± 2	0,1
pH (quadrático)	2 ± 2	0,3
Co-substrato (linear)	-2 ± 3	0,5
Co-substrato (quadrático)	5 ± 6	0,4
Óleo (linear)	4 ± 3	0,2
Óleo (quadrático)	1 ± 5	0,9
<b>SSV:SSF (linear)</b>	<b>-7 ± 3</b>	<b>0,02</b>
SSV:SSF (quadrático)	2 ± 4	0,7
<b>INTERAÇÕES DE DOIS FATORES</b>		
pH X Co-substrato	1 ± 4	0,8
pH X óleo	7 ± 4	0,09
pH X SSV:SSF	1 ± 4	0,8
Co-substrato X Óleo	14 ± 7	0,06
Co-substrato X SSV:SSF	-4 ± 8	0,6
Óleo X SSV:SSF	10 ± 7	0,2

**Gráfico 3.6** Resíduos versus eficiência prevista pelo modelo, modelo linear

No teste de ANOVA com os dados do modelo quadrático (TABELA 3.14), pode-se observar que o efeito do SSV:SSF foi significativo, mas houve falta de ajuste. Apesar do Gráfico dos resíduos apresentar um comportamento aleatório (GRÁFICO 3.7), este modelo foi recusado pela falta de ajuste.

**Tabela 3.14** Teste de ANOVA para a eficiência de remoção com aeração do afluente, modelo quadrático

	SQ	Gl	MQ	F	p
pH (linear)	540	1	540	3	0,1
pH (quadrático)	267	1	267	1,3	0,3
Co-substrato (linear)	88	1	88	0,4	0,5
Co-substrato (quadrático)	152	1	152	0,8	0,4
Óleo (linear)	331	1	331	2	0,2
Óleo (quadrático)	7	1	7	0,03	0,9
<b>SSV:SSF (linear)</b>	<b>1218</b>	<b>1</b>	<b>1218</b>	<b>6</b>	<b>0,02</b>
<b>SSV:SSF (quadrático)</b>	<b>26</b>	<b>1</b>	<b>26</b>	<b>0,13</b>	<b>0,7</b>
pH x co-substrato	14	1	14	0,07	0,8
Ph x óleo	589	1	589	3	0,09
Ph x SSV:SSF	18	1	18	0,09	0,8
Co-substrato x Óleo	745	1	745	4	0,06
Co-substrato x SSV:SSF	60	1	60	0,3	0,6
Óleo x SSV:SSF	406	1	406	2	0,2
<b>Falta de ajuste</b>	<b>3631</b>	<b>6</b>	<b>605</b>	<b>3</b>	<b>0,01</b>
Erro puro	9628	48	201		
Total SS	18267	68			

*Efeitos significativos em negrito*

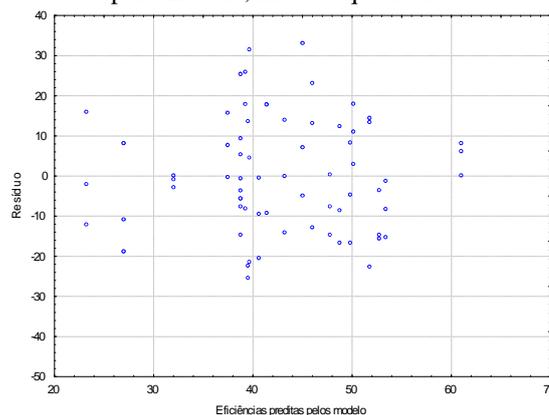
**% de variação explicada = 24%**

**% máxima explicável: = 47%**

De forma semelhante aos reatores sem aeração do afluente, a concentração de co-substrato e do óleo interagiram. Nos reatores com baixas concentrações de material inorgânico, com SSV:SSF inferior a 1:1, e em concentrações de co-substrato abaixo de 1500 mg DQO/L, o aumento da concentração do óleo reduziu a eficiência de remoção. Um comportamento contrário foi observado nos reatores com concentrações de co-substrato acima de 1500 mg DQO/L.

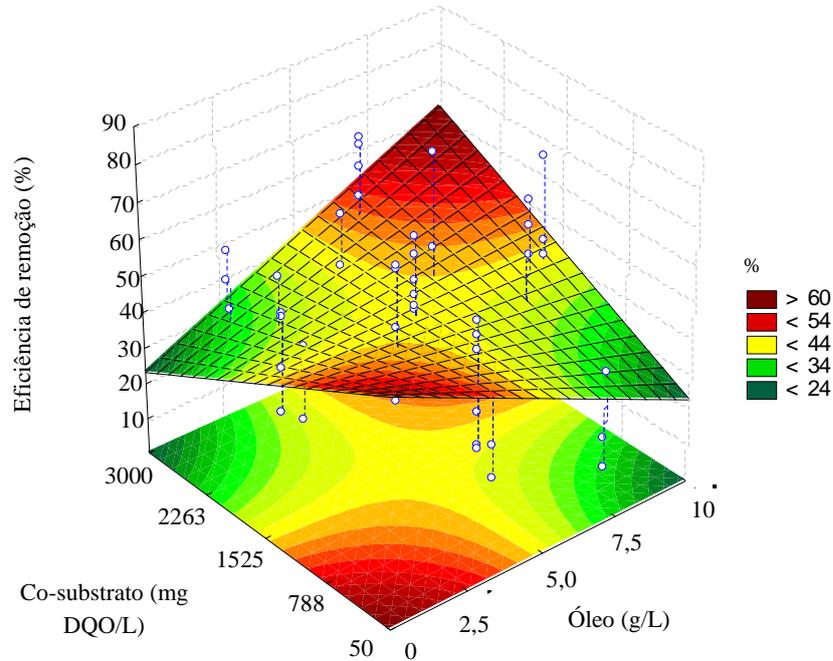
Quando a relação de SSV:SSF foi de 1:2, o aumento da concentração de óleo não interferiu na eficiência de remoção quando a concentração de co-substrato foi inferior a 800 mg/L, ela permaneceu em torno de 40%. Acima de 800 mg DQO/L, o aumento da concentração de óleo causou um aumento da remoção do LAS. A maior eficiência de remoção ocorreu em altas concentrações tanto de co-substrato quanto de óleo. Nestes reatores, ainda podemos observar que em concentrações de óleo acima de 5 g/L, a concentração do co-substrato não interfere na eficiência de remoção. No Gráfico 3.8 podemos observar a

**Gráfico 3.7** Resíduos versus eficiência prevista pelo modelo, modelo quadrático



interação do co-substrato com o óleo em relação a eficiência de remoção nos reatores com aeração do afluente.

**Gráfico 3.8** Eficiência de remoção do LAS nos reatores com aeração do afluente, concentração do co-substrato X óleo



A equação gerada para os reatores com aeração prévia do afluente foi:

$$\hat{Y} = 43 - 7X_{SSV:SSF} + 15X_{co-substrato} X_{\acute{o}leo} \quad (5)$$

Onde:

$\hat{Y}$  = Eficiência de remoção

$X_{pH}^2$  = valor do pH

$X_{co-substrato}$  = concentração do Co-substrato

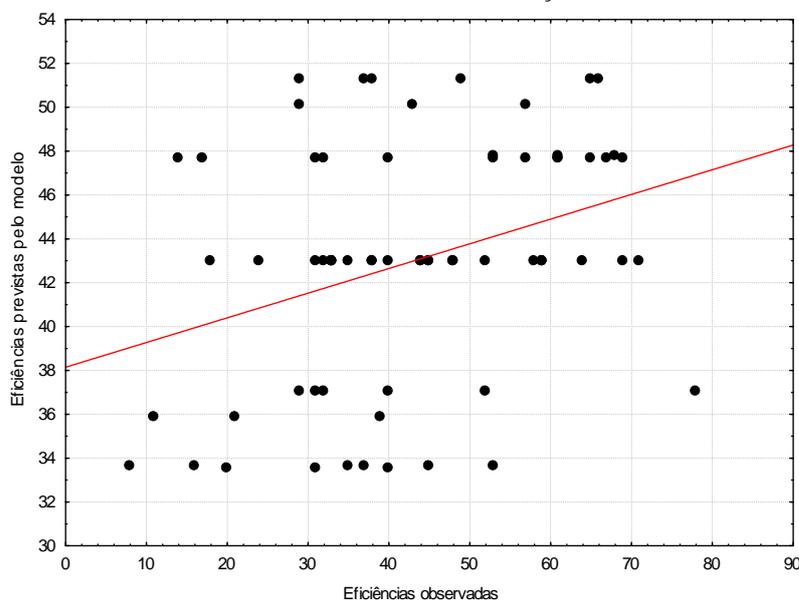
$X_{\acute{o}leo}$  = concentração do óleo codificado

Para obter valores mais elevados de eficiência de remoção deve-se ter maior parcela de material orgânico no lodo e em relação a concentração de co-substrato e óleo ou concentração elevada para ambos os parâmetros, superior a 800 mg O<sub>2</sub>/L e a 5 g/L, respectivamente; ou concentração baixa para ambos os parâmetros, inferior a 800 mg O<sub>2</sub>/L e a 5 g/L, respectivamente.

O Gráfico 3.9 apresenta as eficiências observadas versus as previstas pelo modelo, tanto para o modelo linear quanto para o quadrático. Em seguida pode-se observar as

equações de cada modelo. Com estas equações, calcularam-se algumas eficiências de remoção nas condições onde foram observadas as melhores eficiências (TABELA 3.15).

**Gráfico 3.9.** Dispersão dos resíduos das eficiências de remoção previstas pelo modelo e observadas no modelo linear, nos reatores com aeração



**Tabela 3.15** Eficiências de remoção prevista pelo modelos com as equações obtidas pelos modelos linear e quadrático nos reatores com aeração

pH	Co-substrato mg O <sub>2</sub> /L (DQO)	Óleo g/L	SSV:SSF -	Eficiências observadas %	Eficiências prevista pelo modelos	
					Modelo linear %	Modelo quadrático %
8	1950	9	1:1	66±4	54	51
5	2378	4	1:1,01	61±8	49	47
8	1950	6	1:1,9	57±10	42	40

### 3.4.1.3. Comparativo: sem aeração X com aeração prévia do afluente

Independente da aeração do afluente, a concentração de co-substrato e de óleo interagem. Sem a aeração, o coeficiente relativo ao pH foi termo significativo, mas em um modelo quadrático. Com a aeração, a relação de SSV:SSF causou um efeito significativo na remoção do LAS, ao invés do pH. Apesar de nenhum modelo ter-se ajustado, pode-se observar que a remoção do LAS pode ser alterada pela variação dos parâmetros e que provavelmente existe a interferência de outros parâmetros.

### 3.4.2. EFICIÊNCIA DE ADSORÇÃO DO LAS NA BIOMASSA

A alteração dos valores dos parâmetros estudados causou uma grande variação na eficiência de adsorção. Para compreender-se melhor o efeito de cada parâmetro neste processo, primeiramente serão apresentados os resultados da análise da areia adicionada aos reatores para obter as relações de SSV:SSF desejadas. Em seguida, será analisado cada efeito nos reatores sem aeração do afluente e depois com aeração do afluente. Na Tabela 3.16 pode-se observar a composição da areia e a concentração de cada elemento.

**Tabela 3.16** Composição da areia lavada utilizada nos experimentos

Composição	Unidades	valores
<b>Fe</b>	mg/dm <sup>3</sup>	68,3
<b>Cu</b>	mg/dm <sup>3</sup>	0,9
<b>Zn</b>	mg/dm <sup>3</sup>	12,1
<b>Mn</b>	mg/dm <sup>3</sup>	6,6
<b>P</b>	mg/dm <sup>3</sup>	80,0
<b>K</b>	mmol/dm <sup>3</sup>	2,4
<b>Na</b>	mmol/dm <sup>3</sup>	2,9
<b>Al</b>	mmol/dm <sup>3</sup>	0
<b>Ca</b>	mmol/dm <sup>3</sup>	38,0
<b>Mg</b>	mmol/dm <sup>3</sup>	3,0
<b>H</b>	mmol/dm <sup>3</sup>	3,0
<b>Soma de bases (SB)</b>	mmol/dm <sup>3</sup>	46,3
<b>Capacidade de troca de cátions (CTC)</b>	mmol/dm <sup>3</sup>	49,3
<b>pH</b>	-	7,8
<b>Índice de saturação por base (V)</b>	%	93,92
<b>Carbono</b>	%	0,17
<b>Índice de saturação de alumínio (M)</b>	%	0
<b>Matéria Orgânica</b>	%	0,29

A areia utilizada neste experimento possuía uma baixa CTC, em torno de 49 mmol/dm<sup>3</sup>. Solos mais ricos, com substâncias húmicas, possuem de 1500 a 5000 mmol/dm<sup>3</sup>. A CTC indica a quantidade de cátions retida no solo que podem adsorver ânions. O principal cátion presente foi o cálcio. O índice de saturação por base foi de 94%. Isto indica que 94% da CTC é formado por cálcio, magnésio e potássio. Estes são os cátions que podem ser liberados para o meio. O hidrogênio só pode ser liberado caso haja uma adição de hidroxilas. Com a baixa concentração de H<sup>+</sup>, o pH foi considerado alcalino (RONQUIM, 2010).

