

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

BIANCA MARQUES NADAI

Influência de co-substrato na remoção de LAS em água residuária de
lavanderia comercial em reator de leito fluidificado em escala aumentada

SÃO CARLOS

2017

VERSÃO CORRIGIDA

BIANCA MARQUES NADAI

Influência de co-substrato na remoção de LAS em água residuária de lavanderia comercial em reator de leito fluidificado em escala aumentada

Monografia apresentada ao curso de graduação em Engenharia Ambiental da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Orientador: Dr. Fabrício Motteran

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Bernadete Amâncio Varesche

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

N126i Nadai, Bianca Marques
Influência de co-substrato na remoção de LAS em
água residuária de lavanderia comercial em reator de
leito fluidificado em escala aumentada / Bianca Marques
Nadai; orientador Fabrício Motteran; coorientador
Maria Bernadete Amâncio Varesche. São Carlos, 2017.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2017.

1. LAS. 2. RALF. 3. Cinasita. 4. HPLC. 5. LC-MC/MS.
6. Etanol. 7. Co-substratos. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Bianca Marques Nadai**

Data da Defesa: 18/08/2017

Comissão Julgadora:

Resultado:

Dr. Fabrício Motteran (Orientador(a))

APROVADA

Dr. Lucas Tadeu Fuess

Aprovada

Msc. Thaís Zaninetti Macedo Carmelo

aprovada



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1300091- Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais (Deni e Edilson) e avós (Valdemar e Lourdes), por tanta dedicação e confiança em mim, por todo o suporte durante (e antes) da graduação, agradeço por serem pássaros que guiaram meu caminho e me ensinaram a voar. Agradeço principalmente a minha mãe, por sempre estar com o colo pronto e por me ensinar que por mais que seja difícil, não podemos nunca abandonar o barco.

Ao meu orientador, Dr. Fabrício Motteran, pela eterna paciência, inúmeros aprendizados, troca de conhecimentos, pela presença, dedicação e preocupação mesmo quando estava a um oceano de distância. Agradeço por me proporcionar tanto crescimento.

À minha co-orientadora, Prof. Dra. Maria Bernadete A. Varesche, pelos ensinamentos, dedicação, correções e oportunidades que me foram dadas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão de auxílio regular à pesquisa (Processo 2015/24865-6).

À Escola de Engenharia de Lorena e à Escola de Engenharia de São Carlos, que me proporcionaram crescimento acadêmico e pessoal em todos esses anos de graduação.

À toda equipe de pesquisa e funcionários do LPB que tive o prazer de trabalhar por esses quase dois anos. Em especial agradeço à Juliana, por me auxiliar de perto quando o Fabrício esteve longe, ao Léo, Carol, Alana e Marcus, por dividir o tempo e me auxiliar com o tão temido HPLC, e as técnicas Janja e Carol, pela paciência e auxílio quando necessário.

Aos professores e pesquisadores da EEL e EESC que me transmitiram tanto conhecimento com o prazer em ensinar. Agradeço a todos, sem exceção. Cada experiência compartilhada foi essencial para minha formação acadêmica e pessoal.

Aos queridos amigos que encontrei na caminhada lorenense, em especial agradeço as Florentinas (Jú, Nessa, Ka, Carol e Lari) que foram companheiras diárias por três anos. E aos queridíssimos “Ozamigos” da 1ª turma de Engenharia Ambiental da EEL que levarei para toda a vida: Pedro, Cauê, Lana, Raphaela e em especial à Jaqueline. Obrigada por terem feito meus três anos lorenenses valerem a pena e serem inesquecíveis, e obrigada por permanecerem apesar da distância e tempo.

Aos amigos que me receberam tão bem nessa querida São Carlos, em especial a Amb 013 que me adotou, a família SEA que me fez crescer de uma forma que eu nem imaginava que seria possível (em especial agradeço aos queridos coordenadores da XIV SEA: Garça 012, Sueca 015, Oi 015, Big 015, Depois 015, Psy 014, Max 014, Chips 014 e Remorso 013) e a Miga (Aurélia 012) pelas inúmeras confidências, cafés, gargalhadas, e por sempre deixar os dias mais leves.

Ao Deko, por ser minha fonte de paz e calma em meio a toda turbulência. Muito não teria sido possível sem sua confiança em mim, obrigada por me mostrar que eu sou capaz e por escolher estar sempre aqui.

A todos os meus tios e primos (que são muitos). Em especial agradeço à Milene (minha lagartixa branquela), por ser prima, amiga, irmã e a maior influência acadêmica que tenho. Obrigada por sempre ter acreditado no meu potencial.

E a todos, sem exceção, que passaram pela minha vida durante a graduação e fizeram com que os anos fossem mais leves e coloridos.

"É preciso que eu suporte duas ou três larvas se quiser conhecer as borboletas. "

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

NADAI, B.M. **Influência de co-substrato na remoção de LAS em água residuária de lavanderia comercial em reator de leito fluidificado em escala aumentada.** 2017. Monografia (Trabalho de Graduação) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2017.

No presente estudo foram apresentados os resultados da avaliação da remoção de matéria orgânica e degradação do surfactante aniônico linear alquilbenzeno sulfonado (LAS) em água residuária de lavanderia comercial, bem como, o efeito do etanol e álcool etoxilado de cadeia linear (LAE) como co-substratos em reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF) em escala aumentada (18,8 L) preenchido com cinasita como material suporte e em tempo de detenção hidráulica (TDH) de 18 horas. O reator foi operado em seis diferentes Fases que se diferiram de acordo com a concentração de LAS afluente e a adição de co-subsrtatos: (I) $7,85 \pm 4,68 \text{ mgLAS.L}^{-1}$ e $11,68 \pm 6,94 \text{ mgLAE.L}^{-1}$; (II) $19,38 \pm 12,88 \text{ mgLAS.L}^{-1}$ e $19,63 \pm 9,09 \text{ mgLAE.L}^{-1}$; (III) $25,96 \pm 10,99 \text{ mgLAS.L}^{-1}$, 205 mg.L^{-1} de etanol e $18,92 \pm 9,48 \text{ mgLAE.L}^{-1}$; (IV) $40,62 \pm 20,78 \text{ mgLAS.L}^{-1}$, 205 mg.L^{-1} de etanol e $19,28 \pm 9,29 \text{ mgLAE.L}^{-1}$; (V) $21,95 \pm 10,03 \text{ mgLAS.L}^{-1}$ e 205 mg.L^{-1} de etanol; (VI) $25,68 \pm 12,43 \text{ mgLAS.L}^{-1}$ sem adição de co-substrato. Obteve-se maior eficiência na remoção de matéria orgânica e LAS para as etapas operacionais com a adição de co-substratos (LAE e principalmente o etanol). A maior eficiência média de remoção de matéria orgânica e degradação de LAS foi observada nas Fases IV e V, de 79,4% e 56,0% na Fase IV; e 85,1% e 41,2% na Fase V, respectivamente. O ácido acético foi o mais predominante dentre os ácidos orgânicos voláteis (AOV) produzidos no RALF, chegando na concentração máxima de $70,7 \text{ mg.L}^{-1}$ na Fase IV. A remoção de sólidos totais foi maior na Fase II, sem presença de co-substratos, chegando a $1,613 \pm 2,32 \text{ g.L}^{-1}$.

Palavras chaves: LAS. RALF. Cinasita. HPLC. LC-MS/MS. Etanol. Co-substratos.

ABSTRACT

NADAI, B.M. **Influence of co-substrate for removing LAS in commercial laundry wastewater in an enlarged scale fluidized bed reactor.** 2017. Monografia (Trabalho de Graduação) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2017.

This monograph presents the results of the evaluation on the organic matter removal and degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonate anionic surfactant (LAS) in commercial laundry wastewater, as well as the effect of ethanol and LAE as co-substrates in anaerobic fluidized bed reactor (AFBR) on a pilot scale (18.8 L) with expanded clay as material support with DTH of 18 hours. The reactor was operated in six different Phases that differed according to a concentration of affluent and LAS co-subsbtates: (I) 7.85 ± 4.68 mgLAS.L⁻¹ and 11.68 ± 6.94 mgLAE.L⁻¹; (II) 19.38 ± 12.88 mgLAS.L⁻¹ and 19.63 ± 9.09 mgLAE.L⁻¹; (III) 25.96 ± 10.99 mg mgLAS.L⁻¹, 205 mg.L⁻¹ ethanol and 18.92 ± 9.48 mgLAE.L⁻¹; (IV) 40.62 ± 20.78 mgLAS.L⁻¹, 205 mg.L⁻¹ ethanol and 19.28 ± 9.29 mgLAE.L⁻¹; (V) 21.95 ± 10.03 mgLAS.L⁻¹ and 205 mg.L⁻¹ ethanol; (VI) 25.68 ± 12.43 mgLAS.L⁻¹ without addition of co-substrate. Greater efficiency was obtained in the removal of organic matter and LAS at the operational stages with the addition of co-substrates (LAE, and mainly, ethanol). The highest average efficiency of organic matter removal and degradation of LAS were observed in Phases IV and V, of 79.4% and 56.0% in Phase IV; and 85.1% and 41.2% in Phase V, respectively. The acetic acid was the most predominant of the volatile organic acids (AOV) produced in AFBR, reaching a maximum concentration of 70.7 mg.L-1 in Phase IV. The removal of total solids was higher in Phase II, without presence of co-substrates, reaching 1.613 ± 2.32 g.L-1.

Keywords: LAS. AFBR. Expanded clay. HPLC. LC-MS/MS. Ethanol. Co-substrates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura do Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)	28
Figura 3.2 - Estrutura química dos surfactantes não iônicos LAE, Genapol® C-100 sendo, n, o número de unidades etoxil variável em cada um dos compostos	29
Figura 4.1 - Desenho esquemático do reator de leito fluidificado	41
Figura 5.1 - Disposição temporal do LAS afluente e efluente nas Fases I, II e III por LC-MS, e nas Fases IV, V e VI por HPLC.....	42
Figura 5.2 - BoxPlot da eficiência da Remoção de Matéria Orgânica nas fases operacionais do RALF.....	56
Figura 5.3 - Alcalinidade Total Afluente das Fases I, II, III, IV, V e VI	58
Figura 5.4 - Alcalinidade Total Efluente das Fases I, II, III, IV, V e VI.....	58
Figura 5.5 - Relação AI:AP Afluente das Fases operacionais do RALF	59
Figura 5.6 - Relação AI:AP Efluente das Fases operacionais do RALF	60
Figura 5.7 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase I	62
Figura 5.8 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase II	63
Figura 5.9 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase III	63
Figura 5.10 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase IV	64
Figura 5.11 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase V	64
Figura 5.12 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase VI	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição do Substrato Sintético	42
Tabela 4.2 - Composição da solução de sais	42
Tabela 4.3 - Fases operacionais.....	43
Tabela 4.4 - Análise e parâmetros físico químicos monitorados	44
Tabela 4.5 - Condições cromatográficas para quantificação do LAS	45
Tabela 5.1 - Valores do surfactante LAS	51
Tabela 5.2 - Valores de DQO	55
Tabela 5.3 - Alcalinidade Parcial, Intermediária e Total afluente e efluente do RALF..	57
Tabela 5.4 - Relação entre Alcalinidade Intermediária e Alcalinidade Parcial para Afluente e Efluente em RALF.....	59
Tabela 5.5 - Sólidos Totais, Voláteis e Fixos nas fases operacionais do RALF	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABICARBONATO	Alcalinidade a bicarbonato
AAV	Alcalinidade à ácidos voláteis
AI	Alcalinidade Intermediária
AOV	Ácidos Orgânicos Voláteis
AP	Alcalinidade Parcial
APHA	American Public Health Association
AVT	Ácidos voláteis totais
CG	Cromatografia gasosa
cm	Centímetros
CMC	Concentração micelar crítica
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DQO	Demanda química de oxigênio
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EGSB	Expanded granular sludge bed (reator de leito granular expandido)
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
g	Gramas
h	Hora
HPLC	High performance liquid chromatography (cromatografia líquida de alta eficiência)
kT	Quilo toneladas
L	Litro
LAE	Linear alcohol ethoxylate (álcool linear etoxilado)
LAS	Linear alkylbenzene sulfonate (alquilbenzeno linear sulfonado)
LC-MS/MS	Liquid chromatography and mass spectrometry (cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas)
LPB	Laboratório de Processos Biológicos
m	Metro
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mm	Milímetro
M	Molar

N	Normalidade
OTU	Operational taxonomic unit (unidades taxonômicas operacionais)
psi	Pound force per square inch (libra-força por polegada quadrada)
RAHLF	Reator anaeróbio horizontal de leito fixo
RALF	Reator anaeróbio de leito fixo
RNAr	Ácido ribonucleíco ribossomal
rpm	Rotações por minuto
SDS	Sodium dodecyl sulfate (dodecil sulfato de sódio)
SF	Sólidos fixos
ST	Sólidos totais
SPC	Sulfofenil carboxilatos
SV	Sólidos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket (reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
V	Volume
°C	Graus Celsius
λ	Comprimento de onda
μm	Micrometro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
2. OBJETIVOS.....	25
2.1. OBJETIVO PRINCIPAL.....	25
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1. SURFACTANTES.....	27
3.1.1. <i>Alquilbenzeno Linear Sulfonado</i>	27
3.1.2. <i>Álcool etoxilado de cadeia Linear</i>	28
3.2. IMPACTOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AOS SURFACTANTES.....	29
3.3. REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DO ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO.....	30
3.4. ÁGUA DE LAVANDERIA COMERCIAL.....	32
3.5. REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO.....	32
3.6. CO-SUBSTRATOS.....	34
3.6.1. <i>Etanol</i>	35
3.6.2. <i>Álcool Linear Etoxilado</i>	36
3.7. DIVERSIDADE MICROBIANA.....	36
3.8. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO.....	39
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	41
4.1. REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO.....	41
4.2. ALIMENTAÇÃO.....	41
4.3. INÓCULO.....	42
4.3.1. <i>Adaptação</i>	43
4.4. FASES OPERACIONAIS COM ÁGUA DE LAVANDERIA REAL.....	43
4.5. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	44
4.6. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS.....	44
4.6.1. <i>Alquilbenzeno linear sulfonado</i>	44
4.6.1.1. <i>Cromatografia líquida de alta eficiência</i>	45
4.6.1.2. <i>Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas</i>	45
4.7. ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE LAVANDERIA COMERCIAL.....	49
5.2. MONITORAMENTO DO RALF.....	50
5.2.1. <i>Alquilbenzeno Linear Sulfonado</i>	50
5.2.2. <i>Matéria Orgânica</i>	54
5.2.3. <i>Alcalinidade</i>	56
5.2.4. <i>Ácidos orgânicos voláteis</i>	61
5.2.5. <i>Sólidos</i>	65
6. CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS.....	70

1. INTRODUÇÃO

Surfactantes são substâncias cuja estrutura molecular é composta por uma porção hidrofílica (polar) e outra hidrofóbica (apolar) (MUNGRAY; KUMAR, 2008), sendo componentes de produtos de limpeza e de cuidados pessoais em geral. O consumo mundial de surfactantes é de aproximadamente oito milhões de toneladas, somando todas as diferentes classes de tensoativos (LI; SCHRODER, 2000). Apenas na União Europeia foram produzidas 2.985 kilotoneladas (kT) englobando todas as classes de surfactantes (aniônicos, não iônicos, anfóteros e catiônicos) em 2013 (CESIO NEWS, 2014). O Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS, do inglês Lynear Alquilbenzeke Sulfonate) é um surfactante aniônico derivado do petróleo destacando-se entre os demais com produção mundial de 3 milhões de toneladas ao ano (LARA-MARTÍN et al., 2010).

Embora as Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) sejam eficazes para a remoção de matéria orgânica, alguns compostos são recalcitrantes, contribuindo para um grande problema enfrentado atualmente: a poluição de cursos hídricos com substâncias tóxicas provenientes de águas residuárias domésticas e industriais. Essas substâncias chegam ao corpo receptor por meio de ETEs ou despejos irregulares de esgotos (YING, 2006). Elevados níveis de surfactantes são encontrados em corpos hídricos devido a ineficiência do processo de tratamento de efluentes, além de que, a toxicidade do LAS pode causar inibição dos microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico das águas residuárias (DENTEL, 1993; OLIVEIRA, 2010).

Como tentativa de reverter e/ou minimizar esse atual cenário vários estudos têm sido realizados visando a degradação do LAS, o processo de remoção pode ocorrer por meio de adsorção, oxidação avançada e tratamento biológico, sendo este último, o mais econômico quando comparado aos demais métodos (OLIVEIRA et al., 2009). Reatores anaeróbios de fluxo contínuo tem sido estudado sob diversas configurações diferentes visando a degradação do LAS: reator de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) (ALMENDARIZ et al., 2001; OKADA et al., 2013; SANZ et al 2003,), Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) (DUARTE et al., 2008), Reator Anaeróbio de Leito Granular Expandido (EGSB) (DELFORNO et al., 2014), e Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado (RALF) (BRAGA et al., 2015; MACEDO et al., 2015).

A utilização do reator de leito fluidificado é uma tecnologia inovadora para a degradação do LAS, visto que a elevada transferência de massa, combinada com a diluição do afluente,

favorece a maior disponibilidade de surfactante para os microrganismos que compõem o lodo presente no reator. Além disso, a diluição do tóxico é favorecida pela recirculação do líquido, que ocorre com alta velocidade ascensional, auxiliando a expansão do leito, assim como, influencia na quantidade de microrganismos que são aderidos no material suporte (DIEZ BLANCO; GARCIA ENCINA; FDZ-POLANCO, 1995).

