

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ANA LUÍSA DO VALE MARQUES

Remoção de LAS de água residuária de lavanderia comercial combinada com esgoto doméstico em reator de leito fluidificado operado em escala aumentada com variação da velocidade de fluidificação, TDH e dosagem de co-substrato.

São Carlos

2018



ANA LUÍSA DO VALE MARQUES

Remoção de LAS de água residuária de lavanderia comercial combinada com esgoto doméstico em reator de leito fluidificado operado em escala aumentada com variação da velocidade de fluidificação, TDH e dosagem de co-substrato.

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Ambiental

Orientador: Profa. Dra. Maria Bernadete Amâncio Varesche

São Carlos

2018

**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.**

M357r Marques, Ana Luísa do Vale  
Remoção de LAS de água residuária de lavanderia comercial combinada com esgoto doméstico em reator de leito fluidificado operado em escala aumentada com variação da velocidade de fluidificação, TDH e dosagem de co-substrato. / Ana Luísa do Vale Marques; orientadora Maria Bernadete Amâncio Varesche. São Carlos, 2018.  
Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. LAS. 2. Etanol. 3. Velocidade de fluidificação.  
4 . DGGE. 5. Co-substrato. I. Título.

# FOLHA DE JULGAMENTO

---

Candidato(a): **Ana Luisa do Vale Marques**

Data da Defesa: 30/11/2018

Comissão Julgadora:

**Maria Bernadete Amancio Varesche Silva (Orientador(a))**

**Fabricio Motteran**

**Thais Zaninetti Macedo Carmelo**

Resultado:

Aprovada

Aprovada

Aprovada



**Prof. Dr. Marcelo Zaiat**

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação



## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, por sempre ter se preocupado em me oferecer o melhor possível: criação, cuidados, conselhos e amor infindável. Obrigada por estar ao meu lado em todos os momentos. Nada seria possível sem você.

Ao meu pai, pelo amor e por tanto me inspirar em meus desafios como pesquisadora. Não há pessoa que fique mais orgulhosa com minhas conquistas acadêmicas.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Bernadete Amâncio Varesche, pela oportunidade, direcionamento, auxílio, correções e ensinamentos. Sem dúvidas os aprendizados irão me acompanhar por toda vida profissional.

À doutoranda, Thaís Zaninetti Macedo, pelos ensinamentos, parceria e paciência. Foi um privilégio poder ter esse acompanhamento.

Ao Fabrício Motteran pela oportunidade inicial de aprendizado. À Bianca, minha “madrinha” de Iniciação Científica, pelas tardes no LPB, paciência e disponibilidade para me ajudar.

Ao meu “padrinho” e anjo da guarda de Iniciação Científica, Henrique, por todos os ensinamentos e ajuda sem poupar esforços.

À Gabi, por toda ajuda, parceira e calma em todos os momentos que trabalhamos juntas.

Às minhas irmãs por terem me recebido com muito amor. À Paula por ter me presenteado com dois sobrinhos lindos: Sofia e Pedro. Ao meu irmão Pedro por sempre estar ao meu lado, mesmo com a distância. À minha cunhada, Janine, e ao meu irmão pelo maior presente que poderia ganhar esse ano: Olivia.

À toda minha família: tias, tios, primos e primas. Agradeço em especial à minha tia Ane e meus primos André e Gabriel por todo apoio e suporte durante os anos que passei em São Paulo estudando.

Ao Simon, pela infinita paciência em todos os momentos, incentivo, parceria, apoio e amor.

À minha amada sala, 016, por dividir comigo as alegrias e desafios da graduação. Agradeço em especial aos que estiveram mais próximos, me auxiliando e incentivando em todos os momentos: CG, Chico, Churros (team LPB), Dé, Faraó, Gi, Lu, Mia, Mica, Pri, Selfie (team LPB), Spider e Yuki.

À Rafa pelos conselhos, conversas, apoio e inspiração.

À toda família ambiental pelo acolhimento, momentos vividos e pelos novos horizontes.

Agradeço especialmente à Índia e Marina por terem oferecido o meu primeiro abrigo.

À minha companheira de apartamento, Isa, por aguentar minhas chatices e pelo lar são carlense que criamos.

Às minha amigas que me acompanham e torcem por mim muito antes dessa trajetória: Ângela (e Luísa), Camila, Carol, Giu, Letícia, Lígia, Mari (e tia Lilian) e Paola.

As comissões organizadoras da XIV e XV SEA pela compreensão em todos os momentos. Foi um prazer e um crescimento trabalhar com cada membro.

À minha professora de inglês, Karina, pelas correções, aprendizados e incentivos.

Às funcionárias da lavadeira, pelas coletas e por sempre me receberem com muito carinho.

Aos funcionários do transporte, em especial ao senhor Gerson, pela disponibilidade, auxílio e carinho.

Aos professores, alunos e funcionários do LPB. A disponibilidade, alegria e conhecimento de cada um foi de imenso auxílio e inspiração.

Aos docentes da USP - São Carlos que transmitiram tanto conhecimento. Cada aprendizado será levado com muito respeito.

Ao CNPq e a EESC por proporcionarem essa oportunidade.

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu. Há tempo de nascer, e tempo de morrer; tempo de plantar, e tempo de arrancar o que se plantou.”

Eclesiastes 3:1-2



## RESUMO

MARQUES, A.L.V. **Remoção de LAS de água residuária de lavanderia comercial combinada com esgoto doméstico em reator de leito fluidificado operado em escala aumentada com variação da velocidade de fluidificação, TDH e dosagem de co-substrato.** 2016. 71 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

No presente estudo foram apresentados os resultados de remoção de matéria orgânica e de degradação do surfactante aniônico alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) proveniente de água residuária de lavanderia comercial combinado com esgoto doméstico em reator de leito fluidificado. O reator foi operado em escala aumentada (19,8 L), com areia como material suporte. Foram realizadas sete fases de operação, diferenciadas pela velocidade de fluidificação, presença de co-substrato etanol e tempo de detenção hidráulica (TDH). O reator foi alimentado com água residuária de lavanderia e esgoto doméstico em todas as fases. As velocidades de fluidificação aplicadas foram 30% maior que a velocidade mínima de fluidificação nas fases I, II, III, VI e VII, igual a velocidade mínima de fluidificação na fase VI e 30% menor que a velocidade de fluidificação na fase V. O co-substrato etanol foi adicionado em diferentes concentrações nas fases II (50 mg.L<sup>-1</sup>), III (200 mg.L<sup>-1</sup>), IV (200 mg.L<sup>-1</sup>), V (200 mg.L<sup>-1</sup>) e VI (100 mg.L<sup>-1</sup>). O TDH aplicado e a concentração de LAS afluente, respectivamente, para cada fase foram de: 21,4±2,4 h e 19,8±10,8 mg.L<sup>-1</sup> (fase I); 17,8±2,0 h e 23,8±16,8 mg.L<sup>-1</sup> (fase II); 20,9±4,7 h e 23,5±11,6 mg.L<sup>-1</sup> (fase III); 21,2±6,7 h e 21,9±12,4 mg.L<sup>-1</sup> (fase IV); 18,4±2,6 h e 23,7±16,8 mg.L<sup>-1</sup> (fase V); 19,5±2,9 h e 9,87±5,30 mg.L<sup>-1</sup> (fase VI); 30,4±2,5 h e 15,0±10,92 mg.L<sup>-1</sup> (fase VII). A adição de etanol proporcionou acidificação no sistema, sendo observada a maior quantidade de ácidos orgânicos voláteis (120,9±48,2 mgHAc.L<sup>-1</sup>) na fase V. Obteve-se a maior eficiência de remoção de LAS (82,0±18,5%) e de matéria orgânica (73,8±12,7%) na fase com o maior TDH aplicado (30,4±2,5h), ausência de etanol e velocidade de fluidificação 30% maior que a velocidade mínima de fluidificação (fase VII). Foi observada ampla variação da concentração tanto de matéria orgânica (820,8±336,9 mg.L<sup>-1</sup> e 295,9±132,9 mg.L<sup>-1</sup>) quanto de LAS (133,7±51,5 mg.L<sup>-1</sup> e 5,0±4,3 mg.L<sup>-1</sup>) para água residuária de lavanderia e esgoto doméstico, respectivamente, pois ambos são efluentes reais e complexos.

Palavras-chave: Surfactante. Etanol. Vazão de recirculação. DQO. DGGE.



## ABSTRACT

MARQUES, A.L.V. **LAS removal of commercial laundry wastewater combined with domestic sewage in a fluidized bed reactor operated on enlarged scale with variation of the fluidization velocity, HRT and co-substrate dosing.** 2016. 71 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

This monograph presents the results of organic matter removal and degradation of sulphonated linear alkylbenzene anionic surfactant (LAS) from commercial laundry wastewater combined with household sewage in a fluidized bed reactor operated. The reactor was operated on increased scale (19.8L), with sand as support material. Seven stages of operation were performed, differentiated by fluidization velocity, presence of co-substrate ethanol and hydraulic retention time (HRT). The reactor was fed with wastewater from domestic laundry and sewage in all phases. The fluidization velocities applied were 30% higher than the minimum fluidization velocity in phases I, II, III, VI and VII, equal to the minimum velocity of fluidization in phase VI and 30% lower than the velocity of fluidization in phase V. Ethanol was added at different concentrations in phases II (50 mg.L<sup>-1</sup>), III (200 mg.L<sup>-1</sup>), IV (200 mg.L<sup>-1</sup>), V (200 mg.L<sup>-1</sup>) and VI (100 mg.L<sup>-1</sup>). The HRT applied and the concentration of the affluent LAS, respectively, for each phase was: 21.4 ± 2.4h and 19.8 ± 10.8 mg.L<sup>-1</sup> (phase I); 17.8 ± 2.0 h and 23.8 ± 16.8 mg.L<sup>-1</sup> (phase II); 20.9 ± 4.7 h and 23.5 ± 11.6 mg.L<sup>-1</sup> (phase III); 21.2 ± 6.7 hours and 21.9 ± 12.4 mg.L<sup>-1</sup> (phase IV); 18.4 ± 2.6h and 23.7 ± 16.8 mg.L<sup>-1</sup> (V phase); 19.5 ± 2.9 h and 9.87 ± 5.30 mg.L<sup>-1</sup> (phase VI); 30.4 ± 2.5h and 15.0 ± 10.92 mg.L<sup>-1</sup> (phase VII). The addition of ethanol caused acidification in the system, with the highest amount of volatile organic acids (120.9 ± 48.2 mgHAc.L<sup>-1</sup>) being observed in phase V. The highest removal efficiency of LAS was obtained (82.0±18.6%) and removal of organic matter (73.8 ± 12.7%) in the phase with the highest HRT applied, absent of ethanol and fluidization velocity equal to 30% higher than the minimum fluidization velocity (phase VII). A great range of the concentration of organic matter (820,8±336,9 mg.L<sup>-1</sup> e 295,9±132,9 mg.L<sup>-1</sup>) and LAS (133,7±51,5 mg.L<sup>-1</sup> e 5,0±4,3 mg.L<sup>-1</sup>) it was observed for domestic and domestic wastewater, respectively, since both are real and complex effluents.

Keywords: Surfactants. Ethanol. Recirculation flow. COD. DGGE.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estrutura da molécula de LAS.....	26
Figura 4.1 - Desenho esquemático do reator de leito fluidificado.....	36
Figura 5.1 - BoxPlot da eficiência de remoção de LAS nas fases de operação do reator.....	45
Figura 5.2 - Variação temporal da DQO filtrada afluente e efluente.....	46
Figura 5.3 - BoxPlot da eficiência de remoção de matéria orgânica nas fases de operação do reator.....	47
Figura 5.4 - Valores de pH afluente e efluente.....	50
Figura 5.5 - BoxPlot Alcalinidade Total Afluente nas Fases Operacionais.....	50
Figura 5.6 - BoxPlot Alcalinidade Total Efluente nas Fases Operacionais.....	51
Figura 5.7 - BoxPlot Alcalinidade Parcial Afluente nas Fases Operacionais.....	51
Figura 5.8 - BoxPlot Alcalinidade Parcial Efluente nas Fases Operacionais.....	52
Figura 5.9 - BoxPlot Alcalinidade Intermediária Afluente nas Fases Operacionais.....	52
Figura 5.10 - BoxPlot Alcalinidade Intermediária Efluente nas Fases Operacionais.....	53
Figura 5.11 - Relação AI:AP efluente nas Fases Operacionais.....	54
Figura 5.12 - Quantidade de ácidos orgânicos voláteis para as Fases Operacionais.....	55
Figura 5.13 - Porcentagem de ácidos orgânicos voláteis para as Fases Operacionais.....	57
Figura 5.14 - Dendograma baseado no índice Bray-Curtis para amostras do reator.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Fases operacionais.....	38
Tabela 4.2 - Caracterização e monitoramento.....	39
Tabela 5.1 - Valores de monitoramento de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS).....	44
Tabela 5.2 - Valores de monitoramento de DQO.....	46
Tabela 5.3 - Valores de pH afluente e efluente.....	48
Tabela 5.4 - Valores de alcalinidade total, parcial e intermediária afluente e efluente.....	50
Tabela 5.5 - Razão entre a alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP) para afluente e efluente.....	54
Tabela 5.6 - Concentração de ácidos orgânicos voláteis para as fases de operação do reator.....	55
Tabela 5.7 - Sólidos suspensos efluente nas fases de operação do reator.....	58
Tabela 5.8 - Resultado dos índices de diversidade e estimador de riqueza.....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AI	–	Alcalinidade intermediária
AOV	–	Ácidos orgânicos voláteis
AP	–	Alcalinidade parcial
APHA	–	<i>American Public Health Association</i>
ARLC	–	Água Residuária de Lavanderia Comercial
cm	–	Centímetros
CONAMA	–	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DGGE	–	<i>Denaturing gradient gel electrophoresis</i> (eletroforese em gel de gradiente desnaturante)
DQO	–	Demanda química de oxigênio
EESC	–	Escola de Engenharia de São Carlos
EGSB	–	<i>Expanded granular sludge bed</i> (reator de leito granular expandido)
ETE	–	Estações de Tratamento de Esgoto
ET	–	Etanol
g	–	Grama
h	–	Hora
hab	–	Habitante
HPLC	–	<i>High performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alta eficiência)
L	–	Litro
LAS	–	<i>Linear alkylbenzene sulfonate</i> (alquilbenzeno linear sulfonado)
LPB	–	Laboratório de Processos Biológicos
m	–	Metro
M	–	Molar
mg	–	Miligrama
mL	–	Milimetro
°C	–	Graus Celsius
PAH	–	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i> (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos)
PCB	–	<i>Polychlorinated biphenyls</i> (bifenilas policloradas)

PCR	–	<i>Polymerase Chain Reaction</i> (reação em cadeia da polimerase)
PET	–	Poliestireno
pH	–	Potencial hidrogeniônico
PVC	–	Cloreto de polivinila
RLF	–	Reator de leito fluidificado
s	–	Segundo
SST	–	Sólidos suspensos totais
SSV	–	Sólidos suspensos voláteis
STTP	–	Tripolifosfato de sódio
TDH	–	Tempo de detenção hidráulica
UASB	–	<i>Upflow anaerobic sludge blanket</i> (reator anaeróbio de fluxo ascendente)
USP	–	Universidade de São Paulo
UV	–	Ultravioleta
Vf	–	Velocidade de fluidificação
Vmf	–	Velocidade mínima de fluidificação

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
2 OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo Principal.....	23
2.2 Objetivo Específico.....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	25
3.1 Surfactantes.....	25
3.1.1 Alquilbenzeno Linear Sulfonado.....	25
3.2 Impactos Ambientais.....	26
3.3 Remoção e Degradação do Alquilbenzeno Linear Sulfonado.....	27
3.4 Água Residuária de Lavanderia Comercial.....	28
3.5 Esgoto Doméstico.....	29
3.6 Reator de Leito Fluidificado.....	30
3.7 Co-substrato.....	31
3.7.1 Etanol.....	32
3.8 Diversidade Microbiana.....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Reator de Leito Fluidificado.....	36
4.2 Inóculo.....	37
4.3 Alimentação.....	37
4.4 Caracterização e monitoramento.....	39
4.5 Biologia molecular.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 Caracterização da água residuária de lavanderia comercial e do esgoto doméstico.....	41
5.1.1 Caracterização da água residuária de lavanderia comercial.....	41
5.1.2 Caracterização do esgoto doméstico.....	42
5.2 Monitoramento do Reator de Leito Fluidificado.....	42
5.2.1 Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado.....	42
5.2.2 Remoção de Matéria Orgânica.....	45
5.2.3 pH e Alcalinidade.....	48
5.2.4 Ácidos Orgânicos Voláteis.....	55
5.2.5 Sólidos.....	58

5.2.6 Caracterização Microbiana.....	59
6 CONCLUSÕES.....	63
REFERÊNCIAS.....	65

## 1. INTRODUÇÃO

Alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) constitui um surfactante aniônico composto por uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares variando de C10 a C16 com predominância de C10 a C13 (PENTEADO, 2006). A estrutura molecular dos surfactantes contém um grupo polar (hidrofílico) e um grupo apolar (hidrofóbico). Devido a essa característica, os surfactantes são importantes componentes de produtos de limpeza, como detergente e sabão, e constituintes de produtos de higiene pessoal. Assim, o LAS merece destaque por ser o surfactante atualmente mais utilizado. Em 2013 a produção total deste surfactantes foi de 2,98 milhões de toneladas na Europa Ocidental (CESIO, 2014).