#### 3.4.2.1. Eficiência de adsorção nos reatores sem aeração prévia do afluente

Analisando a eficiência de adsorção em um modelo linear pode-se observar que o pH e a relação de SSV:SSF causaram um efeito principal na eficiência de adsorção. O aumento do pH reduziu em média 42±7% a eficiência de adsorção. No trabalho de Fernandez et al. (1995), o LAS se comportou de forma semelhante, o aumento do pH de 3 para 6 reduziu a adsorção

na biomassa. Segundo Haigh (1996), em ambientes ácidos ( $\text{pH} < 7$ ) e em solos neutros ou fracamente carregados negativamente, a adsorção de ânions aumenta. Este autor sugere que nestes ambientes o LAS se adsorve com o material orgânico do solo por mecanismos hidrofóbicos. Scamehorn et al. (1981) afirmam que em concentrações constante de monômeros, a adsorção de surfactantes aniônicos em óxidos minerais aumenta com a redução do pH, devido a atração eletrostática entre o adsorvente e o surfactante. No presente trabalho, observou-se um aumento da adsorção em pHs inferiores a 7 e com o aumento da matéria inorgânica. O efeito da relação de SSV:SSF foi mais intenso que o do pH. O aumento da parte inorgânica do lodo aumentou em  $76 \pm 11\%$  a eficiência de adsorção em média. Ambos os mecanismos explicados acima podem estar ocorrendo. Na Tabela 3.17, podem-se observar os coeficientes dos parâmetros e o erro padrão estudados na eficiência de adsorção dos reatores sem aeração do afluente.

**Tabela 3.17** Tratamento estatístico para os resultados de eficiência de adsorção do LAS na biomassa, sem aeração do afluente, para um modelo linear. Efeitos individuais e de interação, erro puro e teste *t-student*.

	Coeficientes	p
<b>MEDIA</b>	<b><math>-18 \pm 3</math></b>	<b>0,000001</b>
EFEITOS PRINCIPAIS		
<b>pH (linear)</b>	<b><math>-21 \pm 3</math></b>	<b>0,000000</b>
Co-substrato (Linear)	$8 \pm 6$	0,2
Óleo (linear)	$-7 \pm 5$	0,2
<b>SSV:SSF (linear)</b>	<b><math>38 \pm 5</math></b>	<b>0,000000</b>
INTERAÇÕES DE DOIS FATORES		
pH X Co-substrato	$7 \pm 7$	0,3
<b>pH X óleo</b>	<b><math>-27 \pm 8</math></b>	<b>0,001</b>
<b>pH X SSV:SSF</b>	<b><math>20 \pm 8</math></b>	<b>0,02</b>
<b>Co-substrato X Óleo</b>	<b><math>36 \pm 13</math></b>	<b>0,007</b>
Co-substrato X SSV:SSF	$10 \pm 14$	0,5
Óleo X SSV:SSF	$-17 \pm 12$	0,2

*Efeitos significativos em negrito*

Além dos efeitos individuais houve interações ente os parâmetros. O pH interagiu com a concentração de óleo e de SSV:SSF e as concentrações do co-substrato e do óleo interagiram entre si. No Gráfico 3.11, pode-se acompanhar as eficiências de adsorção em relação à variação de pH e do óleo, em reatores com 50 e 3000 mg/L de co-substrato.

Com este modelo linear diversos efeitos foram significativos. Com isso, realizou-se o teste de ANOVA para verificar de Esso modelo pode ser aceito. Na Tabela 3.18 e no Gráfico 10, podem-se observar o teste de ANOVA e o gráfico dos resíduos.

**Tabela 3.18** Teste de ANOVA para a eficiência de adsorção, sem aeração do afluente, modelo linear

	SQ	Gl	MQ	F	p
<b>pH (linear)</b>	<b>26245</b>	<b>1</b>	<b>26245</b>	<b>39</b>	<b>0,00000</b>
Co-substrato (linear)	1229	1	1229	2	0,2
Óleo (linear)	965	1	965	1	0,2
<b>SSV:SSF (linear)</b>	<b>33353</b>	<b>1</b>	<b>33353</b>	<b>50</b>	<b>0,00000</b>
pH x co-substrato	616	1	616	0,9	0,3
<b>pH x óleo</b>	<b>7760</b>	<b>1</b>	<b>7760</b>	<b>12</b>	<b>0,001</b>
<b>pH x SSV:SSF</b>	<b>3859</b>	<b>1</b>	<b>3859</b>	<b>6</b>	<b>0,02</b>
<b>Co-substrato x Óleo</b>	<b>5310</b>	<b>1</b>	<b>5310</b>	<b>8</b>	<b>0,007</b>
Co-substrato x SSV:SSF	338	1	338	0,5	0,5
Óleo x SSV:SSF	1327	1	1327	2	9,2
<b>Falta de ajuste</b>	<b>22415</b>	<b>10</b>	<b>22415</b>	<b>3</b>	<b>0,002</b>
Erro puro	31556	47	671		
Total SS	134616	67			

*Efeitos significativos em negrito*

**% de variação explicada = 60%**

**% máxima explicável: = 76%**

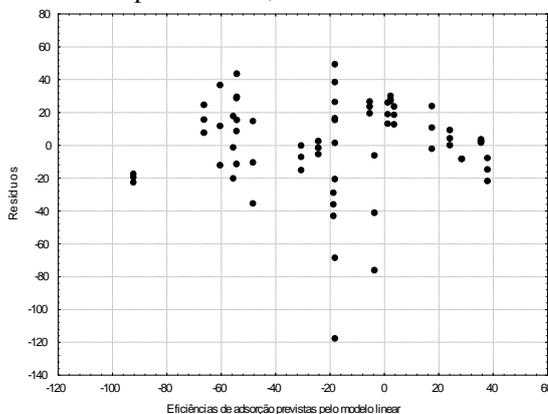
Através do teste ANOVA, pode-se observar que todos os parâmetros foram altamente significativos. E apesar dos resíduos terem sido aleatórios, houve falta de ajuste do modelo. Logo este modelo não poderia ser utilizado. Testando estes dados em um modelo quadrático observou-se que os mesmos efeitos que foram significativos no modelo linear, também foram para o modelo quadrático. Na Tabela 3.19 pode-se observar o teste de ANOVA para o modelo quadrático e no Gráfico 3.11 os resíduos.

**Tabela 3.19** Teste de ANOVA para a eficiência de adsorção, sem aeração, modelo quadrático

	SQ	Gl	MQ	F	P
<b>pH (linear)</b>	<b>25514</b>	<b>1</b>	<b>25514</b>	<b>38</b>	<b>0,0000</b>
pH (quadrático)	792	1	792	1	0,3
CO-SUBSTRATO (linear)	1140	1	1140	2	0,2
CO-SUBSTRATO (quadrático)	1699	1	1699	3	0,1
Óleo (linear)	1022	1	1022	2	0,2
Óleo (quadrático)	1191	1	1191	2	0,2
<b>SSV:SSF (Linear)</b>	<b>32050</b>	<b>1</b>	<b>32050</b>	<b>48</b>	<b>0,00000</b>
SSV:SSF (quadrático)	1986	1	1986	3	0,09
pH x CO-SUBSTRATO	616	1	616	0,9	0,3
<b>pH x óleo</b>	<b>7760</b>	<b>1</b>	<b>7760</b>	<b>12</b>	<b>0,001</b>
<b>pH x SSV:SSF</b>	<b>4426</b>	<b>1</b>	<b>4426</b>	<b>7</b>	<b>0,01</b>
<b>CO-SUBSTRATO x Óleo</b>	<b>5234</b>	<b>1</b>	<b>5234</b>	<b>8</b>	<b>0,008</b>
CO-SUBSTRATO x SSV:SSF	311	1	311	0,5	0,5
Óleo x SSV:SSF	1367	1	1367	2	0,2
<b>Falta de ajuste</b>	<b>13268</b>	<b>6</b>	<b>2211</b>	<b>3</b>	<b>0,009</b>
Erro puro	31556	47	671		
Total SS	134616	67			

*Efeitos significativos em negrito*

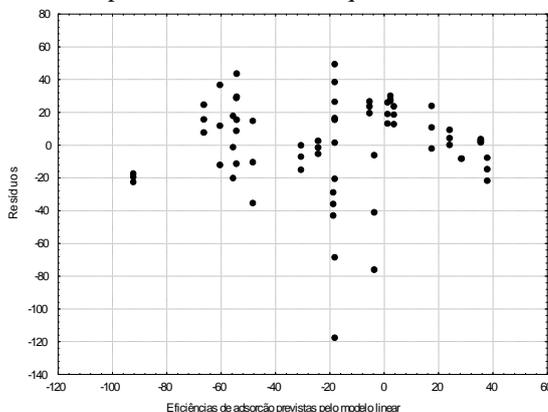
**Gráfico 3.10** Resíduos versus eficiências previstas pelo modelo, modelo linear



**% de variação explicada = 63%**

**% máxima explicável: = 76%**

**Gráfico 3.11** Resíduo versus eficiências previstas pelo modelo, modelo quadrático



Ambos os modelos, linear e quadrático, não ajustaram. A falta de ajuste pode ter sido causada pela faixa estudada para alguns parâmetros. Os valores de máxima eficiência não estavam dentro dos pontos amostrais. Eles são extrapolações dos modelos propostos. Com isso, deveria ser realizado testes adicionais, deslocando a matriz de planejamento em direção aos valores de máxima eficiência. No entanto, as faixas estudadas foram muito amplas, e este tipo de deslocamento não traria respostas interessantes. Elas estariam muito longe das condições reais. Este teste mostrou que existem comportamentos diferentes nos extremos de alguns parâmetros. E se recomendaria, em um próximo trabalho, estudar as faixas de interesse. Segue abaixo a equação proposto para as eficiências de adsorção e o Gráfico 3.12 a relação entre as eficiências observadas e previstas pelos modelos linear e quadrático, seguidas pela Tabela 3.20, com a comparação das eficiências observadas e as prevista pelo modelos pelo modelo.

$$\hat{Y} = -18 - 21X_{pH} + 76X_{SSV:SSF} - 27 X_{pH}X_{\acute{o}leo} + 20X_{pH}X_{SSV:SSF} + 36,5X_{co-substrato}X_{\acute{o}leo} \quad (6)$$

Onde:

$\hat{Y}$  = Eficiência de adsorção

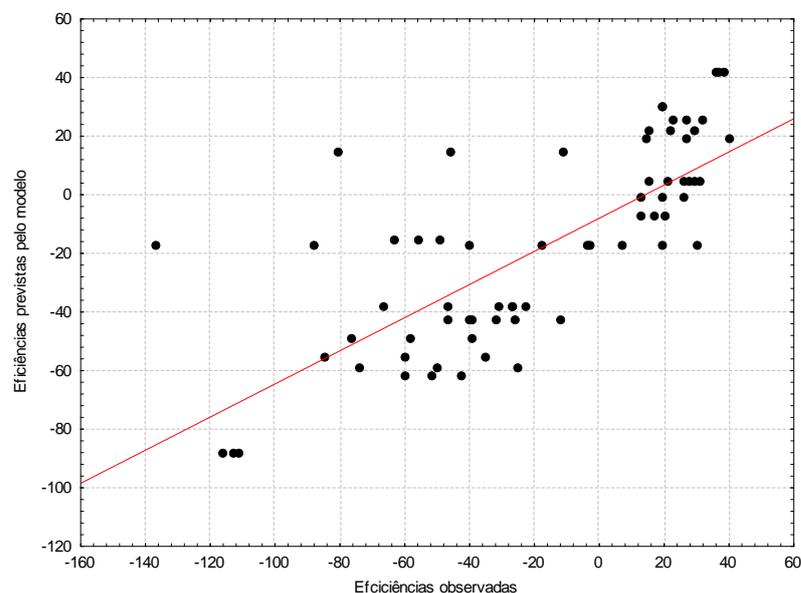
$X_{pH}$  = valores de pH

$X_{SSV:SSF}$  = relação de SSV:SSF

$X_{\acute{o}leo}$  = concentração de óleo

$X_{co-substrato}$  = concentração de co-substrato

**Gráfico 3.12** Dispersão dos resíduos das eficiências de adsorção previstas e observadas nos modelos nos reatores sem aeração



**Tabela 3.20** Eficiências de adsorção prevista pelo modelos com as equações obtidas pelos modelos linear e quadrático, nos reatores sem aeração

pH	Co-substrato mg O <sub>2</sub> /L (DQO)	Óleo g/L	SSV:SSF -	Eficiências observadas %	Eficiências prevista pelo modelos	
					Modelo linear %	Modelo quadrático %
6	1950	9	1:1	38±1	8	11
6	246	5	1:0,7	30±2	-11	-5
6	1950	4	1:1,01	-55±7	-31	-43
8	1099	4	1:1,01	-112±3	-64	-77

### 3.4.2.2. Eficiência de adsorção nos reatores com aeração prévia do afluente

Nos reatores com aeração do afluente, os efeitos individuais foram semelhantes aos reatores sem aeração. O pH e SSV:SSF foram os parâmetros com efeitos significativos. Em relação aos efeitos de interação, estes foram diferentes dos reatores sem aeração. Na Tabela 3.21, são apresentados os resultados estatísticos dos coeficientes e o erro puro.

