

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO PAULO

ANDRESSA DOS SANTOS ESTEVES

**Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado em Reator
Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente**

São Carlos

2010

ANDRESSA DOS SANTOS ESTEVES

**Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado em Reator
Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente**

Trabalho de Graduação apresentado à Escola de
Engenharia de São Carlos/Universidade de São Paulo

Orientador: Prof^a Dr^a M. Bernadete Amâncio Varesche

São Carlos

2010

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Maria Bernadete Varesche, pela oportunidade de trabalhar no LPB, pela orientação e apoio a este trabalho.

Ao Dagoberto Yukio Okada, por todo o aprendizado, orientação e paciência.

Aos colegas do LPB, em especial Eduardo Blanco, Juliana Polizel, Tais Hamamoto, Fernanda Nascimbeni e Regiane Corrêa.

À Maria Ângela (Janja) pela ajuda nas análises de cromatografia.

Ao Ricardo Fogaroli, pelo apoio e dedicação.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

ESTEVES, A. S. **Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado em Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente**. Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010, 52 p.

Alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é o surfactante mais utilizado para produção de detergentes e produtos de limpeza em todo o mundo. Estima-se que o consumo mundial de LAS em 2000 tenha sido de cerca de 2,5 milhões de toneladas. Este consumo tem impulsionado pesquisas sobre degradação anaeróbia de LAS, sendo o reator UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) frequentemente usado para esse fim. O objetivo do trabalho foi avaliar a degradação de LAS em reator UASB e sua influência na remoção de matéria orgânica, alcalinidade e geração de ácidos orgânicos voláteis, além do comportamento de tais parâmetros em situação de instabilidade. Para tanto, foi utilizado um reator UASB, mantido em condição mesofílica (30°C) e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24 horas. Foram analisados os seguintes parâmetros: pH, alcalinidade, demanda química de oxigênio (DQO), ácidos voláteis (cromatografia gasosa – CG), sulfato, sulfeto, LAS (cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE) e metano (CG). Foram quatro as etapas de operação do reator, sendo elas: (Adaptação) DQO de 860±78 mg/L; (I) adição de 14±1 mg/L de LAS e DQO de 1130±142 mg/L; (II) recirculação efluente, 14±1 mg/L de LAS e DQO de 875±114 mg/L; (III) instabilidade pelo aumento da concentração de oxigênio na água de abastecimento usada no preparo do meio, 14±1 mg/L de LAS e diminuição da DQO para 225±40 mg/L; e (IV) adição de extrato de levedura, 16±2 mg/L de LAS, e DQO de 570±153 mg/L. Na Etapa IV foi aquela na qual se obteve maior remoção de LAS (53,3±10,7%). Nessa fase, houve adição de extrato de levedura e a DQO média esteve entre 570±153 mg/L. Por meio do balanço de massa foi constatada biodegradação de 27,7% de LAS, enquanto, 11,1% ficaram retidos na biomassa do reator na forma adsorvida. A estabilidade do sistema foi muito importante, tanto para eficiência de remoção de DQO, quanto de LAS.

Palavras-Chave: LAS, degradação anaeróbia, reator UASB, grânulos, instabilidade.

ABSTRACT

ESTEVES, A. S. **Degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonate in Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor**. Work Graduation. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010, 52 p.

Linear alkylbenzene sulfonate (LAS) is the most widely used surfactant for production of detergents and cleaning products worldwide. It is estimated that global consumption of LAS in 2000 was around 2.5 million tonnes. This consumption has stimulated researches on the anaerobic degradation of LAS and, in this context, the UASB (upflow anaerobic sludge blanket) reactor was often used. The research objective was to evaluate the degradation of LAS in an UASB reactor and its influence on the removal of organic matter, alkalinity and volatile acid generation, other than the behavior of these parameters in a situation of instability. For this purpose, an UASB reactor was used, being maintained at mesophilic conditions (30°C) and hydraulic retention time (HRT) of 24 hours. The following parameters were analyzed: pH, alkalinity, chemical oxygen demand (COD), volatile acids (gas chromatography - GC), sulfate, sulfide, LAS (liquid chromatography - HPLC), and methane (CG). There were four stages of reactor operation, namely: (Adaptation) COD of 860 ± 78 mg/L, (I) addition of 14 ± 1 mg/L of LAS and COD of 1130 ± 142 mg/L, (II) recirculation of the effluent, 14 ± 1 mg/L LAS and COD of 875 ± 114 mg/L, (III) by the increased instability of great oxygen concentration in the water supply used in medium preparation, 14 ± 1 mg/L of LAS and COD reduction to 225 ± 40 mg/L; and (IV) addition of yeast extract, 16 ± 2 mg/L of LAS, and COD of 570 ± 153 mg/L. Among all of the steps, the higher removal of LAS was obtained in the Step IV ($53.3 \pm 10.7\%$). At this stage, there was addition of yeast extract and the average COD was between 570 ± 153 mg/L. The mass balance showed that 27.7% of the LAS removal was caused by biodegradation, while 11.1% were retained in the reactor's biomass of under the adsorbed form. The increased stability of the system was very important, for both the removal efficiency of COD and LAS.