Água residuária de lavanderia comercial configura efluente com alta concentração de LAS, de até  $1.024 \text{ mg.L}^{-1}$  (BRAGA; VARESCHE, 2014). O descarte desse efluente sem tratamento adequado pode causar problemas ambientais como a formação de espuma, impossibilitando os processos naturais de autodepuração nos corpos d'água, e inibição dos microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico em estações de tratamento de esgoto (OLIVEIRA, 2010). Dessa forma, estudos têm visado à remoção do LAS por meio de processo físico-químico de adsorção, oxidação avançada, e ainda por meio da degradação.

A degradação anaeróbia do LAS tem sido estudada na última década, principalmente pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Processos Biológicos da EESC-USP. A primeira configuração reacional empregada buscando o estudo da degradação de LAS foi o reator horizontal de leito fixo (RAHLF) (DUARTE et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009). Posteriormente, foi utilizado reator em bateladas sequenciais (DUARTE et al., 2010). Em meio sintético contendo LAS comercial®, os pesquisadores obtiveram eficiência de remoção do surfactante de até 37% para concentração de LAS afluente de até  $14 \text{ mg.L}^{-1}$ . Foram encontrados resultados de eficiência superior de remoção do surfactante em solução sintética contendo LAS padrão em reator anaeróbio de leito fluidificado com areia como material suporte (OLIVEIRA et al., 2009). Foram também empregados reator com biomassa granular, tais como reator de manta de lodo (UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*) (OKADA et al., 2013) e reator de leito expandido (EGSB) (DELFORNO et al., 2012, 2015).

No entanto, nos reatores UASB e EGSB foram aplicados TDH elevados, superiores a 30 horas, para eficiências de remoção entre 70-80% de LAS para concentração próxima de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  afluente (OKADA et al., 2013). Já no reator RLF, aplicou-se TDH inferiores ou iguais a 18 horas. Além disso, para concentração afluente por volta de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de LAS foram obtidas

a eficiência de remoção superiores ou próximas a 80% (BRAGA et al., 2015; MACEDO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2010). Em geral, nos reatores de leito fluidificado, há maior adesão de biomassa, o que permite operar sob altas taxas orgânicas e melhores condições de mistura (ZHANG et al., 2007).

Desta forma, este estudo visou contribuir com o melhor entendimento sobre o comportamento do reator de leito fluidificado em escala aumentada na degradação do LAS, investigando o tratamento da combinação da água residuária de lavanderia comercial com esgoto doméstico e determinando a velocidade ascensional ótima aplicada por meio da taxa de recirculação. Isto porque, este parâmetro operacional influencia diretamente na transferência de massa e no gasto energético de operação do reator. Além disso, a adição de co-substratos metabólicos de fácil degradação tem sido apontada na literatura como via de obtenção de melhores resultados quanto a eficiência de remoção de LAS (ANDRADE et al. 2017; MACEDO et al. 2015). Desta forma, pretendeu-se avaliar a adição de etanol, bem como, sua dosagem no afluente do reator. Por fim, foi avaliada a aplicação de TDH elevado (próximo aos aplicados em configurações reacionais como UASB e EGSB) na eficiência de remoção do tóxico.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Principal

Avaliar a remoção e degradação de LAS em água residuária de lavanderia combinada com esgoto doméstico em reator de leito fluidificado sob diferentes velocidades de fluidificação, o tempo de detenção hidráulica (TDH) e a dosagem de etanol como co-substrato.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar físico-quimicamente a água residuária de lavanderia e o esgoto doméstico;
- Avaliar a remoção da matéria orgânica e LAS no reator de leito fluidificado alimentado com água residuária de lavanderia comercial e esgoto doméstico sob diferentes velocidades de mínima fluidificação;
- Avaliar os ácidos orgânicos voláteis durante a operação do RLF;
- Avaliar a influência do co-substrato etanol e do tempo de detenção hidráulica na eficiência de remoção de LAS quando empregado esgoto doméstico e água residuária de lavanderia comercial;
- Avaliar a variação da comunidade microbiana nas diferentes etapas de operação por meio da técnica molecular.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Surfactantes

Os surfactantes fazem parte dos agentes de limpeza em geral, sendo também conhecidos como tensoativos, os quais englobam quaisquer compostos capazes de alterar as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas (BORSATO; MOREIRA; GALÃO, 2004).

A estrutura molecular dos surfactantes é assimétrica, sendo constituída em um grupo apolar hidrofóbico, que repele água, e um grupo polar hidrofílico, que possui afinidade com a água (MUNGRAY; KUMAR, 2008). Segundo Bigardi et al. (2003) a classificação dos surfactantes é feita de acordo com a carga elétrica da parte hidrofílica. Desse modo, a parte polar da molécula pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não iônica ou anfotérica; enquanto a parte apolar geralmente é uma cadeia de hidrocarbonetos (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Os surfactantes têm como propriedade fundamental a tendência de formar estruturas micelares. As micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica que se associam em solução aquosa a partir de certa concentração crítica, formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, manifestando a ação detergente do surfactante (MANIASSO, 2001). Devido a essa propriedade, os surfactantes são importantes componentes de produtos de limpeza doméstica e industrial e mercadorias voltadas para higiene pessoal.

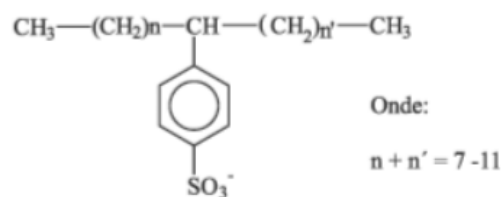
Após o uso, essas substâncias que constituem águas residuárias e esgoto doméstico chegam ao corpo receptor por meio de ETE ou despejos ilegais (YING, 2005). Nas ETE os surfactantes são parcialmente degradados e parcialmente adsorvidos no lodo. A disposição final do lodo ocorre em aterros sanitários ou no solo, visto a possibilidade de sua utilização como insumo para fertilizantes agrícolas.

##### 3.1.1. Alquilbenzeno Linear Sulfonado

O Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) é um surfactante aniônico muito utilizado em produtos de limpeza e cosméticos, representando 40% de todo surfactante utilizado mundialmente (SANZ et al., 2000). Essa alta utilização do LAS pode ser explicada devido às ótimas propriedades detergentes e a seu relativo baixo custo (GARCIA et al., 2005). Ademais, o LAS apresenta solubilidade satisfatória e ampla capacidade de formação de espuma.

O LAS comercial é formado por uma mistura de isômeros de posição e homólogos, na qual cada homólogo contém um anel aromático sulfonado na posição *para*. A proporção destes homólogos variam de acordo com a aplicação específica do surfactante (BERNA et al., 2007). A ligação do anel aromático com a cadeia alquílica linear ocorre em qualquer posição, com exceção dos carbonos terminais. A cadeia alquílica varia entre 10 e 16 carbonos (C10 – C16), com predominância de C10 a C13 (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006). (Figura 3.1).

Figura 3.1 – Estrutura da molécula de LAS



Fonte: Penteado, Seoud e Carvalho (2006)

### 3.2. Impactos ambientais

Devido ao seu alto consumo, o LAS pode ser encontrado em ambientes aquáticos e terrestres. O LAS é um composto recalcitrante e sua meia-vida é de aproximadamente 3 horas para águas continentais e de 1 a 5 dias quando presente na superfície do solo (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006). O tamanho da cadeia do LAS está relacionado com seu grau de toxicidade, apresentando maior grau na presença de menores cadeias alquílicas (GARCIA et al., 2005).

O LAS também age diminuindo a tensão superficial na interface água/ar, causando diminuição na concentração do oxigênio dissolvido do corpo hídrico. Devido sua propriedade de formação de micelas o LAS é capaz de solubilizar óleos e inseticidas, inibindo a degradação de agentes poluentes como PCBs (Bifenilas Policloradas) e PAHs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006). Além disso, a formação de espuma configura impacto em rios e em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) (BERNA et al., 2007). Concentrações de 1 a 20mg.L<sup>-1</sup> de LAS são suficientes para a formação das espumas (BORSATO; MOREIRA; GALÃO, 2004), que podem causar a inibição dos processos de autodepuração dos cursos d'água.

Existem ainda outros impactos nos corpos hídricos gerados pelo descarte sem tratamento prévio de efluentes que contém LAS: o tensoativo em estudo gera a diminuição da concentração de elementos necessários para a manutenção da vida aquática e da permeabilidade da luz, além de provocar eutrofização.

Segundo a Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) número 357 a concentração máxima permitida para substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno é de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  para classe I de águas salinas e  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  para classes I e III de águas doces (BRASILa, 2005).

No meio terrestre, o LAS é inserido pelo uso de fertilizantes agrícolas provenientes de lodos gerados em ETE. Sua aplicação em sistemas agrícolas é o método mais comum para o aproveitamento de lodo. No entanto, o lodo possui elevada concentração de LAS (JENSEN, 1999), pois o surfactante em estudo é adsorvido em sólidos que formam esse resíduo. No solo, o LAS ocasiona toxicidade para a fauna e flora locais, além de apresentar potencial de bioacumulação na cadeia trófica.

### 3.3. Remoção e Degradação do Alquilbenzeno Linear Sulfonado

O emprego de adsorção, oxidação avançada e tecnologias biológicas têm sido usados no tratamento de efluentes que apresentam concentrações de LAS. Karsa e Porter (1995) relataram que o ataque enzimático na estrutura molecular do LAS pode ocorrer na cadeia alquílica, no anel aromático e no substituinte sulfonado. Os processos de biodegradação atuam de forma a alterar as estruturas químicas dos surfactantes, gerando produtos com propriedades químicas e físicas particulares (SALES et al., 1999).

A biodegradação do LAS está relacionada com a estrutura do surfactante. A presença de certos componentes encontrados nas formulações comerciais de tensoativos (enzimas, branqueadores e polímeros naturais modificados e sintéticos) podem influenciar no processo de biodegradação (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006).

Scott e Jones (2000) concluíram que culturas de bactérias são o principal meio para a degradação do LAS pelo uso dos surfactantes como substrato para obter energia e nutrientes, podendo ainda co-metabolizá-los por meio de reações bioquímicas microbianas (YING, 2005). Por meio da biodegradação primária, a bactéria quebra a molécula do LAS promovendo a perda da capacidade de reduzir a tensão superficial. Já no processo de biodegradação total, ou mineralização, ocorre a completa conversão da molécula do tensoativo em gás carbônico, água,

sais inorgânicos, sulfato e produtos relacionados com o processo metabólico dos microrganismos (BORSATO; MOREIRA; GALÃO, 2004).

A degradação do LAS em condições anaeróbias foi testada em diferentes configurações reacionais no Laboratório de Processos Biológicos (LPB-EESC-USP). O LAS comercial foi usado por Duarte et al. (2010) em reator anaeróbio de leito fixo e por Oliveira et al. em reator anaeróbio de leito fluidificado em escala de bancada. Novas configurações usando LAS comercial foram testadas por Delforno et al. (2012) em reator anaeróbio de leito granular expandido (EGSB) e Okada et al. (2013) em reatores de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB). Posteriormente foi empregado o uso água residuária de lavadeira como fonte LAS em reator anaeróbio de leito granular expandido (EGSB) por Delforno et al (2014) e em reator anaeróbio de leito fluidificado (RLF) escala de bancada por Braga et al. (2015) e Macedo et al. (2015). Macedo et al. (2015), obteve até 77% de eficiência de remoção de LAS em água residuária de lavanderia comercial para  $20,1 \pm 6,2 \text{ mg.L}^{-1}$  de LAS afluente, utilizando o etanol como co substrato.

Moura (2017) avaliou a degradação do LAS em reator EGSB escala piloto (62 L) com TDH de 40 h alimentado com água residuária de lavanderia comercial e esgoto doméstico. Motteran et al. (2018) usou RLF em escala aumentada (18,8 L) com TDH  $16,7 \pm 2$  h alimentado com água residuária de lavanderia, extrato de levedura e co-substratos etanol e LAE.

### 3.4. Água Residuária de Lavanderia Comercial

Ao caracterizar água residuária de lavanderia comercial, Braga e Varesche (2014) observaram diversas enzimas, metais, LAS ( $12,24 \text{ mg.L}^{-1}$  até  $1023,7 \text{ mg.L}^{-1}$ ), além de outros 33 compostos orgânicos xenobióticos, como solventes, fragrâncias, antioxidantes, entre outros. Segundo Ahmad e El-Dessouky (2008) o efluente em estudo contém elevada concentração de sólidos suspensos, turbidez e demanda de oxigênio, além de apresentar elevadas concentrações de diversos compostos químicos: boro, amônia, nitrogênio, sódio e fosfato.

O fósforo, na forma de tripolifosfato de sódio (STTP), está presente na formulação da maioria dos detergentes em pó fabricados no Brasil (BRASILb, 2005). Ademais, podem ser encontrados metais pesados, por exemplo cobre e zinco, em águas residuárias de lavanderia

Segundo Menezes (2005), 10% de toda água consumida no meio urbano é destinada a lavagem de roupas, indicando extrema relevância de tal efluente no esgoto sanitário doméstico. Assim, fica evidente que a descarga desse grande volume de água sem tratamento adequado pode causar prejuízos ambientais e de Saúde Pública. Portanto, é necessário o desenvolvimento

de tecnologias para a remoção do LAS e outros compostos nocivos ao meio ambiente e à Saúde Pública.

### 3.5. Esgoto doméstico

O esgoto doméstico é definido como o despejo líquido resultante do uso da água para práticas de higiene e necessidades fisiológicas humanas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 1986). A geração de esgoto pode sofrer alterações em diferentes estações do ano, uma vez que está diretamente relacionada ao consumo de água. Potier e Pons (2006) concluíram que as condições climáticas, como precipitação de chuva e temperatura, podem afetar as características dos esgotos em termos de concentração e composição.

Metcalf e Eddy (2003) relacionaram alterações na qualidade do esgoto doméstico devido aos processos de avanços tecnológicos. Segundo estes autores, a recente inserção de compostos de difícil degradação configuram um problema, tendo em vista que esses compostos raramente são tratados e removidos por processos convencionais.

A matéria orgânica do esgoto doméstico é predominantemente constituída por proteínas (40% a 60%) e carboidratos (25% a 50%) (LOPES, 2015). Além disso, compostos nitrogenados na forma de carbonato de amônia, hidróxido de amônia, nitritos, nitratos e nitrogênio orgânico também podem estar presente neste efluente. A presença de nitrogênio é proveniente da uréia, maior constituinte da urina, e da matéria proteica. O esgoto podem ainda conter diferentes moléculas orgânicas sintéticas com estruturas simples ou complexas (METCALF; EDDY, 2003). Dessa forma, o esgoto doméstico pode atuar de forma a diluir a água residuária de lavanderia e como fonte adicional de substratos para a atividade microbiana (MOURA, 2017).

Moura (2017) realizou a caracterização de esgoto doméstico e observou  $5,0 \pm 3,4 \text{ mg.L}^{-1}$  de LAS. Ademais a autora observou  $317 \pm 132 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ , dos quais 46% eram constituídos por ácidos orgânicos voláteis e 19% por álcoois.

### 3.6. Reator de Leito Fluidificado

Reator de leito fluidificado (RLF) é uma tecnologia promissora no tratamento de compostos recalcitrantes, sendo recentemente empregado como tratamento secundário para esgotosanitário e tratamento biológico de efluentes industriais (NICOLELLA; VAN

LOOSDRECHT; HEIJNEN, 2000). Trata-se de um vaso cilíndrico com meio suporte inorgânico que é fluidificado pela velocidade ascendente do líquido resultante das taxas de escoamento de alimentação e recirculação. Há ainda um separador de fases em seu topo, garantindo a separação das fases líquida (afluente tratado), sólida (biofilme e material suporte) e gasosa (biogás gerado internamente) (FAN, 1989). Ademais, seu leito móvel e filme fixo - aderido às partículas do material suporte - facilitam a interação entre as diferentes fases (FAN, 1989). A presença de leito móvel favorece a transferência de massa (MENDONÇA et al., 2004).