A configuração do RALF permite a utilização de diversos materiais como meio suporte para compor o leito móvel responsável pela imobilização da biomassa, como areia, argila expandida (cinasita), carvão, pérolas de vidro (OLIVEIRA et al., 2010), pneu triturado, etc. (BARROS et al., 2010). Os microrganismos aderidos no material suporte do RALF são os principais responsáveis pela biodegradação tanto da matéria orgânica quanto dos compostos tóxicos, neste caso mais específico o LAS. A retenção da biomassa no material suporte e o contato desta com os microrganismos permite reduções significativas dos tempos de detenção hidráulica (FAN, 1989). Apesar de algumas aplicações de RALF com cinasita como material suporte (OLIVEIRA et al., 2010; TAVARES et al., 2016), ainda não há estudos com cinasita como material suporte de RALF em escala aumentada, sendo esse um dos diferenciais do presente projeto.

Um ponto relevante na degradação do LAS é a concentração afluyente desse surfactante, visto que quanto maior for a concentração inicial maior é a dificuldade em manter constante a eficiência de remoção (BRAGA et al., 2015; OLIVEIRA, 2010). Uma possível solução para este problema de remoção do LAS é a utilização de co-substratos como fonte de carbono facilmente degradável, como o etanol, sacarose, fumarato, etc, visto que a eficiência de biodegradação de compostos químicos persistentes (recalcitrantes) pode ser aumentada por meio da adição desses co-substratos no meio líquido afluyente, os quais auxiliam no co-metabolismo de compostos tóxicos como o LAS (MACEDO et al., 2015).

A presença de co-substratos torna-se relevante por serem fontes de carbono facilmente degradáveis, contribuindo para melhor formação da comunidade de microrganismos que degradam o LAS. A degradação de composto recalcitrantes e xenobióticos como o LAS, é um processo complexo que podem envolver vários grupos microbianos (PERALES, 1999). O etanol (álcool etílico), é um composto que têm grupos hidroxila ligados a átomos de carbono (cadeias carbônicas saturadas) podendo servir como co-substrato viável, eficiente e de baixo custo (MACEDO et al., 2015). Outro exemplo de álcool que pode ser utilizado como co-substrato é o Álcool Linear Etoxilado (LAE, do inglês Linear Alcohol Ethoxylate), um surfactante não iônico e de maior biodegradabilidade quando comparado ao LAS. Este composto tem sido utilizado em produtos de limpeza e de cuidados pessoais, uma vez que o

LAE é formado pela etoxilação de álcoois e ácidos graxos obtendo, assim, propriedades detergentes.

No presente estudo buscou-se avaliar a remoção do surfactante LAS através do monitoramento do reator anaeróbio de leito fluidificado em escala piloto.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Principal

Avaliar a remoção e degradação do surfactante LAS em água residuária de lavanderia comercial, através do monitoramento do reator anaeróbio de leito fluidificado em escala aumentada preenchido com cinasita (argila expandida) como material suporte na presença e na ausência de etanol e LAE como co-substratos.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a remoção de matéria orgânica;
- Avaliar a remoção de surfactante aniônico LAS em água residuária de lavanderia comercial;
- Avaliar o efeito do etanol como co-substrato adicionado na alimentação contínua do reator na eficiência de remoção de LAS e DQO;
- Avaliar o efeito do álcool etoxilado de cadeia linear (LAE) como co-substrato adicionado na alimentação contínua do reator na eficiência de remoção de LAS;
- Avaliar estabilidade no reator anaeróbio de leito fluidificado através da produção dos ácidos orgânicos voláteis.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na presente seção são apresentados:

3.1. Surfactantes

Surfactantes são agentes tensoativos capazes de alterar as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas, e estão presentes em produtos de limpeza e produtos de cuidados pessoais em geral. A estrutura molecular dos surfactantes é assimétrica, consistindo em um grupo apolar hidrofóbico (repele água) e um grupo polar hidrofílico (afinidade pela água) (MUNGRAY; KUMAR, 2008). A classificação dos surfactantes é feita por meio da carga iônica da porção hidrofílica da molécula (BIGARDI et al., 2003), podendo ser categorizados como aniônicos quando este possuir carga negativa, catiônicos quando houver carga positiva, anfóteros quando possuírem ambas as cargas e não iônicos se não possuírem cargas elétricas na parte hidrofílica (MORELLI; SZAJER, 2000).

Uma propriedade fundamental dos surfactantes é a tendência de formar ambientes organizados, conhecidos como micelas, a partir de uma determinada concentração (WEEST; HARWELL, 1992). Micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica que se associam em solução aquosa a partir de certa concentração crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, manifestando a ação detergente do surfactante (MANIASSO, 2001).

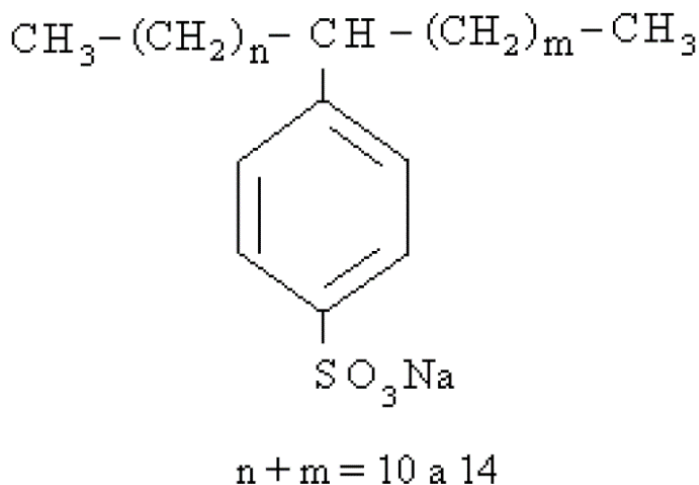
As combinações das propriedades dos surfactantes são extremamente relevantes no que se refere ao meio ambiente. Fatores como a larga escala de produção em volume, uso e descarte no ambiente por meio da rede de esgoto sanitário, ou diretamente no corpo receptor em locais que não possuem sistemas de tratamento de esgoto e efluentes em geral, podem interferir na qualidade da água e na biodiversidade local (BERNA et al., 2007).

3.1.1. Alquilbenzeno Linear Sulfonado

O surfactante alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é um surfactante aniônico derivado do petróleo utilizado majoritariamente na produção mundial de produtos de limpeza, representando 3 milhões de toneladas produzidas anualmente (LARA-MARTÍN et al., 2010). Este tensoativo é formado por cadeias carbônicas (alquílicas) de diferentes comprimentos

variando entre 10 e 14 carbonos ($C_{10} - C_{14}$). Cada homólogo contém um anel aromático ligado à cadeia linear alquil e a um grupo sulfonado na posição *para* como mostrado na Figura 3.1 (MATTHIJS; DE HENAU, 1987). O grupo fenila (anel aromático) do LAS pode estar ligado em quase todos os átomos de carbono da cadeia alquílica, exceto na posição do Carbono 1 (primário – grupo metil), podendo formar até 26 moléculas diferentes (WOLF; FEIJTEL, 1998).

Figura 3.1 – Estrutura do Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)



Fonte: Sigma-Aldrich® (2015)

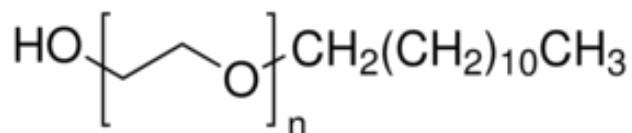
A toxicidade do LAS varia de acordo com a posição do anel benzênico, sendo que as posições terminais resultam em um composto mais tóxico quando comparado as posições centrais (PRATS et al., 1993).

3.1.2. Álcool etoxilado de cadeia Linear

O surfactante Genapol® C-100 (surfactante não iônico utilizado neste estudo) é proveniente do óleo de coco e constituído por uma mistura de cadeias alquílicas de 12 a 14 carbonos ($C_{12} - C_{14}$) com média de 10 unidades etoxi, possuindo peso molecular de 627 g.mol^{-1} e CMC de $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$.

A representação da estrutura química do LAE está representada na Figura 3.2. A parte hidrofílica destas moléculas são formadas por uma cadeia de óxidos de etileno, tipicamente com grau de etoxilação em média variando de 5-10 grupos etoxis, podendo ser usados para a formulação de detergentes (LEMR, 1996).

Figura 3.2 - Estrutura química dos surfactantes não iônicos LAE, Genapol® C-100 sendo, n, o número de unidades etoxil variável em cada um dos compostos



Fonte: Sigma-Aldrich® (2015)

3.2. Impactos ambientais associados aos surfactantes

Devido às características moleculares dos surfactantes, esses são essenciais para a constituição de produtos de limpeza, estando amplamente presentes no esgoto sanitário e em águas residuárias municipais e industriais, sendo essas as principais vias de entrada do surfactante no meio ambiente. Os surfactantes também podem ser encontrados nos sistemas de tratamento de efluentes por meio da adsorção nos lodos das unidades de tratamento biológico (tratamento secundário e terciário) (MUNGRAY; KUMAR, 2009).

A presença de LAS em recursos hídricos causa inúmeros problemas, como a diminuição da concentração de elementos necessários para a vida aquática, por exemplo, o oxigênio dissolvido e a diminuição da permeabilidade da luz, por manter as partículas presentes em suspensão, além do aumento da concentração de compostos xenobióticos, e a formação de espumas acarretando na inibição da autodepuração dos cursos hídricos. De acordo com Berna et al. (2007) a formação de espumas causada por surfactantes domésticos é um grande problema encontrado não apenas em rios, mas também em Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs).

A diminuição da concentração de oxigênio dissolvido na água é um ponto de destaque com relação aos cursos hídricos, visto que o LAS diminui a tensão superficial água/ar (PENTEADO; SOUD; CARVALHO, 2006). Esse ponto causa impacto diretamente nos organismos aquáticos como também ocasiona problemas de eutrofização das águas superficiais devido a presença de fosfatos que compõem a molécula de alguns tensoativos presentes no meio líquido (COSTA, 2006).

Ao se tratar do ambiente terrestre a maior fonte de LAS é proveniente do lodo de esgoto, que em muitas vezes é utilizado como fertilizante agrícola. Os lodos de esgoto contêm uma elevada concentração de LAS (JENSEN, 1999), ocasionado pelo processo de bioacumulação nos sólidos das ETE por meio da adsorção deste composto.

Segundo Asok e Jisha (2012) o LAS pode reduzir a fertilidade do solo além de poder provocar efeitos negativos por facilitar a liberação de poluentes polares e apolares, como produtos petroquímicos, hidrocarbonetos poli aromáticos, praguicidas, entre outros. Para que a degradação do LAS aconteça no solo é necessário a presença de consórcios microbianos adaptados a este composto (MORAES, 2004).

É importante considerar também, que o surfactante no solo pode se espalhar facilmente e contaminar o lençol freático, por meio da lixiviação e percolação. Assim, os poluentes orgânicos citados anteriormente podem ser arrastados para o corpo d'água além de atingir a água subterrânea (DENTEL, 1993).

Além dos problemas causados no ambiente o LAS também pode ser prejudicial à saúde humana, seja por ingestão, inalação ou contato direto com a pele. Este surfactante pode causar irritações na pele e olhos, porém essa irritabilidade é proporcional a concentração e categoria do surfactante na solução em questão (BONFIM, 2006). Apesar do mecanismo de ação não ser bem entendido, Abel (1974) revela que os surfactantes destroem o tecido biológico por ruptura da membrana biológica e da integridade proteica da célula, pois reage com as membranas lipídicas.

3.3. Remoção e Degradação do Alquilbenzeno Linear Sulfonado

A remoção do LAS pode ocorrer de diversas formas, como mecanismos de precipitação, adsorção ou degradação (HUMAN ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT ON INGREDIENTS OF HOUSEHOLD CLEANING PRODUCTS - HERA, 2013). Berna et al. (2007) consideram que dentre esses mecanismos, a degradação possui maior importância para a remoção de compostos químicos presentes em ambientes aquáticos.

Scott e Jones (2000) concluíram que culturas de bactérias são o principal caminho para a degradação do LAS ocorrer, visto que os microrganismos podem usar os surfactantes como substrato para obter energia e nutrientes (fonte de carbono) ou ainda podem co-metabolizá-los por meio de reações bioquímicas microbianas (YING, 2006).

Macedo et al. (2015) analisaram que a biodegradação dos compostos químicos persistentes pode aumentar com a adição de fontes de carbono facilmente degradáveis, dependendo da comunidade microbiana envolvida na degradação do surfactante. Estes autores utilizaram etanol e sacarose como fontes de co-substratos para a degradação de LAS e observaram a eficiência de remoção de 52% com a presença de sacarose e etanol atuando como co-substrato e 73% na fase seguinte, com apenas etanol como co-substrato.

A remoção dos surfactantes é bastante relevante pelo processo de biodegradação, é um processo importante principalmente em estações de tratamento de esgoto por diminuírem o impacto desse composto no corpo receptor. Muitos são os fatores químicos e ambientais que podem afetar a biodegradação dos tensoativos em geral; a estrutura química do surfactante e as condições físico-químicas do meio são os fatores mais importantes (MUNGRAY; KUMAR, 2009).

Embora a degradação aeróbia do LAS seja bem consolidada, as vias de degradação anaeróbia desse surfactante são pouco conhecidas por estarem limitadas a poucos estudos (ZHANG; BENNETT, 2005). Diversos estudos com diferentes configurações de reatores veem demonstrando que o LAS é degradado sob condições de ausência de oxigênio.

Almendariz et al. (2001), Okada et al. (2013) e Sanz et al. (2003) observaram a degradação de LAS em reator de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB); Duarte (2006) verificou a remoção desse tensoativo em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF); Delforno et al. (2014) operaram reator anaeróbio de leito granular expandido (EGSB) em seus estudos com LAS padrão e água residuária de lavanderia; Braga et al. (2015), Macedo et al. (2015) e Oliveira et al. (2013) utilizaram reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF) verificando a remoção tanto do LAS padrão quanto em água residuária de lavanderia.

Dentre todos esses, o RALF foi o que resultou em maiores eficiências de degradação do surfactante. Nos estudos de Macedo et al. (2015) foi avaliada a remoção de LAS em água residuária de lavanderia comercial na presença de co-substratos (etanol e sacarose), alcançando níveis de degradação de LAS de até 77% para $20,1 \pm 6,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluente. Nos estudos de Oliveira et al. (2013) esse nível de eficiência ultrapassou 90% para $18,8 \pm 4,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluente, quando o reator foi preenchido com areia como material suporte.

Em estudos de Okada et al. (2013) a máxima remoção de LAS atingida foi menor que 70%, na presença de etanol e metanol atuando como co-substratos com concentração afluente de 14 mg.L^{-1} de LAS. A alta eficiência de remoção de LAS do RALF ocorreu provavelmente pela característica do reator referente à diluição do surfactante devido a recirculação, transferência de massa, e por possuir uma separação de fase bem distinta (SANZ; POLANCO, 1990).

3.4. Água de Lavanderia Comercial

Menezes (2005) estimou que 10% de toda água consumida no meio urbano é destinada a lavagem de roupas, o que faz com que esse efluente seja extremamente relevante perante o esgoto sanitário doméstico, e ressalta a importância de estudos nessa área.

Segundo Ahmad e El-Dessouky (2008) o efluente gerado pela lavagem de roupas contém elevadas concentrações de compostos químicos (sódio, fosfato, boro, amônia, nitrogênio e compostos orgânicos xenobióticos como os surfactantes, amaciantes, etc) além de elevada concentração de sólidos suspensos, turbidez e demanda de oxigênio. Portanto, a descarga dessa água sem tratamento adequado pode causar prejuízos de cunho ambiental e de saúde pública.

Braga e Varesche (2014) ao caracterizarem a água de lavanderia comercial com análises físico-químicas ao longo de 30 dias, encontraram concentrações de sulfato, sulfeto, N-amoniaco orgânico e metais pesados abaixo do limite máximo de acordo com a legislação local e nacional; porém o LAS foi encontrado em todas as amostras, concentrações variando de 12,24 mg.L⁻¹ até 1023,7 mg.L⁻¹, além de encontrarem 33 diferentes compostos orgânicos xenobióticos.

Estes dados ressaltam a necessidade de se realizar um tratamento específico antes da eliminação deste efluente na rede de esgoto doméstica, mesmo com alguns padrões dentro do limite estabelecido pelas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), na qual pode ser encontrado que os valores limites de surfactantes aniônicos reativos ao azul de metileno (LAS) presentes no corpo hídrico variam de 0,2 mg.L⁻¹ a 0,5 mg.L⁻¹, dependendo da classificação do corpo receptor.

3.5. Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado

O reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF) é uma configuração de reator não convencional que vem sendo utilizada para tratamento de água residuária industrial desde 1970 (MENDONÇA, 2004). Além do tratamento biológico de efluente industrial essa tecnologia também tem sido empregada como tratamento secundário para esgoto sanitário (NICOLELLA; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 2000).

Esse reator é composto por um vaso cilíndrico com meio suporte inorgânico no qual é fluidificado pela velocidade ascendente do líquido criada pelas taxas de escoamento de

alimentação e recirculação. A eficiência de separação do sólido, líquido e gás formado no reator é garantida pela existência do separador de fases no topo do RALF (FAN,1989).

O leito deste modelo de reator é móvel e o filme fixo (aderido às partículas do material suporte), possuindo assim maior interação entre as diferentes fases; sendo que a fase sólida é representada pelo material suporte e biofilme; a fase líquida representa o afluente a ser tratado; e a fase gasosa, a geração interna de biogás (FAN,1989).

Mendonça (2004) afirma que esse modelo de reator favorece a transferência de massa, quando comparado ao reator de leito fixo. Um dos motivos dessa maior eficiência é que o RALF favorece a retenção de microrganismos e possui efetiva remoção de sólidos suspensos totais (SANZ; POLANCO, 1990).

Outro ponto bastante relevante a respeito do RALF é que o afluente é diluído devido à recirculação interna utilizada para a fluidificação do leito. Essa recirculação diminui o efeito tóxico dos surfactantes aos microrganismos por reduzir a concentração do substrato afluente (IZA, 1991).