Keywords: LAS, anaerobic degradation, UASB reactor, granules, instability.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 – Estrutura molecular do LAS..... | 4 |
| Figura 4.1 – Reator UASB utilizado no experimento, com destaque para separador de fases | 16 |
| Figura 4.2 – Esquema de operação do reator para a fase de adaptação e etapa I | 17 |
| Figura 4.3 – Esquema de operação do reator para as etapas II, III e IV | 17 |
| Figura 4.4 - Arranjo dos grânulos em placa de Petri para análise da distribuição e frequência dos diâmetros..... | 21 |
| Figura 5.1 - Linha de tendência para Remoção de LAS durante a Etapa I | 24 |
| Figura 5.2 - Linha de tendência para concentração de LAS efluente durante a Etapa I..... | 25 |
| Figura 5.3 - Variação temporal de ácido acético e propiônico efluente | 29 |
| Figura 5.4 - Variação do pH afluente e efluente..... | 30 |
| Figura 5.5 - Variação temporal de Alcalinidade afluente e efluente | 30 |
| Figura 5.6 – Variação temporal de DQO afluente e efluente, e eficiência de remoção | 31 |
| Figura 5.7 - Variação temporal de metano e gás carbônico na composição do biogás | 31 |
| Figura 5.8 - Variação temporal de LAS afluente e efluente, e eficiência de remoção | 33 |
| Figura 5.9 - Variação temporal de sulfato e sulfeto efluente..... | 34 |
| Figura 5.10 - Isoterma de Freundlich para adsorção de LAS à biomassa granulada | 37 |
| Figura 5.11 - Morfologias identificadas na biomassa do reator UASB por microscopia de contraste de fase e fluorescência: a) e b) <i>Methanosarcina</i> ; c) filamentos; d) bacilos ; e) bacilos em cadeia; f) cocos | 38 |
| Figura 5.12 - Frequência de ocorrência dos diâmetros dos grânulos para as etapas de operação do reator UASB | 39 |
| Figura 5.13 – Elementos a serem considerados para realização do balanço de massa de LAS | 41 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1 - Utilização do reator UASB no tratamento de águas residuárias contendo LAS .. | 12 |
| Tabela 4.1 - Meio mineral Angelidaki modificado | 15 |
| Tabela 4.2 - Análises para monitoramento do reator..... | 18 |
| Tabela 5.1 – Resultados dos parâmetros analisados em todas as fases de operação do reator. | 36 |
| Tabela 5.2 – Frequência de ocorrência acumulada para os diâmetros dos grânulos para as etapas de operação do reator..... | 40 |
| Tabela 5.3 – Balanço de massa de LAS para cada etapa de operação do reator para afluente e efluente | 42 |
| Tabela 5.4 – Massa de LAS adsorvida aos SST para cada etapa de operação do reator..... | 43 |
| Tabela 5.5 – Massa de LAS acumulada adsorvida aos grânulos presentes no reator..... | 45 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS – Alquilbenzeno Sulfonado

ATP – Adenosina Trifosfato

Afl – Afluente

CAP – Carvão Ativado em Pó

CG – Cromatografia Gasosa

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CN – Caldo Nutriente

DQO – Demanda Química de Oxigênio

Efl - Efluente

LAS - Alquilbenzeno Linear Sulfonado (*Linear Alquilbenzene Sulfonate*)

LAS C12 – Alquilbenzeno Linear Sulfonado com cadeia de 12 carbonos

LAS C14 – Alquilbenzeno Linear Sulfonado com cadeia de 14 carbonos

MM – Meio Mínimo

RAHLF – Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo

SAAE – Serviço Autônomo de Água e Esgoto

SST – Sólidos Suspensos Totais

TDH – Tempo de Detenção Hidráulica

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente)

LISTA DE SÍMBOLOS

pH – Potencial hidrogeniônico

S = Concentração de surfactante adsorvido por fase sólida

Kf = Coeficiente de adsorção

C = Concentração de equilíbrio da solução

1/n = Ordem de potência relacionada ao mecanismo de adsorção

[LAS] = Concentração de LAS

Q = Vazão

T = Tempo de operação do reator

[SST] = Concentração de SST

γ = Massa de LAS adsorvido por massa de sólido

M = Massa de grânulos

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 3 |
| 2.1 | Objetivo Principal..... | 3 |
| 2.2 | Objetivos Específicos..... | 3 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 3.1 | Alquilbenzeno linear sulfonado..... | 4 |
| 3.1.1 | Estrutura química..... | 4 |
| 3.1.2 | Biodegradação do LAS..... | 5 |
| 3.1.3 | Inibição da degradação anaerobia..... | 7 |
| 3.1.4 | Adsorção do LAS..... | 8 |
| 3.1.5 | Influência do co-substrato na degradação de LAS..... | 10 |
| 3.2 | Reator UASB..... | 11 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS..... | 13 |
| 4.1 | Alimentação..... | 13 |
| 4.2 | Reator UASB..... | 15 |
| 4.3 | Inóculo..... | 18 |
| 4.4 | Análises Físico-químicas..... | 18 |
| 4.5 | Ensaio de adsorção de LAS..... | 19 |
| 4.6 | Exames microscópicos..... | 20 |
| 4.7 | Granulometria..... | 20 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.8 | Extração de LAS adsorvido | 21 |
| 4.9 | Balanço de Massa | 22 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 23 |
| 5.1 | Monitoramento do reator UASB..... | 23 |
| 5.2 | Remoção de LAS | 32 |
| 5.3 | Avaliação de todas as etapas de operação do reator UASB | 35 |
| 5.4 | Isoterma de adsorção de LAS | 36 |
| 5.5 | Exames microscópicos..... | 37 |
| 5.6 | Granulometria | 39 |
| 5.7 | Balanço de massa de LAS | 40 |
| 6 | CONCLUSÕES | 46 |
| 7 | RECOMENDAÇÕES..... | 47 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 48 |

1 INTRODUÇÃO

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é um surfactante muito utilizado na produção de detergentes e bastante presente em efluente industrial e esgoto doméstico. De acordo com Holt *et al.* (1995), em esgoto doméstico a concentração de LAS pode variar de 1 a 22 mg/L. Uma vez utilizado em detergentes ou outros produtos de limpeza, o LAS pode atingir o meio ambiente como um componente dos efluentes de estações de tratamento, ou como ingrediente de descargas de esgotos não tratados.

Uma das formas de remoção de LAS é por meio de processos físico-químicos. Dentre os tipos de remoção físico-química estudados, encontram-se: adsorção em carvão ativado em pó (CAP) seguida de micro filtração (BASAR *et al.* 2004), oxidação por Fenton (LIN *et al.* 1999), remoção eletroquímica com eletrodo de platina (ZOR *et al.* 1998), ozonização (BELTRAN *et al.* 2000) e irradiação ultra-sônica (MANOUSAKI *et al.* 2004).