A escolha do RLF é justificada por exibir vantagens em relação a outros reatores de alta taxa, como o UASB, sendo possível o não entupimento do reator (como em filtros), ausência de problemas de lavagem de lodo, e demanda pequenas áreas para construção (HEIJNEN et al., 1989). Outro benefício é a contribuição para a retenção de microrganismos e efetiva remoção de sólidos suspensos totais (SANZ; POLANCO, 1990)

Além disso, segundo Iza (1991) ocorre a diluição do afluente em razão da recirculação interna, promovendo redução na concentração do substrato e culminando na diminuição do efeito tóxico dos surfactantes aos microrganismos. Assim, a aplicação dessa configuração reacional possibilita que concentrações menos tóxicas atinjam o biofilme, viabilizando a aplicação de tempos de detenção hidráulica (TDH) reduzidos.

O uso de material suporte promove maior retenção de biomassa no reator (HUYSMAN et al., 1983; MULCAHY; SHIEH, 1987). Assim, a escolha desse material pode ser determinante na seleção da população microbiana. Múltiplos meios suportes foram testados para configurações de reator anaeróbico de leito fluidificado (OLIVEIRA, 2010).

Sader e Silva (2005) utilizaram partículas poliméricas (PET, PVC e poliestireno) como meio suporte para o tratamento de água residuária contendo fenol. Foi atingido 98% de remoção do fenol em RLF (770 mL) preenchido com PET, no qual não ocorreu deformação das partículas durante o período operacional. Duarte (2006) e Oliveira (2006) utilizaram espuma de poliuretano como material suporte para tratamento de água residuária em RLF de escala de bancada. No entanto, o material favoreceu a formação de polímeros extracelular, gerando problemas de entupimento do leito do reator.

Oliveira (2010) avaliaram a eficiência de remoção de LAS padrão comercial em RLF de escala de bancada em TDH de 18 horas. Na configuração foram testados quatro materiais suportes: carvão ativado, argila expandida, pérolas de vidro e areia, sendo obtida maior remoção para os dois últimos de 99% e 98% de remoção para concentração média de LAS afluente de  $18,8 \pm 4,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Estes dois materiais suportes foram considerados os mais

adequados para serem utilizados em reatores de leito fluidificado, uma vez que não ocorreu cisalhamento desses materiais.

Carosia et al. (2014) utilizaram areia como meio suporte para remoção de LAS proveniente de detergente em RLF (1,2 L) e obtiveram 42,4% do surfactante removido por degradação biológica, 0,9% adsorvido na biomassa e 4,5% adsorvido na biomassa efluente para  $14,4 \pm 4,2 \text{ mg.L}^{-1}$  de LAS afluente.

Braga et al. (2015) também fizeram uso da areia como material suporte para remoção de LAS em água de lavanderia em RLF com escala de bancada. A eficiência média de remoção desse surfactante foi de 60%, para concentração de LAS afluente entre  $9,5 \pm 3$  e  $27,9 \pm 9,6 \text{ mg.L}^{-1}$  e de 88% de DQO afluente entre  $575 \pm 28$  e  $691 \pm 103 \text{ mg.L}^{-1}$ . Estes autores empregaram extrato de levedura e sacarose como co-substratos metabólicos, o qual auxiliaram tanto na degradação do LAS quanto de matéria orgânica.

Gerosa (2017) utilizou RLF em escala piloto (128 L) com areia como material suporte em TDH de  $18 \pm 1,96 \text{ h}$ . O autor observou  $7,77 \pm 3,06 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $5,67 \pm 2,84 \text{ mg.L}^{-1}$  para LAS afluente e efluente, respectivamente, sendo a eficiência de remoção de  $28 \pm 27\%$ . Para a matéria orgânica observou-se  $503,84 \pm 187,06 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $210,53 \pm 78,37 \text{ mg.L}^{-1}$  para DQO bruta afluente e efluente, respectivamente, sendo a eficiência de remoção de  $56 \pm 14\%$ .

### 3.7. Co-substratos

A adição afluente de nutrientes, vitaminas e co-substratos é comumente empregada em pesquisas envolvendo a remoção de compostos recalcitrantes, principalmente o LAS. O emprego do co-substrato reativa a capacidade microbiana de degradação, tendo em vista que a toxicidade do surfactante pode afetar os microrganismos estabelecidos no consórcio microbiano (SCHÖRBERL, 1989).

Brandt, Van Leeuwen e Kooijmann (2003) relataram que por meio do co-metabolismo fontes de carbono facilmente degradáveis podem assegurar o crescimento da população microbiana e otimizar a degradação de compostos recalcitrantes. O processo co-metabólico tem sido demonstrado em culturas puras e mistas para variedade de compostos, incluindo os surfactantes (LUO et al., 2014).

Sanz et al. (2003) avaliaram, em reator UASB com TDH de 24 horas, a biodegradação anaeróbia de LAS comercial na presença e ausência de co-substrato. Os autores obtiveram 64-85% de remoção por meio da biodegradação para carga orgânica de  $4\text{-}5 \text{ mgLAS.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ , sendo a maior eficiência na ausência de co-substrato. No entanto, Abboud et al. (2007) e Khleifat

(2006) realizaram estudos do efeito de diferentes fontes de carbono na biodegradação de surfactantes por culturas de bactérias anaeróbias facultativas e observaram que na presença de glicose e sacarose a remoção de LAS foi mais favorável.

Duarte et al. (2008) avaliaram a degradação do LAS em RAHLF com TDH de 12 horas. Os autores observaram aumento da remoção de LAS de 20% a 37% por meio da adição de extrato de levedura. Nesse estudo foram observadas concentrações de LAS afluente de 7 - 14 mg.L<sup>-1</sup>.

Delforno et al. (2012) avaliaram a remoção de 14 mg.L<sup>-1</sup> de LAS padrão em reator anaeróbio de leito expandido (EGSB) em meio sintético com metanol (0,34 mL.L<sup>-1</sup>) e etanol (0,27 mg.L<sup>-1</sup>) como co-substratos. Foi alcançado remoção superior a 90% para TDH (tempo de detenção hidráulica) de 26 e 32 horas, para DQO afluente de 856±82 mg.L<sup>-1</sup> e 798±78 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. A remoção de LAS foi de 47,8±6,2% e 73,6±5,6% para TDH de 26 e 32 horas, com LAS afluente de 14,4±1,1 mg.L<sup>-1</sup> e 13,3±3,2 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Assim, para a realização do presente estudo buscou-se avaliar a influência do etanol combinado com diferentes velocidade de fluidificação e TDH para remoção de LAS em reator de escala aumentada.

### 3.7.1. Etanol

Segundo Macedo et al. (2015) os álcoois de cadeia curta, como etanol e metanol, configuram fontes de carbono de fácil degradabilidade e baixo custo, indicando alternativas de co-substratos mais simples.

Delforno et al. (2012) avaliaram a remoção de 14 mg.L<sup>-1</sup> de LAS padrão em reator EGSB em meio sintético com metanol (0,34 mL.L<sup>-1</sup>) e etanol (0,27 mL.L<sup>-1</sup>) como co-substratos. Foi alcançado remoção superior a 90% para TDH (tempo de detenção hidráulica) de 26 e 32 horas, para DQO afluente de 856±82 mg.L<sup>-1</sup> e 798±78 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. A remoção de LAS foi de 47,8±6,2 e 73,6±5,6% para TDH de 26 e 32 horas, com LAS afluente de 14,4±1,1 mg.L<sup>-1</sup> e 13,3±3,2 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Ferreira (2012) utilizou co-substratos (sacarose e etanol) em conjunto ao substrato sintético contendo extrato de levedura e bicarbonato para verificar a degradação de LAS em RLF. A remoção de LAS foi de 37,7±3,7% para 12,4±8,4 mg.L<sup>-1</sup> afluente, enquanto a remoção de DQO foi superior a 78±8,4% em todas as etapas.

O etanol foi utilizado por Carosia et al. (2014) para avaliação de degradação do LAS proveniente de sabão em pó em reator RLF com volume de 1,2L em TDH de 15 horas e uso de areia como meio suporte. A porcentagem de remoção de LAS para concentração afluente de

$14,4 \pm 3,5 \text{ mg.L}^{-1}$  foi de  $48 \pm 10\%$ . Ao substrato sintético foi adicionado extrato de levedura e solução de sais. A concentração de etanol aplicada foi de  $0,75 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Para avaliar a degradação de LAS proveniente de água residuária de lavanderia, Macedo et al. (2015) realizaram operação dividida em três fases em RLF em escala de bancada. Na primeira e segunda fase os autores adicionaram os co-substratos sacarose e etanol (1:1) e apenas etanol, respectivamente, e a terceira fase não contou com adições. O reator utilizado para operação foi o RLF em TDH de 18 horas e areia como meio suporte. A eficiência de remoção do surfactante foi de 52% na primeira fase com LAS afluente de  $18,2 \pm 11,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , 73% na segunda fase com LAS afluente de  $25,4 \pm 8,8 \text{ mg.L}^{-1}$  e 77% na última fase para LAS afluente de  $20,1 \pm 6,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . O emprego do etanol favoreceu o desenvolvimento da comunidade microbiana, resultando em alta eficiência de remoção de LAS na segunda e terceira fases. Dessa forma, os autores concluíram que a adição de apenas etanol foi favorável ao desenvolvimento dos microrganismos degradadores de LAS. Motteran et al. (2018) avaliaram a influência dos co-substratos etanol e LAE na degradação do LAS em RLF operado em escala aumentada (18,8 L), com TDH fixo de  $16,7 \pm 2 \text{ h}$ .

### 3.8. Diversidade Microbiana

Para degradação dos efluentes urbanos, constituídos por diversos compostos, é necessário que ocorra iterações como a interdependência entre os diferentes microrganismos presentes (GEROSA, 2017). A caracterização da comunidade microbiana de reatores utilizados na remoção de compostos recalcitrantes, como o LAS, é feita por meio de análise de Biologia molecular, como o sequenciamento gene RNAr 16S e análise das populações por meio do DGGE.

Com a limitada habilidade metabólica de microrganismos isolados, o processo de degradação completa do LAS necessita de consórcio microbiano para ocorrer (LEE; RUSSEL; WHITE, 1995). A interação de diferentes microrganismos com diferentes rotas metabólicas possibilita a degradação de inúmeras substâncias recalcitrantes (BRANDT; VAN LEEUWEN; KOOIJMANN, 2003).

A caracterização dos microrganismos em reatores vem sendo realizada no Laboratório de Processos Biológicos (LPB- EESC –USP). Dentre os gêneros relacionados à degradação do LAS ou compostos aromáticos, Andrade et al. (2017), Braga et al.(2015), Delforno et al. (2015), Macedo et al. (2015), Motteran et al. (2017) e Okada et al. (2013), identificaram bactérias capazes de metabolizar diversos compostos e sub produtos do surfactante LAS, semelhantes a

*Zoogloea*, um gênero de bactérias gram-negativas aeróbias facultativas. Segundo Brenner, Krieg e Staley (2005), representantes do gênero *Zoogloea* são comumente identificados em biomassa de estação de tratamento de água residuária, os quais possuem capacidade de degradar compostos aromáticos, como o LAS ou sub produtos fenólicos.

Duarte et al. (2008) identificaram bactérias redutoras de sulfato (BRS) na avaliação da degradação de LAS em condições anaeróbias. Esses autores destacaram o gênero *Desulfovibrio*, pertencente a classe Delta-Proteobacteria. Macedo et al. (2015) também identificou BRS em RLF alimentado com água de lavanderia. Bactérias semelhantes a *Sediminibacterium* foram identificadas por Carosia et al. (2014) e Oliveira et al. (2009), sugerindo que representantes pertencentes a esse gênero também devem estar associadas a degradação do LAS.

Andrade et al. (2017) identificaram *Acinetobacter*, *Dechloromonas*, *Pseudomonas* e *Zoogloea* e outros em RLF com TDH de 8 h e 12h, alimentados com efluentes de lavanderia. Os autores dividiram o período operacional em seis fases, sendo adicionado etanol e nitrato nas fases I, II e III, apenas nitrato na fase IV, apenas etanol na fase V e ausência de co-substrato na fase VI.

Motteran et al. (2018) utilizaram RLF alimentado com água residuária de lavanderia comercial para caracterização microbiana e identificação das vias metabólicas envolvidas na degradação do LAS. Em todas as fases operacionais, os autores observaram a presença BRS no biofilme do reator, sendo assim essenciais para o processo de remoção do LAS em água de lavanderia comercial.

Delforno et al. (2018) operaram três reatores UASB distintos para identificação taxonômica associada as vias de degradação do LAS. Os autores observaram presença do gênero *Syntrophobacter* durante o processo de degradação primária do LAS. Na degradação secundária foram observadas enzimas relacionadas a  $\beta$ -oxidação, taxonomicamente relacionadas com *Smithella*, *Acinetobacter* e *Syntrophorhabdus*. Além disso, durante a etapa de clivagem do anel aromático e na etapa de dessulfonação, respectivamente, foram observados os gêneros *Syntrophorhabdus* e *Desulfovibrio*, além do gênero *Desulfomonile* ter sido identificado em ambas etapas de degradação.

Centurion et al. (2018) utilizaram reator EGSB em escala piloto alimentado com esgoto doméstico e água residuária de lavanderia, aplicando concentrações crescentes de LAS na fases operacionais, para avaliação e comparação da diversidade microbiana. Os autores observaram os gêneros *Bellilinea*, *Syntrophus*, *Syntrophobacter*, *Cytophaga*, *Bacteroides* e *Synergistes* para o domínio Bacteria e predominância dos gêneros *Methanosaeta* e *Mathanolinea* para o domínio Archaea. Ademais, observou-se a presença do gênero *Pseudomonas* em todas as etapas de

degradação do LAS. Apesar alta toxicidade do LAS, os autores observaram grande riqueza da comunidade microbiana na biomassa granular do reator, indicando a necessidade de um consórcio microbiano para completa degradação do LAS.

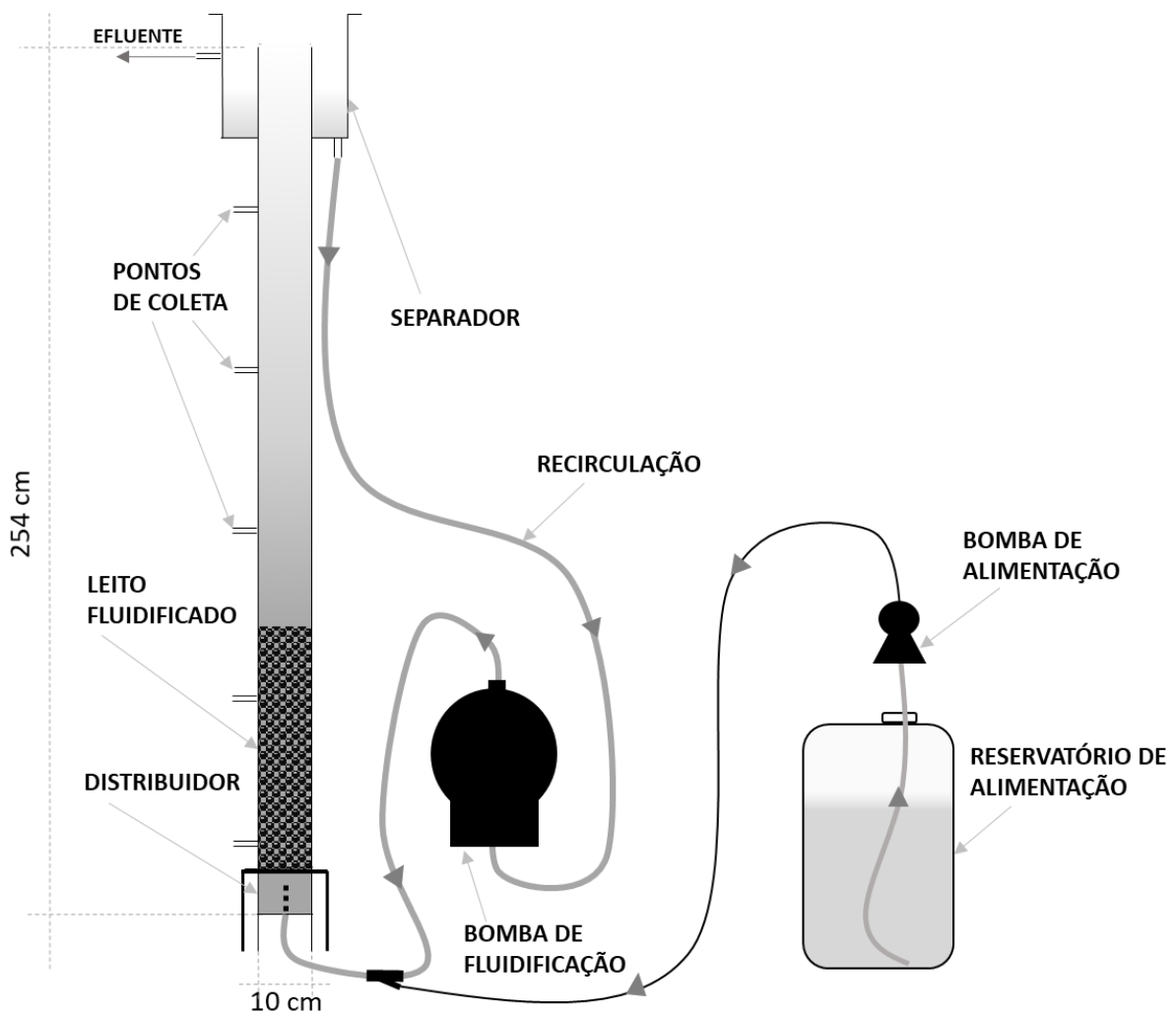


## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Reator de Leito Fluidificado

O reator de leito fluidificado (RLF), em escala aumentada, foi confeccionado em acrílico com 10 cm de diâmetro e volume útil de 19,8 litros (Figura 4.1). O reator foi mantido no Laboratório de Processos Biológicos (LPB), especificamente no Laboratório de Esgoto Doméstico da EESC – USP – São Carlos e esteve sujeito às variações climáticas reais devido a inexistência de câmara climatizada no local.