Um parâmetro bastante relevante para a eficiência de reatores com biofilme aderido é a escolha do material suporte. Diversos trabalhos foram utilizados para tratamento de água residuária em RALF de escala de bancada com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano (DUARTE, 2006; OLIVEIRA, 2006), porém problemas com entupimento do leito do reator foram comuns, pois esse suporte favorece a formação de polímeros extracelulares em excesso e dificulta o fluxo da alimentação.

Oliveira et al. (2010) avaliaram a eficiência de remoção de LAS em RALF utilizando diferentes materiais suporte: carvão ativado, argila expandida (cinasita), pérolas de vidro e areia. O tempo de detenção hidráulica (TDH) manteve-se fixo, e a alimentação dos reatores continha extrato de levedura (500 mg.L^{-1}) e sacarose (80 mg.L^{-1}), que atuaram como co-substratos. A eficiência de remoção do LAS superou 90% em todos os casos, sendo maiores no reator contendo pérolas de vidro (99%) e areia (98%), para concentração inicial média de $18,8 \pm 4,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluente.

Carosia et al. (2014) realizando balanço de massa em RALF para a remoção de LAS em sabão em pó verificaram que 42,4% do LAS que foi adicionado no reator de leito fluidificado tendo areia como material suporte foi removido por degradação biológica, 0,9% adsorvido na biomassa e 4,5% adsorvido na biomassa efluente; o valor de LAS afluente para esse estudo de 231 dias de duração foi $14,4 \pm 3,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Os estudos de Carosia et al. (2014) e Oliveira et al. (2010) tiveram a mesma configuração de reator (RALF) em escala de bancada (1,2 L), porém a diferença da eficiência

encontrada por ambos pode ser determinada por alguns fatores, como a diferença de substratos e co-substratos utilizados. Enquanto Carosia et al. (2014) utilizaram extrato de levedura e detergente doméstico como fonte de LAS, Oliveira et al. (2010) utilizaram extrato de levedura e sacarose como substrato sintético e LAS padrão. O RALF permitiu melhores resultados de remoção no trabalho de Oliveira et al (2010). Porém, mesmo com diferentes compostos presentes para a degradação do LAS, Carosia et al. (2014) obtiveram resultados de remoção consideráveis.

3.6. Co-substratos

O uso de co-substratos de cadeias longas (álcoois alifáticos, aldeídos e ácidos carboxílicos) é um importante mecanismo de reativação da atividade microbiana, uma vez que as bactérias podem ser afetadas pela toxicidade do LAS e perdem assim a capacidade de oxidá-lo. Como o LAS não auxilia na recuperação dos microrganismos é necessária então, a presença de co-substratos, para auxiliar a degradação deste surfactante (SCHRÖBERL, 1989).

Segundo Brand, Van Leeuwen e Kooijman (2003) a adição de fontes de carbono facilmente degradáveis pode aumentar a biodegradação de compostos químicos persistentes (recalcitrantes) por meio de co-metabolismo, dependendo dos substratos específicos e espécies microbianas envolvidas. Assim, os produtos metabólicos de um determinado microrganismo podem ser utilizados ou degradados por outros microrganismos, favorecendo o processo de biodegradação.

Alguns estudos foram realizados utilizando co-substratos para auxiliar o processo de biodegradação. Abboud et al. (2007) e Khleifat (2006), que investigaram os impactos de diferentes fontes de carbono (glicose, manitol, sacarose, maltose e succinato) na biodegradação de surfactantes por culturas anaeróbias facultativas, observaram que a glicose e sacarose eram mais eficientes. Motteran et al. (2017a) ao operarem um RALF visando a degradação de LAE utilizaram sacarose como co-substrato, observando o favorecimento da diversidade microbiana presente no material suporte do reator.

Lara-Martín et al. (2010) utilizaram fumarato como co-substrato e propuseram uma rota de mineralização anaeróbia do LAS, na qual este surfactante é convertido em sulfofenilcarboxílicos metilados (Me-SPC), no qual o LAS sofre sucessivas β -oxidações e posteriormente ocasionando a regeneração do fumarato (WILKES et al., 2002). A degradação final da molécula de LAS ocorre com dessulfonação e liberação do anel benzênico.

3.6.1. Etanol

Os microrganismos aderidos no material suporte do RALF são os responsáveis pela degradação biológica do LAS afluyente e são diretamente afetados com o aumento da concentração deste composto. Schröberl (1989) cita que a reativação da atividade bacteriana por meio dos co-substratos, como álcoois alifáticos, aldeídos ou ácidos carboxílicos, são eficazes para um melhor desempenho destes microrganismos na degradação de compostos recalcitrantes. Alguns co-substratos simples como álcoois de cadeia curta (etanol e metanol), representam alternativas como fontes de carbono facilmente degradável e de baixo custo (MACEDO et al., 2015).

Delforno et al. (2012) avaliaram a remoção de 14 mg.L^{-1} de LAS padrão em reator anaeróbio de leito expandido (EGSB) em meio sintético com metanol ($0,34 \text{ mL.L}^{-1}$) e etanol ($0,27 \text{ mL.L}^{-1}$) como co-substratos. Estes autores obtiveram remoção superior a 90% para ambos TDH de 26 e 32 horas, sendo que as DQO afluentes foram de $856 \pm 82 \text{ mg.L}^{-1}$ e $798 \pm 78 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. A remoção de LAS foi de $47,8 \pm 6,2$ e $73,6 \pm 5,6\%$ para TDH de 26 e 32 horas, com LAS afluyente de $14,4 \pm 1,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $13,3 \pm 3,2 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Ferreira (2012) verificou a degradação de LAS em RALF utilizando co-substratos (sacarose e etanol) em conjunto ao substrato sintético contendo extrato de levedura (400 mg.L^{-1}) e bicarbonato (de 400 a 450 mg.L^{-1} , dependendo dos valores de pH e alcalinidade do meio). O estudo foi dividido em quatro diferentes Fases que diferiram com o aumento da concentração de LAS afluyente, proveniente do sabão em pó.

A remoção de DQO, encontrada pelo autor supracitado, foi superior a $78 \pm 8,4\%$ em todas as etapas com DQO afluyente de $573,3 \pm 59,3$ para a Fase I (sem adição de sabão em pó, presença de sacarose e etanol), $615,6 \pm 99,1$ para a Fase II ($6,8 \pm 2,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS, presença de sacarose e etanol), $598,5 \pm 7,4$ para a Fase III ($14,3 \pm 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS, presença de sacarose e etanol) e $581,9 \pm 80,5$ para a Fase IV ($16,4 \pm 2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS, presença apenas de etanol); a remoção média de LAS foi de $37,7 \pm 3,7\%$ para $12,4 \pm 8,4 \text{ mg.L}^{-1}$ afluyente.

Macedo et al. (2015) investigaram a remoção de LAS presente em água residuária de lavanderia em RALF com três Fases diferenciadas pelos substratos presentes, sendo a primeira Fase (R1) com sacarose e etanol (em relação de DQO 1:1), a segunda Fase (R2) tinha apenas etanol, e a terceira Fase (R3) não havia a presença de nenhum co-substrato. As concentrações de etanol e sacarose foram determinadas a fim de alcançar a DQO teórica de 80 mg.L^{-1} . Estes autores encontraram a remoção de LAS de 52% para R1 (LAS afluyente: $18,2 \pm 11,5 \text{ mg.L}^{-1}$),

73% para R2 (LAS afluyente: $25,4 \pm 8,8 \text{ mg.L}^{-1}$) e 77% para R3 (LAS afluyente: $20,1 \pm 6,2 \text{ mg.L}^{-1}$).

No estudo de Macedo et al. (2015) a eficiência se manteve elevada de R2 para R3 devido a comunidade microbiana desenvolvida em resposta ao etanol. Os valores brutos de DQO das amostras foram em média de $2227 \pm 275 \text{ mg.L}^{-1}$. Os microrganismos presentes nas Fases operacionais R2 e R3 foram capazes de alcançar melhor degradação do LAS quando comparada com a Fase operacional com a presença de etanol e sacarose, o que sugere que o etanol é uma opção mais viável e eficiente para enriquecer a comunidade de microrganismos degradadores de LAS.

3.6.2. Álcool Linear Etoxilado

Motteran et al. (2014) operaram por 492 dias um RALF em escala de bancada com areia como material suporte visando a degradação do LAE e utilizando sacarose como co-substrato. Esses autores obtiveram remoções do surfactante de até 98% com alta concentração de LAE afluyente ($97,9 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAE). Esse surfactante foi mais biodegradável que o LAS, quando comparados trabalhos que visaram a degradação do surfactante aniônico, levando em conta a concentração do LAS afluyente em mesmo modelo de reator (MACEDO et al., 2015; OLIVEIRA, 2010).

Macedo et al. (2015) utilizaram o etanol como co-substrato no RALF para a remoção de LAS presente em água residuária de lavanderia comercial. O etanol utilizado foi eficiente e economicamente viável para a degradação do surfactante LAS. Desta forma o LAE, por ser um álcool etoxilado, presente em águas residuárias de lavanderia, pode ser utilizado como co-substrato, levando em conta a hipótese que este é mais biodegradável podendo auxiliar na degradação do LAS.

3.7. Diversidade Microbiana

A degradação de LAS envolve a quebra da cadeia alquílica, do grupo sulfonado e finalmente do anel aromático, e várias espécies de microrganismos estão associadas a essa degradação (PERALES, 1999). Os microrganismos anaeróbios podem utilizar o grupo sulfonado de três formas: como (i)ceptor de elétron; (ii) doador de elétron para a respiração anaeróbia; e (iii) como substrato para a fermentação. Dengler e Cook (1999) descobriram a

redução do grupo sulfonado em cultura pura de *Desulfovibrio desulfuricans*, isolada de sedimento marinho. Esse microrganismo reduziu o organossulfonado em combinação com lactato como doador de elétrons.

Técnicas de biologia molecular vêm sendo utilizadas para caracterizar a comunidade microbiana de reatores utilizados para remover compostos recalcitrantes, como por exemplo o LAS. Rivière et al. (2009) em seus estudos mostraram que por meio da afiliação filogenética dos clones e também dos dados disponíveis em literatura, é possível formar hipóteses a respeito das funções metabólicas dos grupos.

Trabalhos em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo com diferentes materiais suportes para a imobilização da biomassa (espuma de poliuretano, carvão vegetal, cinasita) obtiveram remoção de até 35% de LAS em concentração inicial de aproximadamente 14 mg.L⁻¹ (DUARTE et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009). No qual, análises microbiológicas mostraram também que bactérias redutoras de sulfato estiveram presentes nos reatores indicando a possibilidade de participação desses microrganismos na degradação do surfactante, as quais podem utilizar o grupo sulfonado (SO₃⁻) da molécula do LAS como doador de elétrons.

Oliveira et al. (2010), utilizaram a técnica de clonagem e sequenciamento do RNA ribossomal 16S para avaliar a comunidade microbiana de dois reatores de leito fluidificado usados na remoção de LAS sob condição anaeróbia. Estes autores observaram, diferença entre as comunidades bacterianas do reator preenchidos com pérolas de vidro como material suporte, e do reator que utilizava areia.

Ampla diversidade bacteriana foi encontrada em ambos os reatores, relacionadas com os Filos Proteobacteria, Bacteroidetes, Actinobacteria, Deinococcus-Thermus, Firmicutes, Gemmatimonadetes e Nitrospira. Anaerolineae e Acidobacteria foram encontrados somente no reator contendo areia e clones relacionados a Verrucomicrobia estavam presentes no reator com pérolas de vidro. As proporções encontradas desses grupos foram menores, e as proporções de maior frequência encontradas em ambos os reatores foram os Filos Proteobacteria e Bacteroidetes.

Carosia et al. (2014) operaram um reator de leito fluidificado para a remoção de LAS proveniente de detergente de uso doméstico e obteve 88 clones referente à biomassa da areia, que foi utilizada como material suporte do reator. Dentre os clones relacionados ao Filo Proteobacteria, 38 pertenciam a Classes Betaproteobacteria, Ordem Rhodocyclales. Vinte e sete clones foram relacionados à Classe Deltaproteobactecia, sendo 26 desses clones pertencentes à Ordem Desulfomonadales e apenas um à Ordem Desulfovibrionales. Em relação à Classe Epsilonproteobacteria foram obtidos 11 clones e, um clone relacionado à Classe

Gammaproteobacteria. Demonstrado que a degradação de compostos tóxicos envolve diversos grupos microbianos.

Tanto Carosia et al. (2014) quanto Oliveira et al. (2010) encontraram bactérias semelhantes a *Sediminibacterium* (bacilos Gram negativos) em reator anaeróbio de leiteo fluidificado usado na remoção de LAS, sendo que os primeiros autores utilizaram detergente de uso doméstico e os outros, LAS padrão. Apesar das características fisiológicas dessa bactéria serem pouco conhecidas sua presença em reator anaeróbio com LAS sugere que pode estar associada às vias de degradação do surfactante, ou participação na fermentação (OLIVEIRA et al., 2010).

Duarte et al. (2010) identificaram as populações de microrganismo presentes em reator operado em bateladas sequenciais usado na remoção de LAS, por meio de sequenciamento e análise filogenética do RNA ribossomal 16S. O inóculo foi proveniente de UASB utilizado para tratamentos de dejetos de suinocultura, para isso foi utilizada uma amostra proveniente da última etapa de operação do reator, 22 mg.L⁻¹ de LAS, e alimentação realizada sem a adição de co-substratos. Foi constatada ampla diversidade de microrganismos, sendo que os clones foram relacionados a nove filos distintos: Bacteroidetes (34%), Proteobacteria (18%), Verrucomicrobia (11%), Acidobacteria (2%), Chlorobi (3%), Firmicutes (3%), Actinobacteria (1%), Chloroflexi (1%) e não classificadas (13%). Segundo estes autores a espécie *Pseudomonas* spp. foi a provável responsável pela degradação do LAS. As bactérias do gênero *Syntrophus* podem ter usado o enxofre proveniente da molécula de LAS, e as *Dechloromonas* spp. podem ter usado o anel aromático da molécula de LAS como fonte de carbono e energia, uma vez que já foram relatados estudos sobre o metabolismo destes microrganismos com compostos tóxicos semelhantes (COATES et al. 2001).

Andrade et al. (2017), analisaram a influência do TDH para a remoção de LAS de água de lavanderia comercial em dois reatores (RALF) em escala de bancada (1,2 L), operados em condição anóxica, com LAS afluyente variando de 18,6±4,1 mg.L⁻¹ a 27,1±5,6 mg.L⁻¹ um dos reatores teve TDH de 8 horas (RALF 1), enquanto o outro, 12 horas (RALF 2). Para determinar a diferença entre as populações bacterianas dos dois reatores foram comparados os resultados dos números de unidades taxonômicas operacionais (OTU), foram identificados 25,7% de OTU únicas no RALF 1, em comparação a 46,4%, no RALF 2. A maior diversidade de microrganismos encontrada no RALF 2 sugere que o TDH tem elevada influência na seleção de populações microbianas. Entre as espécies encontradas em ambos os reatores estão as *Acinetobacter*, *Dechloromonas*, *Pseudomonas* e *Zoogloea*.

3.8. Cinética de Degradação

Diversos estudos mostram a complexidade de degradação do LAS, buscando a melhor configuração de reator, melhor tempo de detenção hidráulica e a diversidade e concentração de co-substratos que auxiliem nesse processo. Okada et al. (2013) estudaram a degradação de LAS em reator UASB em cinco etapas diferentes com relação a diversidade e concentração de co-substratos (Inoculação; Fase I - adição de LAS e co-substratos; Fase II - recirculação do efluente; Fase III - instabilidade e recuperação do reator e Fase IV - adição de extrato de levedura). A maior remoção média de LAS ($50 \pm 10\%$) foi observada na última etapa operacional, na qual foi adicionado o extrato de levedura, como substrato mais complexo. O extrato de levedura favorece a formação de consórcios microbianos mais diversos, auxiliando na degradação de surfactantes (JIMENEZ et al., 1991).

Motteran et al. (2016) estudaram a cinética de produção de metano e degradação de LAS padrão e LAS proveniente de água residuária de lavanderia comercial sob diferentes fontes de inóculo em reatores em batelada: (i) auto fermentação, inóculo de reator UASB de tratamento de águas residuárias de abatedouro de aves, (ii) inóculo de reator UASB de sistemas de tratamento de águas residuária na produção de suínos e (iii) inóculo de reator UASB termofílico no tratamento de vinhaça da cana-de-açúcar.

Motteran et al. (2016) observaram com esse estudo, que o uso de biomassa proveniente do sistema de tratamento de águas residuárias da indústria canavieira (UASB operado sob condição termofílica) não foi favorável para a produção de metano e degradação de LAS ($0,33 \pm 0,3$ h) em comparação com a biomassa mesofílica ($0,13 \pm 0,02$ h), tanto o inóculo do UASB oriundo do tratamento de águas residuárias do abatedouro de aves e da produção de suínos. Portanto, os autores comprovaram que ambas as fontes LAS podem influenciar na cinética da produção de metano e a degradação da matéria orgânica e que a origem do inóculo (diversidade microbiana) tem influência direta na remoção do surfactante

As rotas metabólicas na degradação anaeróbia de LAS não são totalmente conhecidas. As informações limitadas indicam as seguintes considerações: (1) LAS pode ser usado como fonte de enxofre por bactérias anaeróbias sob condições limitadas de sulfato (DENGGER; COOK, 1999); (2) ácido benzenosulfônico e benzaldeído podem ser produzidos como metabólitos na degradação anaeróbia de LAS (MOGENSEN; HAAGENSEN; AIIRING, 2003); (3) benzeno e tolueno foram encontrados em efluente de reator anaeróbio usado na degradação de LAS (DUARTE, 2006). Lara-Martín et al. (2010) ao estudarem a degradação de LAS em sedimento anóxico marinho, verificaram a transformação deste surfactante em

sulfofenil carboxilatos (SPC) e propuseram uma rota de degradação anaeróbia seguida de sucessivas reações de β -oxidação.