**Tabela 3.21** Tratamento estatístico para os resultados de eficiência de adsorção do LAS na biomassa, com aeração do afluente, para um modelo linear. Coeficiente dos parâmetros e o erro puro

	Coeficientes	p
<b>MEDIA</b>	<b>-46 ± 3</b>	<b>0,000000</b>
EFEITOS PRINCIPAIS		
<b>pH (linear)</b>	<b>-13 ± 3</b>	<b>0,00007</b>
Co-substrato (Linear)	-8 ± 5	0,1
Óleo (linear)	-4 ± 5	0,4
<b>SSV:SSF (linear)</b>	<b>24 ± 5</b>	<b>0,00001</b>
INTRAÇÃO DE DOIS FATORES		
pH X Co-substrato	10 ± 7	0,1
pH X óleo	-4 ± 7	-0,6
pH X SSV:SSF	10 ± 7	0,2
Co-substrato X Óleo	-2 ± 12	0,8
<b>Co-substrato X SSV:SSF</b>	<b>26 ± 12</b>	<b>0,04</b>
<b>Óleo X SSV:SSF</b>	<b>24 ± 11</b>	<b>0,04</b>

*Efeitos significativos em negrito*

Para este modelo linear o teste de ANOVA mostrou que os efeitos são significativos (TABELA 3.22), o gráfico dos resíduos foi aleatório (GRÁFICO 3.13), mas houve falta de ajuste. Por isso, testou-se o modelo quadrático.

**Tabela 3.22** Teste de ANOVA para a eficiência de adsorção, com aeração do afluente, modelo linear

	SQ	Gl	MQ	F	P
<b>pH (linear)</b>	<b>10395</b>	<b>1</b>	<b>10395</b>	<b>19</b>	<b>0,00007</b>
Co-substrato (linear)	1412	1	1412	3	0,1
Óleo (linear)	387	1	387	0,7	0,4
<b>SSV:SSF (linear)</b>	<b>12865</b>	<b>1</b>	<b>12865</b>	<b>23</b>	<b>0,00001</b>
pH x Co-substrato	1302	1	1302	2	0,1
pH x óleo	171	1	171	0,3	0,6
pH x SSV:SSF	899	1	899	2	0,2
Co-substrato x Óleo	16	1	16	0,03	0,9
<b>Co-substrato x SSV:SSF</b>	<b>2384</b>	<b>1</b>	<b>2384</b>	<b>4</b>	<b>0,04</b>
<b>Óleo x SSV:SSF</b>	<b>2455</b>	<b>1</b>	<b>2455</b>	<b>3</b>	<b>0,002</b>
<b>Falta de ajuste</b>	<b>18262</b>	<b>10</b>	<b>1826</b>	<b>3</b>	<b>0,002</b>
Erro puro	25787	47	549		
Total SS	76998	67			

*Efeitos significativos em negrito*

**% de variação explicada = 42%**

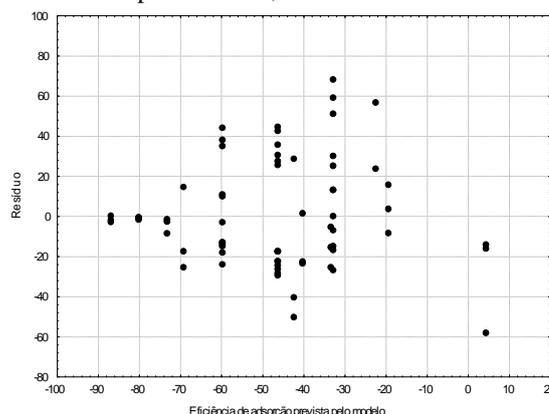
**% máxima explicável: = 66%**

No modelo quadrático, além dos coeficientes significativos observados no modelo linear, pH e SSV:SSF, mais um parâmetros foi significativo, o co-substrato e não houve interação do óleo com a relação de SSV:SSF. O aumento da concentração do co-substrato provou um aumento na adsorção, como pode ser observado na Tabela 3.19.

**Tabela 3.19** Tratamento estatístico para os resultados de eficiência de adsorção do LAS pela biomassa, com aeração do afluente, para um modelo quadrático. Coeficientes dos parâmetros e o erro puro

	Coeficientes	p
<b>MEDIA</b>	<b>-46 ± 8</b>	<b>0,000000</b>
EFEITOS PRINCIPAIS		
<b>pH (linear)</b>	<b>-13 ± 3</b>	<b>0,00006</b>
pH (quadrático)	0 ± 3	0,9
Co-substrato (linear)	-9 ± 5	0,1
<b>Co-substrato (quadrático)</b>	<b>22 ± 9</b>	<b>0,02</b>
Óleo (linear)	-4 ± 5	0,4
Óleo (quadrático)	-8 ± 8	0,3
<b>SSV:SSF (linear)</b>	<b>23 ± 5</b>	<b>0,00002</b>
SSV:SSF (quadrático)	-11 ± 7	0,1
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES		
pH X Co-substrato	10 ± 7	0,6
pH X óleo	-4 ± 7	0,6
pH X SSV:SSF	9 ± 8	0,3
Co-substrato X Óleo	6 ± 12	0,6
<b>Co-substrato X SSV:SSF</b>	<b>30 ± 13</b>	<b>0,02</b>
Óleo X SSV:SSF	14 ± 12	0,2

O teste de ANOVA do modelo quadrático pode ser observado na Tabela 3.20. Os efeitos de todos os parâmetros foram significativos, mas houve falta de ajuste. No Gráfico 3.14 pode-se observar os resíduos com comportamento aleatório.

**Gráfico 3.13.** Resíduos versus eficiências previstas pelo modelo, modelo linear

**Tabela 3.20** Teste de ANOVA para a eficiência de adsorção com aeração do afluente, modelo quadrático

	SQ	Gl	MQ	F	p
<b>pH (linear)</b>	<b>10675</b>	<b>1</b>	<b>10675</b>	<b>19</b>	<b>0,00006</b>
pH (quadrático)	6	1	6	0,01	0,9
Co-substrato (linear)	1474	1	1474	3	0,1
<b>Co-substrato (quadrático)</b>	<b>3133</b>	<b>1</b>	<b>3133</b>	<b>6</b>	<b>0,02</b>
Óleo (linear)	410	1	410	0,75	0,4
Óleo (quadrático)	648	1	648	1	0,3
<b>SSV:SSF (Linear)</b>	<b>12352</b>	<b>1</b>	<b>12352</b>	<b>23</b>	<b>0,00002</b>
SSV:SSF (quadrático)	1369	1	1369	2	0,1
pH x Co-substrato	1302	1	1302	2	0,1
pH x óleo	171	1	171	0,3	0,6
pH x SSV:SSF	734	1	734	1	0,3
Co-substrato x Óleo	116	1	116	0,2	0,6
<b>Co-substrato x SSV:SSF</b>	<b>3190</b>	<b>1</b>	<b>3190</b>	<b>6</b>	<b>0,02</b>
Óleo x SSV:SSF	770	1	770	1	0,2
<b>Falta de ajuste</b>	<b>10357</b>	<b>6</b>	<b>1726</b>	<b>3</b>	<b>0,01</b>
Erro puro	25787	47	549		
Total SS	76998	67			

*Efeitos significativos em negrito*

**% de variação explicada = 47%**

**% máxima explicável: = 66%**

Ambos os modelos, linear e quadrático, apresentaram falta de ajuste. No entanto, verificamos diferenças nos efeitos significativos individuais e de interação entre eles. No Gráfico 3.20, as eficiências observadas e previstas por cada modelo estão sendo apresentadas e em seguida pode ser observado as equações de cada modelo e as condições em que ocorrerão as maiores eficiências de adsorção e de dessorção do LAS.

$$\hat{Y} = -46 - 13X_{pH} + 22X_{Co-substrato}^2 + 23X_{SSV:SSF} + 30X_{Co-substrato}X_{SSV:SSF} \quad (7)$$

Onde:

$\hat{Y}$  = eficiência de adsorção

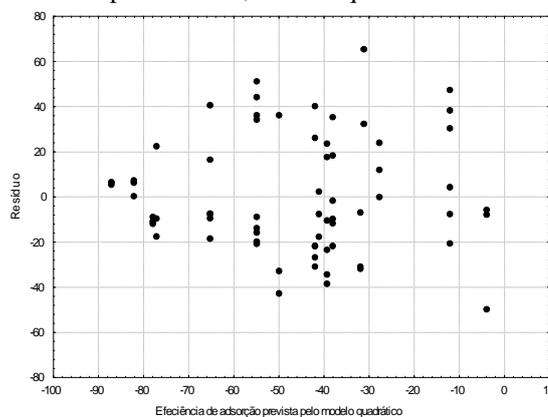
$X_{pH}$  = valor de pH

$X_{Co-substrato}$  = concentração de co-substrato

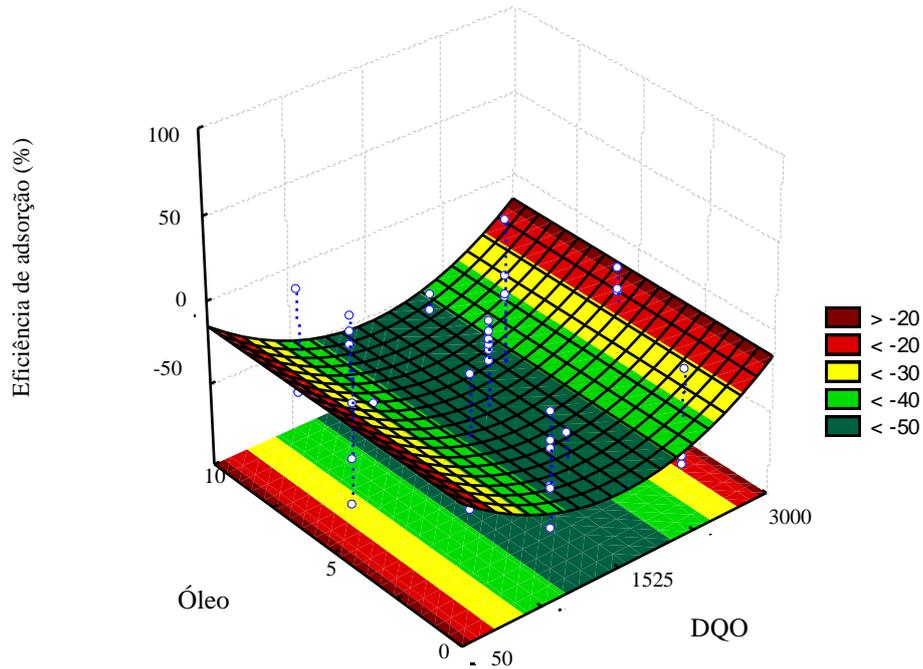
$X_{SSV:SSF}$  = relação de SSV:SSF

Com a aeração do afluente observou-se que a relação de SSV:SSF interagiu com a concentração de co-substrato e com a de óleo. Nos reatores com a relação de SSV:SSF de 1:0,7, o aumento de ambas as concentrações, do co-substrato e do óleo, diminui a adsorção do LAS na biomassa. Com a relação de 1:2 de SSV:SSF, a diminuição da adsorção ocorreu com a diminuição das concentração do co-substrato e do óleo. Em ambos os casos houve dessorção do LAS. No Gráfico 3.15 pode-se observar que a interação dos parâmetros foi mais intensa nos reatores com 1:2 de SSV:SSF.