Figura 4.1 – Desenho esquemático do reator de leito fluidificado



Fonte: Dornelles et al. (2018)

O material suporte empregado foi areia, que recebeu tratamento prévio com ácido fluorídrico para remover impurezas e criar microvilosidades, visando facilitar a adesão microbiana. Para isso, a areia foi imersa em solução de ácido fluorídrico (10%) até completa limpeza. Em seguida, esse material foi colocado na estufa de secagem (105 °C) por 24 horas (SILVA, 1985). Obteve-se partícula de areia com diâmetro médio de 1 mm. A escolha do material suporte ocorreu devido aos bons resultados obtidos por Braga (2014), Macedo et al. (2015) e Oliveira et al. (2010). A velocidade mínima de fluidificação ( $V_{mf}$ ) foi determinada experimentalmente anteriormente a este estudo obtendo-se o valor de  $0,7 \text{ cm.s}^{-1}$ . As velocidades de fluidificação ( $V_f$ ) aplicadas estão descritas na Tabela 4.1.

Ademais, a operação do reator ocorreu sob condição facultativa por ter sido inoculado com lodo proveniente de sistema de tratamento aeróbio de esgoto sanitário por lodos ativados. O reator de leito fluidificado foi operado com variação da velocidade de fluidificação, TDH e dosagem de co-substrato (Tabela 4.1).

#### 4.2 Inóculo

Foi utilizado lodo proveniente do sistema de lodos ativados usado no tratamento de esgoto sanitário da fábrica de automóveis (Volkswagen, São Carlos) para a inoculação do reator. O processo de inoculação foi realizado previamente mediante a adaptação da biomassa à combinação de água residuária de lavanderia comercial com esgoto doméstico e o sistema foi mantido em circuito fechado por 45 dias.

#### 4.3 Alimentação

A alimentação foi composta por aproximadamente 15 litros de água residuária de lavanderia comercial (ARLC) e 35 litros de esgoto doméstico (ED). A água residuária de lavanderia foi proveniente de uma lavanderia comercial situada na cidade de São Carlos (SP). Durante o período operacional a adição do co-substrato etanol (ET) foi variada. O uso de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) foi necessário a partir do 21º dia da fase III, sendo interrompida no 46º dia da fase VI. As concentrações de ET e  $\text{NaHCO}_3$  em cada fase podem ser vistas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Fases operacionais do RLF

<b>Fase operacional</b>	<b>Duração (dias)</b>	<b>Alimentação</b>	<b>TDH (horas)</b>	<b>Vf (cm.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>LAS afluyente (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>I</b>	52	ARLC	21,4±2,4	Vf = 0,91 (1,3Vmf)	19,8±10,8
		ED			
<b>II</b>	62	ARLC	17,8±2,0	Vf = 0,91 (1,3Vmf)	23,8±16,8
		ED			
		Etanol (50 mg.L <sup>-1</sup> )			
<b>III</b>	63	ARLC	20,9±4,7	Vf = 0,91 (1,3Vmf)	23,5±11,6
		ED			
		Etanol (200 mg.L <sup>-1</sup> )			
		Bicarbonato de sódio (250 mg.L <sup>-1</sup> )			
<b>IV</b>	60	ARLC	21,2±6,7	Vf = 0,70 (Vmf)	21,9±12,4
		ED			
		Etanol (200 mg.L <sup>-1</sup> )			
		Bicarbonato de sódio (250 mg.L <sup>-1</sup> )			
<b>V</b>	35	ARLC	18,4±2,6	Vf = 0,49 (0,7Vmf)	23,7±16,8
		ED			
		Etanol (200 mg.L <sup>-1</sup> )			
		Bicarbonato de sódio (300 mg.L <sup>-1</sup> )			
<b>VI</b>	91	ARLC	19,5±2,9	Vf = 0,91 (1,3Vmf)	9,87±5,30
		ED			
		Etanol (100 mg.L <sup>-1</sup> )			
		Bicarbonato de sódio (300 mg.L <sup>-1</sup> )			
<b>VII</b>	90	ARLC	30,4±2,5	Vf = 0,91 (1,3Vmf)	15,0±10,92
		ED			

ARLC = água residuária de lavadeira comercial e ED= esgoto doméstico

Fonte: O autor

#### 4.4 Caracterização da água residuária de lavanderia comercial e esgoto doméstico e monitoramento do RLF

A caracterização físico-química da água residuária de lavanderia e esgoto sanitário, além das análises do afluente e efluente foram realizadas de acordo com os parâmetros e metodologias apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Caracterização e monitoramento.

<b>Parâmetros</b>	<b>Método</b>	<b>Referências</b>
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	RIPLEY et al. (1986)
pH (unidade)	<i>Potenciométrico</i>	APHA (2005)
DQO bruta e filtrada (mg.L <sup>-1</sup> )	Espectrofotômetro	APHA (2005)
N-NO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , Fosfato, Fluoreto, Brometo	Cromatográfico	Cromatografia de íons
Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)	Cromatográfico HPLC	DUARTE et al. (2006)
Ácidos orgânicos voláteis	Cromatográfico	PENTEADO et. al. (2013)
Sólidos suspensos	Gravimétrico	APHA (2005)
Vazão (mL.h <sup>-1</sup> )	Volumétrico	-

Fonte: O autor

#### 4.5 Biologia Molecular

Amostras da biomassa desenvolvida no material suporte do reator foram retiradas ao final de cada fase de operação. O DGGE (Denaturing gradient gel electrophoresis) foi realizado segundo Sakamoto, Silva e Zaiat (2003). Os produtos de PCR (*Polymerase Chain Reaction*) foram aplicados dentro do gel gradiente desnaturante (40% de gel acrilamida; solução 50 x TAE; formamida e uréia): uréia e formamida variando entre 30 e 60%. A eletroforese foi realizada com voltagem constante de 75 V a 65°C por 16 horas. Após este período, as amostras foram transferidas para uma bandeja e adicionados 15 mL de brometo de etídio. As bandas do gel contendo material genético de diferentes pesos moleculares foram visualizadas com auxílio de iluminação UV utilizando o aparelho *Eagle Eye*™ III densitometer (Stratagene®) acoplado

ao computador com o software *Eagle Sight*® para tratamento adequado da imagem. A construção do dendograma a partir da análise dos diferentes perfis de bandas das distintas amostras foi realizada com auxílio do software *Bionumerics*® versão 7.1. O teste de similaridade entre as amostras foi realizado utilizando Jaccard.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da água residuária de lavanderia comercial e do esgoto doméstico

#### 5.1.1 Água residuária de lavandeira comercial

O valor médio da concentração de LAS na água residuária de lavanderia foi de  $133,7 \pm 51,6 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo o máximo e o mínimo valor obtidos de  $236,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $85,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Moura (2017) identificou resultados próximos, de  $95 \pm 52,9 \text{ mg.L}^{-1}$ , entre  $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $290,4 \text{ mg.L}^{-1}$ . No entanto, Braga e Varesche (2014) observaram elevada variação da concentração de LAS em água residuária de lavanderia, com mínima de  $12,24 \text{ mg.L}^{-1}$  e máxima de  $1.023,7 \text{ mg.L}^{-1}$  obtendo-se média de  $163,6 \pm 247,9 \text{ mg.L}^{-1}$ . Assim, é possível verificar que não houve grande variação entre as concentrações desse surfactante, como observado por Braga e Varesche (2014).

Em relação a DQO, filtrada e bruta obteve-se, respectivamente,  $665,2 \pm 276,4 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $820,8 \pm 336,9 \text{ mg.L}^{-1}$ , e variação de  $170,5 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $1.135 \text{ mg.L}^{-1}$  para DQO bruta e  $128 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $915 \text{ mg.L}^{-1}$  para DQO filtrada. De forma semelhante, Braga e Varesche (2014) observaram elevada variação de DQO, obtendo-se para a DQO bruta valor mínimo de  $622 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $4.796 \text{ mg.L}^{-1}$ , resultando em média de  $1.710 \pm 968 \text{ mg.L}^{-1}$ ; e para DQO filtrada, valor mínimo de  $415 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $4.474 \text{ mg.L}^{-1}$ , e média de  $1.471 \pm 917 \text{ mg.L}^{-1}$ . Fatores como processo de lavagem, marca do detergente e tipo do material lavado estão relacionados com a não homogeneidade dos valores de concentração de LAS e DQO.

Em relação a alcalinidade total média e pH da água residuária de lavanderia observou-se  $431 \pm 173,9 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$  e  $8,6 \pm 1,6$ , respectivamente. Ao utilizarem água residuária de lavanderia derivada de detergente ácido, Braga e Varesche (2014) observaram menores valores de alcalinidade total média de  $25,9 \pm 20,2 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$  e pH de  $5,6 \pm 0,9$ . A diferença dos resultados se deve ao fato do presente estudo ter empregado água residuária de diversas categorias de detergentes nos processos de lavagem, representando efluente real e complexo.

A maior concentração de ácidos orgânicos voláteis foi de ácido láctico,  $50,2 \pm 47,9 \text{ mg.L}^{-1}$ , com valores variando entre  $14,9 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $118 \text{ mg.L}^{-1}$ . A predominância de ácido láctico na água residuária de lavanderia é explicada por este ser componente da formulação de detergentes (NARAYANAN; ROYCHOUDHURY; SRIVASTAVA, 2004). Contrariamente, Moura

(2017) identificou predominância de ácido acético e ácido valérico de  $62,1 \pm 119,9 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $32,9 \pm 17,4 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente.

### 5.1.2 Esgoto doméstico

Em relação ao esgoto doméstico utilizado na alimentação do reator verificou-se para o LAS valores mínimos e máximos de  $0,58 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $13,96 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente, e média de  $5,0 \pm 4,3 \text{ mg.L}^{-1}$ . As médias de DQO bruta e filtrada foram de  $295,9 \pm 132,9 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $204 \pm 113,4 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Os valores observados estão dentro da faixa indicada por Metcalf e Eddy (2003), também para esgoto doméstico, de 250 a  $800 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A alcalinidade parcial e total do esgoto doméstico obtidas foram de  $83,3 \pm 25,4 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$  e  $129,9 \pm 45,2 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ , respectivamente. Valores próximos foram obtidos por Moura (2017) de  $119 \pm 25 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$  para alcalinidade parcial e  $190 \pm 33 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$  para alcalinidade total.

Observou-se pH para esgoto doméstico de  $7,0 \pm 0,2$ , cujo o valor máximo e mínimo foi de 7,3 e 6,6. Moura (2017) observou valor semelhante, ou seja, pH de  $6,8 \pm 0,1$ . No entanto, Alves et al. (2007) e Furtado et al (2009) observaram valores máximos superiores ao do presente estudo, sendo de 8,47 e 9,07, respectivamente.

Em relação aos ácidos orgânicos voláteis, diferentemente da água residuária de lavanderia, prevaleceu o ácido acético, de  $60,8 \pm 26,8 \text{ mg.L}^{-1}$ . Moura (2017) também obteve predomínio de ácido acético, porém em concentração inferior, de  $37,9 \pm 16,8 \text{ mg.L}^{-1}$ .

## 5.2 Monitoramento do reator de leito fluidificado

### 5.2.1 Remoção de alquilbenzeno linear sulfonado

Usando mistura de esgoto doméstico e água residuária de lavanderia comercial, que continha LAS, a operação do reator foi dividida em sete fases. As fases se diferenciaram pela variação na velocidade de fluidificação, pelo volume de etanol (co-substrato) e TDH aplicados. Os valores de LAS afluente, LAS efluente e eficiência de remoção para cada fase são apresentados na Tabela 5.1.

As fases I, II e III foram operadas com velocidade de fluidificação igual a 30% maior que a velocidade mínima de fluidificação. A partir da fase II houve acréscimo de etanol como co-substrato para obter auxílio na degradação de LAS. O uso do etanol como co-substrato

proporciona fonte de carbono facilmente degradável que auxilia no desenvolvimento de microrganismos que degradam o LAS (MACEDO et al., 2015). A dosagem adotada de etanol inicialmente foi de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , porém essa concentração não resultou em considerável aumento na eficiência de remoção.

Assim, na fase III, aumentou-se a dosagem de etanol para  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ . Silva et al. (2017) concluíram em seu estudo sobre degradação de LAS em lodo anaeróbio disperso que a concentração mínima de etanol com o qual os microrganismos continuaram ativos e em crescimento na presença de LAS foi de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ . No entanto, houve diminuição da eficiência de remoção desse surfactante entre a fase II e III, inferindo-se assim que a dosagem de etanol de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  foi desfavorável nesse sistema.

Na fase IV foi mantida a dosagem de etanol de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ , mas a velocidade de fluidificação aplicada foi reduzida, passando a ser igual a velocidade mínima de fluidificação. No entanto, nessa fase observou-se menor eficiência da remoção de LAS quando comparada as fases anteriores. Iza (1991) mencionou que a diluição do afluente diminui a concentração do substrato e o efeito tóxico dos surfactantes aos microrganismos. Assim, o decréscimo da eficiência de remoção provavelmente aconteceu devido a redução da velocidade de fluidificação, a taxa de diluição também diminuiu deixando a concentração de LAS maior e, desse modo, o efeito tóxico e recalcitrante do LAS e demais componentes da água residuária de lavanderia tiveram maior impacto, prejudicando os microrganismos degradadores de LAS.

O mesmo prejuízo ocorreu na fase V com ainda maior diminuição da velocidade de fluidificação para 70% da velocidade mínima de fluidificação, resultando em menor taxa de diluição afluente. Assim, nessa fase foi observada a menor eficiência de remoção de LAS ( $29,9 \pm 25,7\%$ ) durante todo o período operacional para concentração afluente próxima das quatro primeiras fases operacionais ( $23,7 \pm 16,8 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Ademais, dosagem de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  de etanol foi mantida, intensificando a acidificação no sistema. Para esse controle adicionou-se maior concentração de bicarbonato de sódio ( $300 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Na fase seguinte (fase VI) a dosagem de etanol foi diminuída para  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e a velocidade de fluidificação foi aumentada para 30% maior que a velocidade mínima de fluidificação. Entretanto, a eficiência de remoção de LAS se manteve baixa para concentração afluente de  $9,9 \pm 5,3 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Assim, visando o aumento da eficiência de remoção do LAS, a última fase (fase VII) retirou-se o etanol. Ademais, a fase foi operada em TDH elevado ( $30,4 \pm 2,5$  horas). Como resultado observou-se a maior eficiência de remoção ( $82,0 \pm 18,5\%$ ). A eficiência de remoção de LAS em cada fase pode ser visualizada na Figura 5.1.