É válido ressaltar que a cinética de degradação do LAS é dependente de vários fatores, tais como: o sistema de tratamento (modelo do reator, tipo de preenchimento do reator, TDH, velocidade de recirculação), a condição de operação do sistema (aeróbio, anaeróbia, micro aeróbio, anóxico ou facultativo), temperatura (mesofílica ou termofílica), e também da microbiota envolvida no processo.

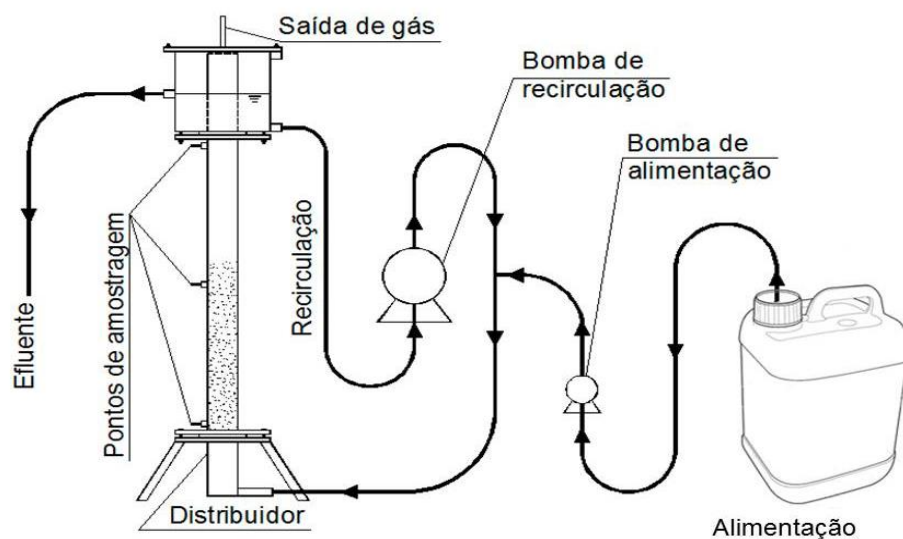
4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado

O RALF, em escala piloto, foi confeccionado em acrílico possuindo as seguintes dimensões: 10 cm de diâmetro e 2,94 m de altura, totalizando volume reacional de 18,8 litros (Figura 4.1). O reator foi mantido sob $24,8 \pm 2,9^\circ\text{C}$ no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da EESC – USP - São Carlos.

O RALF foi preenchido com cinasita (argila expandida) com granulometria entre 1,4 e 1,7 mm, operado com o tempo de detenção hidráulica de 18 ± 2 horas, e vazão de alimentação de aproximadamente 900 mL.h^{-1} .

Figura 4.1 - Desenho esquemático do reator de leito fluidificado



Fonte: Oliveira (2010), modificado

4.2. Alimentação

O reator foi alimentado com LAS oriundo de água de lavanderia comercial, extrato de levedura, soluções de sais, bicarbonato de sódio, álcool etoxilado de cadeia linear (LAE) (até a Fase IV) e etanol (apenas nas Fases III, IV e V). As composições utilizadas para alimentação do RALF estão dispostas nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 - Composição do Substrato Sintético

<i>Nutrientes</i>	<i>Massa/Volume em L</i>
<i>Extrato de Levedura (mg)</i>	300
<i>Bicarbonato de Sódio (mg)</i>	300
<i>Etanol (mg)</i>	205,14
<i>Álcool Etoxilado de cadeia Linear – LAE (mg)</i>	30
<i>Solução de Sais (mL)</i>	1

Fonte: O Autor

Tabela 4.2 - Composição da solução de sais

<i>Sais</i>	<i>Concentração (g.L⁻¹)</i>
<i>NaCl</i>	50
<i>MgCl₂.6H₂O</i>	1,4
<i>CaCl₂.2H₂O</i>	0,9

Fonte: O Autor

O surfactante não iônico utilizado neste estudo, tanto como padrão, quanto para fonte de alimentação do reator é o álcool etoxilado de cadeia linear - LAE (Sigma-Aldrich®) de nome comercial Genapol® C-100.

A solução estoque de LAE foi preparada a partir do surfactante não iônico Genapol® C-100 dissolvido em água ultrapurificada e armazenada à 4°C em frascos âmbar protegidos da luz e periodicamente renovada.

4.3. Inóculo

O RALF foi inoculado com lodo proveniente de reator UASB do tratamento de água residuária de abatedouro de aves, instalado na avícola DACAR situada na cidade de Tiete – SP. O inóculo encontrou-se em forma de grânulos de coloração escura.

Aproximadamente 1,2 L do lodo foi macerado e processado a fim de desfazer os grânulos e adicionado ao reator, este volume correspondeu a 6,3% do volume reacional do RALF. Os sólidos voláteis referentes ao inóculo foram de 1,6 g.L⁻¹. O sistema foi mantido em recirculação (circuito fechado com vazão de 553,2 L.h⁻¹), com substrato sintético, não foi adicionada nenhuma fonte de surfactante.

A alimentação referente a esse período de inoculação foi mantida em recipiente de 20 L a $24,8 \pm 2,9^\circ\text{C}$, cuja a concentração de matéria orgânica média foi de $966,2 \pm 50 \text{ mg.L}^{-1}$. Quando consumido o substrato, nova alimentação era adicionada ao reator.

Para que a imobilização da biomassa na cinasita (material suporte) ocorresse foi necessário o enriquecimento dos microrganismos no reator. A Fase de inoculação foi definida por meio da estabilização da remoção de matéria orgânica, observada nas medições de demanda química de oxigênio (DQO) e teve duração de 17 dias.

4.3.1. Adaptação

Na Fase de adaptação o sistema foi aberto, com duração de 94 dias, sendo então um sistema contínuo com afluente e efluente. Porém a alimentação se manteve apenas com o substrato sintético e sem nenhuma fonte de surfactante, a fim de não causar nenhum efeito tóxico à biomassa, neste período. A alimentação nesta fase operacional passou a ser refrigerada para evitar a fermentação do afluente.

4.4. Fases operacionais com água de lavanderia real

As Fases operacionais (I, II, III, IV, V e VI) foram diferenciadas pela concentração de LAS afluente e adição de etanol e LAE como co-substrato. As concentrações dos surfactantes são apresentadas na Tabela 4.3, assim como a duração de cada Fase.

Tabela 4.3 - Fases operacionais

<i>Fases Operacionais</i>	<i>Concentração de LAS afluente* (mg.L⁻¹)</i>	<i>Concentração de LAE (mg.L⁻¹)</i>	<i>Etanol (mL.L⁻¹)</i>	<i>Duração (dias)</i>
<i>Fase I</i>	7,9±4,7	11,7±6,9	-	78
<i>Fase II</i>	19,4±12,9	19,6±9,1	-	133
<i>Fase III</i>	26,0±11,0	18,9±9,5	0,26	142
<i>Fase IV</i>	43,9±18,0	19,3 ±9,3	0,26	106
<i>Fase V</i>	22,0±10,0	-	0,26	56
<i>Fase VI</i>	20,2±14,5	-	-	57

* Concentração de LAS proveniente da água de lavanderia comercial ajustado quando necessário com LAS padrão.

Fonte: O Autor

4.5. Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas foram realizadas para analisar o afluente, efluente e água residuária de lavanderia (bruta) duas vezes por semana, exceto a análise da série sólidos (sólidos voláteis - SV, sólidos totais - ST e sólidos fixos - SF) que foram realizadas quinzenalmente, e estão dispostos na Tabela 4.4. As análises de ácidos voláteis pelo método titulométrico (DILALLO; ALBERTON, 1961) foram realizadas a partir da Fase IV.

Tabela 4.4 - Análise e parâmetros físico químicos monitorados

ANÁLISE	MÉTODO	REFERÊNCIA
LAS	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	Duarte et al (2006)
	Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas (LC-MS/MS)	Motteran et al. (2017b)
pH	Potenciométrico	APHA (2005)
Sólidos	Gravimétrico	APHA (2005)
Alcalinidade	Titulométrico	Dillalo e Albertson (1961) modificada por Ripley, Boyle e Converse (1986)
DQO	Espectrofotométrico	APHA (2005)
Ácidos Orgânicos	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	Penteado et al. (2013)
	Titulométrico	DiLallo e Alberton (1961)
	Cromatografia Gasosa (CG)	Adorno et al. (2014)

Fonte: O Autor

4.6. Análises cromatográficas

4.6.1. Alquilbenzeno linear sulfonado

A concentração do surfactante aniônico LAS foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC - *High performance liquid chromatography*) e em cromatografia

liquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS/MS - *liquid chromatography and mass spectrometry*).

4.6.1.1. Cromatografia líquida de alta eficiência

Para o monitoramento e determinação da concentração de LAS foi utilizado HPLC (SHIMADZU®) equipado com controlador SCL10AVP, bomba LC-10ADVP, forno CTO-10A e detector de fluorescência RF-10AXL, coluna cromatográfica C8 de fase reversa da SUPELCO®. O método de mensuração do LAS foi desenvolvido e validado por Duarte et al. (2006), no qual as condições cromatográficas empregadas estão descritas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Condições cromatográficas para quantificação do LAS

Coluna	C8 Supelco, 5 µm x15 cm x4,6 mm
Solvente A	Solução de NaClO ₄ 0,075 M em água ultra purificada
Solvente B	MeOH puro
Fluxo	0,5 mL.min ⁻¹
Detector	Fluorescência, com λ excitação 225 nm e λ emissão 290 nm
Forno	35°C

Fonte: Duarte et al. (2006)

4.6.1.2. Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas

Para o monitoramento do LAS por LC-MS/MS foi utilizado o cromatógrafo HPLC da Agilent Technologies® 1260 Infinity com coluna analítica Agilent Technologies® POROSHELL 120 EC-C18 (50 mm x 3,0 mm x 2,7µm). A análise por espectrometria de massas foi efetuada em espectrômetro de massas da ABSciex QTRAP® 5500 equipado com fonte de íons TurboV™, operada no modo electrospray negativo (ESI-) para o LAS e no modo positivo para o LAE. Os parâmetros da fonte iônica foram otimizados utilizando sistema de injeção em fluxo, sendo o curtain gas a 10 V, collision gas em nível médio, a temperatura da fonte de 650°C, ion spray voltage de 4500 V, e a pressão dos gases na fonte para GS1 foi de 45 psi e para GS2 45 psi (Motteran et al., 2017b).

Foi utilizado o software Analyst® 1.5.1 da ABSciex®, para análises, construção do método e operação do LC-MS/MS. A corrida analítica dos surfactantes (LAS e LAE) por

espectrometria possuiu 22 minutos no total, a temperatura da coluna do LC foi de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Os efluentes utilizados na corrida cromatográfica com posterior análise em espectrometria de massas foram os seguintes: (A) trietilamina (5mM), ácido fórmico (5mM) e acetato de amônio (10mM); (B) acetonitrila e ácido fórmico à 0,1%.

O surfactante não iônico LAE (Genapol[®] C-100) neste estudo foi apenas como fonte de carbono (co-substrato) assim a determinação e quantificação não foram os objetivos deste projeto.

4.7. Ácidos Orgânicos Voláteis

Para análise dos ácidos orgânicos voláteis por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi utilizada a metodologia desenvolvida por Penteado et al. (2013) no Laboratório de Pesquisas Biológicas, situado na Escola de Engenharia de São Carlos – USP. Entretanto a partir da Fase IV os ácidos foram mensurados também via cromatografia gasosa (ADORNO et al., 2014) e titulometria, método desenvolvido por Dilallo e Alberton (1961).

Para o método desenvolvido por Penteado et al. (2013) utilizou-se o sistema de HPLC SHIMADZU[®] equipado com bomba LC-10ADVP, amostrador automático SIL-20A HT, forno CT-20A, dois detectores ligados em série: um detector de ultravioleta (UV) com arranjo de diodos do modelo SDP-M10 AVP e um detector por índice de refração RID-10A; além do controlador SCL-10AVP. A coluna cromatográfica utilizada foi AMINEX[®] HPX-87H (300 mm x 7,8 mm da BioRad) e o software utilizado foi o Class-VP (SHIMADZU[®]) para análise dos resultados.

Para a determinação dos ácidos orgânicos voláteis realizada por cromatografia gasosa (CG) (ADORNO et al., 2014), utilizou-se cromatógrafo Shimadzu, modelo CG-2010, com coluna HP-Innovax (30 m x 0,25 mm x 0,50 μm).

Com a metodologia de determinação de ácidos pelo método desenvolvido por Dilallo e Alberton (1961) é possível identificar a concentração de ácidos voláteis totais (AVT) e da alcalinidade a bicarbonato ($A_{\text{BICARBONATO}}$) utilizando-se a mesma amostra já titulada anteriormente na determinação da alcalinidade total.

Para isso é necessário reduzir o pH para 3,3 e ferver a amostra por 3 minutos para remover o dióxido de carbono da solução. Após resfriar a amostra adiciona-se solução padronizada de NaOH $\sim 0,05$ M até pH 4 e despreza-se esse volume; titula-se a amostra ($\text{pH}_{\text{INICIAL}} = 4$) com solução padronizada de NaOH $\sim 0,05$ M até pH 7 e anota-se esse volume

(V). Essa adição permitirá, principalmente, a neutralização dos ácidos orgânicos presentes na amostra, os cálculos são efetuados pela Equação 4.1.

$$AAV(mgCaCO_3/L) = \frac{V \times N_{NaOH} \times 50.000}{V_{amostra}} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Sendo:

- AAV: Alcalinidade à Ácidos Voláteis
- N_{NaOH} : Normalidade do Hidróxido de Sódio
- V: Volume da titulação entre pHs 4,0 e 7,0
- $V_{amostra}$: Volume da amostra

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da água residuária de lavanderia comercial

A caracterização da água residuária de lavanderia comercial foi realizada semanalmente, ou seja, a toda nova remessa de água residuária utilizada na alimentação do RALF. A caracterização estabeleceu o valor de diluição da água residuária de lavanderia com base na concentração do LAS, que variou de acordo com cada fase operacional. A água de lavanderia utilizada neste estudo foi bastante heterogênea com relação aos parâmetros físico-químicos, como a concentração do surfactante LAS, matéria orgânica (DQO), pH e alcalinidade.

Os valores de LAS oriundos da água residuária de lavanderia comercial tiveram elevada variação, com valor médio de $66,2 \pm 55,6 \text{ mg.L}^{-1}$, tendo valores máximo e mínimo de $290,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Braga e Varesche (2014) encontraram valores de LAS em água residuária de lavanderia de $163,6 \pm 247,9 \text{ mg.L}^{-1}$, com concentração máxima de $1023,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e mínima de $12,24 \text{ mg.L}^{-1}$. Essa diferença de concentração de LAS encontrada por Braga e Varesche (2014) e as concentrações no presente estudo indicam que a concentração de surfactantes na água de lavanderia depende de alguns fatores como, o processo de lavagem, quantidade e marca do detergente utilizado, tipo e qualidade do material lavado, teor de fibras, cor (corantes) e outros materiais.

O valor médio para a DQO bruta obtido foi de $712,8 \pm 252,2 \text{ mg.L}^{-1}$ com valores máximos e mínimos de $1116,51 \text{ mg.L}^{-1}$ e $170,99 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Para a DQO filtrada observou-se a DQO média de $692 \pm 456,3 \text{ mg.L}^{-1}$, e $1567,95 \text{ mg.L}^{-1}$ e $82,3 \text{ mg.L}^{-1}$ para os valores de DQO máxima e mínima, respectivamente. A grande variação dos valores de DQO provavelmente está relacionada ao tipo e qualidade do material lavado, teor de fibras, processo de lavagem e quantidade e marca do detergente utilizado, que também interferem na concentração de LAS. Braga e Varesche (2014) também encontraram grande variação de DQO, cujos valores máximo e mínimo para DQO bruta foi de 4796 mg.L^{-1} e 622 mg.L^{-1} , respectivamente, e para a DQO filtrada foram de 4474 mg.L^{-1} e 415 mg.L^{-1} , respectivamente.

O pH da água residuária de lavanderia foi de $8,3 \pm 1,4$, com valor máximo de 10,2 e mínimo de 5,4. Braga e Varesche (2014) ao caracterizarem a água de lavanderia comercial com análises físico-químicas observaram pH médio de $5,6 \pm 0,9$ e valor máximo e mínimo de 6,8 e 3,3 respectivamente, uma vez que a água residuária de lavanderia utilizadas por estes autores era derivada de um detergente ácido, denotando assim valores inferiores de pH quando

comparado com este estudo, na qual a lavanderia comercial que fornecia a água residuária utilizava diversas categorias de detergentes nos processos de lavagem.

De acordo com a legislação brasileira (CONAMA, 2011), o pH adequado para o lançamento de efluentes em corpos hídricos pode variar entre 5 e 9. A água de lavanderia possui pouca alcalinidade, fazendo com que qualquer variação de sua composição resulte na alteração do pH, deixando os valores bastante heterogêneos, podendo ultrapassar os parâmetros legais exigidos pelos órgãos ambientais, necessitando assim de tratamento antes do descarte no corpo receptor, evidenciando a importância do tratamento da água residuária de lavanderia.

A alcalinidade da água residuária de lavanderia comercial também houve grande variação, a qual foi indicada pelos elevados valores do desvio padrão. Em relação a alcalinidades total, parcial e intermediária encontraram-se valores de $212,1 \pm 170,2$ $\text{mCGaCO}_3\text{.L}^{-1}$, $156 \pm 133,3$ $\text{mCGaCO}_3\text{.L}^{-1}$ e $56,0 \pm 40,9$ $\text{mCGaCO}_3\text{.L}^{-1}$, respectivamente. A alcalinidade total média encontrada por Braga e Varesche (2014) foi de $25,9 \pm 20,2$ $\text{mCGaCO}_3\text{.L}^{-1}$ com valor máximo de $82,1$ $\text{mCGaCO}_3\text{.L}^{-1}$, o que foi bem abaixo dos valores de alcalinidade encontrados neste estudo. Estes dados reafirmam que a ampla variedade de compostos na água residuária de lavanderia comercial a torna um efluente complexo.