**Gráfico 3.14** Resíduos versus eficiências previstas pelo modelo, modelo quadrático

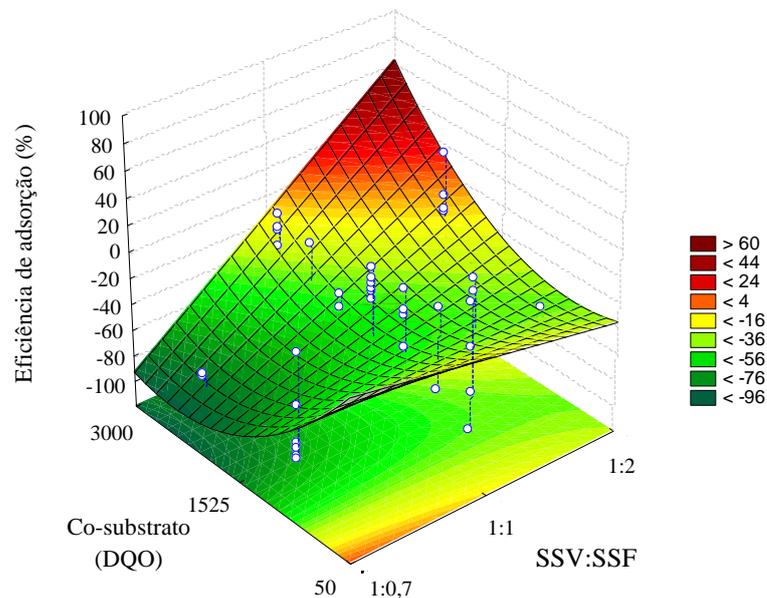


**Gráfico 3.15** Eficiência de adsorção do LAS, nos reatores com aeração. Relação da concentração do óleo e do co-substrato



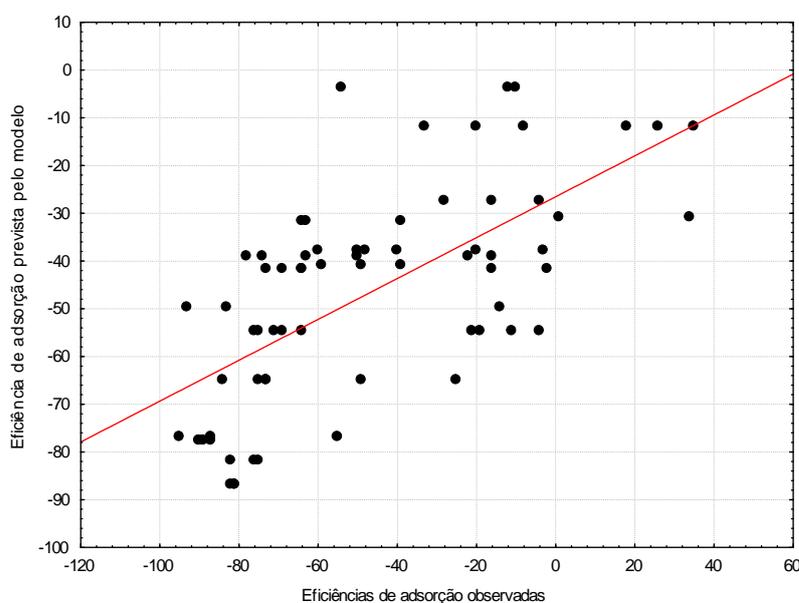
Em baixas concentrações de co-substrato, em torno de 50 mg/L, a adsorção do LAS na biomassa independe da relação de SSV:SSF. Em concentração de co-substrato acima de 800 mg/L o aumento da material inorgânico induziu um aumento da adsorção. Pode-se observar no Gráfico 3.16 a interação da concentração de co-substrato e da relação de SSV:SSF, nos reatores com pH 7 e aproximadamente de 5 g óleo/L.

**Gráfico 3.16** Eficiência de adsorção do LAS, nos reatores com aeração do afluente. Relação da concentração do co-substrato com a relação de SSV:SSF



No Gráfico 3.17 pode-se observar uma grande dispersão dos dados da relação entre as eficiências observadas e previstas pelo modelo. Na Tabela 3.21 estão as condições e as eficiências observadas e previstas pelos modelos.

**Gráfico 3.17** Dispersão dos resíduos das eficiências de adsorção previstas e observadas nos modelos nos reatores com aeração



**Tabela 3.21** Eficiências de adsorção prevista pelo modelos com as equações obtidas pelos modelos linear e quadrático, nos reatores com aeração do afluente

pH	Co-substrato mg O <sub>2</sub> /L (DQO)	Óleo g/L	SSV:SSF -	Eficiências observadas %	Eficiências prevista pelo modelos	
					Modelo linear %	Modelo quadrático %
6	246	5	1:1	26±9	-28	-11
8	1950	6	1:1,9	12±3	-22	-33
7	1525	5	1:1,01	-89±2	-79	-83
7	2378	4	1:1,01	-81±1	-77	-81

Nos reatores onde ocorreu adsorção do LAS, os valores das eficiências reais e calculados por ambos os modelos foram diferentes. Observou-se a ocorrência de adsorção nos reatores, eficiências observadas e dessorção com os resultados das eficiências previstas. Todavia nos reatores em que ocorreu dessorção do LAS os valores de eficiência observadas e dos propostos pelos modelos foram diferentes, mas não foram discrepantes.

### 3.4.2.3. Comparativo: sem aeração X com aeração prévia do afluente

Para a adsorção do LAS na biomassa, observou-se que basicamente os mesmos parâmetros interferiram neste processo em ambos os reatores, com e sem aeração. No entanto, nos reatores sem aeração prévia do afluente os efeitos foram mais intensos e apenas nestes reatores ocorreram as interações dos parâmetros com o pH. Realizando a aeração, os parâmetros interagiram com mais intensidade com a relação de SSV:SSF e ocorreu mais dessorção do que adsorção. Ao aerar, a extremidade apolar do LAS recebe um ácido carboxílico tornando-a mais polar. Isto faz com que o LAS tenha menos afinidade pela parte gordurosa da biomassa. Em todas as condições em que o afluente foi previamente aerado, só ocorreu dessorção do LAS.

### 3.4.3. EFICIÊNCIA DE BIODEGRADAÇÃO DO LAS

#### 3.4.3.1. Efeito dos parâmetros nos reatores sem aeração prévia do afluente

O efeito dos parâmetros na biodegradação do LAS, para um modelo linear, pode ser observado na Tabela 3.22. Os parâmetros significativos foram o pH e a relação de SSV:SSF. O aumento do pH ocasionou em um aumento de 15% na biodegradação do LAS. Em relação ao SSV:SSF, o aumento do material inorgânico reduziu a biodegradação cerca de 18%.

**Tabela 3.22** Tratamento estatístico para os resultados de eficiência de biodegradação do LAS na biomassa, sem aeração do afluente, para um modelo linear. Efeitos individuais e de interação, erro puro e teste t-student.

	Coefficiente	P
<b>MEDIA</b>	<b>32 ± 2</b>	<b>0,000000</b>
EFEITO PRINCIPAL		
<b>pH (linear)</b>	<b>8 ± 2</b>	<b>0,0001</b>
Co-substrato (Linear)	-6 ± 3	0,08
Óleo (linear)	1 ± 3	0,7
<b>SSV:SSF (linear)</b>	<b>-9 ± 3</b>	<b>0,002</b>
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES		
pH X Co-substrato	0 ± 4	1
<b>pH X óleo</b>	<b>11 ± 4</b>	<b>0,01</b>
pH X SSV:SSF	3 ± 4	0,5
Co-substrato X Óleo	-7 ± 7	0,3
Co-substrato X SSV:SSF	-6 ± 7	0,4
Óleo X SSV:SSF	6 ± 7	0,4

*Efeitos significativos em negrito*

O teste da ANOVA para o modelo linear mostrou que os efeitos são significativos e que não houve falta de ajuste (TABELA 3.23). A análise dos resíduos mostrou um

comportamento aleatório (GRÁFICO 3.18). Desta forma o modelo linear poderia ser utilizado.

**Tabela 3.23** Teste de ANOVA para a eficiência de biodegradação, sem aeração do afluente, modelo linear

	SQ	Gl	MQ	F	p
<b>pH (linear)</b>	<b>3405</b>	<b>1</b>	<b>3405</b>	<b>17</b>	<b>0,00013</b>
Co-substrato (linear)	612	1	612	3	0,08
Óleo (linear)	33	1	33	0,2	0,7
<b>SSS:SSF (linear)</b>	<b>1998</b>	<b>1</b>	<b>1998</b>	<b>10</b>	<b>0,003</b>
pH x Co-substrato	0,8	1	0,8	0,004	1
<b>pH x óleo</b>	<b>1346</b>	<b>1</b>	<b>1346</b>	<b>7</b>	<b>0,01</b>
pH x SSV:SSF	74	1	74	0,4	0,5
Co-substrato x Óleo	192	1	192	1	0,3
Co-substrato x SSV:SSF	148	1	148	0,8	0,4
Óleo x SSV:SSF	171	1	171	0,9	0,4
Falta de ajuste	1816	10	182	0,9	0,5
Erro puro	9456	48	197		
Total SS	19822	68			

*Efeitos significativos em negrito*

**% de variação explicada = 40%**

**% máxima explicável: = 52%**

A equação obtida com este modelo foi:

$$\hat{Y} = 32 + 8X_{pH} - 9X_{SSV:SSF} + 11X_{pH}X_{\text{óleo}} \quad (8)$$

Onde:

$\hat{Y}$  = Eficiência de biodegradação

$X_{pH}$  = valor do pH

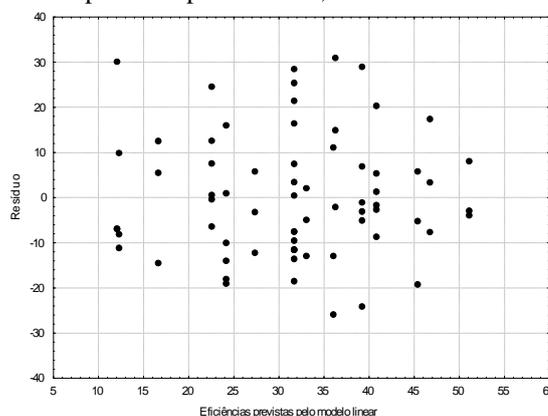
$X_{SSV:SSF}$  = relação e SSV:SSF

$X_{\text{óleo}}$  = concentração de óleo

De acordo com este modelo, os valores mais elevados de eficiência de biodegradação podem ser obtidos com pH >> 7, maior percentual de material orgânico no lodo e concentração de óleo acima de 5 g/L, para os reatores sem aeração prévia do afluente.

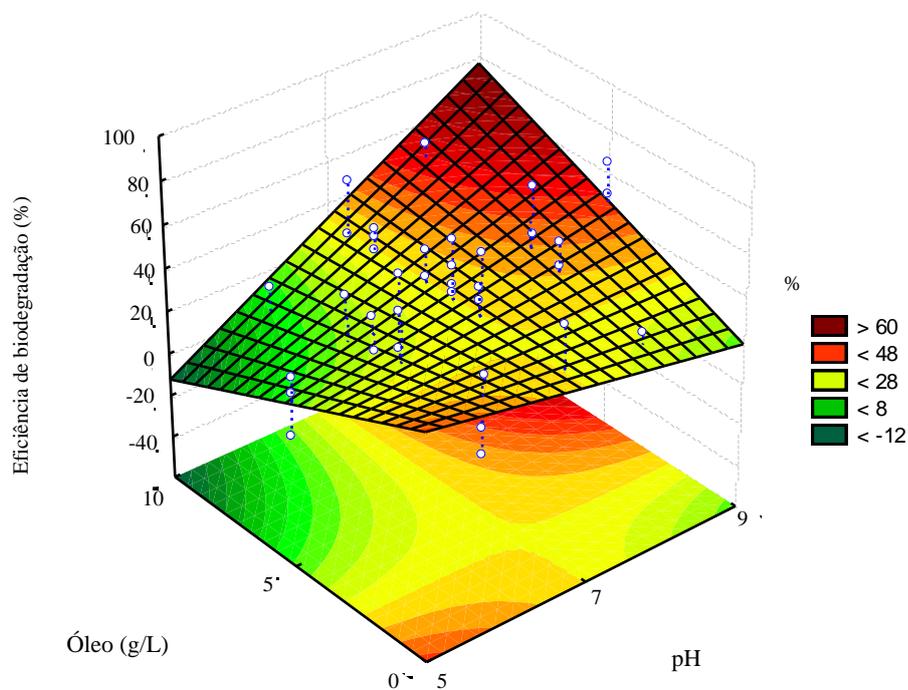
O efeito da concentração de óleo não foi significativo, mas ele interagiu com o pH. Nos reatores com a relação de SSV:SSF de 1:0,7, as maiores eficiências de biodegradação ocorrerão quando o valor do pH foi inferior a 7 e com concentração de óleo inferiores a 5 g/L ou quando o pH foi superior a 8 e a concentração de óleo foi superior a 5 g/L. Quando a relação de SSV:SSF foi de 1:2, em concentração de óleo inferior a 5g/L, a variação do pH não interferiu. Mas em concentração de óleo superior a 5 g/L, o aumento do pH implicou no aumento da biodegradação. No Gráfico 3.19 pode-se observar as eficiências de biodegradação