No entanto, no tratamento de águas residuárias contendo LAS, a degradação microbiana é a principal via de eliminação, com valores de remoção de cerca de 80% (PAINTER & ZABEL, 1989). Em sistema de tratamento convencional a remoção segue a rota aeróbia de degradação do LAS, na qual ocorrem a ω -oxidação de um dos grupos metil da cadeia alquílica, o encurtamento oxidativo da cadeia (β -oxidação), seguidos pela quebra do anel benzênico e liberação do grupo sulfato. Da primeira etapa de oxidação, sabe-se que um dos catabólitos formados é o sulfofenil carboxilato (SPC) (SCHÖBERL, 1989).

Em sistema de lodos ativados, a remoção total da carga de LAS atinge 90 a 99,5% (PAINTER & ZABEL, 1989). No entanto, a maior parcela de LAS removida fica adsorvida no lodo. Pelo menos 20% da carga de massa de LAS que entra na estação ficam adsorvidos nos sólidos suspensos (ANGELIDAKI *et al.*, 2004). Na maioria das estações de tratamento com lodos ativados convencionais, os sólidos suspensos são removidos por meio da

decantação secundária e são direcionados para digestor anaeróbio, no qual ocorre a estabilização do lodo.

Estudos têm sido realizados para degradação de LAS em reatores anaeróbios. Duarte *et al.*, (2007) obtiveram cerca de 35% de remoção do surfactante em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF). No entanto, o reator mais utilizado em estudos de degradação de LAS é o *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) (ALMENDARIZ *et al.*, 2001; MOGENSEN & AHRING, 2002; MOGENSEN *et al.*, 2003; SANZ *et al.*, 2003; LOBNER *et al.*, 2005), com remoção de até 85% (SANZ *et al.*, 2003).

Para avaliação da eficiência do reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente na degradação de alquilbenzeno linear sulfonado, foi utilizado um reator UASB inoculado com biomassa granulada, alimentado com meio mineral, co-substrato e LAS. Avaliou-se o processo de adsorção do LAS à biomassa e foi monitorado o comportamento do reator na presença do surfactante por meio das análises de pH, alcalinidade, ácidos voláteis, Demanda Química de Oxigênio (DQO), sulfato, sulfeto e concentração de LAS.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

O objetivo principal do presente estudo foi avaliar a eficiência do reator UASB na degradação do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS).

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente estudo foram:

- i. Avaliar a influência da presença de LAS na remoção de matéria orgânica e geração de ácidos voláteis;
- ii. Determinar a isoterma de adsorção de LAS;
- iii. Analisar a adsorção na biomassa granulada;
- iv. Avaliar a influência da recirculação na eficiência do reator UASB;
- v. Avaliar o processo de recuperação do reator UASB após ocorrência de instabilidade;
- vi. Avaliar a influência da variedade de co-substrato na eficiência do reator UASB;
- vii. Avaliar o tamanho dos grânulos nas diferentes fases de operação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Alquilbenzeno linear sulfonado

3.1.1 Estrutura química

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é um surfactante aniônico que foi introduzido em 1964, como substituto biodegradável para o altamente ramificado alquilbenzeno sulfonado (ABS).

O LAS é composto por uma mistura de surfactantes aniônicos, cujas propriedades de superfície ativas são formadas pela parte hidrofílica, que é composta pelos grupos sulfonados aniônicos, e pela parte hidrofóbica, que é composta por cadeias alquílicas ligadas a um anel de benzeno. Com exceção dos dois grupos metil terminais, o anel aromático pode ser distribuído aleatoriamente ao longo da cadeia linear alquílica, podendo essa conter de 10 a 13 átomos de carbono (SCHÖBERL, 1989) (Figura 3.1).

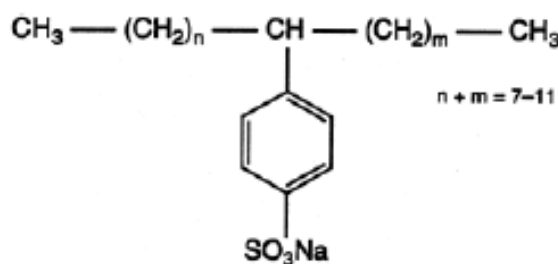


Figura 3.1 – Estrutura molecular do LAS

Fonte: Sanz *et al.*, 2003

3.1.2 Biodegradação do LAS

O tratamento biológico é caracterizado pela biodegradação, que pode ser definida como a transformação do composto químico pela atividade metabólica de microrganismos. A biodegradação é de longe o mecanismo mais importante para a remoção irreversível de produtos químicos do ambiente aquático e terrestre (GARCIA *et al.*, 2006).

Um fator que exerce forte influência na biodegradabilidade é a complexidade química dos surfactantes, compostos por uma mistura de homólogos e isômeros. A razão para o interesse no LAS é a preocupação de que o anel aromático da molécula seja biorresistente e, assim, acumule nas águas superficiais e água potável (SCHÖBERL, 1989).

A degradação de surfactante via aeróbia tem sido intensivamente estudada, e remoção eficiente tem sido observada por vários pesquisadores (WATERS & FEIJTEL, 1995; MORENO *et al.*, 1998). Culturas mistas de microrganismos, que podem ser encontrados em condições naturais, ou em estações de tratamento de esgoto, degradam o alquilbenzeno linear sulfonado (SCHÖBERL, 1989), principalmente em condições aeróbias.

Quanto à degradação anaeróbia, supunha-se que o LAS não era biodegradado em tal condição (GIGER *et al.*, 1989; PAINTER & ZABEL, 1989; SARRACÍN *et al.*, 1999). No entanto, pesquisas têm mostrado que alguma remoção/degradação primária de LAS no tratamento anaeróbio é possível, principalmente em reator UASB (SANZ *et al.*, 1999; HAGGENSEN *et al.*, 2002; MOGENSEN & AHRING, 2002).

Sanz *et al.* (2003) estudaram a biodegradação anaeróbia de LAS em reator UASB. Um reator foi alimentado com substrato facilmente degradável e solução de LAS comercial, enquanto um segundo reator foi alimentado com solução de LAS comercial sem co-substrato. Ambos os reatores foram operados com carga orgânica de 4-5 mgLAS/L.dia e tempo de detenção hidráulica de 24 horas. Os resultados indicaram alto nível de remoção

(biodegradação primária: 64-85%), sendo que a biodegradação foi maior na ausência de co-substrato.