Tabela 5.1 – Valores de monitoramento de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)

<b>Fase Operacional</b>	<b>Velocidade de fluidificação (cm.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Etanol (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Las afluente (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Las efluente (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Eficiência de remoção (%)</b>
<b>I</b>	0,91	-	19,8±10,8	9,0±5	54,2±13,9
<b>II</b>	0,91	50,0	23,8±16,8	9,2±6,6	57,7±22,7
<b>III</b>	0,91	200,0	23,5±11,6	13,3±7,5	44,5±27
<b>IV</b>	0,70	200,0	21,9±12,4	11,6±5,1	39,8±22,2
<b>V</b>	0,49	200,0	23,7±16,8	14,7±6,8	29,9±25,7
<b>VI</b>	0,91	100,0	9,9±5,3	4,9±3,0	46,0±28,3
<b>VII</b>	0,91	-	15,0±10,9	3,4±5,4	82,0±18,5

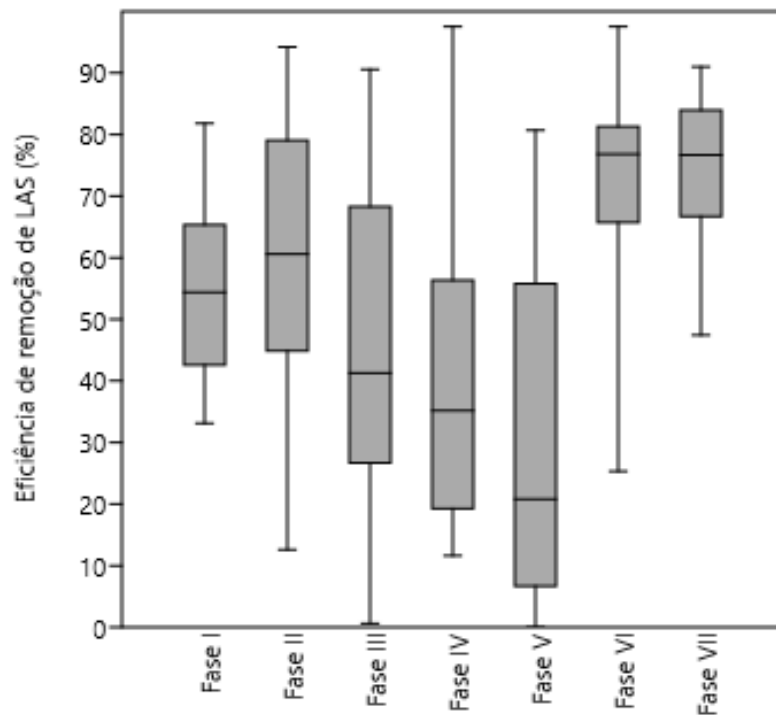
Fonte: O Autor

Delforno et al. (2012) e Okada et al. (2013) obtiveram eficiências de remoção entre 70-80% para concentração de LAS próxima de 10 mg.L<sup>-1</sup> afluente em TDH elevados (superior a 30 horas) para reatores com biomassa granular, tais como reator de manta de lodo (UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*), sem sistema de recirculação afluente, e reator de leito expandido (EGSB - *Expanded Granular Sludge Bed Digestion*).

Andrade et al. (2017) avaliaram a degradação do LAS operando dois RLF diferidos pelos TDH (8h e 12h). O período operacional foi dividido em seis fases e a alimentação dos reatores foi feita com água residuária de lavadeira (18,6±4,1 a 27,1±5,6mg .L<sup>-1</sup> de LAS), adição de etanol e nitrato nas fases I, II e III, apenas nitrato na fase IV, apenas etanol na fase V e ausência de co-substrato na fase VI. Os autores observaram remoção de LAS foi de 93±12% e 99±2% para os reatores operados com TDH de 8h e 12h, respectivamente.

O emprego de esgoto doméstico e água residuária de lavanderia comercial caracterizam efluentes reais e complexos, que podem ter interferido na eficiência de remoção do sistema. Como indicado na caracterização, a água residuária utilizada continha ácidos orgânicos e outros componentes recalcitrantes que podem prejudicar a eficiência de remoção do sistema.

Figura 5.1 - BoxPlot da eficiência de remoção de LAS nas fases de operação do reator



Fonte: O Autor

### 5.2.2 Remoção de matéria orgânica

Os valores médios de DQO afluente, DQO efluente e eficiência de remoção estão apresentados na Tabela 5.2.

É possível observar um aumento nos valores médios de DQO afluente até a fase V, com posterior decréscimo nas duas últimas fases. Entre as fases I e II, esse aumento provavelmente ocorreu após adicionar  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de etanol, fonte de substrato, na fase II. Nas fases III, IV e V isso pode ter ocorrido devido ao aumento na dose de etanol ( $200 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Com a diminuição da adição de etanol para  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  houve também diminuição no valor de DQO afluente, sendo o mínimo valor obtido na fase VII, na ausência de etanol (Figura 5.2).

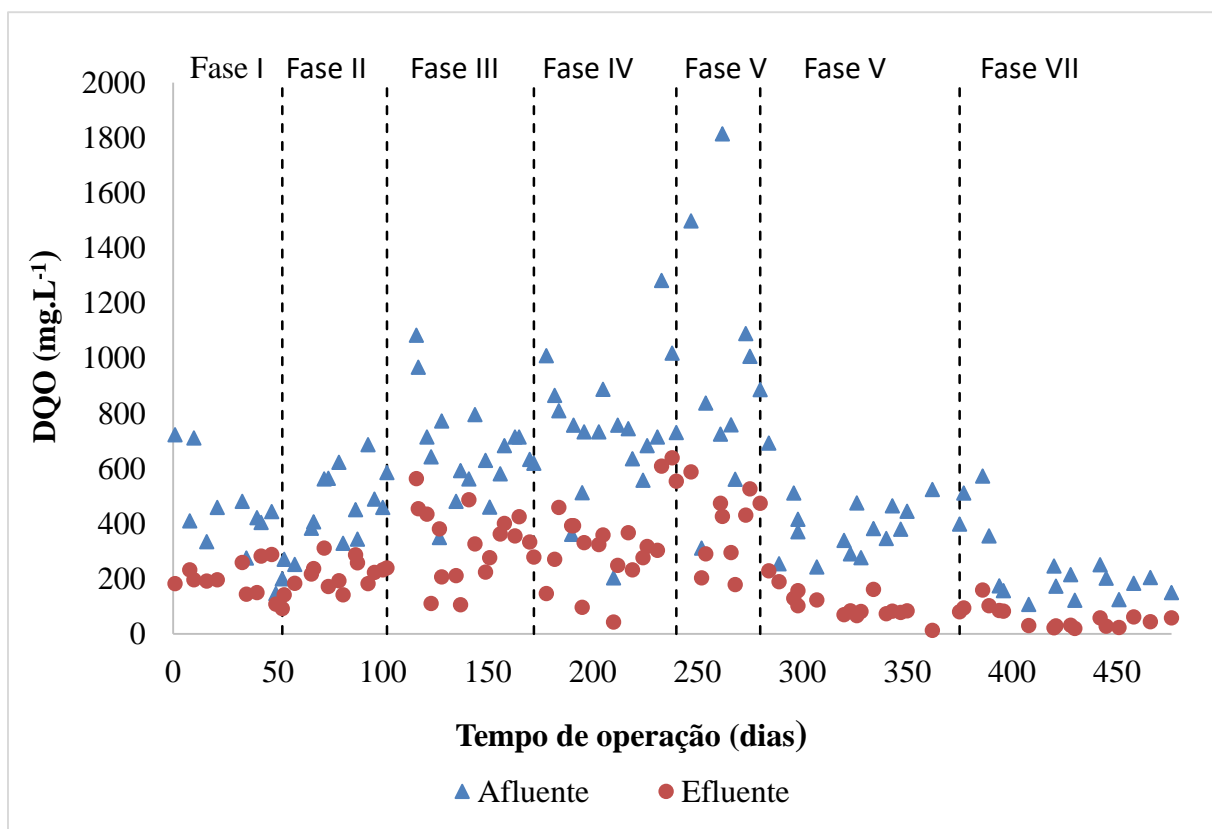
A eficiência de remoção de DQO permaneceu em de cerca de 50% nas fases I, II, III, IV e V, subindo para cerca de 70% nas últimas fases (Figura 5.3). Assim, as maiores eficiências foram observadas com a redução de etanol para  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e posteriormente com a remoção total do etanol e aumento de TDH ( $30,4 \pm 2,5$  horas). Apesar da pouca variação de remoção da matéria orgânica na fase VI ( $72,1 \pm 16,0 \%$ ) e fase VII ( $73,8 \pm 12,7 \%$ ), verificou-se que a última fase foi mais vantajosa em relação a eficiência de remoção de LAS ( $82,0 \pm 18,5 \%$ ).

Tabela 5.2 – Valores de monitoramento de DQO

Fase Operacional	Velocidade de fluidificação (cm.s <sup>-1</sup> )	Etanol (mg.L <sup>-1</sup> )	DQO afluente (mg.L <sup>-1</sup> )	DQO efluente (mg.L <sup>-1</sup> )	Eficiência de remoção (%)
I	0,91	-	417,6±166,5	193,6±61,1	49,6±14,9
II	0,91	50,0	518,2±190,7	211,7±48	54,4±10,8
III	0,91	200,0	665,1±163,3	349,2±153,6	49,3±12,2
IV	0,70	200,0	736,8±231,4	330±150,6	57,4±14,9
V	0,49	200,0	948,9±416,1	388,8±131,7	55,6±13,4
VI	0,91	100,0	406,8±113,3	105,4±51,6	72,1±16,0
VII	0,91	-	216,1±116,7	55,8±38,5	73,8±12,7

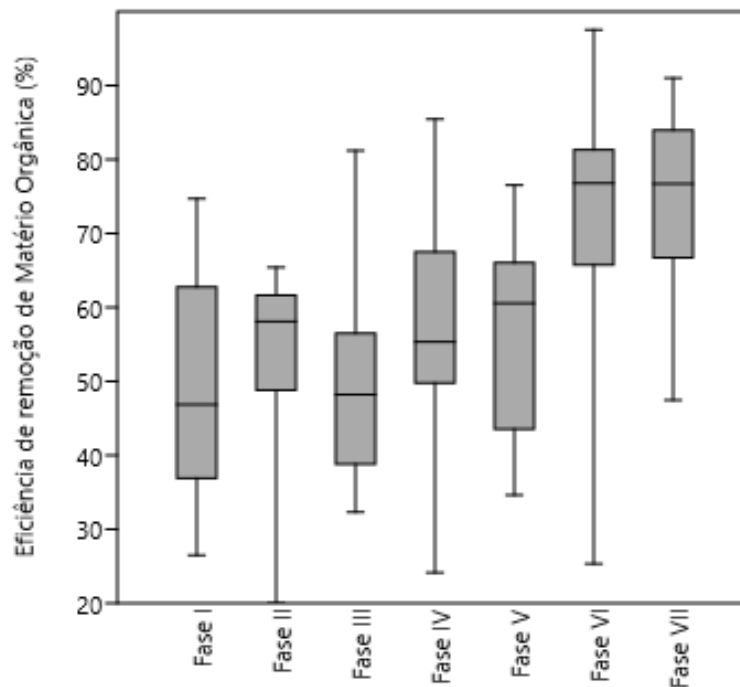
Fonte: O Autor

Figura 5.2 -Variação temporal da DQO filtrada afluente e efluente



Fonte: O Autor

Figura 5.3 - BoxPlot da eficiência de remoção de matéria orgânica nas fases de operação do reator



Fonte: O Autor

Em outros estudos com reatores em escala de bancada e sem esgoto doméstico na alimentação foram obtidos elevados índices de remoção de DQO. Okada et al. (2013) obtiveram menor remoção de DQO na etapa em que utilizaram quantidade reduzida de co-substrato (extrato de levedura, etanol e metanol) em reator UASB.

Oliveira et al. (2010) obtiveram remoção de matéria orgânica de  $91 \pm 3\%$  para  $665 \pm 50 \text{ mg.L}^{-1}$  de DQO afluente utilizando  $24,4 \pm 3,7 \text{ mg.L}^{-1}$  de LAS padrão afluente, e sacarose e extrato de levedura como co-substratos. Braga et al. (2015), usou água residuária de lavanderia comercial diluída contendo  $23,34 \pm 5,49 \text{ mg.L}^{-1}$  de LAS, e sacarose e extrato de levedura como co-substratos. A autora obteve  $90,9 \pm 3,3\%$  de eficiência de remoção para  $686 \pm 93 \text{ mg.L}^{-1}$  de DQO afluente. Em ambos trabalhos foi utilizado o RLF, empregando co-substratos e TDH de 18 horas.

Moura (2017) utilizou água residuária de lavanderia comercial e esgoto doméstico em reator EGSB escala piloto e obteve eficiência de remoção de DQO de  $61 \pm 25\%$ ,  $50 \pm 15\%$  e  $44 \pm 15\%$  para DQO afluente de  $426 \pm 242 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $380 \pm 138 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $379 \pm 133 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Segundo a autora, a variação na eficiência de remoção está relacionada com o aumento da fração da matéria orgânica e aumento da concentração de LAS.

Neste estudo observou-se valores elevados de desvio padrão da remoção de matéria orgânica e LAS. Provavelmente, esse aspecto foi devido à utilização de água residuária de lavanderia comercial e esgoto doméstico na alimentação do reator e do aumento da escala do RLF. Além disso, verificou-se que a operação de RLF alimentado com água residuária de lavanderia comercial e esgoto doméstico proporcionaram simultaneamente a maior remoção de DQO ( $73,8 \pm 12,7$  %) e LAS ( $82,0 \pm 18,5$ %) nas condições de maior velocidade de fluidificação ( $0,91 \text{ cm.s}^{-1}$ ), ausência de etanol e TDH aumentado ( $30,4 \pm 2,5$  h).

### 5.2.3 pH e Alcalinidade

Os valores foram próximos a neutralidade para pH médio afluente e efluente durante todo período operacional (Tabela 5.3). Devido a introdução de bicarbonato de sódio na fase III, observou-se diminuição do pH dessa fase quando comparado com as fases I e II, indicando que houve tamponamento efetivo (Figura 5.4). Assim, a ausência de adição de bicarbonato de sódio na última fase não comprometeu o sistema, evidenciando que o reator já apresentava estabilidade. Ademais, os valores de pH efluente foram superiores em todas as fases. Segundo Moura (2017) os valores muito altos ou muito baixos de pH comprometem a eficiência do reator uma vez que podem ocasionar a morte ou inibição dos microrganismos presentes.

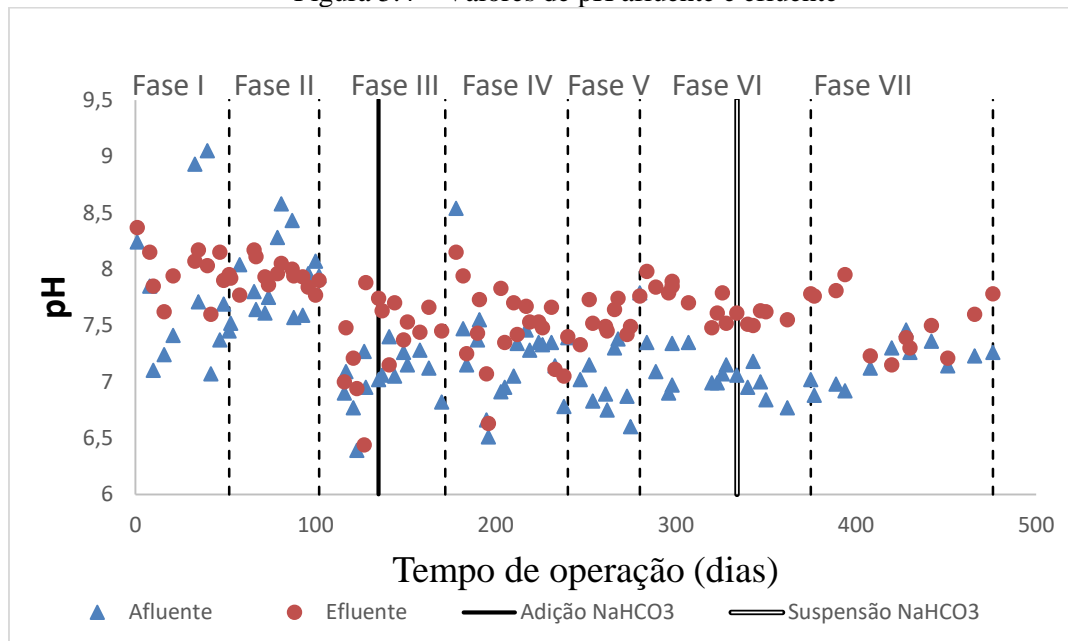
Outros estudos também apresentaram pH próximo da neutralidade. Oliveira et al. (2013) verificaram pH de  $7,7 \pm 0,1$  para afluente e  $8,0 \pm 0,2$  para efluente. Macedo (2015) obteve pH afluente médio entre  $7,1 \pm 0,2$  e  $7,4 \pm 0,3$ , e pH efluente médio entre  $8,1 \pm 0,3$  e  $8,2 \pm 0,2$ . Moura (2017) observou valores de 6,8 a 7,5 e de 7,7 a 7,9 para pH afluente e efluente, respectivamente.