**Gráfico 3.18** Resíduos versus as eficiências previstas pelo modelo, modelo linear

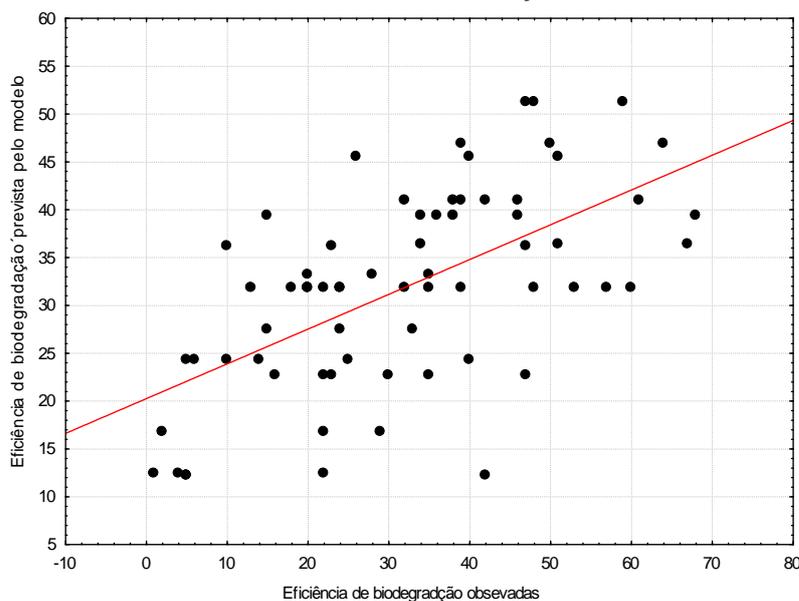


do LAS em relação a concentração de óleo e o pH, nos reatores sem aeração e com 1:07 e 1:2 SSV:SSF.

**Gráfico 3.19** Eficiências de biodegradação, nos reatores sem aeração do afluente. Relação da concentração de óleo e pH



Observando o Gráfico 3.20, a relação entre as eficiências observadas e as previstas pelo modelo, há uma grande dispersão dos dados. Com isso, utilizou-se a equação proposta pelo modelo para comparar os valores das eficiências e as condições em que ocorrerão as maiores degradações do LAS (TABELA 3.24).

**Gráfico 3.20** Dispersão dos resíduos das eficiências de biodegradação previstas pelo modelo e observadas no modelo linear, nos reatores sem aeração do afluente**Tabela 3.24** Eficiências de biodegradação prevista pelo modelos com as equações obtidas pelos modelos linear, nos reatores sem aeração do afluente

pH	Co-substrato	Óleo	SSV:SSF	Eficiências observadas	Eficiência prevista pelo modelo Modelo linear
-	mg O <sub>2</sub> /L (DQO)	g/L	-	%	%
9	1525	5	1:1	51±13	40
8	1950	9	1:0,7	51±7	40
5	1099	4	1:1,01	51±17	38

Não houve diferença significativa entre as eficiências mostrados na Tabela 3.24. As maiores eficiências de degradação foi de 51% e as condições para obter esta eficiência foram bem distintas, principalmente em relação ao pH. Logo o modelo poderia ser utilizado. No entanto, existem outros fatores que não foram estudados que possam ser uma das causas das grandes variações das eficiências. Tais como a concentração de cátions (cálcio e magnésio) ou ânions produzidos durante o processo como o sulfato.

### 3.4.3.2. Efeito dos parâmetros nos reatores com aeração prévia do afluente

Analisando os resultados da eficiência de degradação do LAS nos reatores com aeração prévia do LAS. Observou-se que para um modelo linear, o pH e a relação de

SSV:SSF apresentaram efeito significativo. No entanto não houve interação entre os parâmetros (TABELA 3.25).

**Tabela 3.25** Tratamento estatístico para os resultados de eficiência de biodegradação do LAS na biomassa, com aeração do afluente, para um modelo linear. Coeficientes dos parâmetros e o erro padrão

	Coeficientes	p
<b>MEDIA</b>	<b>41 ± 2</b>	<b>0,000000</b>
EFEITOS PRINCIPAIS		
<b>pH (linear)</b>	<b>9 ± 2</b>	<b>0,0004</b>
Co-substrato (Linear)	1 ± 4	0,9
Óleo (linear)	3 ± 4	0,5
<b>SSV:SSF (linear)</b>	<b>-17 ± 4</b>	<b>0,00005</b>
INTERAÇÃO DE DOIS FATORES		
pH X Co-substrato	1 ± 5	0,8
pH X óleo	10 ± 6	0,09
pH X SSV:SSF	-8 ± 6	0,2
Co-substrato X Óleo	2 ± 9	0,8
Co-substrato X SSV:SSF	-5 ± 10	0,6
Óleo X SSV:SSF	-14 ± 9	0,11

*Efeitos significativos em negrito*

No teste de ANOVA do modelo linear, os efeitos foram altamente significativos e não houve falta de ajuste (TABELA 3.26). No gráfico dos resíduos, o comportamento foi aleatório, sendo este outro indicativo de um bom modelo (GRÁFICO 3.24).

**Tabela 3.26** Teste de ANOVA para a eficiência de biodegradação, com aeração do afluente, modelo linear

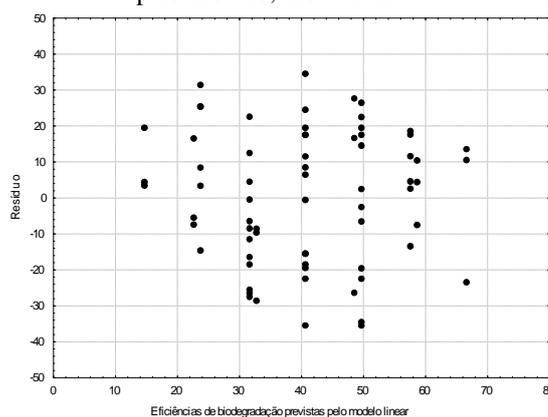
	SQ	Gl	MQ	F	p
<b>pH (linear)</b>	<b>4878</b>	<b>1</b>	<b>4878</b>	<b>14</b>	<b>0,00046</b>
Co-substrato (linear)	9	1	9	0	0,9
Óleo (linear)	147	1	147	0	0,5
<b>SSV:SSF (linear)</b>	<b>6868</b>	<b>1</b>	<b>6868</b>	<b>20</b>	<b>0,00005</b>
pH x co-substrato	21	1	21	0	0,8
pH x óleo	1020	1	1020	3	0,09
pH x SSV:SSF	620	1	620	2	0,2
Co-substrato x Óleo	19	1	19	0	0,8
Co-substrato x SSV:SSF	99	1	99	0	0,6
Óleo x SSV:SSF	911	1	911	0	0,1
Falta de ajuste	3998	10	400	1	0,3
Erro puro	16526	48	344		
Total SS	34973	68			

*Efeitos significativos em negrito*

**% de variação explicada = 42%**

**% máxima explicável: = 53%**

**Gráfico 3.24** Resíduos versus eficiências previstas pelo modelo, modelo linear



Em sequência segue a equação proposta pelo modelo linear, o Gráfico 3.25 e a Tabela 3.27 que mostram a comparação das eficiências observadas nos ensaios e previstas pelo modelo e as condições para ocorrer as maiores eficiências de degradação.

$$\hat{Y} = 41 + 9X_{pH} - 17X_{SSV:SSF} \quad (9)$$

Onde:

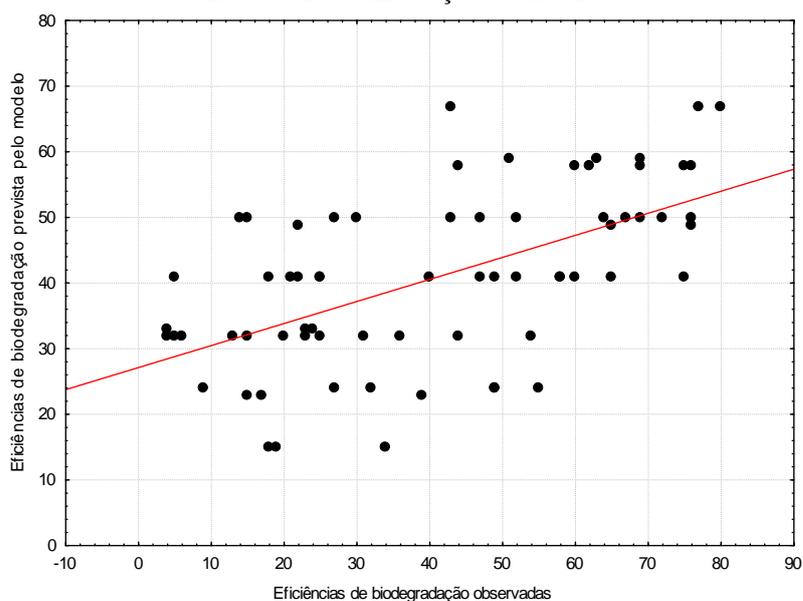
$\hat{Y}$  = Eficiência de biodegradação

$X_{pH}$  = valor do pH

$X_{SSV:SSF}$  = relação de SSV:SSF do lodo

Através do modelo podemos observar que o aumento do pH e da parcela orgânica do lodo promove um aumento da biodegradação do LAS.

**Gráfico 3.25** Dispersão dos resíduos das eficiências de biodegradação previstas e observadas no modelo linear, nos reatores com aeração do afluente



**Tabela 3.27** Eficiências de biodegradação previstas com as equações obtidas pelos modelos linear, nos reatores com aeração do afluente

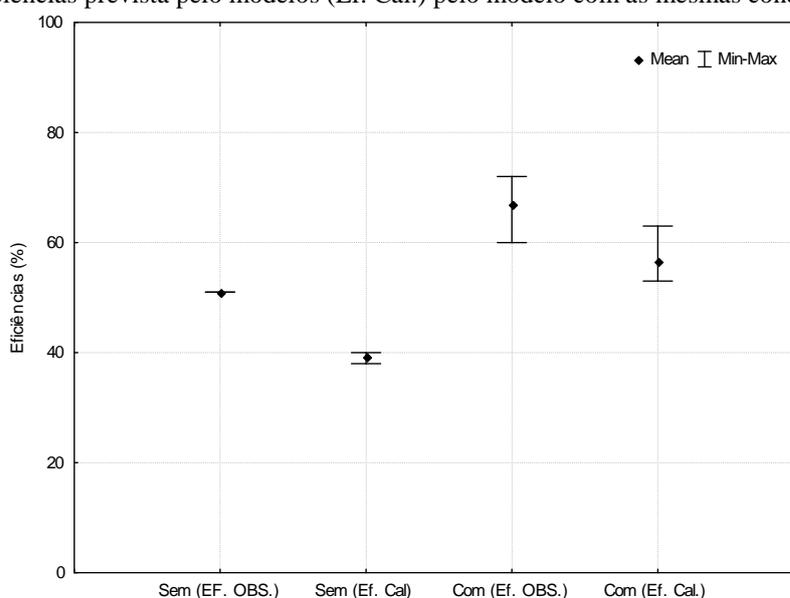
pH	Co-substrato	Óleo	SSV:SSF	Eficiências observadas	Eficiências calculadas Modelo linear
-*	mg O <sub>2</sub> /L (DQO)	g/L	-	%	%
8	1950	9	1:1	72±5	53
7	1525	8	1:1,01	69±7	63
7	2378	4	1:1,01	60±16	54

As eficiências prevista pelo modelos com o modelo linear foram inferiores aos valores observados no experimento. No entanto, observamos que os valores de pH e concentração de óleo foram as que mais influenciaram para obter estas eficiências.