Lobner *et al.* (2005) estudaram a biodegradação anaeróbia de LAS em reatores UASB operados sob condições mesofílicas (37°C) e termofílicas (55°C). A concentração de LAS C12 afluyente foi de 10 mg/L, e o tempo de detenção hidráulica de 2 dias. Os autores observaram 40 a 80% de remoção de LAS C12.

O comprimento da cadeia aparece como um fator significativamente influente na biodegradação. Garcia *et al.* (2005) evidenciaram que a biodegradabilidade primária de homólogos de LAS (C10 a C14) aumenta com o aumento do comprimento da cadeia. Para os isômeros de um homólogo, quanto maior a distância entre o grupo sulfônico e o grupo metil terminal, mais rápida é a biodegradação.

A degradação anaeróbia requer consórcio de bactérias que atuam em diferentes partes da molécula. No caso do LAS não é diferente, uma vez que sua biodegradação requer alteração em uma cadeia de alquila, em um anel de benzeno e em uma ligação com grupo sulfonado (MOGENSEN *et al.*, 2003).

Khleifat (2006) estudou consórcio de bactérias capazes de degradar o LAS obtido de uma estação de tratamento de água residuária. O consórcio bacteriano foi composto por *Pantoea agglomerans* e *Serratia odorifera*. As células foram cultivadas juntas em meio mínimo (MM) e caldo nutriente (CN). O consórcio bacteriano foi capaz de crescer em meio mínimo contendo LAS como única fonte de carbono. A percentagem de degradação do LAS a 200 ppm para esse consórcio bacteriano foi melhor quando as células foram cultivadas em CN (70%) do que no meio MM (36%). Além disso, a capacidade de degradação do consórcio bacteriano foi maior do que em cultura individual.

3.1.3 Inibição da degradação anaerobia

O efeito do surfactante sobre os microrganismos anaeróbios foi correlacionado com a sua concentração na fase aquosa. A adsorção de LAS no lodo anaeróbio diminui sua toxicidade por esgotamento da fração disponível do surfactante na forma dissolvida. A presença de cátions de cálcio e magnésio parece promover a associação de LAS com sólidos em suspensão, reduzindo a sua disponibilidade e efeito inibitório sobre a biota (GARCIA *et al.*, 2006).

Mosche & Meyer (2002) concluíram que o LAS exerce efeitos tóxicos através de imediata inibição, ou seja, quanto maior a exposição, menor é a atividade bacteriana, e quanto maior a concentração de surfactante, mais rápido é o declínio dessa atividade.

Lobner *et al.* (2005) constataram em estudo comparativo com dois reatores, um com LAS e outro sem o surfactante, que a presença de LAS causa impacto sobre a estrutura granulada, causando a migração dos microrganismos ativos (tanto arqueias quanto bactérias) para o interior do grânulo.

Gavala & Ahring (2002) e Angelidaki *et al.* (2004) observaram que as arqueias metanogênicas acetoclásticas são mais sensíveis à presença de LAS do que as bactérias que utilizam butirato e propionato, ou seja, a degradação de acetato é mais afetada pela toxicidade do LAS do que a degradação de propionato.

De acordo com Schroberl (1989), as bactérias que convertem LAS perdem a capacidade de oxidá-lo quando afetadas por sua toxicidade, sendo a presença de co-substratos de cadeias longas, como alcoóis alifáticos, aldeídos ou ácidos carboxílicos, um mecanismo para reativação da atividade bacteriana, uma vez que o LAS em si não auxilia na recuperação.

Todavia, em experimentos com reatores em batelada alimentados com diferentes substratos, Duarte (2006), concluiu que a presença de LAS não influenciou no metabolismo

dos microrganismos anaeróbios, uma vez que, a concentração de metano no biogás não foi alterada, cujos valores oscilaram entre 12 $\mu\text{mol/L}$ e 13,6 $\mu\text{mol/L}$.

Cserhádi *et al.* (2002) concluíram que a função dos surfactantes aniônicos no meio ambiente é ambígua; ou seja, podem tanto causar prejuízos com seu efeito tóxico sobre os organismos vivos, como podem promover a decomposição e/ou remoção de outros poluentes orgânicos e inorgânicos presentes neste ambiente.

Mosche & Meyer, (2002) concluíram que baixas concentrações de LAS (<3mg/L) podem exercer pequeno estímulo na atividade bacteriana. No caso da concentração de surfactante atingir valor de inibição, a diminuição da concentração de LAS disponível favorece a sua degradação, devido à diminuição do efeito inibitório (GARCIA *et al.*, 2005; GARCIA *et al.*, 2006).

Em estudo realizado por Garcia *et al.* (2006), a adição de homólogos LAS em digestores anaeróbios aumentou a produção de biogás para concentração de surfactante menor que 10 g/kg de lodo seco. Todavia, para maiores cargas de LAS, ocorreu inibição parcial ou total da atividade metanogênica. O aumento da produção de biogás para baixas concentrações de surfactante foi atribuído ao aumento da biodisponibilidade, e posterior biodegradação de poluentes orgânicos associados ao lodo, promovido pela adsorção do surfactante na interface sólido/líquido.

3.1.4 Adsorção do LAS

Adsorção desempenha papel importante no destino ambiental de materiais liberados no meio aquoso, e em grande parte determina a distribuição desses compostos entre os compartimentos ambientais. A adsorção aos sedimentos e solos depende de muitos fatores, incluindo propriedades físico-químicas, natureza do sedimento e parâmetros ambientais.

Isotermas de adsorção podem descrever o processo adsorptivo. A equação de Freundlich é geralmente usada para descrever o fenômeno, definindo a relação linear entre a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio da solução (YING, 2006).

O processo de adsorção de LAS foi avaliado em diferentes tipos de sólidos, incluindo rios e sedimentos marinhos, solo, substâncias húmicas e caulinita (HOUSE & FARR, 1989; KNAEBEL *et al.*, 1996; TRAINA *et al.*, 1996). Alguns estudos com sedimentos indicaram correlação positiva entre o carbono orgânico e adsorção de LAS (URANO *et al.*, 1984; MATTHIJS & DE HENAU, 1985; MC AVOY *et al.*, 1994), enquanto que em outros estudos a correlação foi baixa (HAND & WILLIAMS, 1987; OU *et al.*, 1996).