5.2. Monitoramento do RALF

5.2.1. Alquilbenzeno Linear Sulfonado

O LAS da água de lavanderia foi mensurado via HPLC e o LAS do afluente e efluente do RALF foram monitorados por LC-MS/MS (cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas), esta distinção se fez necessária para se reduzir os custos analíticos de equipamento, além de manter a rotina de alimentação com o valor de LAS afluente desejado.

Os valores médios estipulados para o afluente do RALF foram de $7,9 \pm 4,7$ mg.L^{-1} , $19,4 \pm 12,9$ mg.L^{-1} , $26,0 \pm 11,0$ mg.L^{-1} , $40,6 \pm 20,8$ mg.L^{-1} , $22,0 \pm 10,0$ mg.L^{-1} e $25,7 \pm 12,4$ mg.L^{-1} , para a Fase I, II, III, IV, V e VI, respectivamente. Para o efluente foram encontrados valores médios de $4,4 \pm 1$ mg.L^{-1} , $14,6 \pm 9,9$ mg.L^{-1} , $13,0 \pm 4,8$ mg.L^{-1} , $19,3 \pm 9,6$ mg.L^{-1} , $12,9 \pm 8,6$ mg.L^{-1} , e $16,4 \pm 10,8$ mg.L^{-1} , para a Fase I, II, III, IV, V e VI, respectivamente. Obtendo dessa forma eficiências de remoção de LAS de 43,8%, 24,5%, 50,1%, 56%, 41,2% e 18,8%, para a Fase I, II, III, IV, V e VI, respectivamente (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 - Valores do surfactante LAS

	<i>Fase</i>	<i>Afluente (mg.L⁻¹)</i>	<i>Efluente (mg.L⁻¹)</i>	<i>Eficiência (%)</i>
LAS	I	7,9±4,7	4,4±1,0	43,8
	II	19,4±12,9	14,6±9,9	24,5
	III	26,0±11,0	13,0±4,8	50,1
	IV	40,6±20,8	19,3±9,6	56,0
	V	22,0±10,0	12,9±8,6	41,2
	VI	25,7±12,4	16,4±10,8	18,8

Fonte: O Autor

Notou-se o decréscimo da eficiência de remoção do surfactante quando se compara a Fase I e a Fase II o que pode ser atribuído ao aumento da toxicidade no ambiente que a microbiota não estava adaptada, visto que a eficiência média na Fase I foi de 43,8% (obtendo os valores máxima de eficiência de 81,9% para LAS afluente de 17,9 mg.L⁻¹ no 76º dia de operação). Na Fase II, cuja eficiência média foi de 24,5%, observou-se a eficiência máxima de 80,5% com LAS afluente de 21,6 mg.L⁻¹ no 132º dia (correspondente ao 49º dia de operação da Fase II).

No que se refere à Fase II para a Fase III pode-se observar a elevação da eficiência média de 24,5% para 50,1%, alcançando eficiência máxima de 86,5% para 49,4 mg.L⁻¹ de LAS afluente no 312º dia de operação (correspondente ao 96º dia de operação da Fase III). Essa elevação da eficiência ocorreu, pois, os compostos tóxicos possibilitaram a seleção e adaptação microbiana no reator aumentando a eficiência de degradação do LAS, além disso houve o acréscimo de etanol como co-substrato (Fase III), favorecendo o co-metabolismo microbiano. Segundo Macedo et al. (2015) o acréscimo de etanol ao meio proporciona uma fonte de carbono prontamente disponível para auxiliar na degradação do LAS.

Entre a Fase III e IV a eficiência aumentou, observando-se a eficiência média de 56% para a Fase IV, sendo o maior valor de todas as fases operacionais, alcançando 89,6% de remoção para 89 mg.L⁻¹ de LAS afluente no 445º dia de operação (correspondente ao 40º dia de operação da Fase IV). Esse fato se deve provavelmente a adaptação da biomassa presente no reator à toxicidade do LAS, além da presença do etanol e do LAE (surfactante não iônico) como co-substrato na Fase IV, participando como fonte de carbono facilmente biodegradável.

Quando comparado com as Fases IV e V foi observado decréscimo da eficiência de remoção do LAS, caindo de 56% para 41,2% de remoção, o valor máximo de eficiência de remoção foi encontrado no 559º dia de operação (correspondente ao 41º dia de operação da Fase V), sendo de 73% para 10,7 mg.L⁻¹ de LAS afluente. Este fato provavelmente ocorreu

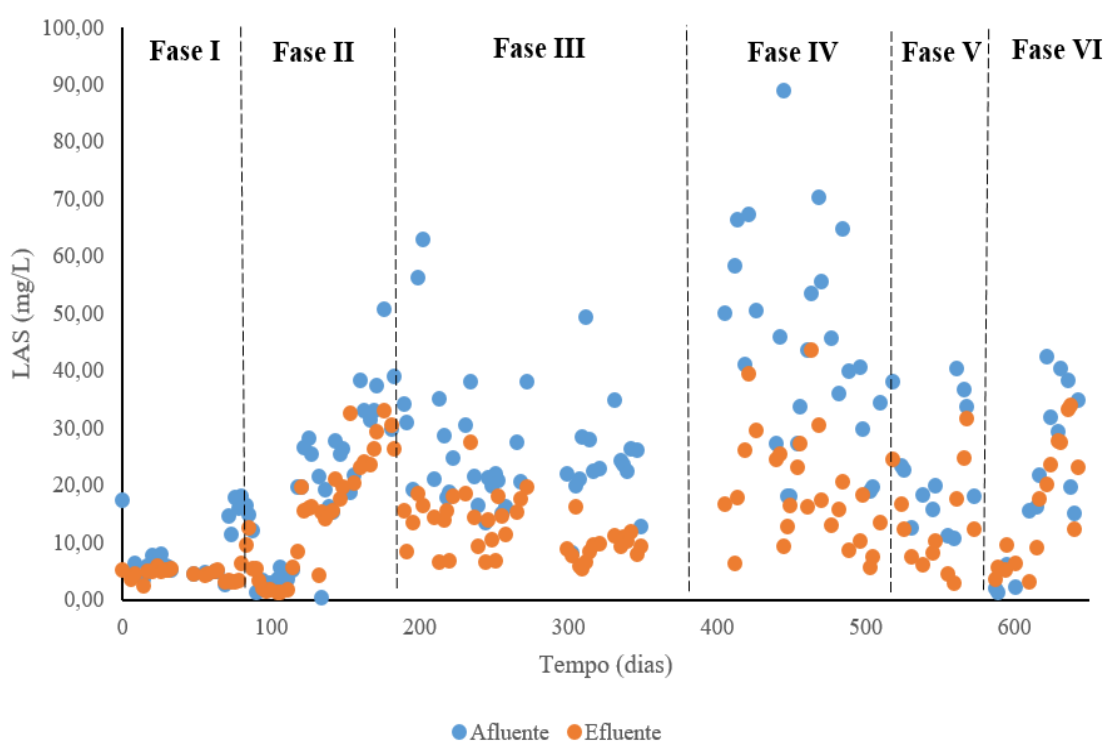
devido a retirada do LAE da alimentação do reator, o que sugere que este surfactante não iônico por ser um álcool de cadeia linear também atuou como co-susbttrato para a remoção do LAS.

As eficiências de remoção entre as Fases V e VI também declinaram, e na Fase VI obteve-se a menor taxa de eficiência de remoção de LAS entre todas as fases operacionais (18,8%), alcançando a eficiência máxima de 79,5% para 15,5 mg.L⁻¹ de LAS afluyente no 609º dia de operação do RALF (correspondente ao 23º dia de operação da Fase VI). Isso pode ser explicado pela ausência dos co-substratos nessa fase operacional, (LAE e etanol), junto a elevada concentração de LAS afluyente (20,2±14,5 mg.L⁻¹) principalmente quando comparada a primeira fase operacional (7,8±4,7 mg.L⁻¹).

O aumento da carga de LAS sem o auxílio dos co-substratos levou ao desprendimento e carreamento da biomassa do RALF na última Fase operacional. Estes dados reafirmam a influência e importância do etanol como co-substrato que auxilia a degradação do LAS, e que a presença de outro surfactante como o LAE (álcool etoxilado de cadeia linear) pode favorecer a degradação do surfactante aniônico.

A Figura 5.1 representa a disposição temporal do surfactante LAS afluyente e efluente em todas as Fases operacionais.

Figura 5.1 - Disposição temporal do LAS afluyente e efluente nas Fases I, II e III por LC-MS, e nas Fases IV, V e VI por HPLC



Fonte: O Autor

Braga et al. (2015) avaliaram a remoção de LAS oriundo de água residuária de lavanderia em RALF em escala de bancada (1,2 L), preenchido com areia como material suporte. Estes autores obtiveram eficiência de remoção de LAS de aproximadamente 57%, com LAS afluente variando entre $9,5 \pm 3,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $27,9 \pm 9,6 \text{ mg.L}^{-1}$ em 489 dias de operação. A eficiência encontrada por esses autores foi similar a eficiência do trabalho atual, devendo-se levar em consideração que o projeto supracitado foi realizado em escala de bancada enquanto o trabalho atual foi realizado em um RALF de 18,8 litros e com cinasita (argila expandida) como material suporte, o que pode ter interferido na diversidade e adesão microbiana.

Segundo estudos de Abboud et al. (2007), Carosia et al. (2014), Ferreira (2012), Khleifat (2006), Lara-Martin et al. (2010), Macedo et al. (2015) e Okada et al. (2013) foi verificado que para o aumento da remoção de LAS em ambiente anaeróbio é necessária uma fonte de carbono suplementar de fácil degradação como sacarose, etanol, fumarato, etc.

Abboud et al. (2007) tinham como objetivo em seu estudo a degradação dos surfactantes aniônicos LAS e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) por meio de um consórcio anaeróbio facultativo de bactérias *Acinetobacter calcoaceticus* e *Pantoea agglomerans* que foram isoladas de águas residuárias e mantidas em condições de 30°C; pH 8,5; e taxas de agitação de 250 rpm; esses autores observaram o aumento significativo de 60% para 90% na degradação de LAS ao acrescentar outras fontes de carbono e nitrogênio como glicose, sacarose, maltose, manitol, cloreto de amônia, nitrato de amônio e extrato de levedura.

Macedo et al. (2015) encontraram eficiência de remoção de LAS de $51,7 \pm 23,9\%$ para LAS afluente de $18,2 \pm 11,5 \text{ mg.L}^{-1}$ a $76,8 \pm 16,9\%$ para LAS afluente de $21,6 \pm 6 \text{ mg.L}^{-1}$, operando reator de leito fluidificado alimentado com água residuária de lavanderia contendo LAS e uso de etanol e sacarose como co-substrato, evidenciando que estes compostos podem auxiliar na remoção biológica do alquilbenzeno linear sulfonado.

Para proporcionar os substratos necessários utilizou-se o etanol, como demonstrado por Macedo et al. (2015) sendo eficiente para remoção de LAS, e o LAE um surfactante não iônico, comprovado em estudo de Motteran et al. (2014) ser um surfactante biodegradável em condição anaeróbia em reator de leito fluidificado (1,2 L). Assim como nos estudos supracitados, o presente estudo com RALF em escala aumentada (18,8 L) preenchido com cinasita (argila expandida) também evidenciou o auxílio dos co-substratos para a remoção de LAS.

5.2.2. Matéria Orgânica

Nas Fase I e Fase II não se observou elevada variação dos valores médios de DQO afluente ($445,1 \pm 66,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $508,1 \pm 157,6 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente), porém ao adicionar o etanol na Fase III a DQO aumentou consideravelmente para $847,2 \pm 275,83 \text{ mg.L}^{-1}$, esse comportamento manteve-se nas Fases IV e V, que também possuíam etanol como fonte de substrato na alimentação, sendo os valores de DQO afluente $1028,5 \pm 194,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $842,7 \pm 178 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente; com a retirada do etanol na última fase operacional (Fase VI) o valor de DQO afluente teve comportamento similar ao das primeiras fases, sendo encontrado o valor médio de $343,1 \pm 123,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

Desta forma, o aumento dos valores de DQO afluente nas Fases III, IV e V ocorreu devido ao acréscimo do etanol no substrato sintético e pelo aumento do volume da água residuária de lavanderia na alimentação do reator, a fim de proporcionar maior concentração de LAS afluente. O LAE não afetou consideravelmente os valores de matéria orgânica (DQO), visto que este surfactante esteve presente nas Fases I, II, III e IV e as mudanças significativas nos valores de DQO só foram notadas entre as fases operacionais que tinham o etanol como co-substrato.

Assim como no presente projeto, Carosia et al. (2014) confirmam esse fato em seu estudo, no qual operaram RALF em escala de bancada (1,2 litro) com areia como material suporte. Estes autores encontraram valores médio de DQO afluente entre $232 \pm 21 \text{ mg.L}^{-1}$ a $869 \pm 63 \text{ mg.L}^{-1}$, ao longo das fases de operação, principalmente quando adicionaram co-substrato na alimentação do reator.

Braga et al. (2015) verificaram variações consideráveis na DQO afluente quando acrescentada água residuária de lavanderia ao substrato sintético, operando também RALF visando a remoção de LAS em água residuária de lavanderia comercial. Quando o RALF foi operado apenas com substrato sintético, os valores médios de DQO afluente eram de $598 \pm 49 \text{ mg.L}^{-1}$ e para a fase com o acréscimo de água residuária de lavanderia eram de $723 \pm 82 \text{ mg.L}^{-1}$, reafirmando que a água residuária de lavanderia comercial influencia diretamente na matéria orgânica biodegradável afluente do sistema de tratamento.

A maior eficiência de remoção de matéria orgânica foi encontrada na Fase I, cujo valor foi de 87%, para DQO afluente de $453,7 \text{ mg.L}^{-1}$, entretanto a eficiência média de remoção para esta fase foi de 75,9% para DQO afluente média de $445,1 \pm 66,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Na Fase II, a maior eficiência observada foi de 72,9%, com DQO afluente de $270,9 \text{ mg.L}^{-1}$, com eficiência de remoção de 40,4% para DQO afluente $508,1 \pm 157,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 - Valores de DQO

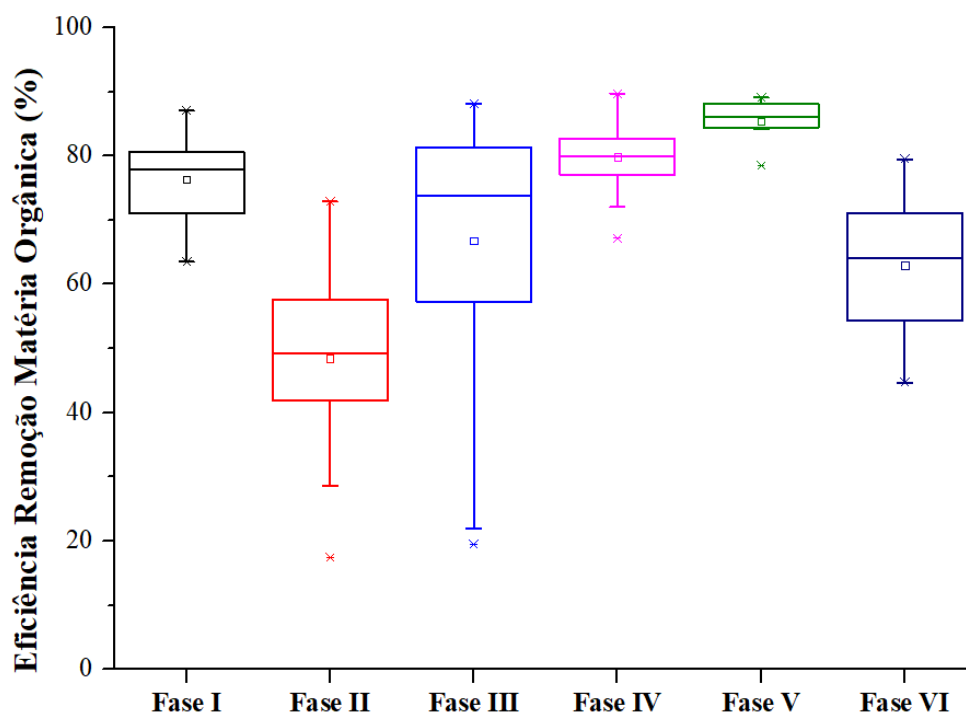
<i>Fase Operacional</i>	<i>DQO afluente (mg.L⁻¹)</i>	<i>DQO efluente (mg.L⁻¹)</i>	<i>Eficiência (%)</i>
<i>Fase I</i>	445,1±66,3	107±42	75,9
<i>Fase II</i>	508,1±157,6	303±113	40,4
<i>Fase III</i>	847,2±275,8	266,5±151,1	68,5
<i>Fase IV</i>	1028,5±194,1	212,2±84,4	79,4
<i>Fase V</i>	842,7±178	125,8±50,5	85,1
<i>Fase VI</i>	343,1±123,2	109,44±44,8	64,1

Fonte: O Autor

Nas Fases III, IV e V com o etanol atuando como co-substrato pode-se observar aumento da remoção de matéria orgânica, quando comparado como da Fase I e Fase II. A maior eficiência observada na Fase III foi de 88,1% para a DQO afluente de 828 mg.L⁻¹, e eficiência de remoção de 68,5% para DQO afluente de 847,2±275,8 mg.L⁻¹. Na Fase IV, a eficiência de remoção alcançou o valor de 89,7% para DQO afluente de 933,7 mg.L⁻¹, entretanto a eficiência média de remoção foi de 79,4% para DQO afluente de 1028,5±194,1 mg.L⁻¹. Com relação a Fase V, além da presença do etanol o LAE foi retirado da alimentação, encontrando assim 89,1% como maior valor de eficiência de remoção de matéria orgânica para DQO afluente de 776,9 mg.L⁻¹, e eficiência média de 85,1% para DQO afluente de 842,7±178 mg.L⁻¹.