### 3.4.3.3. Comparativo: sem aeração X com aeração prévia do afluente

Para ambos os reatores, sem e com aeração do afluente, os mesmos parâmetros foram significativos, pH e relação de SSV:SSF. Entretanto, o efeito do SSV:SSF foi maior nos reatores com aeração do afluente, praticamente o dobro do valor dos reatores sem aeração. Observou-se apenas interação entre os parâmetros apenas nos reatores sem aeração entre o pH e a concentração de óleo. Para ambos os processos o modelo linear se ajustou. No Gráfico 3.26, pode-se observar a média das três maiores eficiências observadas e as médias das eficiências previstas pelo modelo com as mesmas condições das observadas, nos reatores sem e com aeração. Nos reatores com a aeração prévia do afluente, as eficiências foram mais elevadas, tanto para as eficiências observadas quanto para as eficiências prevista pelo modelo. No entanto, houve maior variação dos valores. Desta forma o processo de aeração prévio do afluente aumentou a degradação do LAS nos reatores anaeróbios.

**Gráfico 3.26** Eficiência média de degradação dos três maiores resultados observados (Ef. OBS.) e das respectivas eficiências prevista pelo modelos (Ef. Cal.) pelo modelo com as mesmas condições de aeração



### 3.4.4. ADSORÇÃO X BIODEGRADAÇÃO

O processo de adsorção do LAS na biomassa reduziu a eficiência da biodegradação anaeróbia. A adsorção do LAS, tanto no material orgânico, quanto no inorgânico, o deixa indisponível aos microrganismos. As reações que ocorrem entre a superfície adsorvente e a molécula de LAS altera sua conformação dificultando a assimilação microbiana. Dependendo da forma que o LAS se adsorve, interações iônicas ou hidrofóbicas, pode ocorrer impedimento estérico ou repulsão elétrica. Independente da aeração do afluente, nas condições em que ocorreu maior adsorção, houve baixos valores de degradação. A adsorção reduz a disponibilidade do LAS, mas ainda não se pode concluir se as condições do meio favorecem a biodegradação, deslocando o equilíbrio do LAS, induzindo-o a dessorver; ou se o favorecimento da dessorção do LAS estimula sua degradação. Na Tabela 3.28 pode-se comparar as eficiências de adsorção e degradação observadas nas mesmas condições.

**Tabela 3.28** Eficiências observadas de adsorção e degradação do LAS nas mesmas condições

Aeração	pH	Co-substrato mg/L (DQO)	Óleo g/L	SSV:SSF	Eficiências observadas	
					Adsorção	Degradação
-	-	-	-	-	%	%
Com	7	1525	8	1:1,01	-89±2	69±7
Com	7	2300	4	1:1,01	-81±1	60±16
Com	9	1525	5	1:1	-78±4	61±9
Sem	8	1099	4	1:1,01	-112±3	39±13
Sem	7	1525	8	1:1,01	-59±20	37±5
Sem	6	1950	9	1:1	38±1	9±5

As maiores eficiências de degradação ocorreram nos reatores com aeração do afluente. Nestes reatores ocorreu apenas dessorção do LAS. Nos reatores com aeração, o valor de pH mais adequado foi acima de 7 e concentração de óleo acima de 5. Apenas nos reatores sem aeração houve adsorção do LAS. E neste reator a eficiência de biodegradação foi aproximadamente de 9%. Como comentado anteriormente, a adsorção interferiu na biodegradação.

### 3.5. CONCLUSÕES

- ❖ Os experimentos apresentaram um alto erro aleatório, mas apesar disto foi possível identificar alguns efeitos significativos e interações dos parâmetros estudados.
- ❖ A variação dos parâmetros interferiu com mais intensidade no processo de adsorção do que na biodegradação do LAS.
- ❖ As maiores eficiências de adsorção ocorreram em pH inferiores a 7. O valor exato do pH depende do valor dos outros parâmetros, pois houve interação entre eles; valores de DQO superior a 1500 MG/l, nos reatores com maior percentual de material inorgânico do lodo e os reatores sem a aeração prévia do afluente. A concentração de óleo foi o único parâmetro que não apresentou efeito principal significativo na adsorção, no entanto interagiu com a concentração do co-substrato (DQO) e com a relação de SSV:SSF do lodo. Logo o valor ótimo para estes três parâmetros depende dos valores uns dos outros.
- ❖ Nos reatores com aeração ocorreu apenas dessorção do LAS, não foi observado adsorção.
- ❖ O valor do pH, a relação de SSV:SSF e a aeração do afluente foram os parâmetros que interferiram diretamente nas eficiências de biodegradação. As maiores eficiências de biodegradação ocorreram em pH superior a 7, nos reatores com maior percentagem de material orgânico (1:0,7 SSV:SSF) e com aeração do afluente. O valor exato do pH depende do valor da concentração do óleo, pois houve interação entre estes parâmetros. |A variação da concentração do co-substrato não interferiu na degradação do LAS. Nos reatores sem a prévia aeração do afluente as eficiências de biodegradação foram inferiores a 40%.

### 3.6. REFERÊNCIAS

- APHA-AWWA-WEF. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 19 ed. Washington: DC, 2000.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 4ª ed., Porto Alegre: Ed. Bookman, 414p., 2010.
- BEZERRA, M. A. B.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. **Response surface methodology (RMS) as a tool for optimization in analytical chemistry**. *Talanta*, v. 76, p. 965-977, 2008.
- 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
- FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; BARROS NETO, B.; BOSQUE-SENDRA, J. M. **Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review**. *Talanta*, v. 63, p. 1061-1067, 2004
- GARCIA, M. T., CAMPOS, E., RIBOSA, I., LATORRE, A., SÁNCHEZ-LEAL, J. **Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis**. *Chemosphere* v. 60, p. 1636-1643, 2005
- HAIGH, S. D. **A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil**, *The Science of the Total Environment*, v. 185, p. 161-170, 1996.
- RONQUIM, C. C. **Conceitos de Fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais, Campinas: Embrapa Monitoramento por satélite 1ª Ed., 26 paginas, 2010 ISSN 1806-3322**
- SCAMEHORN, J. F.; SCHECHTER, R. S.; WADE, W. H. **Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions. I: Isomerically pure anionic surfactants**, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 85, n. 2, p. 463-478, 1982
- SILVA, L. G.; OLIVEIRA, L. M.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T. **Avaliação das concentrações de LAS em uma estação de tratamento anaeróbio de esgoto e no corpo receptor**. In: 25º. *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais...*Recife: ABES, 2009.
- TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. **Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial** *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006
- TORRES, P. **Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgoto sanitário**. Dissertação (mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1992
- YANG, K.; ZHU, L.; XING, B. **Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite**. *Environmental Pollution*, v. 145, p. 571-576, 2007.

# Capítulo 4

\*\*\*\*\*

## **Comparativo entre otimização laboratorial e reator anaeróbio contínuo de bancada em relação a degradação do LAS**

\*\*\*\*\*

### **SUMÁRIO**

4.1.	Introdução .....	113
4.2.	Objetivos .....	114
4.3.	Material e Métodos .....	115
4.3.1.	Reator do sistema contínuo .....	115
4.3.2.	Condições operacionais do UASB de bancada .....	115
4.3.3.	Monitoramento .....	116
4.4.	Resultados e Discussões .....	118
4.4.1.	Avaliação do desempenho do sistema .....	118
4.4.2.	Comparativo com outros trabalhos de degradação anaeróbia do LAS .....	122
4.5.	Conclusões .....	124
4.6.	Referências .....	125

## 1.1. INTRODUÇÃO

Para que a matéria orgânica seja completamente mineralizada, isto é, seja convertida a um composto mais estável, a rota completa de degradação anaeróbia deve ocorrer. O acúmulo de um dos subprodutos pode causar um desequilíbrio no reator levando à morte dos micro-organismos. Da mesma forma que ocorre com um composto de fácil assimilação, ocorre com o composto recalcitrante. A degradação completa deste composto envolve vários micro-organismos. E a inibição nesta rota pode ocorrer se algum subproduto acumular no reator. O favorecimento ou a inibição de um grupo desequilibra o sistema. Por isso, faz-se necessário que as condições de operação sejam adequadas a todos.

A utilização da tecnologia anaeróbia nos sistemas de tratamento de esgoto, apesar da forma dependente entre os diferentes micro-organismos, tem apresentado desempenho satisfatório para a remoção de matéria orgânica. Estes sistemas vêm sendo utilizados tanto como pré-tratamento, quanto como tratamento secundário, em diversas estações de tratamento de resíduos domésticos ou industriais. Este tipo de sistema possui uma ampla faixa de valores para os principais parâmetros de operação, como por exemplo, pH de 6,5 a 8,5 e a temperatura na faixa mesofílica, de 30 a 40°C (CHONG et al., 2012). Com uma faixa ampla de operação este sistema pode ser conduzido para obter maiores eficiências de remoção de compostos específicos (VAN HAANDEL et al., 2006).

A eficiência de degradação do LAS varia entre sistemas de tratamento de esgoto. E, ao comparar os sistemas de operação e concentração dos compostos, existem grandes diferenças que podem ser as responsáveis pelas eficiências desiguais. Testes para verificar a interferência da variação dos parâmetros, bem como testes de otimização, podem auxiliar a compreensão do processo de degradação anaeróbica do LAS e justificar a falta de consenso verificado entre os trabalhos na literatura (SANZ et al., 2003; MUNGRAY e KUMAR, 2009; DUARTE et al., 2010). Por isso, este trabalho visa comparar os resultados obtidos em um monitoramento de um sistema anaeróbio com reator de bancada, mas operado com as condições reais (alimentação de esgoto doméstico real); e um teste de otimização em laboratório, no qual se trabalhou com 5 parâmetros, pH, aeração prévia do afluente, relação de sólidos suspensos fixos e voláteis do lodo, concentração de um co-substrato e do óleo.

## 4.2.OBJETIVOS

### 4.2.1. OBJETIVOS GERAIS

Realizar um comparativo de um teste de otimização em escala laboratorial e um reator anaeróbio em escala de bancada operado com condições reais, alimentado com esgoto doméstico contendo LAS.

### 4.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

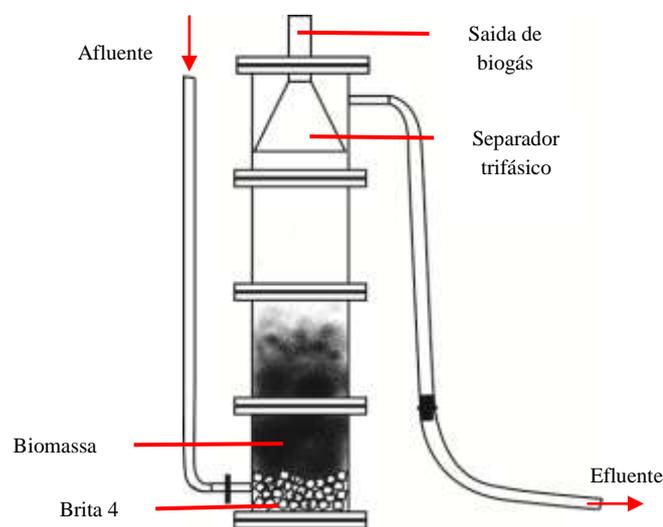
- ❖ Monitorar um reator UASB em escala de laboratório com as mesmas condições de operação de um reator em escala real.
- ❖ Comparar a eficiência de remoção do LAS com os trabalhos da literatura.

### 4.3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 4.3.1. REATOR DO SISTEMA CONTÍNUO

O reator utilizado neste experimento foi UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) em escala de bancada. Foi confeccionado em acrílico, 2 cm de espessura, 4 módulos de 50,6 cm conectados por flanges, formando uma altura total de 203,6 cm e 14,3 cm de diâmetro. O volume útil foi de 32,67L e a saída do efluente ficava a 180 cm da base. Havia dois pontos de coleta de lodo, um à 23,5cm e o outro à 78,5 cm da base. Na Figura 4.1 pode-se observar um desenho esquemático do reator.

**Figura 4.1** Desenho esquemático do reator UASB.



Fonte: autoria própria

#### 4.3.2. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO UASB DE BANCADA

Este reator de bancada foi instalado na área experimental do Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da Universidade Federal de Pernambuco na estação de tratamento de esgoto (ETE) da Mangueira, no Bairro da Mangueira, Recife PE. As condições operacionais do reator em escala de bancada foram semelhantes às do reator UASB da ETE, tempo de detenção hidráulico (TDH) de 8 horas, vazão de 4 L/h e a alimentação foi realizada com o mesmo esgoto que alimentava o UASB real, através de uma derivação de um dos tanques de alimentação.

O lodo utilizado para inocular o reator UASB foi o lodo da célula 2, coletado à 2,0 m da base do reator UASB da ETE Mangueira. Preencheu-se aproximadamente 1/3 do volume total do reator UASB de bancada, aproximadamente 11 L. No momento da inoculação, uma amostra deste lodo foi coletado e analisado a concentração de sólidos e a concentração de LAS adsorvido.