Tabela 5.3 – Valores de pH afluente e efluente

<b>Fase Operacional</b>	<b>pH afluente</b>	<b>pH efluente</b>
<b>I</b>	$7,76 \pm 0,63$	$7,98 \pm 0,22$
<b>II</b>	$7,79 \pm 0,40$	$7,91 \pm 0,15$
<b>III</b>	$7,05 \pm 0,23$	$7,37 \pm 0,36$
<b>IV</b>	$7,24 \pm 0,42$	$7,48 \pm 0,34$
<b>V</b>	$7,06 \pm 0,34$	$7,56 \pm 0,14$
<b>VI</b>	$7,05 \pm 0,17$	$7,69 \pm 0,15$
<b>VII</b>	$7,16 \pm 0,17$	$7,52 \pm 0,28$

Fonte: O Autor

Figura 5.4 – Valores de pH afluente e efluente



Fonte: O Autor

Na Tabela 5.4 é possível verificar os valores médios de alcalinidade total, parcial e intermediária para cada fase de operação do reator no afluente e efluente, respectivamente. Pode-se notar que houve aumento da alcalinidade total média afluente da fase I para a II, diminuição da fase II para III, devido adição do bicarbonato de sódio, com posterior aumento até a fase V, seguido de diminuição nas últimas fases (Figura 5.5). A alcalinidade total média efluente seguiu o mesmo padrão (Figura 5.6). É possível notar que em cada fase a alcalinidade parcial efluente foi maior quando comparada a alcalinidade parcial afluente, com exceção da primeira e última fase, ou seja, as fases operadas sem adição de etanol (Figura 5.7 e 5.8). Moura (2017) verificou alcalinidade parcial efluente superior em todas as fases operacionais.

A alcalinidade intermediária resultou em valores crescentes até a fase V, com posterior decréscimo nas duas últimas fases (Figura 5.9 e 5.10). Além disso, os valores de alcalinidade intermediária afluente foram maiores que os valores efluentes, com exceção da fase IV. Observou-se que com a retirada de etanol a alcalinidade passou a ser consumida, gerando ácidos orgânicos pela fermentação.

Em outras pesquisas, autores obtiveram valor maior de alcalinidade total efluente, em relação ao afluente. Esse aspecto foi observado por Moura (2017) em reator EGSB e Carosia et al. (2014) em RLF. Delforno et al. (2012, 2014), verificaram para reator EGSB a necessidade de adicionar bicarbonato de sódio no afluente para manter a estabilidade do reator.

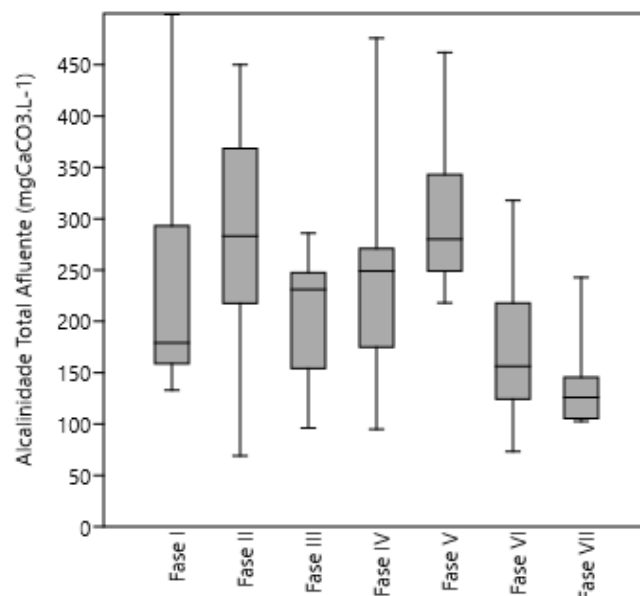
Em reator EGSB escala piloto alimentado com água residuária de lavanderia e esgoto doméstico, Moura (2017) observou uma menor faixa de variação de alcalinidade parcial, sendo obtido os valores máximos e mínimos de  $165\pm 30$  e  $180\pm 57$   $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$  para afluente e  $188\pm 35$  e  $135\pm 27$   $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$  para efluente. O mesmo foi notado em relação a alcalinidade total, no qual a autora mencionou valores máximos e mínimos de  $238\pm 42$  e  $138\pm 89$  para afluente e  $249\pm 47$  e  $175\pm 63$   $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$  para efluente. No estudo, Moura (2017) não necessitou adicionar bicarbonato de sódio ao sistema.~

Tabela 5.4 – Valores de alcalinidade total, parcial e intermediária afluente e efluente.

Fase Operacional	Alcalinidade Total ( $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ )		Alcalinidade Parcial ( $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ )		Alcalinidade Intermediária ( $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ )	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
I	235,2±107,1	211,8±79,5	171,1±82,5	159,9±43,8	64,1±31	36,6±13,6
II	288,9±92,4	305,4±100,1	208,5±64,9	250,5±73,5	80,5±31,7	62±26,5
III	207,9±56,7	204,4±51,8	120,9±45,6	131,7±46,2	86,9±19,6	74,6±29,4
IV	243,7±87,3	248,2±74,9	147,5±56	153,9±55,5	85,5±22	88,2±34
V	299,0±67,9	299,2±79	165,0±61,6	204±62,2	136,4±38,6	98,4±27,7
VI	172,0±63,8	188,7±64,6	110,4±40,7	157,3±52,5	61,6±27,2	31,5±15,0
VII	135,0±41,6	95,9±72,2	87,5±23,9	75,7±61,7	47,5±21,3	20,1±11,9

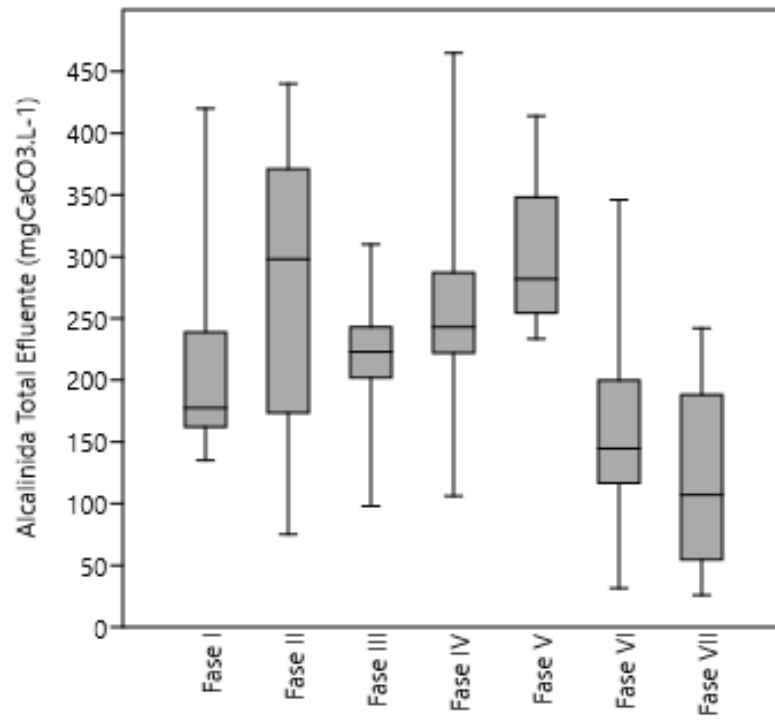
Fonte: O Autor

Figura 5.5 – BoxPlot Alcalinidade Total Afluente nas Fases Operacionais



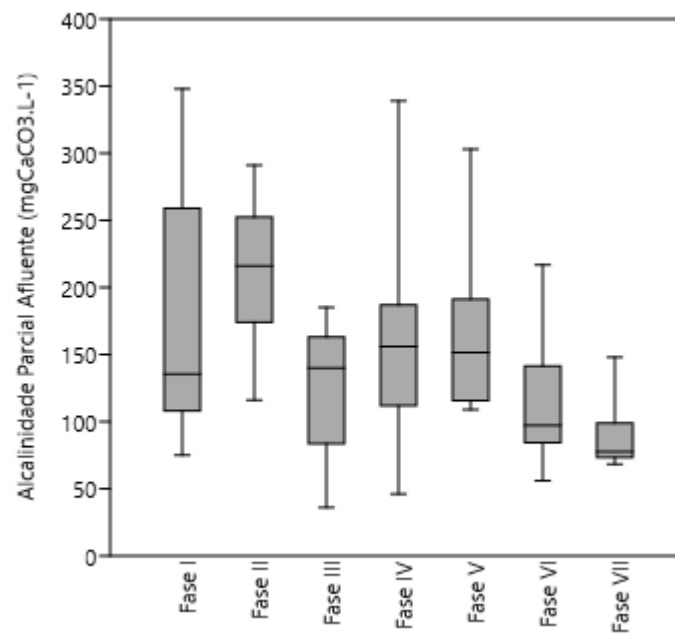
Fonte: O Autor

Figura 5.6 – BoxPlot Alcalinidade Total Efluente nas Fases Operacionais



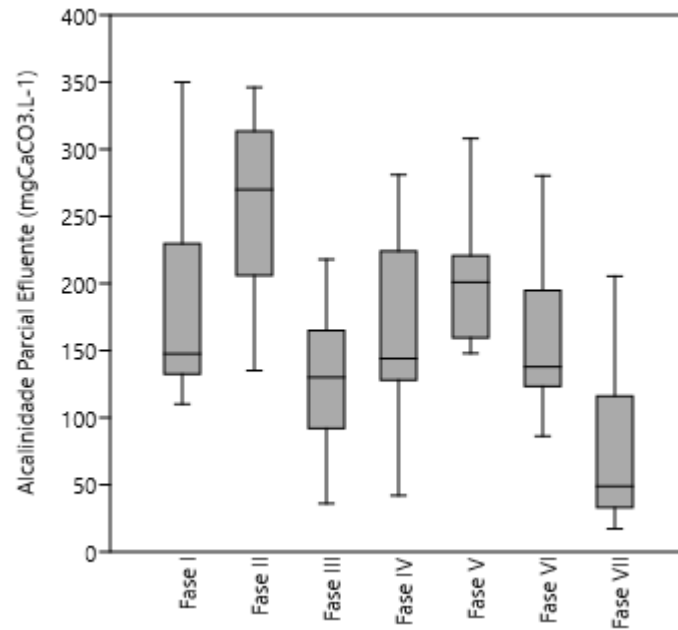
Fonte: O Autor

Figura 5.7 – BoxPlot da Alcalinidade Parcial Afluente nas Fases Operacionais



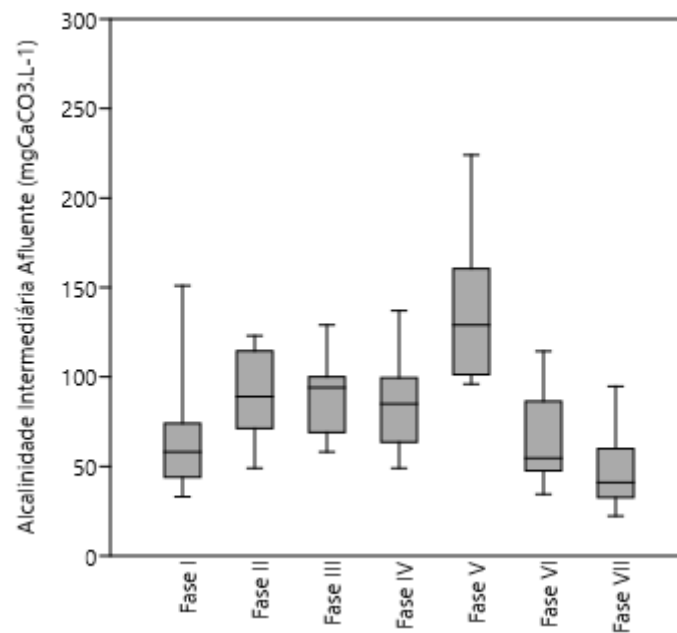
Fonte: O Autor

Figura 5.8 – BoxPlot da Alcalinidade Parcial Efluente nas Fases Operacionais



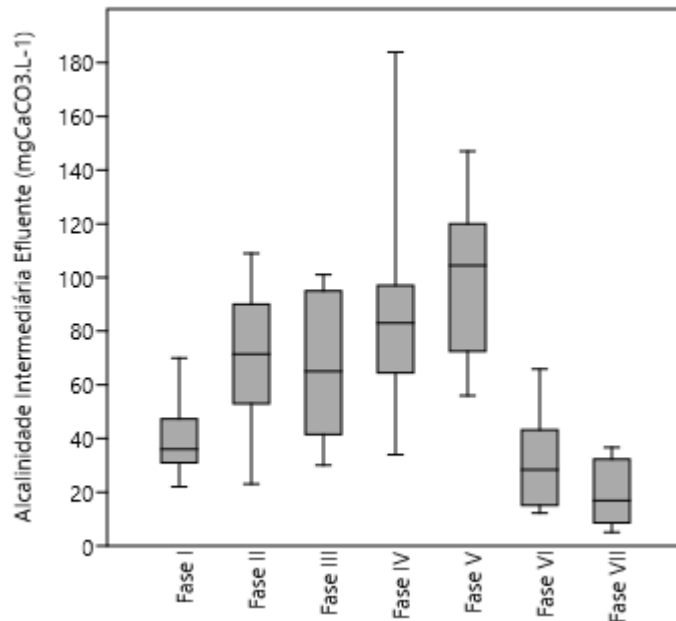
Fonte: O Autor

Figura 5.9 – BoxPlot da Alcalinidade Intermediária Afluente nas Fases Operacionais



Fonte: O Autor

Figura 5.10 – BoxPlot da Alcalinidade Intermediária Efluente nas Fases Operacionais



Fonte: O Autor

Os valores referentes à razão entre alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade parcial (AP) do afluente e efluente estão dispostos na Tabela 5.5. De acordo com Ripley, Boyle e Converse (1986), a razão entre a alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade parcial (AP) é um indicador conveniente da estabilidade de sistemas anaeróbios, sendo que valores de AI/AP superiores a 0,3 indicam a possibilidade de perturbação no processo de digestão anaeróbia. Ripley, Boyle e Converse (1986) mencionou maior eficiência de remoção para valores iguais ou superiores a 0,3 nessa relação. Valores maiores que 0,3 nessa relação indicam acúmulo de ácidos orgânicos, o que muitas vezes está associado à redução na atividade das bactérias (MOURA, 2017).

No presente estudo, a razão AI/AP afluente esteve acima de 0,3 em todas as fases. Já a razão AI/AP efluente (Figura 5.11) esteve acima de 0,3 nas fases III, IV e V, o que pode ter ocorrido pelo aumento na concentração de ácidos orgânicos voláteis (AOV) devido a adição de etanol (200 mg.L-1), sendo necessária a adição de bicarbonato de sódio. Nas fases VI e VII a relação foi inferior a 0,3 ( $0,20 \pm 0,09$  e  $0,20 \pm 0,09$ , respectivamente), tornando possível a remoção do bicarbonato de sódio na última fase. Para a razão AI/AP verificou-se valores maiores devido ao uso do esgoto doméstico na alimentação.

Braga (2014) obteve valores de AI/AP afluente superiores a 0,3 para as cinco fases operacionais ( $0,52 \pm 0,04$ ;  $0,58 \pm 0,17$ ;  $0,7 \pm 0,14$ ;  $0,73 \pm 0,25$ ;  $0,6 \pm 0,2$ ), mas os valores de AI/AP

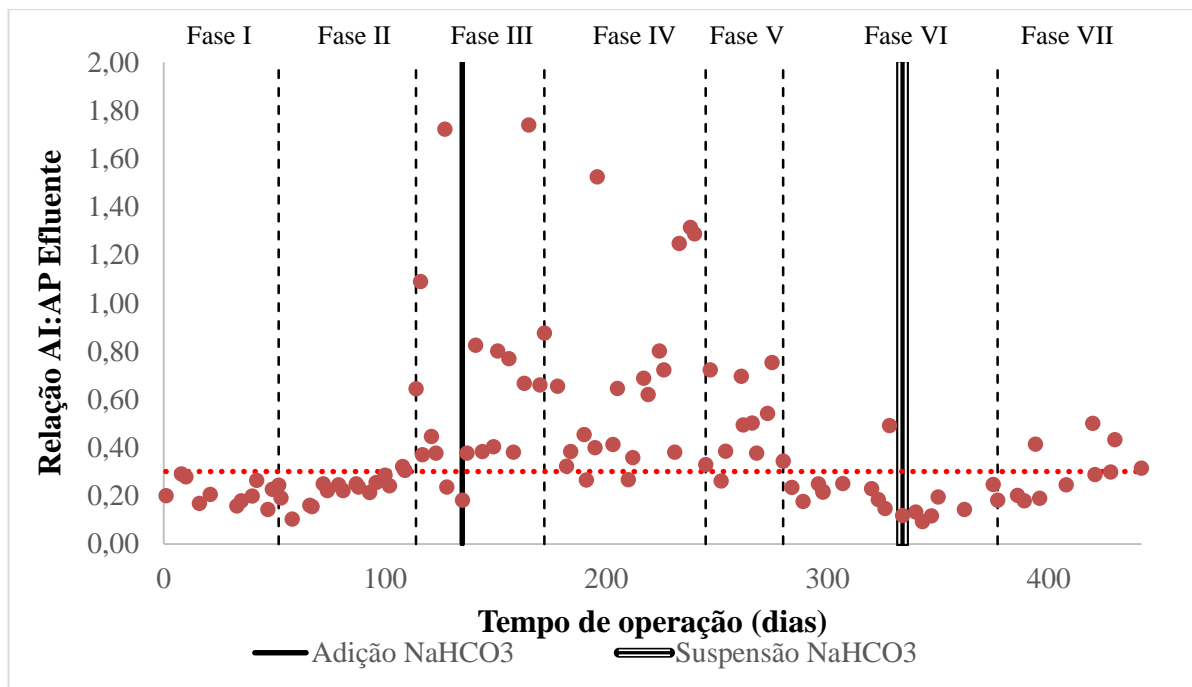
efluente foram próximos de 0,3 ( $0,3\pm0,8$ ;  $0,3\pm0,8$ ;  $0,29\pm0,1$ ;  $0,4\pm0,1$ ;  $0,38\pm0,09$ ), obtendo estabilidade. Moura (2017) também observou valores próximos de 0,3 para relação AI/AP ( $0,31\pm0,05$ ,  $0,32\pm0,06$  e  $0,33\pm0,10$ ).