Hand & Williams (1987) analisaram a relação estrutura-atividade para adsorção de vários homólogos e misturas de C10-C14 de LAS em sedimentos fluviais. A adsorção aumentou com o crescente comprimento da cadeia, o que levou os autores a concluir que os mecanismos de adsorção não-polares foram responsáveis pela retenção do LAS. Traina *et al.* (1996) estudaram a associação de C10, C12 e C14 de LAS dissolvidos com substâncias húmicas. Os autores verificaram a importância das forças não-polares nas interações LAS/matéria orgânica.

No entanto, alguns autores (MC AVOY *et al.*, 1994; OU *et al.*, 1996) relataram que o mecanismo de adsorção de LAS em solos e sedimentos não é baseado em interações hidrofóbicas, mas principalmente por interações com sítios da superfície ou ligações de hidrogênio.

Oliveira (2010) estudou a adsorção do LAS em material suporte para reator anaeróbio de leito fluidificado, utilizando concentrações de surfactante de 16,5 mg/L. Dentre os materiais suporte testados, argila expandida e carvão ativado foram os que apresentaram maior adsorção, com 0,43 e 0,22 mgLAS/gsuporte.

Temmink & Klapwijk (2004) monitoraram uma estação de tratamento por lodos ativados com concentração afluyente de LAS C12 entre 2 e 12 mg/L, e concentrações efluentes entre 5 e 10 mg/L. Nas amostras de lodo, somente 2 a 8% estavam presentes como LAS-C12 dissolvido, enquanto 92 a 98% estavam adsorvidos no lodo.

3.1.5 Influência do co-substrato na degradação de LAS

Estudos têm sido feitos para avaliar a influência do co-substrato na remoção de LAS. De acordo com Singh *et al.* (1999) o processo de tratamento biológico em reator UASB necessita de substratos orgânicos, como fonte de carbono e energia para sustentar o crescimento dos microrganismos e para realização das transformações bioquímicas.

Um exemplo de fonte de nutrientes é o extrato de levedura, uma vez que é muito rico em Vitamina B, compostos de carbono, além de conter nitrogênio orgânico, que convertido a nitrato ou sais de amônia torna-se essencial para o crescimento de microrganismos anaeróbios. Estudos de degradação de LAS com bactérias termofílicas mostraram maior crescimento na presença de compostos orgânicos biodegradáveis, tais como peptona e extrato de leveduras (SANZ *et al.*, 2006).

Duarte *et al.* (2007) evidenciaram, em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), que a introdução de extrato de levedura ao meio favoreceu maior eficiência na remoção de matéria orgânica, de 41 ± 14 para $84 \pm 7\%$ mg/L, e LAS, de $20 \pm 9\%$ para $37 \pm 14\%$. Além disso, nessa condição os autores observaram redução da concentração de ácidos voláteis, de 151 ± 29 para 33 ± 9 mg/L e aumento da geração de alcalinidade, de 222 ± 35 para 268 ± 123 mg/L.

3.2 Reator UASB

O reator anaeróbio com manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) é frequentemente aplicado em tratamento de efluentes orgânicos, devido à sua alta concentração de biomassa e diversidade microbiana (LETTINGA G. *et al.*, 1980; HULSHOFF POL LW *et al.*, 1988). A alta concentração de biomassa implica em rápida transformação dos contaminantes fazendo com que resíduos orgânicos altamente concentrados ou grandes volumes possam ser tratados em reatores mais compactos (LIU *et al.*, 2003).

Em processos de tratamento biológico, como o que ocorre no reator UASB, os microrganismos anaeróbios exigem não apenas macronutrientes, mas também alguns micronutrientes essenciais para crescimento, atividade e estabilidade metabólica de modo geral. Um nível mínimo desses nutrientes deve ser mantido para bom funcionamento do reator, assim como um nível máximo deve ser respeitado, caso contrário, alguns nutrientes que seriam benéficos acabam se tornando inibidores (SINGH, *et al.*, 1999).

Para o perfeito funcionamento e bom rendimento do reator UASB os efeitos de variações operacionais e ambientais devem ser monitorados. Em geral, os reatores anaeróbios são afetados por mudanças nos fatores externos, mas a severidade do efeito é dependente do tipo, magnitude, duração e frequência das mudanças impostas (LEITÃO *et al.*, 2006). Vários exames e determinações são propostos para identificar instabilidades nos reatores anaeróbios, entre elas: produção e composição do gás; redução da demanda química de oxigênio e sólidos voláteis; medidas de ATP; atividade de microrganismos, e fluorescência das arqueias metanogênicas (OLIVA *et al.*, 1997).

Alguns fatores que resultam das características dos reatores anaeróbios acabam se tornando razões contra a sua aplicação, tais como, propagação de odores desagradáveis; instabilidade; e alteração na eficiência de remoção devido às variações na taxa de

carregamento orgânico (LEITÃO *et al.*, 2006). No entanto, muitos estudos são feitos utilizando essa configuração de reator. Na Tabela 3.1 estão apresentadas algumas condições e resultados obtidos da utilização de reatores UASB para degradação de LAS.