Para alimentar o reator, o esgoto da ETE Mangueira, após passar pelo processo preliminar (gradeamento, caixa de areia e calha Parshall), descia por gravidade por uma tubulação até um reservatório de 250 L, e através de bombeamento (bomba dosadora), o esgoto chegava ao reator. Este reservatório era esvaziado e enchido a cada 24 horas no período da manhã. Na Figura 4.2 pode-se observar fotografias de reservatório de 250 L (a), da bomba dosadora (b) e do reator UASB em escala de bancada.

**Figura 4.2** Reator UASB em escala de bancada. (a) reservatório, (b) bomba de sucção e (c) reator UASB.



(a)



(b)



(c)

Fonte: autoria própria

#### 4.3.3. MONITORAMENTO

O monitoramento do reator teve início em 12 de março de 2012 e foi operado até 26 de agosto de 2013, totalizando 517 dias. As coletas de amostras, do afluente e do efluente eram semanais, no período da manhã. No local eram realizadas análises de campo e as demais análises foram realizadas no LAS-UFPE (QUADRO 4.1).

Quadro 1. Análises realizadas durante o monitoramento

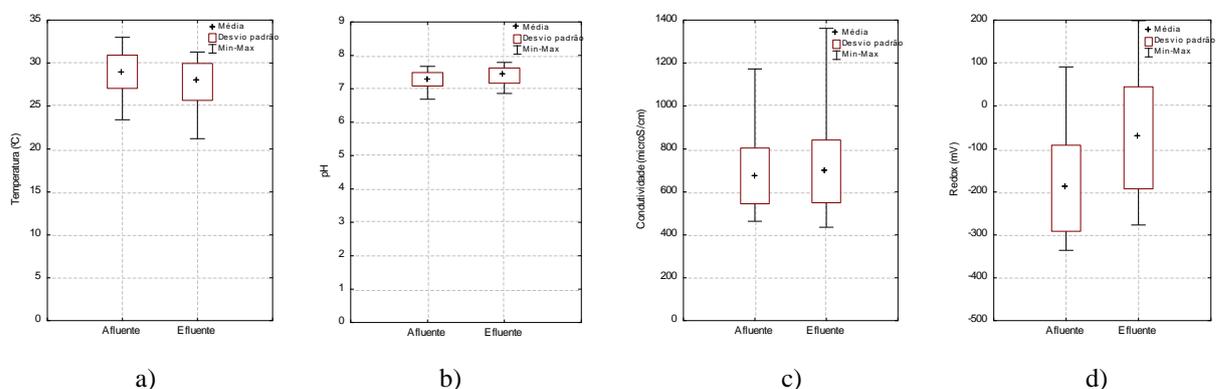
	Parâmetros	Unidades	Métodos	Referência
Análises de campo	Temperatura	°C	Termômetro digital	Standard Methods, 2000
	pH	-	pHmetro	Standard Methods, 2000
	Condutividade	µS/cm	Condutivímetro	Standard Methods, 2000
Análises laboratoriais	Alcalinidade Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	Potenciométrico	Standard Methods, 2000
	Alcalinidade Parcial	mg CaCO <sub>3</sub> /L	Potenciométrico	Standard Methods, 2000
	Dureza total	mg CaCO <sub>3</sub> /L	Titulométrico	Standard Methods, 2000
	Dureza de cálcio	mg CaCO <sub>3</sub> /L	Titulométrico	Standard Methods, 2000
	Cloretos	mg Cl <sup>-</sup> /L	Titulométrico	Standard Methods, 2000
	Cálcio	mg Ca/L	Cromatografia de íons	Standard Methods, 2000
	Magnésio	mg Mg/L	Cromatografia de íons	Standard Methods, 2000
	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	mg O <sub>2</sub> /L	Colorimétrico	Standard Methods, 2000
	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	mg O <sub>2</sub> /L	Manométrico	Standard Methods, 2000
	AGV	mg/L	Cromatografia gasosa	Moraes et al., 2000
	LAS total	mg/L	Cromatografia líquida	Silva et al., 2009
	Homólogos do LAS (C10, C11, C12 e C13)	mg/L	Cromatografia líquida	Silva et al., 2009
	Óleos e graxas	mg/L	Gravimetria (extração à quente)	Standard Methods, 2000
	Nitrogênio total	mg N-NTK/L	Destilação	Standard Methods, 2000
	Nitrogênio Amoniacal	mg N-NH <sub>4</sub> /L	Destilação e Cromatografia de íons	Standard Methods, 2000
	Fósforo total	mg P-PO <sub>4</sub> /L	Colorimetria e Cromatografia de íons	Standard Methods, 2000
Sulfato	mg SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> /L	Turbidimetria e Cromatografia de íons	Standard Methods, 2000	

## 4.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.4.1. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO SISTEMA

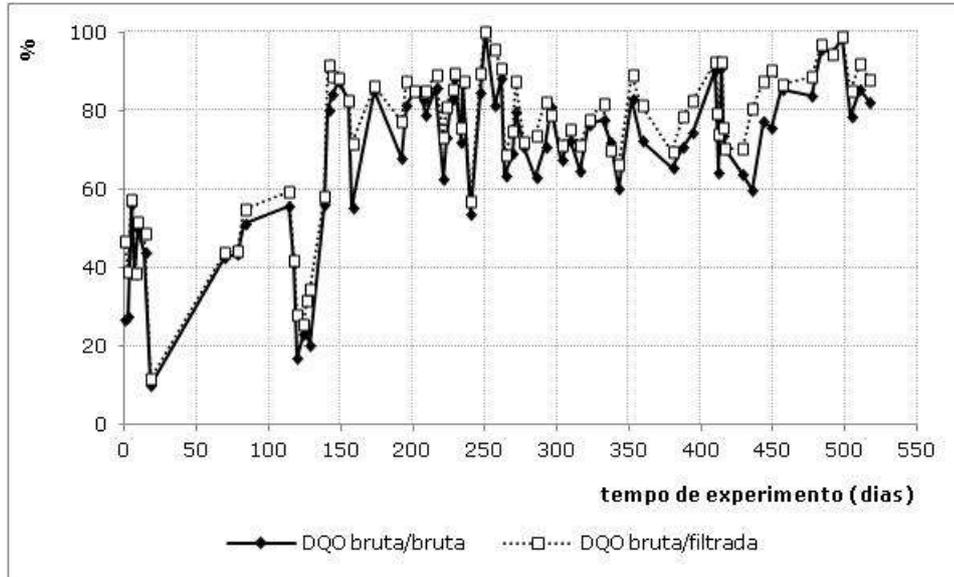
Durante o período de operação, a temperatura no afluente variou de 23 a 34°C e o pH apresentou uma média de  $7,3 \pm 0,2$ . Ambos os valores estão dentro da faixa ótima para digestão anaeróbia. Pôde-se observar que o pH do efluente era mais elevado que o do afluente, em média de  $7,4 \pm 0,2$ . Os resultados do potencial redox foram em média  $-191 \pm 100$  mV e  $-74 \pm 119$  mV no afluente e efluente, respectivamente. O afluente permanecia em um reservatório de 250 L fechado, logo havia pouco contato do afluente com o ar atmosférico. Enchia-se este reservatório a cada 24 horas, e as reações dentro dele, sem o oxigênio, caracterizavam um ambiente anaeróbio condizente com os valores do potencial redox. Os valores do redox do efluente foram mais variáveis e elevados, devido à sua exposição ao ar no momento da coleta. No Gráfico 4.1 são apresentados os valores médios dos parâmetros analisados em campo do afluente e efluente, bem como o desvio padrão e os valores mínimos e máximos durante todo o monitoramento, com aproximadamente 77 coletas em 517 dias.

**Gráfico 4.1** Valores médios, desvio padrão e mínimos e máximos dos resultados das análises de campo do afluente e efluente. a) Temperatura, b) pH, c) Condutividade, d) redox



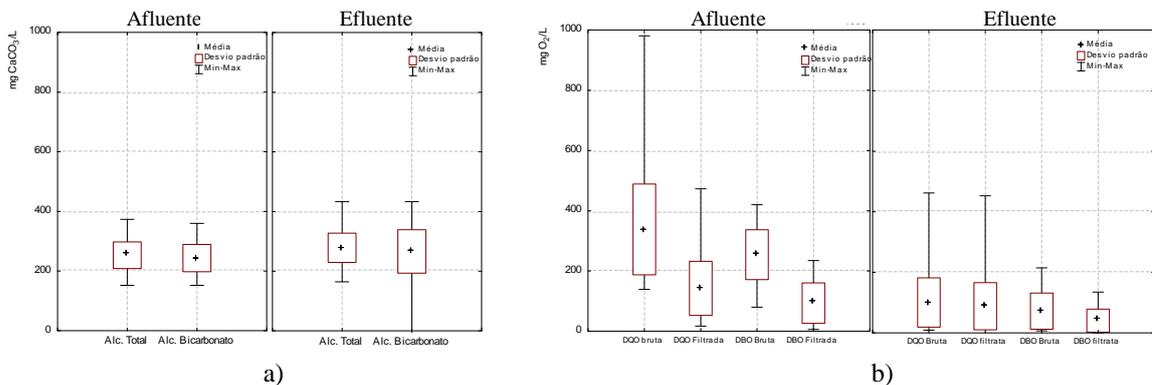
Em relação à remoção de matéria orgânica, nos primeiros 150 dias a eficiência foi inferior a 60%. Isto porque, após a inoculação do reator, houve problemas com a bomba dosadora e entupimentos das mangueiras. Com todo o sistema funcionando adequadamente, a eficiência aumentou em média para  $77 \pm 11\%$  e  $82 \pm 9\%$  em relação à  $DQO_{bruta/bruta}$  e  $DQO_{bruta/filtrado}$ , respectivamente, considerando as análises do afluente/efluente. Neste sistema a carga orgânica aplicada ao sistema foi de  $1,0 \pm 0,5$  kg  $DQO/m^3.d$  e  $0,79$  kg  $DBO/m^3.d$ . No Gráfico 4.2 pode-se acompanhar a eficiência de remoção de DQO do reator ao longo do período de operação.

**Gráfico 4.2** Eficiência de remoção de matéria orgânica bruta e filtrada (DQO) do afluente e efluente



A concentração média de matéria orgânica, em termos de DQO bruta, do afluente e efluente, foi de  $338 \pm 151$  e  $63 \pm 17$   $\text{mgO}_2/\text{L}$ , respectivamente. Durante a digestão houve geração de alcalinidade no sistema, pois a concentração efluente foi mais elevada que a afluente. Esta alcalinidade produzida, somada à alcalinidade do afluente, foi satisfatória para a manutenção do pH. Com a geração de ácidos pela digestão anaeróbia, a tendência seria de reduzir o pH. No entanto, como foi visto anteriormente, o pH se manteve dentro da faixa ótima de desenvolvimento da biomassa. A alcalinidade total e de bicarbonato média, foi de  $253 \pm 45$  e  $243 \pm 46$   $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ , para o afluente, e  $278 \pm 49$  e  $266 \pm 73$   $\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ , para o efluente, respectivamente. No Gráfico 4.3 pode-se observar as concentrações médias de alcalinidade, DQO e DBO do afluente e efluente, com os respectivos desvios padrão e os valores mínimos e máximos dentre as 77 amostras coletadas.

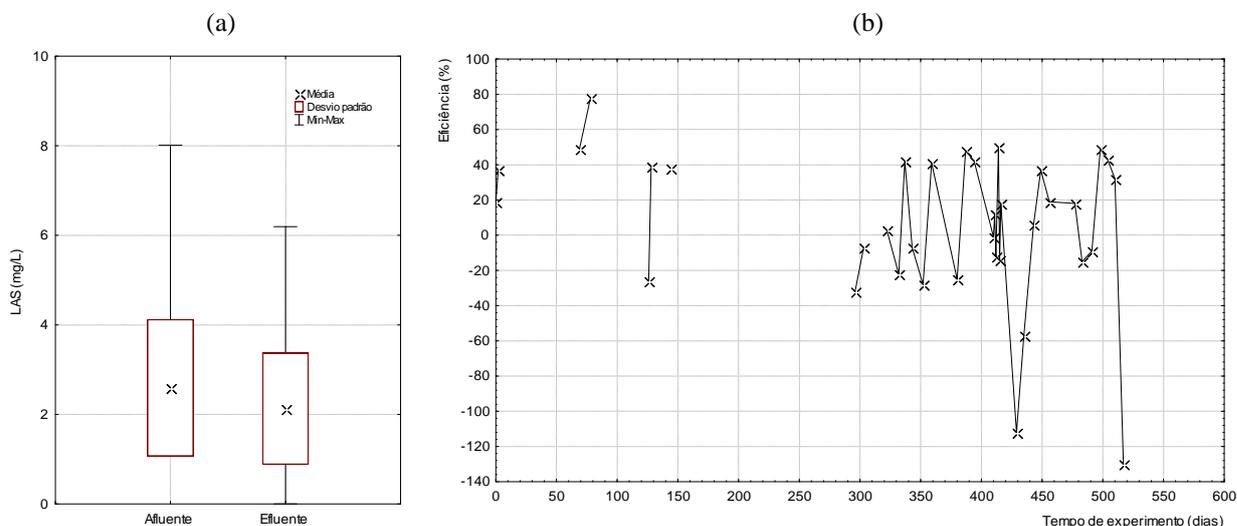
**Gráfico 4.3** Concentração média da alcalinidade (a) e do DQO e DBO (b) no afluente e efluente.