Tabela 5.5 - Razão entre a alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP) para afluente e efluente.

Fase Operacional	AI/AP afluente	AI/AP efluente
I	$0,41\pm0,17$	$0,21\pm0,05$
II	$0,38\pm0,13$	$0,25\pm0,11$
III	$0,83\pm0,35$	$0,69\pm0,46$
IV	$0,59\pm0,18$	$0,65\pm0,39$
V	$0,89\pm0,39$	$0,51\pm0,17$
VI	$0,56\pm0,19$	$0,20\pm0,09$
VII	$0,54\pm0,19$	$0,31\pm0,11$

Fonte: O Autor

Figura 5.11 – Relação AI:AP efluente nas Fases Operacionais



Fonte: O Autor

### 5.2.4 Ácidos orgânicos voláteis

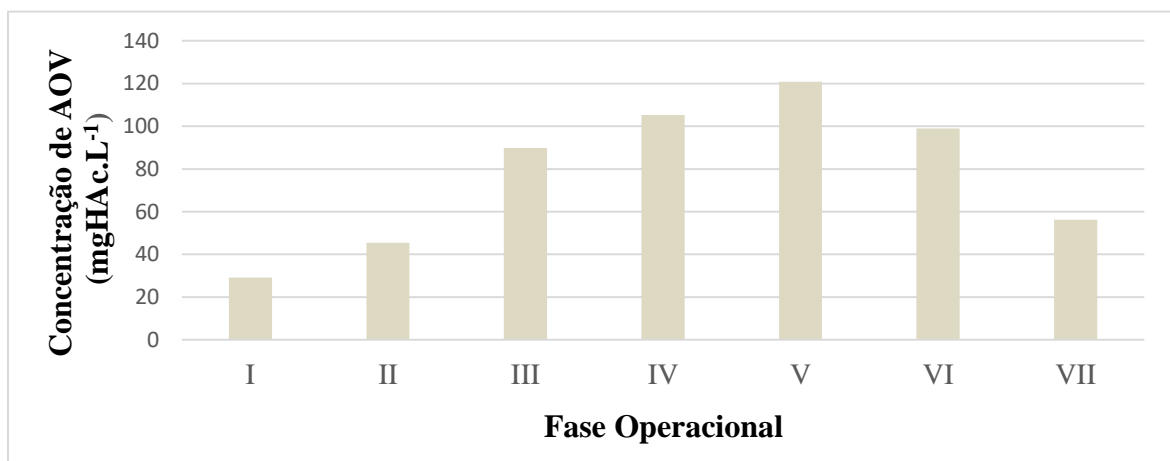
O acúmulo de ácidos orgânicos voláteis (AOV) no reator biológico aponta desequilíbrio nas velocidades de degradação da matéria orgânica pelas populações de microrganismos, sendo a estabilidade do reator essencial otimizar a eficiência de remoção de LAS (MACEDO et al., 2015). Durante o período operacional a concentração de AOV aumentou até a fase V, sendo diminuída nas fases finais (Tabela 5.6). A Figura 5.12 mostra o aumento da quantidade de AOV nas fases I, II, III, IV e V e o decréscimo nas fases VI e VII.

Tabela 5.6 - Concentração de ácidos orgânicos voláteis para as etapas de operação do reator

<b>Fase Operacional</b>	<b>AOV (mgHAc.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>I</b>	29,1±40,7
<b>II</b>	45,4±23,8
<b>III</b>	89,8±47,9
<b>IV</b>	105,3±78,7
<b>V</b>	120,9±48,2
<b>VI</b>	98,9±64,2
<b>VII</b>	56,2±33,8

Fonte: O Autor

Figura 5.12 - Quantidade de ácidos orgânicos voláteis para as Fases Operacionais



Fonte: O Autor

Na primeira fase, operada sem a adição de etanol, foi verificada a menor concentração de ácidos orgânicos voláteis (29,1±40,7 mgHAc.L<sup>-1</sup>). Na fase II, a adição de 50 mg.L<sup>-1</sup> de etanol como co-substrato resultou no aumento da concentração de AOV, obtendo-se 45,4±23,8

mgHAc.L<sup>-1</sup>. O mesmo foi verificado na fase III, na qual o aumento na concentração do etanol para 200 mg.L<sup>-1</sup>, com o intuito de aumentar a eficiência de remoção de LAS, provocou aumento da formação de ácidos do sistema, obtendo-se 89,8±47,9 mgHAc.L<sup>-1</sup>. A partir dessa fase foi necessária a adição de bicarbonato de sódio (250 mg.L<sup>-1</sup>).

As fase IV e V tiveram a velocidade de fluidificação diminuída, provocando menor diluição afluente e, desse modo, possivelmente causando maior efeito tóxico e recalcitrante do LAS e de outros compostos presentes. Na fase IV diminuiu-se a velocidade de fluidificação de 30% maior que a velocidade mínima (1,3Vmf) para igual à velocidade mínima (Vmf), verificando concentração de 105,3±78,7 mgHAc.L<sup>-1</sup>. Na fase V, a maior redução da velocidade de fluidificação para 30% menor que a velocidade mínima (0,7Vmf) provocou a maior concentração de AOV (120,9±48,2 mgHAc.L<sup>-1</sup>) durante todo o período operacional. Dessa forma, foi necessário o aumento da adição de bicarbonato de sódio para 300 mg.L<sup>-1</sup> para esse fase.

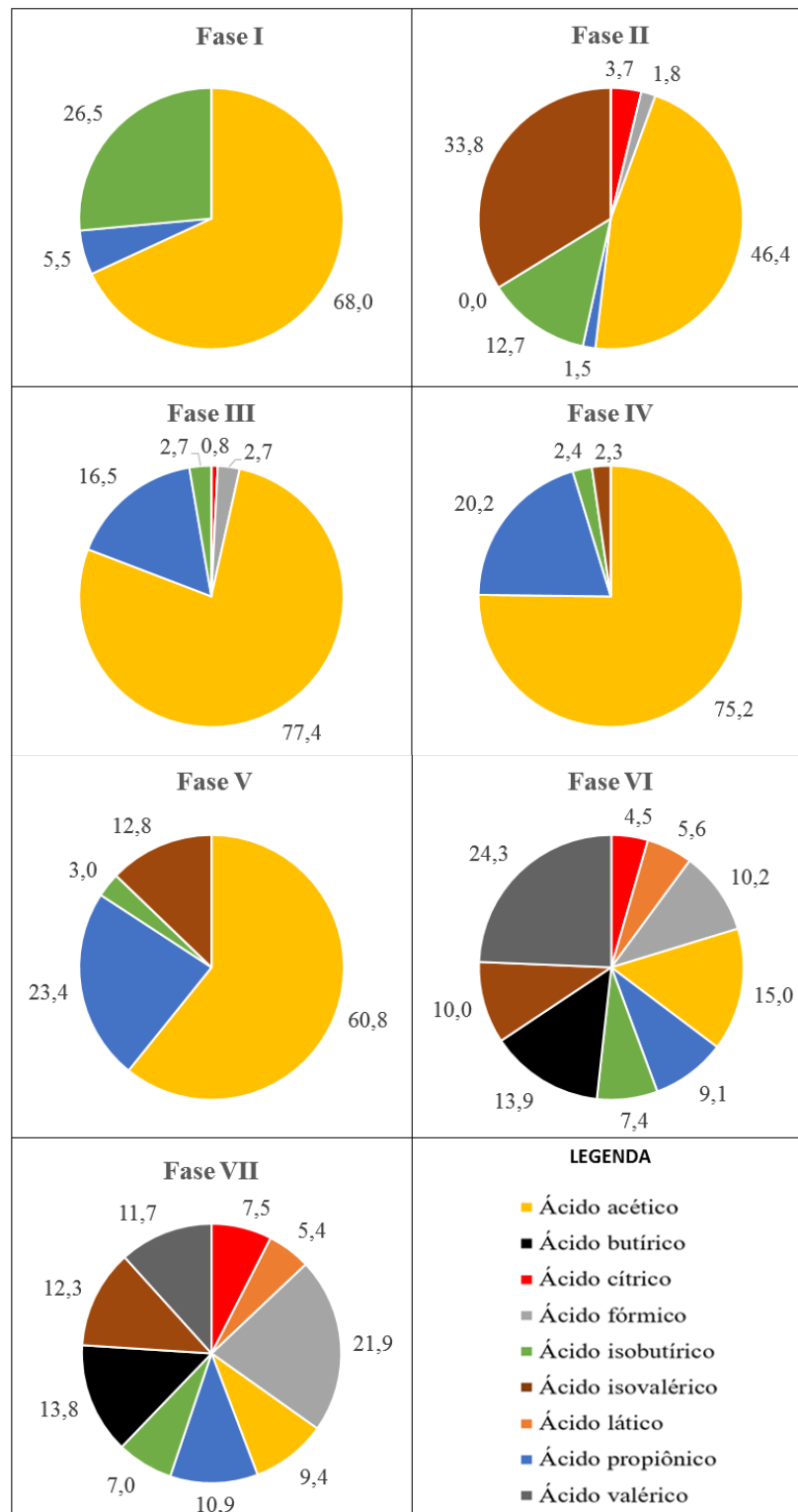
Nas últimas duas fases observou-se menor quantidade de ácidos orgânicos voláteis. Na fase VI foram obtidos 98,9±64,2 mgHAc.L<sup>-1</sup>, indicando que a diminuição da adição de etanol de 200 mg.L<sup>-1</sup> para 100 mg.L<sup>-1</sup> propiciou pequena queda da produção de ácidos orgânicos voláteis. Já na fase VII verificou-se considerável diminuição de ácidos orgânicos voláteis devido a suspensão do etanol, obtendo-se 56,2±33,8 mgHAc.L<sup>-1</sup>.

Outros autores obtiveram concentrações menores de AOV. Operando RLF com TDH de 18 horas, Macedo (2015) verificou concentração máxima de 20,0±17,5 mgHAc.L<sup>-1</sup> durante a adaptação da biomassa com alimentação de substrato sintético contendo sacarose e etanol. Delforno (2014) obteve concentração de AOV de 25±27 mgHAc.L<sup>-1</sup> para reator EGSB operado com TDH de 38 horas e LAS proveniente de água residuária de lavadeira (13,15±2,4 mg.L<sup>-1</sup>).

No presente estudo, conclui-se que o aumento da concentração de etanol possa ter favorecido as bactérias acidogênicas, as quais são as primeiras a atuar na degradação de matéria orgânica e LAS e as que mais se beneficiam em termos de energia.

Em relação a predominância dos AOV, observou-se predomínio do ácido acético nas fases I, II, III, IV e V (68%, 46%, 77%, 75% e 61%, respectivamente), o ácido valérico na fase VI (24%) e o ácido fórmico na fase VII (22%). Ademais, verificou-se nas fases VI e VII a presença de ácidos inexistentes nas outras fases: ácido láctico, ácido butírico e ácido valérico. A porcentagem de cada ácido em cada fase pode ser observada na figura 5.13.

Figura 5.13 - Porcentagem de ácidos orgânicos voláteis nas Fases Operacionais



Fonte: O Autor

Macedo (2015) operou quatro fases em RLF com diferentes alimentações: substrato sintético contendo sacarose e etanol (fase I); substrato sintético contendo sacarose e etanol

combinado e água de lavanderia com  $18,2 \pm 11,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de LAS (fase II); substrato sintético contendo etanol combinado e água residuária de lavanderia comercial com  $25,4 \pm 8,8 \text{ mg.L}^{-1}$  de LAS (fase III); substrato sintético e água residuária de lavanderia comercial com  $20,1 \pm 6,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de LAS (fase IV). Sob tais condições observou-se predominância de ácido lático na fase I ( $4,79 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ), ácido isobutírico na fase II ( $3,61 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ ) e ácido capriótico nas fases III e IV ( $4,12 \text{ mgHAc.L}^{-1}$  e  $5,64 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ , respectivamente). Nadai (2017) operou sete fases em reator RLF alimentado com água de lavanderia comercial e observou a predominância de ácido acético em seis fases operacionais.

Assim, no presente estudo notou-se que com o passar do período operacional do RLF em presença de LAS houve aumento da diversidade de ácidos orgânicos voláteis e consequente aumento na remoção de matéria orgânica e LAS.

### 5.2.5 Sólidos

O fluxo de sólidos em sistemas anaeróbios é um importante parâmetro de monitoramento da estabilidade do processo anaeróbio. O reator de leito fluidificado apresenta vantagem em tratamento de águas residuárias de baixa carga, como o esgoto doméstico, por reter grande massa de microrganismos ativos e promover efetiva remoção de sólidos suspensos totais (SANZ; POLANCO, 1990).

Os valores de sólidos suspensos totais (SST) efluente obtidos no presente estudo foram de  $0,346 \pm 0,20 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $0,111 \pm 0,02 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $0,129 \pm 0,08 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $0,091 \pm 0,06 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $0,087 \pm 0,06 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $0,064 \pm 0,00 \text{ g.L}^{-1}$  e  $0,040 \pm 0,01 \text{ g.L}^{-1}$  para as fases I, II, III, IV, V, VI e VII, respectivamente (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 - Sólidos suspensos efluente nas fases de operação do reator

<b>Fase Operacional</b>	<b>Sólidos Suspensos Totais (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Sólidos Suspensos Fixos (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Sólidos Suspensos Voláteis (g.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>I</b>	$0,346 \pm 0,20$	$0,044 \pm 0,04$	$0,306 \pm 0,18$
<b>II</b>	$0,111 \pm 0,02$	$0,021 \pm 0,03$	$0,089 \pm 0,05$
<b>III</b>	$0,129 \pm 0,08$	$0,013 \pm 0,01$	$0,116 \pm 0,07$
<b>IV</b>	$0,091 \pm 0,06$	$0,012 \pm 0,01$	$0,079 \pm 0,06$
<b>V</b>	$0,087 \pm 0,06$	$0,004 \pm 0,00$	$0,083 \pm 0,06$
<b>VI</b>	$0,064 \pm 0,00$	$0,021 \pm 0,00$	$0,044 \pm 0,00$
<b>VII</b>	$0,040 \pm 0,01$	$0,005 \pm 0,00$	$0,021 \pm 0,00$

Fonte: O Autor

A maior adaptação à presença de LAS da biomassa ocorre com o passar do tempo. Assim, verificou-se para a fase II concentração de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) efluente foi menor que na fase I. A partir da adição de etanol em maior concentração ( $200 \text{ mg.L}^{-1}$ ), observou-se aumento de SST e SSV na fase III. Nas fases seguintes (IV, V, VI e VII) verificou-se decréscimo dos valores de SST e SSV provavelmente relacionado a adaptação da biomassa.

Outros autores obtiveram menores valores de sólidos suspensos totais e voláteis. Os maiores valores obtidos por Moura (2017) ao operar EGSB escala piloto foram de  $0,071 \pm 0,058 \text{ g.L}^{-1}$  e  $0,043 \pm 0,013 \text{ g.L}^{-1}$  para SST e SSV, respectivamente. Carosia et al. (2014) constataram  $0,052 \pm 0,02 \text{ g.L}^{-1}$  e  $0,05 \pm 0,02 \text{ g.L}^{-1}$  para SST e SSV, respectivamente, em reator de leito fluidificado com  $14,4 \pm 3,5$  de LAS.

Macedo (2015) notou decréscimo na concentração de sólidos suspensos voláteis ao longo do período operacional, indicando equilíbrio operacional. A autora obteve menor produção de SSV ( $0,031 \pm 0,032 \text{ g.L}^{-1}$ ) na fase que demonstrou maior eficiência de remoção de LAS ( $76,8 \pm 16,9\%$ ). Nessa fase, a produção de SST foi de  $0,032 \pm 0,033 \text{ g.L}^{-1}$ .