Tabela 3.1 - Utilização do reator UASB no tratamento de águas residuárias contendo LAS

| TDH (h) | LAS (mg.l⁻¹) | Afluente | Condição | Degradação (%) | Referência |
|--------------------|------------------------------------|--|---|---------------------------|---------------------------------|
| 48 | 10 | Glicose e água residuária sintética (ANGELIDAKI <i>et al.</i> , 1990) | Mesofílica (37°C) Termofílica (55°C) | 40-80 | Lobner <i>et al.</i> (2005) |
| 12 | 10 | Água residuária sintética (ANGELIDAKI <i>et al.</i> , 1990) | Termofílica (55°C) | 37 | Mogensen <i>et al.</i> (2003) |
| 24 | 4-5 | Co-substratos Sem co-substratos | Mesofílica (30°C) | 64-85 | Sanz <i>et al.</i> (2003) |
| 12 | 1 | Água residuária sintética (ANGELIDAKI <i>et al.</i> , 1990) | Termofílica (55°C) | 40 | Mogensen & Ahring (2002) |
| 6 24 | 20 50 | Meio mineral RAAM (SHELTON & TIEDJE, 1984) e lactose | Mesofílica (35°C) | 26 | Almendariz <i>et al.</i> (2001) |

4 MATERIAL E MÉTODOS

A operação do reator durante o experimento foi dividida em cinco etapas distintas, sendo a primeira a adaptação da biomassa; a segunda para introdução do LAS; a terceira a recirculação de efluente no sistema; a quarta para recuperação do reator, devido a uma instabilidade causada pelo aumento da concentração de oxigênio na água de abastecimento utilizada como solvente para a preparação do meio sintético; e a quinta para adição de extrato de levedura como fonte adicional de nutrientes e matéria orgânica. Tais etapas serão chamadas neste trabalho, respectivamente: Adaptação, Etapa I, Etapa II, Etapa III e Etapa IV.

Para o estudo de biodegradação foi utilizado um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB). No intuito de monitorá-lo, diversas análises físico-químicas, tais como, pH, alcalinidade, DQO, sulfeto, sulfato, ácidos totais, LAS e composição do biogás foram feitas. A composição da comunidade microbiana foi realizada por meio de microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência. A granulometria teve como intuito observar possíveis efeitos do LAS no tamanho dos grânulos. A isoterma de adsorção do LAS também foi determinada.

4.1 Alimentação

A alimentação do reator foi elaborada distintamente para cada uma das etapas de operação.

O surfactante utilizado no experimento foi o dodecilbenzeno sulfonado de sódio, da Cia. Química Sigma conhecido como LAS comercial com 80% de pureza. O restante de sua composição corresponde a sulfato de sódio (15%) e impurezas orgânicas (5%) provenientes

do processo produtivo (HOUSE & FARR, 1989). Na sequência encontra-se descrita a composição do meio utilizado para alimentação para as distintas etapas de operação.

-Adaptação: meio mineral Angelidaki *et al.* (1990) modificado (Tabela 4.1); solução de vitaminas (TOUZEL & ALBAGNAC, 1983); 400 mg/L de bicarbonato de sódio para tamponamento; 430 mg/L de etanol como co-substrato totalizando DQO de 860 ± 78 mg/L.

-Etapa I: meio mineral Angelidaki *et al.* (1990) modificado; solução de vitaminas (TOUZEL & ALBAGNAC, 1983); 400 mg/L de bicarbonato de sódio para tamponamento; 260 mg/L de etanol, 370 mg/L de metanol e 14 ± 1 mg/L de LAS, totalizando DQO de 1130 ± 142 mg/L.

-Etapa II: meio mineral Angelidaki *et al.* (1990) modificado; solução de vitaminas (TOUZEL & ALBAGNAC, 1983); 400 mg/L de bicarbonato de sódio para tamponamento; 200 mg/L de etanol, 320 mg/L de metanol e 14 ± 1 mg/L de LAS, totalizando DQO de 875 ± 114 mg/L. Nessa etapa o efluente foi recirculado no reator UASB.

-Etapa III: meio mineral Angelidaki *et al.* (1990) modificado; solução de vitaminas (TOUZEL & ALBAGNAC, 1983); 400 mg/L de bicarbonato de sódio para tamponamento; 60 mg/L de etanol, 95 mg/L de metanol e 14 ± 1 mg/L de LAS, totalizando DQO 225 ± 40 mg/L.

-Etapa IV: meio mineral Angelidaki *et al.* (1990) modificado; solução de vitaminas (TOUZEL & ALBAGNAC, 1983); 400 mg/L de bicarbonato de sódio para tamponamento; 100 mg/L de etanol, 140 mg/L de metanol, 200 mg/L de extrato de levedura e 16 ± 2 mg/L de LAS, totalizando DQO de 570 ± 153 mg/L.

O reator foi alimentado continuamente, com meio mantido sob refrigeração a 4°C durante todas as etapas de operação. A água utilizada para preparo da alimentação foi proveniente do sistema de distribuição para abastecimento público da cidade de São Carlos, realizada pelo SAAE.

Tabela 4.1 - Meio mineral Angelidaki modificado

| Componentes | Concentração (mg/L) |
|--|------------------------|
| NH ₄ Cl | 1.000 |
| NaCl | 100 |
| MgCl ₂ .6H ₂ O | 25 |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 50 |
| K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O | 400 |
| FeCl ₂ .4H ₂ O | 2 |
| H ₃ BO ₃ | 0,05 |
| ZnCl ₂ | 0,05 |
| CuCl ₂ .2H ₂ O | 0,038 |
| MnCl ₂ .4H ₂ O | 0,05 |
| (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O | 0,05 |
| AlCl ₃ | 0,05 |
| CoCl ₂ .6H ₂ O | 0,05 |
| NiCl ₂ .6H ₂ O | 0,092 |
| EDTA | 0,5 |
| HCl concentrado | 1 µL/L |
| Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O | 0,1 |

Fonte: Angelidaki *et al.* (1990)

4.2 Reator UASB

Foi utilizado um reator UASB com volume de 10,5L, confeccionado com chapas de acrílico e aço inox. O reator possuía cinco pontos de amostragem, espaçados igualmente entre si, e outro ponto localizado na parte superior, utilizado para coleta de gases produzidos no seu interior. Um dispositivo, também localizado na parte superior do reator, separava as fases sólida, líquida e gasosa como pode ser observado na Figura 4.1. O reator foi mantido em câmara climatizada, em condições mesofílicas (30°C) e tempo de detenção hidráulica de 24 horas.