A concentração média de matéria orgânica efluente, em termos de DBO bruta e filtrada, foi de  $76\pm 58$  e  $44\pm 36$   $\text{mgO}_2/\text{L}$ , respectivamente. Com isso, o sistema apresentou uma eficiência média de remoção de  $\text{DBO}_{\text{bruta/bruta}}$  e  $\text{DBO}_{\text{bruta/filtrada}}$  de  $74\pm 25\%$  e  $83\pm 18\%$ , respectivamente, considerando 517 dias de operação e após os 150 dias iniciais de adaptação e instabilidade devido a problemas operacionais.

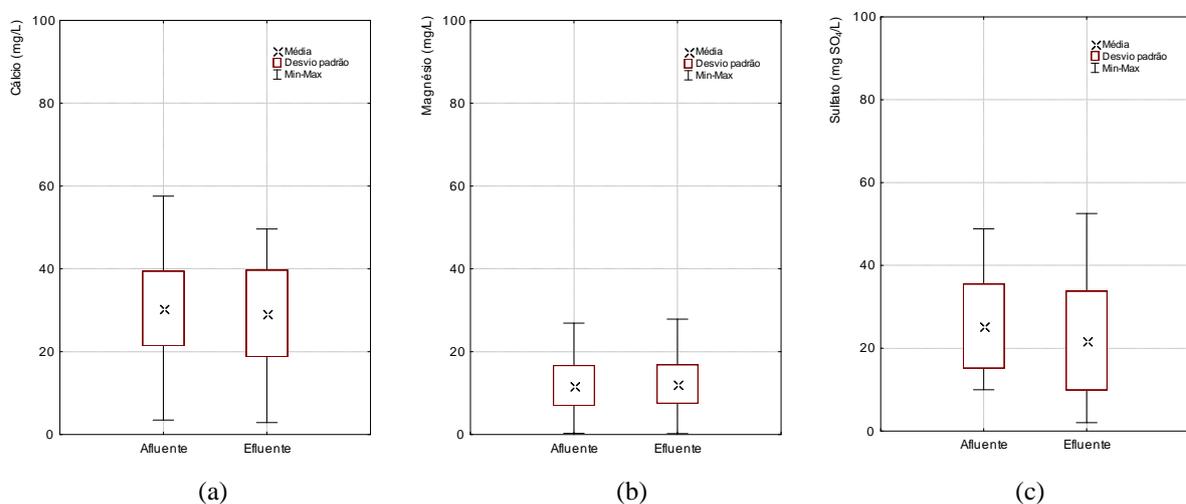
A concentração média de LAS no afluente foi de  $3\pm 2$   $\text{mg/L}$  e coeficiente de variância de 59%. Além da grande variação da concentração do afluente, houve também uma grande variação na eficiência de remoção deste composto neste reator, de -112 a 78%. O LAS ao ser removido da fase líquida pode ter sido somente degradado ou somente adsorvido, ou possivelmente removido por ambos os processos. Ou seja, quando houve uma eficiência de 78%, não significou que o LAS removido foi totalmente degradado, uma parte dele pode ter sido adsorvido ou ambos os processos podem ter ocorrido em paralelo. Observou-se que a concentração do efluente em alguns dias foi superior a do afluente, desta forma justificando as eficiências negativas. Provavelmente parte do LAS adsorvido na biomassa foi desorvido, aumentando sua concentração no efluente. No Gráfico 4.4 pode-se observar a concentração média, desvio padrão e os valores mínimos e máximos do LAS no afluente e efluente (a) e a eficiência de remoção do LAS ao longo do monitoramento (b). Nos dias entre 150 e 300 houve problemas com o cromatógrafo no qual se analisava o LAS, por isso neste período não houve resultados.

**Gráfico 4.4.** Concentração de LAS, desvio padrão e valores mínimos e máximos (a) e eficiência de remoção de LAS



Outro mecanismo de remoção do LAS do meio líquido seria a precipitação, ao interagir com alguns cátions. Os principais cátions seriam o cálcio e o magnésio. No entanto, o LAS é capaz de permanecer solúvel se ele e os cátions estiverem em baixas concentrações. Durante o monitoramento, observou-se que as concentrações afluentes médias de cálcio e magnésio foram de  $30 \pm 9$  e  $12 \pm 5$  mg/L, respectivamente. 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 50 mg/L de cada cátions pode causar a precipitação do LAS. No entanto, em concentrações acima de 1000 mg LAS/L. A faixa de concentração de ambos os cátions e do LAS neste experimento não induziu a sua precipitação. O LAS está disposto em forma de monômeros e se mantém disperso na fase líquida mesmo reagindo com o cálcio e o magnésio. No Gráfico 5 são apresentados as concentrações médias, desvio padrão e valores mínimos e máximos do cálcio, magnésio e do sulfato no afluente e efluente. O ânion sulfato foi analisado com o intuito de verificar se houve a sua liberação devido à degradação do LAS. No entanto, a concentração média efluente de sulfato foi inferior ao do afluente.

**Gráfico 4.5** Concentrações médias, desvio padrão e valores mínimos e máximos de cálcio (a), magnésio (b) e sulfato(c) no afluente e efluente do reator



#### 4.4.2. COMPARATIVO COM OUTROS TRABALHOS DE DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO LAS

No presente trabalho houve uma grande variação na eficiência de remoção do LAS com reator contínuo, apresentando uma eficiência média de  $14\pm 41\%$ . A ETE Mangueira, composta por 8 reatores UASB em paralelo, volume total de  $810\text{ m}^3$ , apresenta uma eficiência média de remoção de LAS de  $68\pm 52\%$  (SILVA, 2009). No trabalho realizado por Mungray e Kumar (2008), sobre monitoramento de 5 reatores UASB em escala real, as eficiências de remoção de LAS foram, 19, 20, 29, 8 e 30%. Neste trabalho, a concentração de LAS afluenta foi de 4 a 7 mg/L e os reatores foram operados com um TDH de 9 a 10 horas e DBO média de 200 mg/L. As condições de operação destes reatores foram muito parecidas com as utilizadas no presente trabalho, TDH de 8 horas, DBO afluenta média de  $254\pm 80\text{ mg/L}$  e concentrações de LAS na mesma faixa, inferior a 10 mg/L. Dois reatores UASB de 5,4 L de volume total, operados por Sanz et al. (2003), apresentaram eficiência de remoção de 78 e 94%. Eles também utilizaram concentrações de LAS inferiores a 10 mg/L, em média de  $4,5\pm 0,5\text{ mg/L}$ . Todavia, eles utilizaram TDH de 24 horas, uma solução de acetato, propionato, butirato, lactato, metano, etano e sacarose como co-substrato e o lodo foi oriundo de uma estação de tratamento de esgoto industrial. A atividade metanogênica específica (AME) deste lodo granular era de  $0,7\text{ g DQO/gSV.d}$ . No presente trabalho, a AME do lodo floculento utilizado foi de  $0,15\text{ g DQO/gSV.d}$  e o TDH 3 vezes inferior. Apesar da alta eficiência de remoção, Sanz et al. (2003) observaram que o LAS não foi convertido a metano e que houve uma redução de 4 a 21% da AME, mas eles não atribuíram ao LAS e sim a relação alimento/biomassa.

No trabalho desenvolvido por Okada et al. (2013), o reator foi operado em diferentes TDHs, de 6, 35 e 80 horas e concentração de LAS em torno de 13 mg/L. O co-substrato utilizado neste trabalho foi uma solução de metanol, etanol e extrato de levedura. Com o TDH de 6 horas, o mais próximo do TDH utilizado no presente trabalho, a remoção de LAS foi de 26%. Nos demais TDHs, 35 e 80 horas, as eficiências de remoção foram 65 e 79%, respectivamente. Oliveira et al. (2008) obtiveram eficiências de remoção do LAS de 11 a 35%, em reatores com DQO de 500 mg/L. Quando reduziram a DQO para 30 mg/L a eficiência de remoção do LAS aumentou para 41%. Neste trabalho a concentração de LAS foi de 13 mg/L e o pH variou de 7,3 a 7,8 e a solução de co-substrato era composta por extrato de levedura e sacarose.

Não foram observadas eficiências negativas em nenhum trabalho, isto é, dessorção do LAS. No trabalho de Garcia et al. (2005) a eficiência de remoção variou de 0 a 12%, mas eles não atribuem a degradação anaeróbia e sim a reação direta do oxigênio molecular com o LAS ( $\varpi$ -oxidação). Neste trabalho foram utilizados reatores com volume útil de 250 mL, 36°C e 20 mg C/L, de LAS. Desta forma, a eficiência de degradação do LAS em reatores anaeróbios tem sido observada como variável devido às diferentes condições de operação; mas a mesma variação ocorreu em sistemas com condições muito parecidas. A mudança de apenas um fator pode ter causado as grandes diferenças entre as eficiências dos sistemas.

#### 4.5. CONCLUSÕES

Um reator operado em condições mais próximas do real está susceptível às variações afluentes, como as diferentes cargas orgânicas e ou sua composição química. A concentração do LAS no afluente foi em média de  $3 \pm 2$  mg/L, mas o coeficiente de variância foi de 59%. A concentração de LAS no efluente também apresentou grande variação e em alguns momentos foi superior à concentração de LAS afluente. A eficiência média de remoção deste composto foi de  $14 \pm 41\%$ .

As eficiências obtidas no monitoramento deste reator variaram em uma ampla faixa; desde valores negativos, -112%, a 78% corroborando com os resultados obtidos em vários trabalhos da literatura; embora as faixas de remoção de LAS nos outros estudos não foram tão amplas nem apresentaram resultados negativos. Em relação às condições operacionais, sempre há um parâmetro divergente. Nos trabalhos com as condições mais semelhantes, ainda assim houve diferença na eficiência de remoção.

#### 4.6. REFERÊNCIAS

- AIYUK, S. et al. **Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates – A review.** *Bioresour. Technol.*, v.97, p.2225-2241, 2006.
- APHA-AWWA-WEF. *Standard methods for examination of water and wastewater.* 19ed., Washington:DC, 2000.
- AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. **Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle.** *Eng. Sanit. Amb.*, v. 10, n.2, p.152-161, 2005.
- CHONG, S. et al. **The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment – A state-of-the-art review.** *Water Res.*, 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.
- DUARTE, I. C. S. et al. **Treatment of linear alkylbenzene sulfonate in a horizontal anaerobic immobilized biomass reactor.** *Bioresour. Technol.*, v. 101, p. 606-612, 2010.
- GARCÍA, M. T. et al. **Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis.** *Chemosphere*, v. 60, p. 1636-1643, 2005.
- MORAES, E. et al. **Determinação de ácidos voláteis por cromatografia gasosa em efluentes de reatores anaeróbios tratando resíduos líquidos e sólidos.** In: *VI Oficina e seminários latino-americano de digestão anaeróbia*, USP, 2000.
- MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. **Anionic surfactants in treated sewage and sludges: Risk assessment to aquatic and terrestrial environments.** *Bioresour. Technol.*, v. 99, p. 2919-2929, 2008.
- MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. **Mass balance of anionic surfactants through up-flow anaerobic sludge blanket based sewage treatment plants.** *Proc. Saf. Environ. Prot.*, v. 87, p. 254-260, 2009.
- MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. **Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review.** *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, v.63, n. 8, p. 981-987, 2009.
- OLIVEIRA, L. L. et al. **Influence of support material on the immobilization of biomass for the degradation of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic reactors.** *J. of Environ. Manage.*, v. 90, n. 2, p. 1261-1268, 2009.
- SANZ, J. L. et al. **Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors.** *Biodegradation*, v. 14, p. 57-64, 2003.
- SILVA, L. G. et al. **Avaliação das concentrações de LAS em uma estação de tratamento anaeróbio de esgoto e no corpo receptor.** In: *25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Anais... Recife: ABES, 2009.
- VAN HAANDEL, A. et al. **Anaerobic reactor design concepts for the treatment of domestic wastewater.** *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, v. 5, p. 21-38, 2006