Com a ausência dos co-substratos (LAE e etanol) na Fase VI foi observada a queda da eficiência de remoção de matéria orgânica. A maior eficiência encontrada na última Fase operacional foi de 79,5% para DQO afluente de 263,3 mg.L⁻¹, esse valor foi mensurado no início desta Fase operacional. A eficiência média de remoção para a Fase VI foi de 64,1% para DQO afluente de 343,1±123,2%. Este fato pode ser justificado uma vez que estes compostos atuando como substratos para o co-metabolismo auxiliam não só na remoção do LAS como também da matéria orgânica. Os elevados valores dos desvios padrão observados, tanto na remoção de matéria orgânica, quanto do surfactante LAS, são justificados pela utilização de água de lavanderia real na alimentação do reator, com ampla variação da concentração de LAS e matéria orgânica. A eficiência de remoção pode ser melhor visualizada na Figura 5.2.

Figura 5.2 - BoxPlot da eficiência da remoção de matéria orgânica nas Fases operacionais do RALF



Fonte: O Autor

5.2.3. Alcalinidade

Os valores médios encontrados para a alcalinidade total afluente foram de $359,3 \pm 71$ $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, $359,1 \pm 60$ $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, $319,0 \pm 75$ $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, $265,9 \pm 62$ $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, $226,7 \pm 31,6$ $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, $294,9 \pm 92$ $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ para as Fases I, II, III, IV, V e VI, respectivamente. Para a alcalinidade total média efluente foram encontrados os valores de $454,5 \pm 50$ $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, $462,1 \pm 77$ $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, $374,8 \pm 84$ $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, $354,1 \pm 91$ $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, $286,7 \pm 34$ $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, 378 ± 111 $\text{mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, para as Fases I, II, III, IV, V e VI, respectivamente.

Os valores de alcalinidade total efluentes foram maiores que os valores de alcalinidade total afluente, revelando que a concentração de bicarbonato utilizada ($0,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) foi suficiente para manter a estabilidade do sistema, como mostra a Tabela 5.3. Carosia et al. (2014) também observaram valor maior da alcalinidade efluente ($401 \text{ mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) do que a alcalinidade afluente ($319 \text{ mCGaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) no seu estudo sobre a degradação de LAS proveniente de sabão comercial em RALF. Os autores justificaram esse comportamento devido a presença dos compostos no detergente em pó que podem ter compensado o consumo de alcalinidade.

Oliveira (2010) ao trabalhar com degradação de LAS em reator anaeróbio de leito fluidificado observou que os valores de alcalinidade foram ligeiramente menores quando comparados na ausência do surfactante LAS e em comparação com alguns outros estudos de degradação do LAS em reator horizontal de leito fixo (DUARTE et al. (2008); OLIVEIRA et al., 2009), para esses autores os valores de alcalinidade a bicarbonato estiveram sempre acima de $300 \text{ mCGaCO}_3\text{.L}^{-1}$ em todos os estágios de operação para o mesmo substrato sintético e LAS.

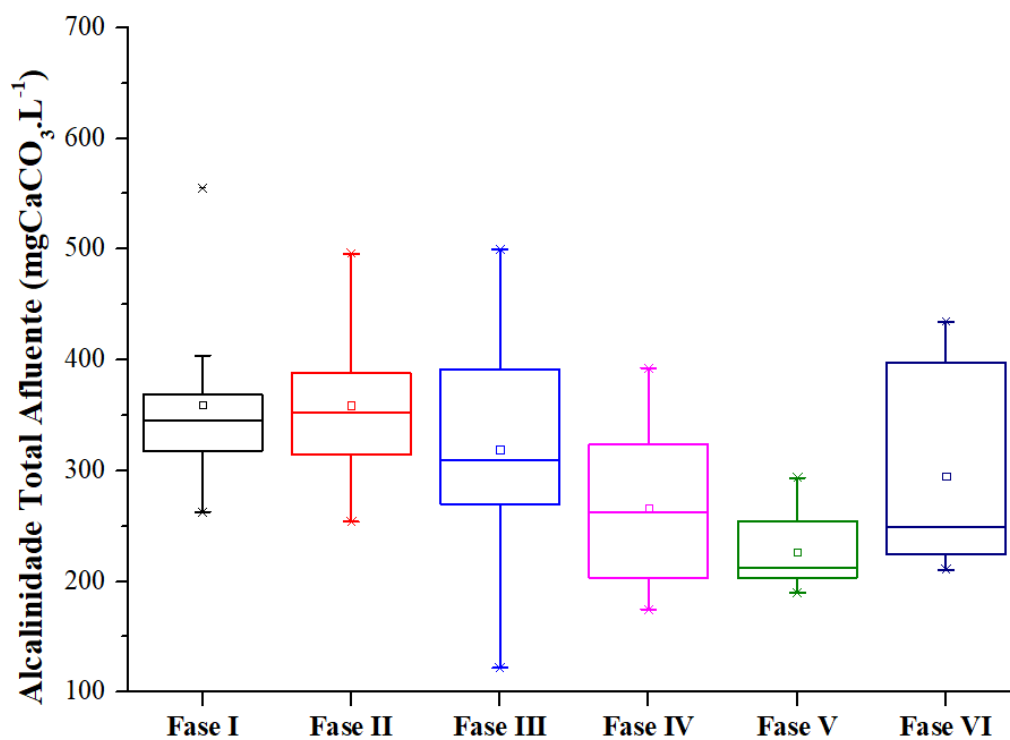
Tabela 5.3 - Alcalinidade Parcial, Intermediária e Total afluyente e efluente do RALF

Fase	Alcalinidade Afluyente ($\text{mCGaCO}_3\text{.L}^{-1}$)			Alcalinidade Efluente ($\text{mCGaCO}_3\text{.L}^{-1}$)		
	<i>Parcial</i>	<i>Intermediária</i>	<i>Total</i>	<i>Parcial</i>	<i>Intermediária</i>	<i>Total</i>
I	337,7±54,3	121,6±23,3	359,3±70,9	338,1±44,5	116,5±22,9	454,5±50,5
II	229,9±45,5	129,2±23,4	359,1±60,2	312,9±70,6	149,2±23,2	462,1±76,7
III	193,0±45,5	126,0±35,6	319,0±75,0	243,7±61,1	130,9±43,8	374,8±83,8
IV	188,2±47,9	77,7±19,61	265,9±61,9	279,1±75,6	75,0±27,4	354,1±90,6
V	165,5±20,0	61,2±13,6	226,7±31,6	238,4±31,6	48,2±8,8	286,7±33,9
VI	225,4±79,1	69,5±14,8	294,9±91,9	313,9±96,2	64,1±16,3	378,0±111,0

Fonte: O Autor

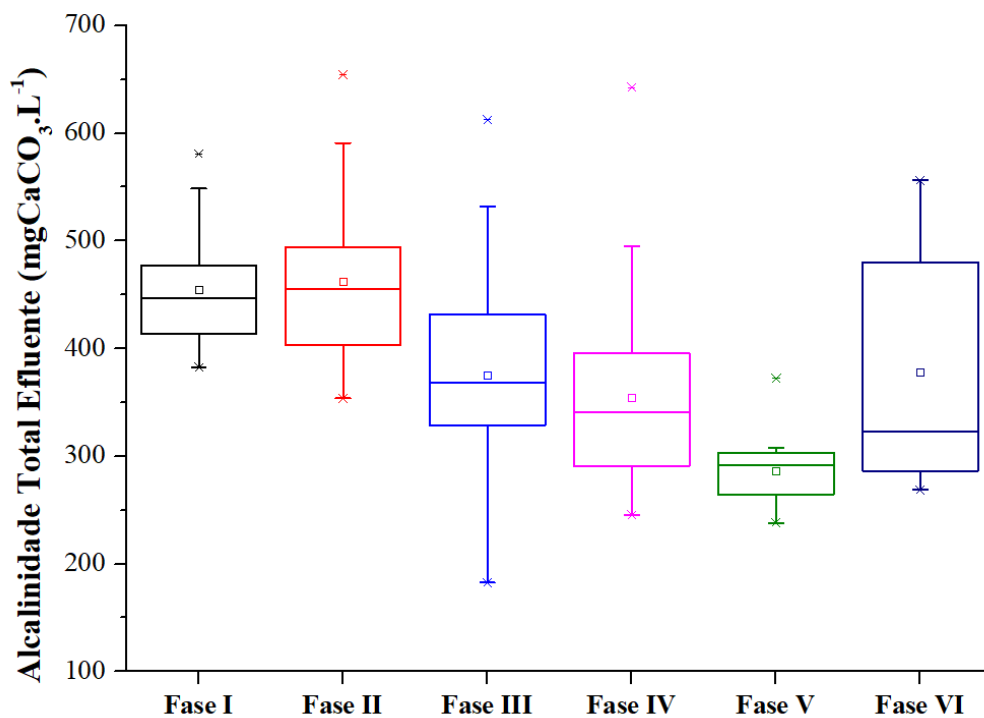
Os dados da alcalinidade total afluyente e efluente estão dispostos nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente. Nestas Figuras podem ser observados que a alcalinidade variou muito pouco no sistema entre as Fases operacionais. Essa baixa variação ocorreu devido a diferença de composição da água de lavanderia comercial. Comparando a Figura 5.3 e Figura 5.4 foi possível observar que a alcalinidade total efluente foi maior em todas as Fases operacionais.

Figura 5.3 - Alcalinidade Total Afluente das Fases I, II, III, IV, V e VI



Fonte: O Autor

Figura 5.4 - Alcalinidade Total Efluente das Fases I, II, III, IV, V e VI



Fonte: O Autor

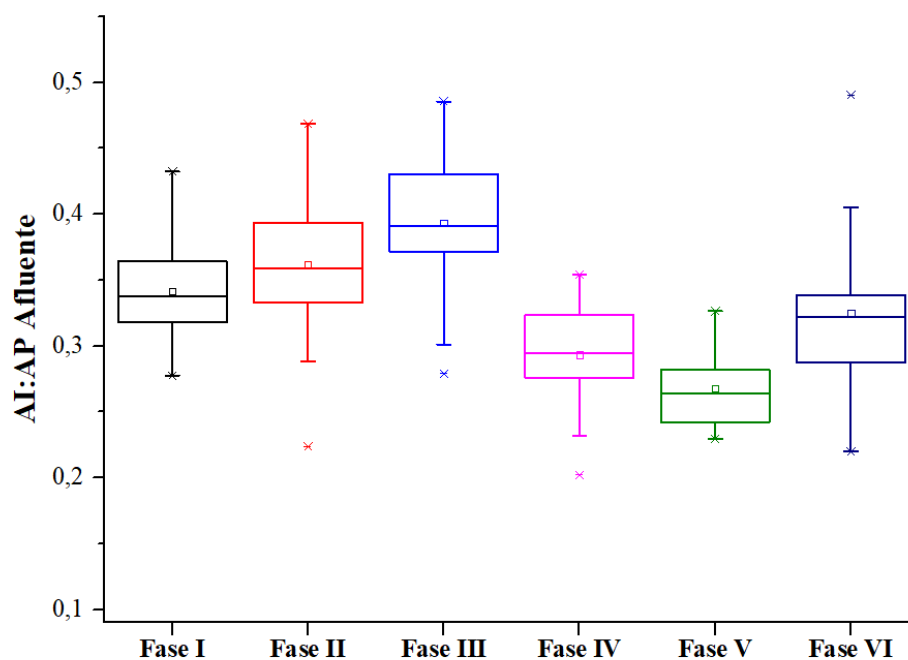
Os valores referentes a relação adimensional entre a alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade parcial (AP) do afluente (AI:AP) são de $0,34 \pm 0,04$, $0,36 \pm 0,05$, $0,39 \pm 0,05$, $0,29 \pm 0,04$, $0,27 \pm 0,03$ e $0,33 \pm 0,07$ para as Fases I, II, III, IV, V e VI, respectivamente. Já os dados para o efluente (AI:AP) são de $0,26 \pm 0,05$, $0,33 \pm 0,06$, $0,35 \pm 0,09$, $0,21 \pm 0,06$, $0,17 \pm 0,03$ e $0,21 \pm 0,02$ para as Fases I, II, III, IV, V e VI, respectivamente, como dispostos na Tabela 5.4. As Figuras 5.5 e 5.6 representam BoxPlots das relações AI:AP afluente e efluente, respectivamente.

Tabela 5.4 - Relação entre Alcalinidade Intermediária e Alcalinidade Parcial para Afluente e Efluente em RALF

	<i>AI:AP Afluente</i>	<i>AI:AP Efluente</i>
Fase I	$0,34 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,05$
Fase II	$0,36 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,06$
Fase III	$0,39 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,09$
Fase IV	$0,29 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,06$
Fase V	$0,27 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,03$
Fase VI	$0,33 \pm 0,07$	$0,21 \pm 0,02$

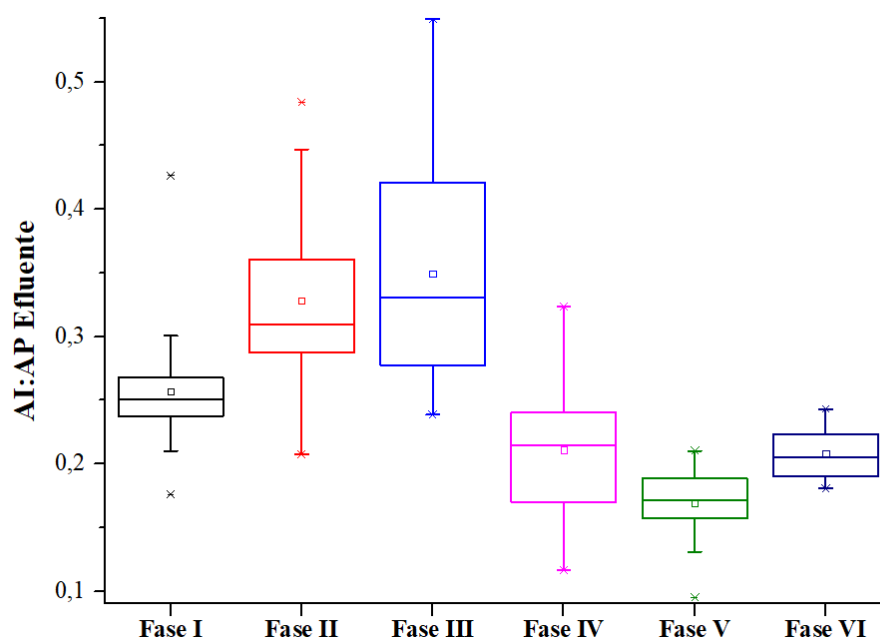
Fonte: O Autor

Figura 5.5 - Relação AI:AP Afluente das Fases operacionais do RALF



Fonte: O Autor

Figura 5.6 - Relação AI:AP Efluente das Fases operacionais do RALF



Fonte: O Autor

Ripley, Boyle e Converse (1986) afirmam que a razão entre a alcalinidade intermediária (AI) e a alcalinidade parcial (AP) indica a estabilidade de sistemas anaeróbios. Valores de AI:AP superiores a 0,3 indicam a ocorrência de possíveis distúrbios no processo de digestão anaeróbia. Os valores encontrados pelo presente estudo estão muito próximos da relação citada por Ripley, Boyle e Converse (1986), indicando boa estabilidade no sistema perante seu tamponamento; fato que pode ter ocorrido devido a recirculação do RALF, que ameniza a toxicidade do afluente.

Braga (2014) operou um RALF para degradação de LAS e compostos xenobióticos presentes em água residuária de lavanderia comercial preenchido com areia como material suporte em escala de bancada (1,2 L) em cinco etapas: I, adaptação da biomassa, ($575 \pm 28 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO); II ($9,5 \pm 3 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS e $637 \pm 80 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO); III ($23,3 \pm 8 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS e $686 \pm 92 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO); IV ($21,7 \pm 10 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS e $691 \pm 102 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO); V ($27,9 \pm 9,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS e $666 \pm 161 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO).

Braga (2014) encontrou valores superiores ao encontrado nesse estudo na relação AI:AP afluente ($0,52 \pm 0,04$; $0,58 \pm 0,17$; $0,7 \pm 0,14$; $0,73 \pm 0,25$; $0,6 \pm 0,2$; para as cinco diferentes Fases operacionais), porém os valores de AI:AP efluente ($0,3 \pm 0,8$; $0,3 \pm 0,8$; $0,29 \pm 0,1$; $0,4 \pm 0,1$; $0,38 \pm 0,09$, para as cinco diferentes Fases operacionais, respectivamente) também foram muito

próximos a relação estabelecida por Ripley, Boyle e Converse (1986) comprovando a estabilidade do RALF para esta categoria de água residuária.

No presente estudo, os valores do desvio padrão para a relação AI:AP efluente foram baixos, sugerindo a estabilidade do sistema, e sendo um fator de extrema importância para a degradação do LAS (LOBNER et al., 2005).

5.2.4. Ácidos orgânicos voláteis

Os ácidos orgânicos voláteis (AOV) de maior predominância nas Fases operacionais são os seguintes: Fase I (Figura 5.7) - ácido valérico ($55,2 \text{ mg.L}^{-1}$), ácido capróico ($7,9 \text{ mg.L}^{-1}$) e ácido propiônico ($5,7 \text{ mg.L}^{-1}$); Fase II (Figura 5.8) - ácido acético ($25,3 \text{ mg.L}^{-1}$), ácido propiônico ($11,9 \text{ mg.L}^{-1}$) e ácido butírico ($8,7 \text{ mg.L}^{-1}$); Fase III (Figura 5.9) - ácido acético ($63,7 \text{ mg.L}^{-1}$), ácido butírico ($40,5 \text{ mg.L}^{-1}$) e ácido propiônico ($30,2 \text{ mg.L}^{-1}$); Fase IV (Figura 5.10) - ácido acético ($70,7 \text{ mg.L}^{-1}$), ácido butírico ($25,1 \text{ mg.L}^{-1}$) e ácido láctico ($6,4 \text{ mg.L}^{-1}$); Fase V (Figura 5.11) - ácido acético ($5,8 \text{ mg.L}^{-1}$), ácido isovalérico ($4,7 \text{ mg.L}^{-1}$) e o ácido láctico ($1,9 \text{ mg.L}^{-1}$); e Fase VI (Figura 5.12) - ácido acético ($10,9 \text{ mg.L}^{-1}$) e ácido propiônico ($2,1 \text{ mg.L}^{-1}$).