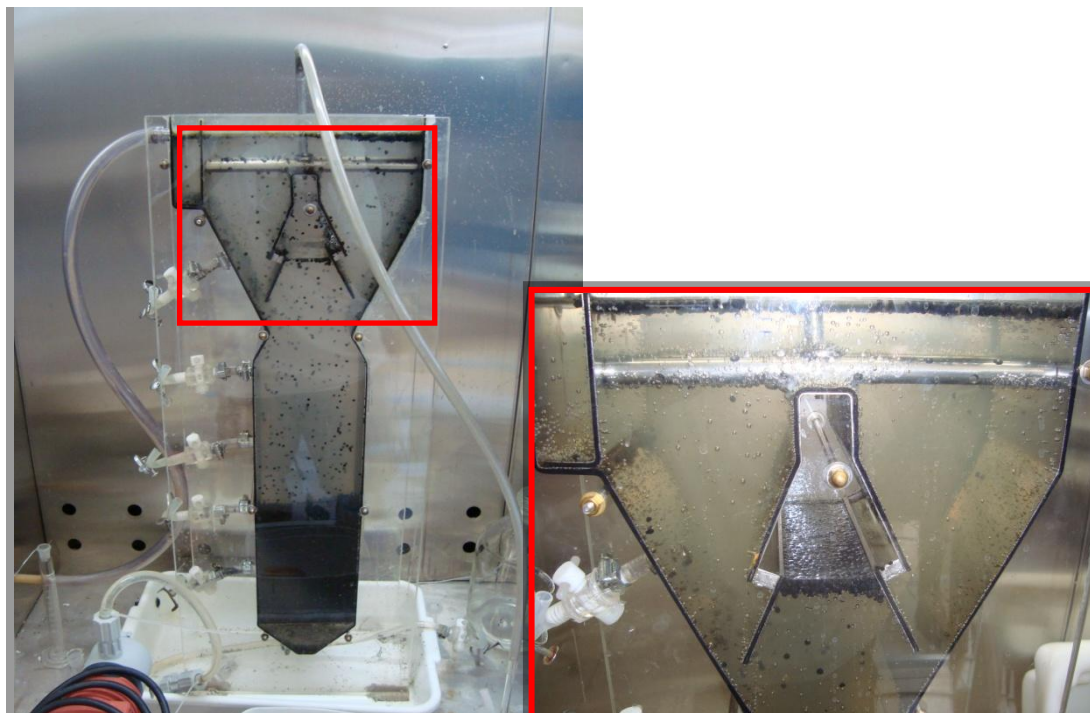


Figura 4.1 – Reator UASB utilizado no experimento, com destaque para separador de fases

O esquema de montagem do reator sofreu modificações durante a passagem da Etapa I para as seguintes etapas. Seguem descritas as características das etapas de operação.

- **Adaptação e Etapa I:** Alimentação contínua, com vazão de 0,430 L/h passando por banho térmico para adequação da temperatura do meio à temperatura da câmara climatizada (Figura 4.2);

- **Etapas II, III e IV:** Mesmas condições da etapa I, porém com introdução de recirculação ao sistema com vazão de 5 vezes a vazão de alimentação. A mesma foi inserida no primeiro ponto de amostragem (tendo como ponto de referência a parte superior do reator) sendo o seu fluxo direcionado para sua parte inferior, juntamente com a alimentação (Figura 4.3). Nesta etapa foi tomado o cuidado para que os grânulos em suspensão não fossem recirculados junto com o meio, para que não houvesse entupimento das mangueiras e para que o funcionamento da bomba não fosse prejudicado.

Para todas as etapas tomou-se o cuidado de não permitir a entrada de bolhas no sistema de mangueiras de forma a não ser modificada a condição de anaerobiose do reator.