### 5.2.6 Caracterização microbiana

Para avaliar a diversidade e complexidade da comunidade microbiana foram analisados os índices de diversidade Shannon (H), Simpson (1-D) e os estimador de riqueza Chao1 (Tabela 5.8). As amostras foram retiradas nas fases operacionais II, III, V, VI e VII. Na fase VII, além da biomassa foi verificada a presença de biomassa com aspecto granular, sendo ambas amostras coletadas. Além disso, durante a última fase foram coletadas amostras duas vezes devido a variação de LAS afluente:  $6,99 \pm 3,71 \text{ mg.L}^{-1}$  para as amostras VII-1 e  $24,68 \pm 7,64 \text{ mg.L}^{-1}$  para as amostras VII-2.

No presente estudo para o índice de diversidade de Shannon foram observados valores de cerca de 2 para as amostras obtidas nas fases II, III, V e VI, e 3 na fase operacional VII. Analisando o índice de Simpson (1-D) observou-se ainda valores muito baixos, variando entre 0,06585 e 0,1827.

O índice de Chao1 estima a riqueza total a partir do número de espécies representadas por um ou dois indivíduos, singletons e doubletons, respectivamente (Moura 2017). No presente estudo foi possível notar uma quantidade de populações na última fase, de 23 a 29, sendo influência direta para a maior eficiência de remoção de LAS ( $82,0 \pm 18,5\%$ ). Além disso, os maiores índices de diversidade estão relacionados à maior produção de ácidos orgânicos.

Braga (2014) avaliou RLF (1,2 L) com areia como material suporte em cinco fases. A autora realizou a caracterização microbiana nas duas últimas fases (fases IV e V) operacionais, as quais foram operadas em TDH de 23 h e 17,8 h, respectivamente. Ademais, as fases foram diferenciadas pela alimentação, sendo usado substrato sintético combinado com água residuária de lavanderia comercial ( $21,68 \pm 10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ LAS}$ ) para a fase IV e substrato sintético sem sacarose combinado com água residuária de lavanderia comercial ( $27,9 \pm 9,6 \text{ mg.L}^{-1} \text{ LAS}$ ). Para o índice de diversidade de Shannon observou-se 2,4 – 2,79 para o Domínio Archaea e 3,1-3,96 para o Domínio Bacteria.

Tabela 5.8 – Resultado dos índices de diversidade e estimador de riqueza

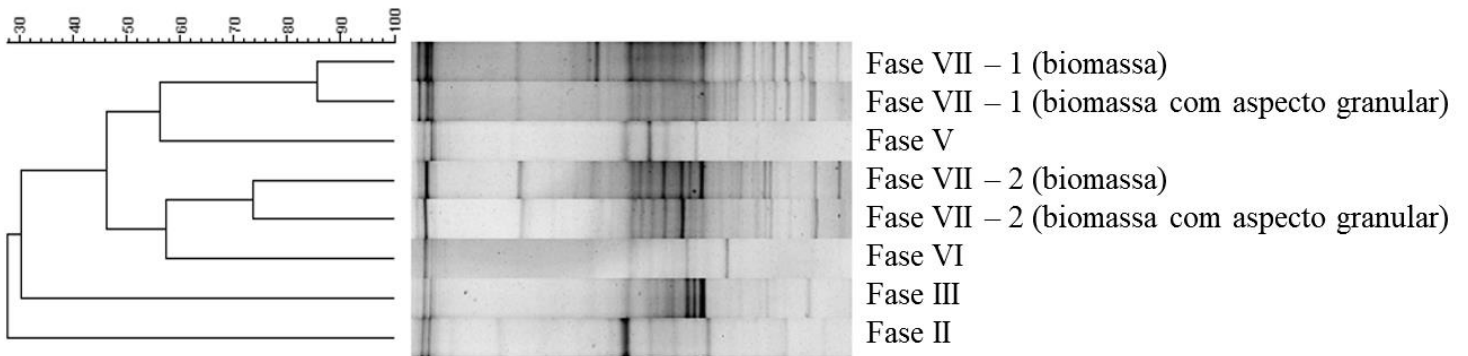
<b>Fase Operacional</b>	<b>Shannon (H)</b>	<b>Simpson (1-D)</b>	<b>Chao1</b>
<b>II</b>	2,029	0,1827	13
<b>III</b>	2,269	0,1269	14
<b>V</b>	2,173	0,1428	12
<b>VI</b>	2,028	0,172	11
<b>VII-1 (biomassa)</b>	3,046	0,0624	29
<b>VII-1 (biomassa com aspecto granular)</b>	2,863	0,07871	26
<b>VII-2 (biomassa)</b>	2,959	0,06585	28
<b>VII-2 (biomassa com aspecto granular)</b>	2,618	0,1132	23

Fonte: O Autor

Para comparação entre as oito amostras, foi realizado utilizado o índice de similaridade Bray Curtis. Por meio do dendograma observou-se a similaridade entre as populações microbianas encontradas nas amostras das fases operacionais analisadas (Figura 5.14). As maiores similaridades foram observadas entre a biomassa e a biomassa com aspecto granular coletados na fase VII, sendo de 86% e 74% para primeira e segunda coleta durante a fase, respectivamente. Assim, é possível inferir que a maior concentração de LAS afluente provocou maior diversidade entre as populações microbianas. Ademais, quando comparadas as duas coletas, a porcentagem de similaridade foi de apenas 46% entre as coletas (Fase VII-1 e Fase VII-2).

Moura (2017) observou maior similaridade em etapas mais próximas, sendo a maior (82%) entre as fases III e IV com LAS afluente de  $18,8 \pm 10,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $36,1 \pm 19,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Macedo (2015) obteve agrupamento das amostras de acordo com a modificação da fonte suplementar de carbono (etanol e sacarose).

Figura 5.14 – Dendograma baseado no índice Bray-Curtis para amostras do reator



Fonte: O Autor



## 6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos nas fases operacionais do reator de leito fluidificado alimentado com água residuária de lavanderia comercial e esgoto doméstico pôde-se observar que:

- A velocidade de fluidificação influenciou mais diretamente na remoção de LAS e matéria orgânica em relação ao etanol como co-substrato;
- A variação da taxa de recirculação influenciou diretamente na remoção de LAS, sendo a menor eficiência verificada em velocidade 30% menor que a velocidade mínima de fluidificação;
- Foi notada no sistema aumento da produção de ácidos orgânicos devido a adição de etanol ( $200 \text{ mg.L}^{-1}$ ) nas fases III, IV e V e de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  na fase VI. O etanol favoreceu as bactérias acidogênicas;
- Contrariamente a estudos realizados, a adição de etanol não resultou em aumento significativo da eficiência de remoção de LAS. No entanto, o co-substrato foi relevante na degradação da matéria orgânica, mantendo a eficiência de remoção desta em torno de 50% nas fases III, IV e V, mesmo com o aumento de matéria orgânica afluente em cada fase de operação do reator;
- A suspensão da adição de etanol aliado ao aumento do TDH propiciou a maior eficiência de remoção do LAS na fase VII;
- Foi observada grande variação da concentração de matéria orgânica e LAS para água residuária de lavanderia e esgoto doméstico;
- O esgoto doméstico e água residuária de lavanderia comercial configuram efluentes reais e complexos com ácidos orgânicos e outros compostos recalcitrantes. Essas características podem ter prejudicado a eficiência de remoção do sistema.

## 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.
- 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.
- ALVES, G.P.M. et al. Caracterização do esgoto sanitário coletado na cidade de Passo Fundo-RS. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, n.10, p. 25-29, 2007.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, DC: APHA; AWWA; Water Environmental Federation, 2005.
- ANDRADE, M.V.F.; SILVA E.L.; VARESCHE, M.B.A. Influence of hydraulic retention time in degradation of anionic surfactant in fluidized bed reactor under anoxic condition. In: WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, 14., 2015, Vina del Mar. **Proceedings...** [S.l.:s.n], 2015.
- 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.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9648**: Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário: procedimento. Rio de Janeiro, 1986.
- BERNA, J.L. et al. Anaerobic biodegradation of surfactants – scientific review. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 44, n. 6, p. 312-347, 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.
- BORSATO, D.; MOREIRA, I.; GALÃO, O.F. **Detergentes naturais e sintéticos**. Londrina: Eduel, 2004.
- 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 characterization 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 anaerobic fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Science and Health: part A - toxic hazardous substances and environmental engineering**, v. 50, n. 9, p.946-957, 2015.

BRANDT, 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.

BRASIL. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005a**. 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: 5 out. 2018.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 359, de 29 de abril de 2005b**. Dispõe sobre a regulamentação do teor de fósforo em detergentes em pó para uso em todo o território nacional e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35905.pdf>>. Acesso em: 5 out. 2018.

BRENNER, D.J.; KRIEG, N.R.; STALEY, J.T. **Bergey's manual of systematic bacteriology**. 2<sup>nd</sup>ed. New York: Springer, 2005.

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.

CENTURION, V.B. et al. Anaerobic co-digestion of commercial laundry wastewater and domestic sewage in a pilot-scale EGSB reactor: the influence of surfactant concentration on microbial diversity. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 127, p. 77-86, 2018.

CESIO - EUROPEAN COMMITTEE OF ORGANIC SURFACTANTS AND THEIR INTERMEDIATES. European Committee of Organic Surfactants and their Intermediates. News Issue 15. September 2014.

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

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

\_\_\_\_\_. Microbial diversity and the implications of sulfide levels in na anaerobic reactor used to remove na anionic surfactante from laundry wastewater. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 37-45, 2015.

DELFORNO, T.P. et al. Comparative metatranscriptomic analysis of anaerobic digesters treating anionic surfactant contaminated wastewater. **Science of the Total Environment**,

v. 649, p. 482-494, 2018.

DORNELLES, H.S. et al. Scaling up of fluidized bed reactor: COD removal and system stability. In: LATIN AMERICAN SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 13., 2018, Medellín. **Proceedings...** London: IWA, 2018.

DUARTE, I.C.S. **Caracterização microbiológica da remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reatores anaeróbios com biofilme e células planctônicas.** 2006. 262p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

DUARTE, I.C.S. et al. Development of a method by HPLC to determine LAS and its application in anaerobic reactors. **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 treating linear alkylbenzene sulfonate. **Biodegradation**, v.19, p. 375-385, 2008.

\_\_\_\_\_. Degradation of detergente (linear alkylbenzene sulfonate) in an anaerobic stirred sequencing-batch reactor containing granular biomass. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, n. 2, p. 129-134, 2010.

FAN, L.S. **Gas-liquid-solid fluidization engineering.** Oxford: Butherworths-Heinemann, 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. 133p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

FURTADO, A.L.F.F. et al. Morphological and molecular characterization of 116 cyanobacteria from a brazilian facultative wastewater stabilization pond and evaluation of microcystin production. **Hydrobiologia**, v. 627, n. 1, p. 195-209, 2009.

GARCÍA, M.T. et al. Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: biodegradation kinetics and metabolite analysis. **Chemosphere**, v. 60, n. 11, p.1636-1643, 2005.

GEROSA, L.E. **Remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado de efluente urbano em reator de leito fluidificado em escala piloto.** 2017. 80p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

HEIJNEN, J.J. et al. Review on the application of anaerobic fluidized bed reactors in wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 41, n. 3, p. B37-B50, 1989.

HUYSMAN, P. et al. Factors affecting the colonization of non porous and porous parking materials in model upflow methane reactors. **Biotechnology Letters**, v. 5, n. 9, p. 643-648, 1983.

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, 1999.

KARSA, D.R.; PORTER, M.R. **Biodegradability of Surfactants**. Padstow: Blackie Academic, 1995.

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.

LEE, C.; RUSSEL, N.J.; WHITE, G.F. Modeling the kinetics of biodegradation of anionic surfactants by biofilm bacteria from polluted riverine sites – a comparison of 5 classes of surfactants at 3 sites. **Water Research**, v. 29, n. 11, p. 2491-2497, 1995.

LOPES, T.R. **Caracterização do esgoto sanitário e lodo proveniente de reator anaeróbico e de lagoas de estabilização para avaliação da eficiência de remoção de contaminantes**. 2015. 123p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2015.

LUO, W. et al. Mechanisms and strategies of microbial cometabolism in the degradation of organic compounds—chlorinated ethylenes as the model. **Water Science & Technology**, v. 69, n. 10, p. 1971-1983, 2014.

MACEDO, T.Z. **Avaliação da influência da fonte suplementar de carbono na remoção de alquilbenzeno linear sulfonado de água de lavanderia e comunidade microbiana relacionada em reator anaeróbico de leito fluidificado**. 2015. 136p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

MACEDO, T.Z. et al. The Comparative 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, 2015.

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

MENDONÇA, N.M. et al. Full scale fluidized bed anaerobic reactor for domestic wastewater treatment: performance, sludge production and biofilm. **Water Science and Technology**, v. 49, p. 319-325, 2004.

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

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4<sup>th</sup>ed. Revisado por George Tchobanoglous; Franklin L. Burton; H. David Stensel. New York: McGraw -Hill, 2003.

MOTTERAN, F. et al. Amplificação da escala de reator anaeróbio de leito fluidificado para remoção de surfactantes aniônico e não aniônico em água residuária de lavanderia comercial. In: SEMINÁRIO TEMÁTICO FAPESP: "aplicação do conceito de biorrefinaria a estações de tratamento biológico de águas residuárias: o controle da poluição ambiental aliado à recuperação de matéria e energia", 2017, São Paulo. **Anais...** São Paulo: FAPESP, 2017.

\_\_\_\_\_. Metabolic routes involved in the removal of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) employing linear alcohol ethoxylated and ethanol as co-substrates in enlarged scale fluidized bed reactor. **Science of the Total Environment**, v. 640-641, p. 1411-1423, 2018.

MOURA, A.G.L. **Remoção de surfactante de água residuária de lavanderia comercial em co-digestão com esgoto doméstico em reator anaeróbio escala piloto.** 2017. 91p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

MULCAHY, L.T.; SHIEH, W.K. Fluidization and reactor biomass characteristics of the denitrification fluidized bed biofilm reactor. **Water Research**, v. 21, p. 451-458, 1987.

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.

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. 77p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

NARAYANAN, N.; ROYCHOUDHURY, P.K.; SRIVASTAVA, A. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 2, p. 167-178, 2004.

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.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G.M. Biosurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772-776, 2002 .

OKADA, D.Y. et al. Optimization of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) degradation in UASB reactors by varying bioavailability of LAS, hydraulic retention time and specific organic load rate. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 125-133, 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. 176 f. 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.; EL SEOUD, O.A.; 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, 2013.

POTIER, O.; PONS, M.N. **Elements of modelling and control of urban wastewater treatment systems**. In.: QUEVAUVILLER, P.; THOMAS, O.; BEKEN, A.V.D. Wastewater quality monitoring and treatment. New York: John Wiley, 2006.

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, 1986.

SADER, L.T.; SILVA, E.L. Desenvolvimento de biofilme em partículas poliméricas como meio suporte em reator anaeróbio de leito fluidificado no tratamento de fenol. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS, 15., 2005, Recife. **Anais...** Recife: UFPE, 2005. v.1, p.1-7.

SAKAMOTO, I.K.; SILVA, M.B.A.V.; ZAIAT, M. Fundamentos e aplicação da técnica PCR/DGGE, para avaliação da comunidade microbiana. In: SEMINÁRIO DO PROJETO TEMÁTICO: desenvolvimento, análise, aprimoramento e otimização de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias, 2., 2003, São Carlos. **Anais...** São Carlos: EESC/USP, 2003. p. 261-270.

SALES, D. et al. Anionic surfactant biodegradation in sweater. **Boletín Instituto Español de Oceanografía**, n. 15, p. 517-522, 1999.

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

SANZ, J.L. et al. Evaluation of the inhibition potencial of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) to the methanogenic process. **The Cler Reviews**, v. 6, p. 26-30, 2000.

\_\_\_\_\_. Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Biodegradation**, v. 14, n. 1, p. 57-64, 2003.

SCHÖRBERL, 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.

SILVA, E.L. **Tratamento aeróbio de fenol em reator de leito fluidificado trifásico**. 1985. 2v. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1985.

SILVA, L.G. et al. Degradação dos homólogos do alquilbenzeno linear sulfonato em lodo anaeróbio disperso. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 391-401, 2017.

VARESCHE, M.B.A.; SAKAMOTO; I.K.; OLIVEIRA, L.L. Comunidade microbiana. In: CALIJURI, M.C.; GASPARINI, F.C. **Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. cap. 4 , p. 75-94.

YING, G.G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. **Environment International**, v. 32, n. 3, p. 417-431, 2005.

ZHANG, Z.P. et al. Biohydrogen production in a granular activated carbon anaerobic fluidized bedreactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 185-191, 2007.