Dentre todas as Fases operacionais pode-se observar que o ácido acético foi o AOV predominante comparado com os demais produzidos no RALF na degradação de LAS em água residuária de lavanderia comercial, com exceção na Fase I, na qual foi observada a predominância do ácido valérico.

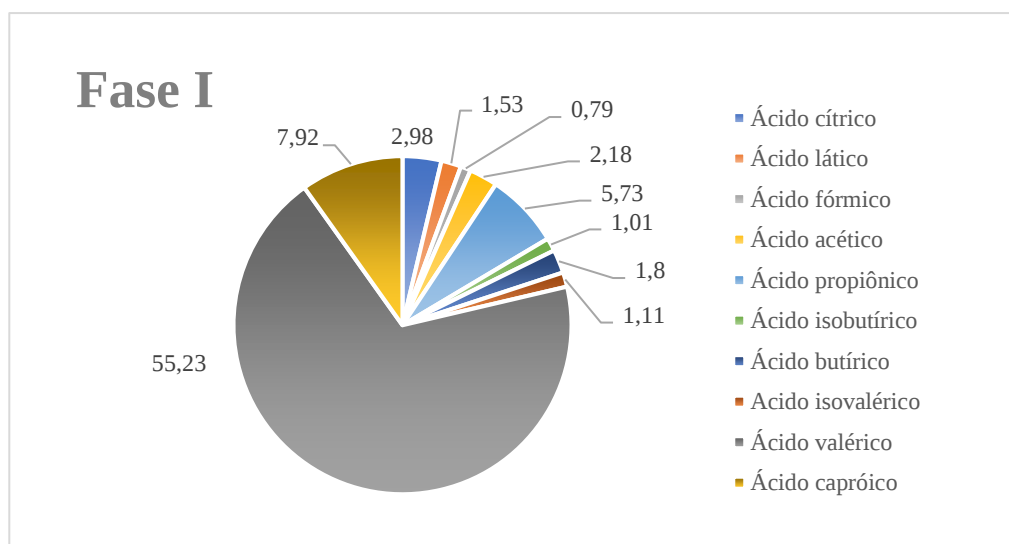
Comparando o perfil de ácidos nota-se que na Fase I houve menor distribuição dos AOV o que pode indicar menor diversidade metabólica dos microrganismos, sob o efeito tóxico tanto do LAS quando dos demais compostos presentes na água de lavanderia. Nas Fases II e III, a distribuição dos ácidos foi mais homogênea, refletida pela adaptação dos microrganismos aos compostos tóxicos do afluente. Este fato está relacionado com a eficiência de remoção de matéria orgânica ao longo das três primeiras Fases operacionais (75,9% na Fase I, com DQO afluente média de $445,1 \pm 66,2 \text{ mg.L}^{-1}$; 40,4% na Fase II, com DQO afluente $508,1 \pm 157,6 \text{ mg.L}^{-1}$; e 68,5% na Fase III, com DQO afluente de $847,2 \pm 275,83 \text{ mg.L}^{-1}$).

A partir da Fase IV a diversidade de ácidos presentes no efluente do RALF começa a diminuir, porém o ácido acético aparece cada vez com maior porcentagem dentre os ácidos produzidos. Esse fato é promovido pelas bactérias acidogênicas e mais especificamente as acetogênicas atuando nos processos da degradação da matéria orgânica (principalmente o extrato de levedura), etanol e LAS, que por ser um composto orgânico complexo sua degradação ocorre em vários estágios bioquímicos consecutivos (AQUINO et al., 2007). Na

Fase V a diversidade e quantidade de ácidos diminui de forma bastante brusca, e na última Fase operacional (Fase VI) encontram-se apenas dois AOV distintos, o que provavelmente se deve aos demais ácidos estarem abaixo do limite de detecção, portanto não puderam ser contabilizados

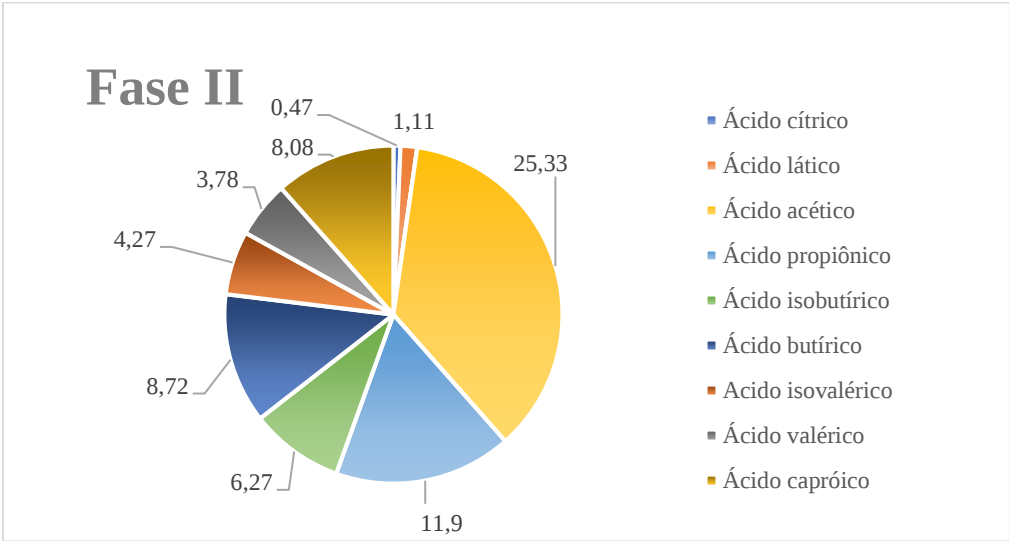
A partir da Fase IV utilizou-se um método titulométrico (DILALLO; ALBERTON, 1961) para complementar a mensuração da quantidade de ácidos voláteis produzidos pelo RALF. Os valores encontrados foram de $46,1 \pm 25,3 \text{ mg.L}^{-1}$, $29,1 \pm 8,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $21,3 \pm 3,9 \text{ mg.L}^{-1}$ para as Fases IV, V e VI, respectivamente, podendo observar que além da diminuição da variedade de ácidos, diminuiu também, a concentração de ácidos no efluente.

Figura 5.7 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase I



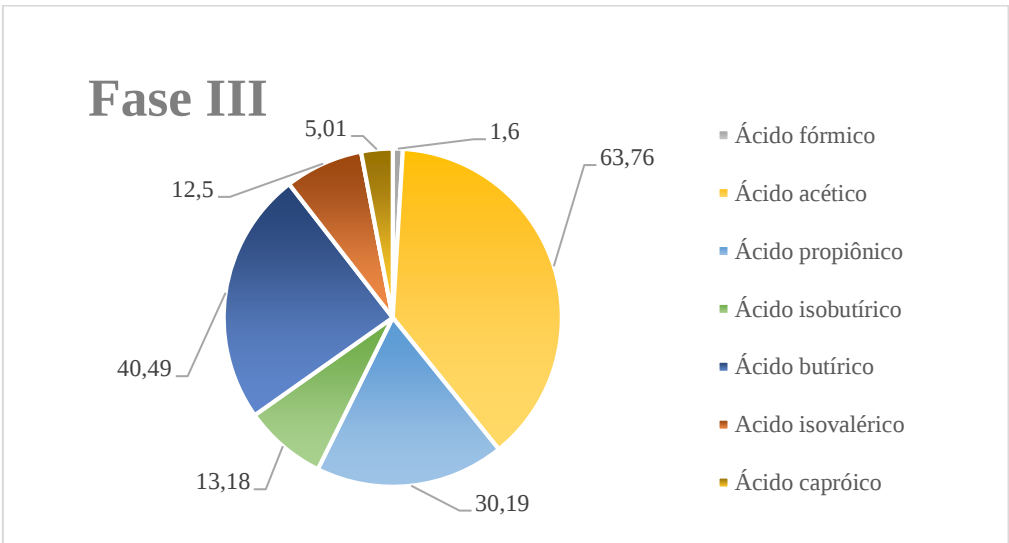
Fonte: O Autor

Figura 5.8 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase II



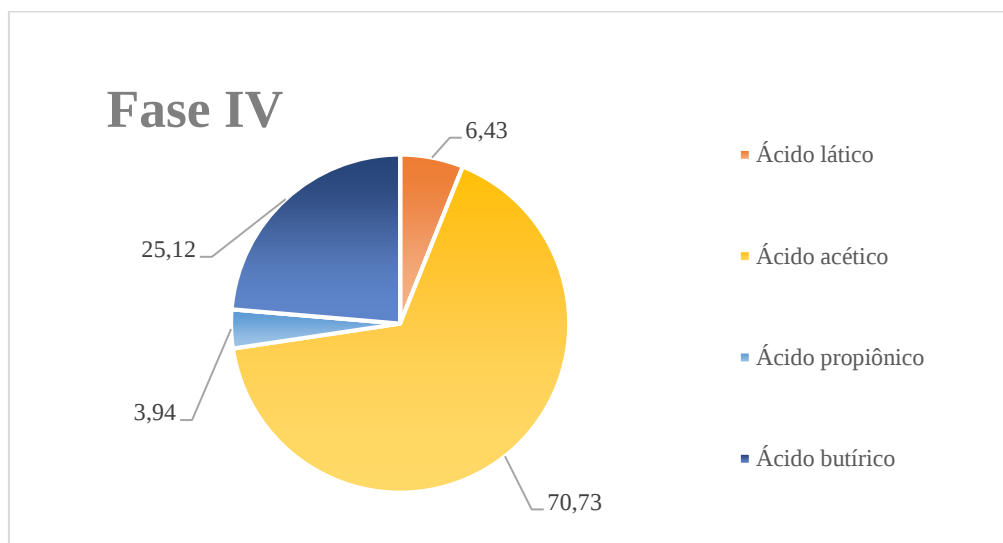
Fonte: O Autor

Figura 5.9 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase III



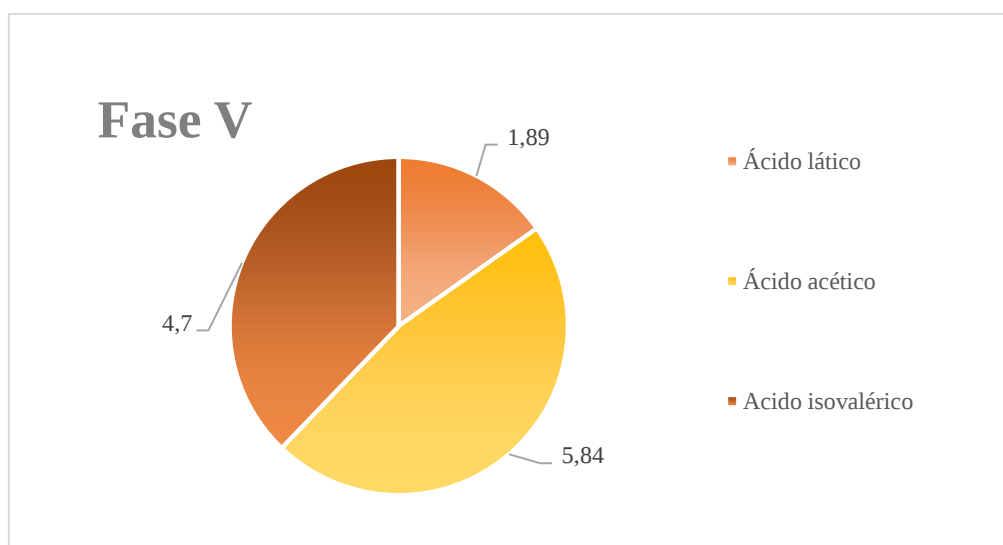
Fonte: O Autor

Figura 5.10 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase IV



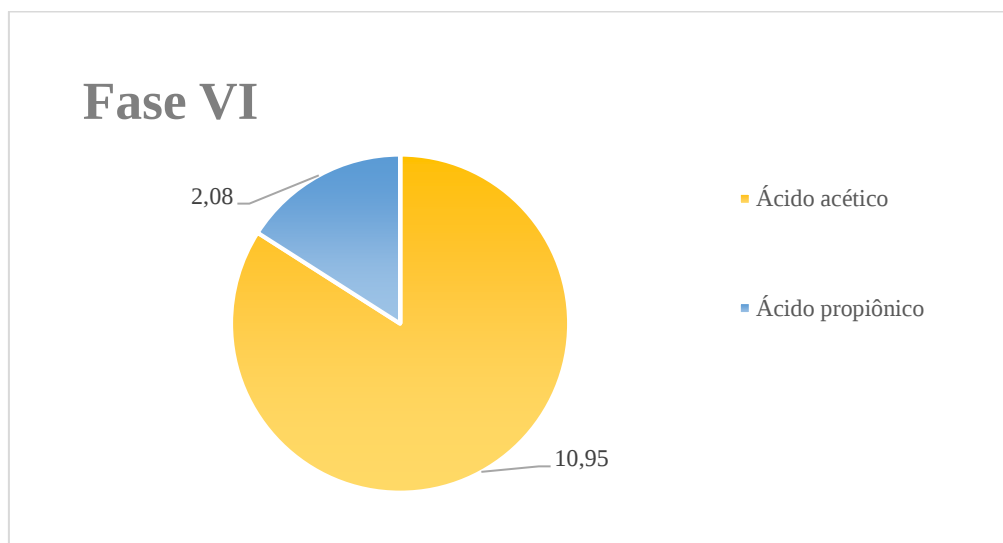
Fonte: O Autor

Figura 5.11 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase V



Fonte: O Autor

Figura 5.12 - Ácidos Orgânicos Voláteis – Fase VI



Fonte: O Autor

Macedo et al. (2015) verificaram a influência de co-substratos na degradação de LAS presente em água residuária de lavanderia em RALF e obtiveram valores de $14,3 \pm 21,7$ mgHAc.L⁻¹ e $11 \pm 20,1$ mgHAc.L⁻¹ de ácido acético. Delforno et al. (2014) avaliaram a degradação de LAS ($11,5 \pm 5,4$ mg/L) em água residuária de lavanderia utilizando reator EGSB. Ambos trabalhos observaram baixos valores de ácidos orgânicos voláteis equivalentes em ácido acético (HAc) de $3,2 \pm 4,9$ mgHAc.L⁻¹ a $7,2 \pm 13,6$ mgHAc.L⁻¹, verificando que para configurações de reatores como o RALF e o EGSB, com alta taxa de recirculação, ocorre baixa produção de ácidos orgânicos voláteis no tratamento de água residuária de lavanderia.

5.2.5. Sólidos

A série de sólidos em sistemas anaeróbios é um importante parâmetro de monitoramento que indica a estabilidade do processo anaeróbio. A alimentação do RALF com água residuária de lavanderia comercial contendo LAS ocasionou o desprendimento da biomassa presente no reator. Segundo Sanderson et al. (2006) este surfactante em concentrações superiores a 20 mg.L⁻¹ podem apresentar toxicidade aos microrganismos presente no sistema. Essa toxicidade do sistema pode ser observada pelo aumento da liberação de sólidos do reator, principalmente da Fase I para a Fase II, nas quais os valores de sólidos totais (ST) foram de $0,042 \pm 0,002$ g.L⁻¹ e $1,6 \pm 2,3$ g.L⁻¹, respectivamente; na Fase III o valor encontrado foi de $0,2 \pm 0,32$ g.L⁻¹.

Posteriormente à Fase III, os valores do desprendimento da biomassa se estabilizou sendo encontrado valores de $0,07 \pm 0,02$ g.L⁻¹ para a Fase IV e $0,073 \pm 0,058$ g.L⁻¹ para a Fase V. Na

Fase VI o valor encontrado foi de $0,05 \pm 0,036 \text{ g.L}^{-1}$. Esta estabilização dos valores de ST nas Fases IV, V e VI, denota que os microrganismos estabelecidos no RALF, principalmente no material suporte, já estavam adaptados à toxicidade do afluente (água residuária de lavanderia comercial contendo LAS).

Os valores obtidos de sólidos voláteis, foram de $0,051 \pm 0,017 \text{ g.L}^{-1}$, $0,624 \pm 0,758 \text{ g.L}^{-1}$, $0,107 \pm 0,133 \text{ g.L}^{-1}$, $0,054 \pm 0,009 \text{ g.L}^{-1}$, $0,057 \pm 0,038 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,033 \pm 0,021 \text{ g.L}^{-1}$ para as Fases I, II, III, IV, V e VI, respectivamente. Já os valores encontrados de sólidos fixos, que representam a parte inorgânica, foram de $0,990 \pm 1,872 \text{ g.L}^{-1}$, $0,091 \pm 0,190 \text{ g.L}^{-1}$, $0,016 \pm 0,011 \text{ g.L}^{-1}$, $0,020 \pm 0,017 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,018 \pm 0,017 \text{ g.L}^{-1}$, para as Fases II, III, IV, V e VI, respectivamente, a Fase I não apresentou valores significativos para sólidos fixos, como está disposto na Tabela 5.5.

Carosia (2011) operando RALF para a remoção de LAS oriundo de sabão comercial obteve resultados diferentes ao desse estudo, encontrando valores de sólidos totais e sólidos voláteis de $0,052 \pm 0,02 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,05 \pm 0,02 \text{ g.L}^{-1}$, respectivamente, para $14,4 \pm 3,5 \text{ g.L}^{-1}$ de LAS afluente, provavelmente os resultados se distinguiram por conta das outras substâncias tóxicas existentes ao sabão comercial além do LAS, como corantes, branqueador ótico, enzimas, fragrância, coadjuvantes, sinergistas e tamponantes (no caso do detergente em pó comercial *OMO Progress®*, utilizado no trabalho supracitado).

Delforno et al. (2014) estudaram a remoção de LAS em água residuária sintética e em água residuária de lavanderia em reator de leito de lodo expandido (EGSB). Os autores encontraram concentrações de sólidos totais voláteis de $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ para a Fase sem LAS e $1,24 \text{ g.L}^{-1}$ nas Fases com LAS padrão e com LAS presente em água residuária de lavanderia. Nessa configuração de reator ocorre uma melhor agitação hidráulica do leito de lodo granulado, resultando em maior expansão e, conseqüentemente, melhorando o contato biomassa-água residuária (KATO et al., 1994). Assim, a elevada toxicidade do LAS e a alta velocidade ascensional aplicada ao reator EGSB pode ocasionar instabilidade e provocar o arraste dos microrganismos que constituem o lodo granulado.

Tabela 5.5 - Sólidos Totais, Voláteis e Fixos nas Fases operacionais do RALF

	Sólidos Totais (g.L⁻¹)	Sólidos Voláteis (g.L⁻¹)	Sólidos Fixos (g.L⁻¹)
<i>Fase I</i>	0,041±0,004	0,041±0,004	-
<i>Fase II</i>	1,613±2,32	0,624±0,758	0,99±1,872
<i>Fase III</i>	0,2±0,317	0,107±0,133	0,091±0,19
<i>Fase IV</i>	0,07±0,02	0,054±0,009	0,016±0,011
<i>Fase V</i>	0,073±0,058	0,057±0,038	0,020±0,017
<i>Fase VI</i>	0,05±0,036	0,033±0,021	0,017±0,018

Fonte: O Autor

A perda de sólidos totais tem relação direta com a eficiência de remoção de matéria orgânica nos sistemas de tratamento biológico. Isso pode ser verificado principalmente nas Fases II e III do RALF, na qual a Fase II teve a maior perda de biomassa perante as outras Fases (1,613±2,32 g.L⁻¹ de sólidos totais), possuindo também a menor eficiência média de remoção de DQO (40,4%), sendo seguida pela Fase III com 0,2±0,317 g.L⁻¹ e com eficiência média de remoção de DQO de 68,5%). Reafirmando assim, que a toxicidade do LAS e demais compostos na água residuária de lavanderia comercial causa o desprendimento da biomassa interferindo diretamente na eficiência do reator.

6. CONCLUSÕES

Diante os resultados obtidos nas Fases operacionais do reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com água residuária de lavanderia comercial pôde-se observar que:

- A eficiência de remoção de LAS em reator anaeróbio de leito fluidificado é alterada com a variação da concentração de LAS afluente, bem como os demais compostos da água residuária de lavanderia podem afetar a biomassa do sistema, interferindo, consequentemente, na remoção de matéria orgânica e no desprendimento da biomassa aderida no material suporte do reator.
- A presença de co-substrato é fator relevante na remoção do surfactante aniônico, uma vez que o etanol auxiliou na degradação, tanto da matéria orgânica, quanto do LAS, mesmo com altas concentrações de LAS afluente.
- O LAE, apesar de ser um surfactante, atuou como co-substrato. Por ser um álcool de cadeia linear, é mais biodegradável que o surfactante aniônico em estudo, auxiliando na estabilidade do reator e remoção de LAS.
- Apesar da água residuária de lavanderia comercial possuir características variáveis no que diz respeito à concentração de matéria orgânica e LAS, verificou-se remoção considerável de ambos os parâmetros neste efluente.
- O RALF em escala aumentada é uma tecnologia eficiente para ser utilizada como processo de tratamento de água residuária de lavanderia contendo LAS, uma vez que foi evidenciada estabilidade do reator perante os parâmetros físico-químicos e remoção significativa de matéria orgânica e LAS deste efluente real.
- Por meio do aumento da concentração de LAS e consequente diminuição de ácidos orgânicos voláteis, observou-se que a concentração de LAS afeta diretamente os microrganismos presentes no reator devido sua toxicidade.

REFERÊNCIAS

- ABBOUD, M.M. et al. Different optimization conditions required for enhancing the biodegradation of linear alkylbenzenesulfonate and sodium dodecyl sulfate surfactants by novel consortium of *Acinetobacter calcoaceticus* and *Pantoea agglomerans*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 41, p. 432-439, 2007.
- ABEL, P.D. Toxicity of synthetic detergents to fish and aquatic invertebrates. **Journal of Fish Biology**, v. 6, n. 3, p. 279-298, 1974.
- ADORNO, M.A, et al. Development and Validation of Two Methods to Quantify Volatile Acids (C2-C6) by GC/FID: Headspace (Automatic and Manual) and Liquid-Liquid Extraction (LLE). **American Journal of Analytical Chemistry**, 5: 406-414, 2014.
- AHMAD, J.; EL-DESSOUKY, H. Design of a modified low cost treatment system for the recycling and reuse of laundry waste water. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 7, p. 937-978, 2008.
- ALMENDARIZ, F.J. et al. Degradation of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in an acidogenic reactor bioaugmented with a *Pseudomonas aeruginosa* (M113) strain. **Water Science Technology**, v. 44, p. 183-188, 2001.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION/AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of water and wastewater**. 20thed. Washington, 2005.
- ANDRADE, M.V.F. et al. Effects of hydraulic retention time, co-substrate and nitrogen source on laundry wastewater anionic surfactant degradation in fluidized bed reactors. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 246-254, 2017.
- AQUINO, S.F. et al. Metodologia para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 2, p.192-201, 2007.
- ASOK, A.K.; JISHA, M.S. Assessment of soil microbial toxicity on acute exposure of the anionic surfactant linear alkylbenzene sulphonate. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 5, n. 5, p. 354-363, 2012.
- BARROS, A.R. et al. Biohydrogen production in anaerobic fluidized bed reactors: effect of support material and hydraulic retention time. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 35, p. 3379-3388, 2010.
- BERNA, J.L. et al. Anaerobic biodegradation of surfactants – scientific review. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 44, n. 6, p. 312, 2007.
- BIGARDI, T.A.R. et al. Destino de surfactantes aniônicos em ETE do tipo lagoa aerada seguida de lagoa de decantação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 45-48, 2003.

BONFIM, J.H. **Remoção de surfactantes (LAS) no tratamento anaeróbio de esgotos domésticos**. 2006. 112f. Tese (Mestrado) - Centro de Tecnologia e Geociências/ Escola de Engenharia, Universidade Federal do Pernambuco, Pernambuco, 2006.

BRAGA, J.K. **Caracterização microbiana e degradação de surfactante aniônico em reator anaeróbio de leito fluidificado com água residuária de lavanderia**. 2014. 257f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

BRAGA, J.K.; VARESCHE, M.B.A. Commercial laundry water characterisation. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 5, p. 8-16, 2014.

BRAGA, J.K. et al. Biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate in commercial laundry wastewater by an anaerobic fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Science and Health. Part A – toxic/hazardous substances & environmental engineering**, v. 50, n. 9, p. 946-957, 2015.

BRAND, B.W.; VAN LEEUWEN, I.M.; KOOIJMAN, S.A. A General model for multiple substrate biodegradation. Application to cometabolism of structurally non-analogous compounds. **Water Research**, v. 37, p. 4843–4854, 2003.

CAROSIA, M.F. **Caracterização microbiana e degradação de detergente de uso doméstico em reator anaeróbio de leito fluidificado**. 2011. 90f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

CAROSIA, M.F. et al. Microbial characterization and degradation of linear alkylbenzene sulfonate in an anaerobic reactor treating wastewater containing soap powder. **Bioresource Technology**, v. 167, p.316-323, 2014.

CESIO NEWS: european committee of organic surfactants and their intermediates. N.15, Sept. 2014. Disponível em:
<<http://www.cefic.org/Documents/Industry%20sectors/CESIO/CESIO-Newsletter-15-Septembre2014.pdf>>. Acesso em: 10 June 2016.

COATES, J.D.R. et al. Anaerobic benzene oxidation coupled to nitrate reduction in pure culture by two strains of Dechloromonas. **Nature**, v. 411, p. 1039-1043, 2001.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 26 jun. 2016.

_____. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 26 jun. 2016.

COSTA, M.J.C. **Tratamento biológico de efluentes de lava-jatos**. 2006. 101f. Dissertação (Mestrado) – PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba/Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2006.

DELFORNO, T.P. et al. Microbial characterization and removal of anionic surfactante in na expanded granular sludge bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 107, n. 0, p. 103-109, 2012.

_____. Effect of biomass adaption to the degradation of anionic surfactants in laundry wastewater using EGBS reactors. **Bioresource Technology**. v. 154, p. 114-121, 2014.

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

DENTEL, S.K. **Effects os surfactants on sludge devt/atering and pollutant fate**. Delaware: Water Resources Center; University of Delaware, 1993. (Project Report).

DIEZ BLANCO, V.; GARCIA ENCINA, P.A.; FDZ-POLANCO, F. Effects of biofilm growth, gas and liquid velocities on the expansion of anaerobic fluidized bed reactor (AFBR). **Science**, v. 29, n. 7, p. 1649-1654, 1995.

DILALLO, R.; ALBERTON, O.E. Volatileacids by direct titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 33, n. 4, p. 356-356, 1961.

DUARTE, I.C.S. **Caracterização microbiológica da remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reatores anaeróbios com biofilme e células planctônicas**. 2006. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

DUARTE, I.C.S. et al. Development of method by HPLC to determine LAS and its application in anaerobic reator. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 117, n. 7, p. 1360-1367, 2006.

_____. Evaluation of the microbial diversity in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor treatinf linear alkylbenzene sulfonate. **Biodegradation**, v. 19, p. 357-385, 2008.

_____. Degradation of detergent (linear alkylbenzene sulfonate) in an anaerobic stirred sequencing-batch reactor containing granular biomass. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, p. 129-134, 2010.

FAN, L.S. **Gas-liquid-solid fluidization engineering**. Boston: Buttherworths, 1989. (Buttherworths series in Chemical Engineering).

FERREIRA, F.V. **Influência do co-substrato na remoção de sabão em pó de uso doméstico e na diversidade microbiana de reator anaeróbio de leito fluidificado**. 2012. 133f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

HUMAN AND ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT ON INGREDIENTS OF HOUSEHOLD CLEANING PRODUCTS. **LAS** – Linear Alkylbenzene Sulphonate (CAS n. 68411-30-3). Auderghem: HERA, 2013.

IZA, J. Fluidized bed reactor for anaerobic wastewater treatment. **Water Science Technology**, v. 24, n. 8, p. 109-132, 1991.

JENSEN, J. Fate and effects of linear alkyl benzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment. **Science of the Total Environment**, v. 226, n. 2/3, p. 93-111, Feb. 1999.

JIMENEZ, L. et al. Mineralization of linear alkylbenzene sulfonate by a 4-member aerobic bacterial consortium. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 57, n. 5, p. 1566-1569, 1991.

KATO, M.T. et al. Feasibility of expanded granular sludge bed reactors for the anaerobic treatment of low-strength soluble wastewaters. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 44, n. 4, p. 469-479, 1994.

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

LARA-MARTÍN, P.A. et al. Anaerobic degradation pathway of linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sulfate-reducing marine sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 5, p. 1670-1676, 2010.

LEMR, K. Homologue separation of linear alcohol ethoxylates by highperformance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 732, n. 2, p. 299-305, May 1996.

LI, H.Q.; SCHRODER, H.F. Surfactants - standard determination methods in comparison with substance specific mass spectrometric methods and toxicity testing by *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. **Water Science & Technology**, v. 42, p. 391-398, 2000.

LOBNER, T. et al. Effects of process stability on anaerobic biodegradation of LAS in UASB reactors. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 89, n. 7, p. 759-765, 2005.

MACEDO, T.Z. et al. The Comparatives advantages of ethanol and sucrose as co-substrates in the degradation of an anionic surfactant: microbial community selection. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v.38, n.10, p.1835-1844, Oct. 2015.

MANIASSO, M. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

MATTHIJS, E.; DE HENAU, H. Determination of linear alkylbenzene sulfonates in aqueous samples, sediments, sludges and soils using HPLC. **Tenside Surfactantes Detergents**, v. 24, p. 193–198, 1987.

MENDONÇA, N.M. **Tratamento de esgoto sanitário empregando reator de leito expandido em escala plena com zonas aeróbias sobrepostas, construção e operação.**

2004. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MENEZES, J.C.S.S. **Tratamento e reciclagem do efluente de uma lavanderia industrial**. 2005. 118f. Tese (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MOGENSEN, A.S.; HAAGENSEN, F.; AIIRING, K. Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 22, p. 706-711, 2003.

MORAES, M.C.F. **Estudos dos efeitos da radiação ionizante na toxicidade aguda de efluentes que apresentam surfactantes aniônicos**. 2004. 106f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

MORELLI, J.J.; SZAJER, G. Analysis of surfactants: part I. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 3, n. 4, p. 539-552, 2000.

MOTTERAN, F. et al. Degradation of high concentrations of nonionic surfactant (linear alcohol ethoxylate) in an anaerobic fluidized bed reactor. **Science of the Total Environment**, v. 481, p. 121–128, 2014.

_____. Kinetics of methane production and biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate from laundry wastewater. **Journal of Environmental Science and Health - part A – toxic/hazardous substances and environmental engineering**, v. 51, n. 14, p. 1288-1302, 2016.

_____. Influence of sucrose on the diversity of bacteria involved in nonionic surfactant degradation in fluidized bed reactor. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.228, p.21-35, 2017a. DOI: 10.1007/s11270-016-3193-4.

_____. Simultaneous determination of anionic and nonionic surfactants in commercial laundry wastewater and anaerobic fluidized bed reactor effluent by online column-switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Science of the Total Environment**, v. 580, p. 1120-1128, Feb. 2017b.

MUNGRAY, A.K.; KUMAR, P. Degradation of anionic surfactants during drying of UABRS sludges on sand drying beds. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 995-1002, 2008.

_____. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 981-987, 2009.

NICOLELLA, C.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. Wastewater treatment with particulate biofilm reactors. **Journal of Biotechnology**, v. 80, p. 1-33, 2000.

OKADA, D.Y. et al. Influence of co-substrates in the anaerobic degradation of an anionic surfactant. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 499-506, 2013.

OLIVEIRA, L.L. **Influência do material suporte na degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) em reator anaeróbio.** 2006. 134f. Tese (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

_____. **Remoção de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) e caracterização microbiana em reator anaeróbio de leito fluidificado.** 2010. 176f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 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. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1261-1268, 2009.

_____. Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in fluidized bed reactor by microbial consortia in diferente support materials. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5112-5122, 2010.

_____. LAS degradation in a fluidized bed reactor and phylogenetic characterization of the biofilm. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 521-529, 2013.

PENTEADO, J.C.P.; SOUD, O.A.S.; CARVALHO, L.R.F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1038-1046, 2006.

PENTEADO, E.D. et al. Influence of seed sludge and pretreatment method on hydrogen production in packed-bed anaerobic reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 6137–6145, May 2013.

PERALES, J.A. Linear alkylbenzene sulphonates: biodegradability and isomeric composition. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 63, n. 1, p. 94-100, July 1999.

PRATS, D. et al. LAS homolog distribution shift during waste water treatment and composting ecological implications. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, n. 9, p. 1599-1638, Sept. 1993.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 8, n. 5, p. 406-411, May 1986.

RIVIÈRE, D. et al. Towards the definition of a core of microorganisms involved in anaerobic digestion of sludge. **The ISME Journal**, v. 3, n. 6, p. 700-714, June 2009.

SAINT-EXUPÉRY, A. **O Pequeno príncipe.** 48.ed. Rio de Janeiro: Agir, 2009.

SANDERSON, H. et al. Occurrence and weight-of-evidence risk assessment of alkyl sulfates, alkyl ethoxysulfates, and linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in river water and sediments. **Science of the Total Environment**, v. 368, n. 2/3, p. 695-712, Sept. 2006.

SANZ, I.; POLANCO, F. Low temperature treatment of municipal sewage in anaerobic fluidized bed reactors. **Water Research**, v. 24, n. 4, p. 463-469, Apr. 1990.

SANZ, J.L. et al. Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **Biodegradation**, v. 14, n. 1, p. 57-64, Jan. 2003.

SCHRÖBERL, P. Basics principles of LAS biodegradation. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 26, p. 86-94, 1989.

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

SIGMA-ALDRICH®. Sodium dodecylbenzenesulfonate. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/sodiumdodecylbenzenesulfonate348482515530011?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 10 jun. 2015.

_____. Genapol® C-100. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Genapol%C2%AE+C-100&interface=Product%20Name&N=0+&mode=mode%20matchpartialmax&lang=pt®ion=BR&focus=productN=0%20220003048%20219853286%20219853075>>. Acesso em: 10 jun. 2015.

TAVARES, T.G.A. et al. Produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbio de leito fluidificado sob condições termofílicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., Fortaleza, 2016. **Anais...** São Paulo: ABEC, 2016.

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactants and subsurface remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 12, p. 2324-2330, Dec. 1992.

WILKES, H. et al. Anaerobic degradation of n-hexane in a denitrifying bacterium: Further degradation of the initial intermediate (1-methylpentyl) succinate via c-skeleton rearrangement. **Archives of Microbiology**, v. 177, n. 3, p. 235-243, 2002.

WOLF, W.; FEIJTEL, T. Terrestrial risk assesment for linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in sludge-amended soils. **Chemosphere**, v. 36, n. 6, p.1319-1343, Mar. 1998.

YING, G.G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. **Environmental International**, v. 32, p. 417-431, 2006.

ZHANG, C.; BENNETT, G.N. Biodegradation of xenobiotics by anaeróbia bactéria. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 67, n. 5, p. 600-618, 2005.