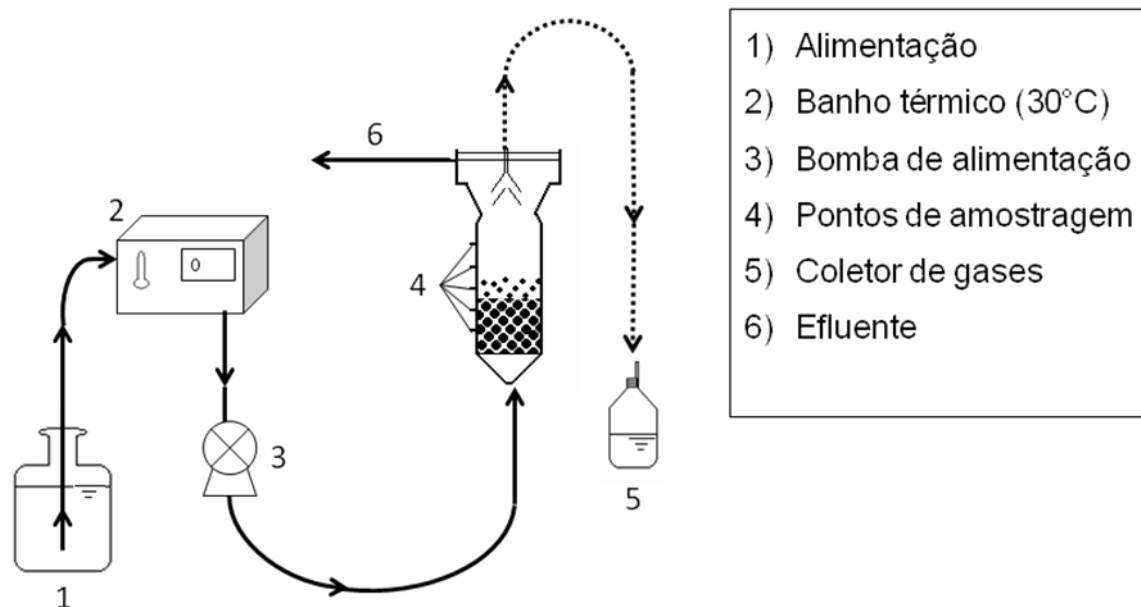


Figura 4.2 – Esquema de operação do reator para a fase de adaptação e etapa I

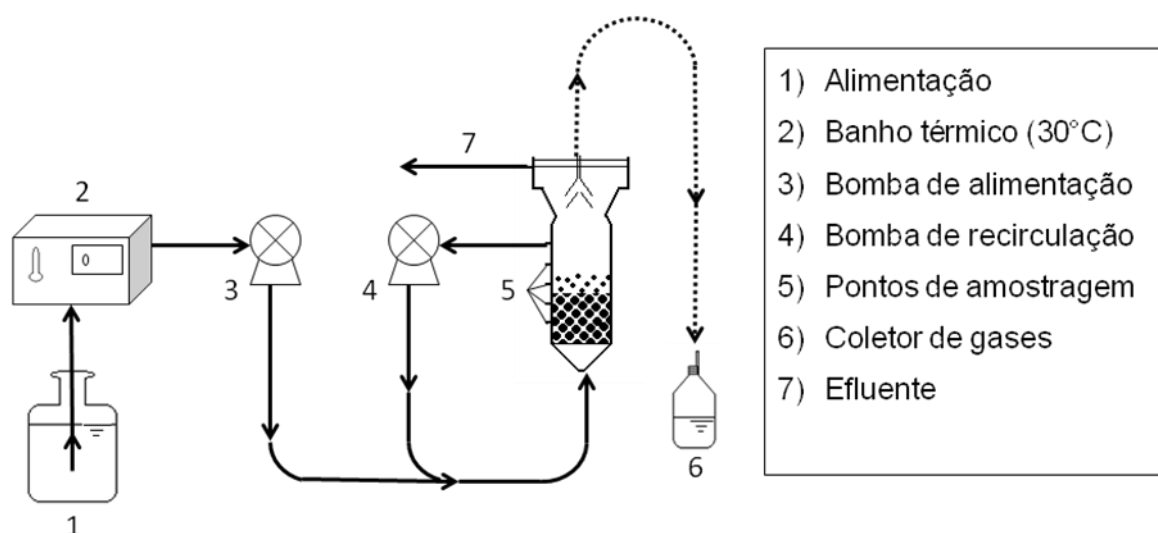


Figura 4.3 – Esquema de operação do reator para as etapas II, III e IV

4.3 Inóculo

O reator foi inoculado com biomassa proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de água residuária de abatedouro de aves, fornecida pela Avícola Dacar S/A, Tietê-SP. Para inoculação do reator foram utilizados 5 L de lodo.

4.4 Análises Físico-químicas

Para o monitoramento do reator durante o tempo de operação, foram realizadas análises físico-químicas e cromatográficas. Tais análises foram feitas em amostras de afluente e efluente para possibilitar a avaliação da variação temporal dos parâmetros físico-químicos.

Foram monitorados duas vezes por semana os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, DQO bruta, sulfato, sulfeto, alcalinidade, ácidos voláteis, metano, e vazão. As análises realizadas estão descritas na Tabela 4.2, e, excetuando-se sulfato e sulfeto, que foram analisados somente em amostras de efluente, as demais são referentes às amostras de afluente e efluente.

Tabela 4.2 - Análises para monitoramento do reator

| Parâmetros | Método | Frequência das análises | Amostra | Referência |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------------|---------|---|
| pH (unidade) | Potenciométrico | 2 x por semana | Afl/Efl | APHA (2005) |
| DQO bruta (mg/L) | Espectrofométrico | 2 x por semana | Afl/Efl | APHA (2005) |
| Sulfato (mg/L) | Turbidimétrico | 2 x por semana | Efl | APHA (2005) |
| Sulfeto (µ/L) | Espectrofométrico | 2 x por semana | Efl | APHA (2005) |
| Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L) | Titulométrico | 2 x por semana | Afl/Efl | Dillalo e Albertson (1961) modificada por Ripley <i>et al.</i> (1986) |
| Ácidos voláteis totais (mgL) | Cromatográfico | 2 x por semana | Afl/Efl | Moraes <i>et al.</i> (2000) |

| Parâmetros | Método | Frequência das análises | Amostra | Referência |
|-----------------|---------------------|-------------------------|---------|-----------------------------|
| LAS (mg/L) | Cromatográfico HPLC | 2 x por semana | Afl/Efl | Duarte <i>et al.</i> (2006) |
| Metano (μmol/L) | Cromatográfico | 1 x por semana | - | - |
| Vazão (mL/h) | Volumétrico | Diária | - | - |

Foram realizadas análises de sólidos totais no início da operação do reator e ao término de cada etapa (APHA, 2005).

4.5 Ensaio de adsorção de LAS

Para avaliação da adsorção de LAS à biomassa granulada foi utilizada a metodologia adaptada de Mogensen *et al.* (2003).

Para avaliação da adsorção de LAS em função da concentração inicial do surfactante foi realizado um ensaio em batelada em frascos de Duran preenchidos com 250 mL de meio mineral Angelidaki *et al.* (1990) e lodo granulado diluído até atingir a concentração de 6 g/L de sólidos totais. O lodo granulado foi previamente transferido para a autoclave, na qual se procedeu por duas vezes a esterilização durante 60 min a 121°C e 1 atm de pressão, condições que garantem a morte dos microrganismos presentes na biomassa granulada. Foram adicionadas aos frascos de Duran as concentrações de LAS de 5 a 45 mg/L. Os frascos foram mantidos sob agitação de 150 rpm, à temperatura de 30°C por 24h.

Para determinação da isoterma de adsorção, foi utilizada a equação de Freundlich, descrita a seguir:

$$S=K_fC^{1/n} \quad (1)$$

Sendo:

S = concentração do surfactante adsorvido por fase sólida (mg/kg);

K_f = coeficiente de adsorção (L/kg);

C = concentração de equilíbrio da solução (mg/L) e

$1/n$ = ordem de potência relacionada ao mecanismo de adsorção.

4.6 Exames microscópicos

Exames de microscopia de contraste de fase e fluorescência foram realizados ao término de cada etapa de operação do reator. As amostras da biomassa foram retiradas dos cinco pontos de amostragem, maceradas em cadinho e agitadas com pérolas de vidro em frasco de antibiótico para desagregação dos grânulos e obtenção de melhor representatividade. As lâminas foram preparadas em ambiente estéril para que não houvesse contaminação da amostra.

O equipamento utilizado na microscopia foi Microscópio Olympus BX60, acoplado à câmera com captura de imagem e software Image-Pro Plus.

4.7 Granulometria

A variação do tamanho dos grânulos no reator UASB foi avaliada nas diferentes etapas de operação. As amostras foram coletadas da manta inferior e superior, passando por homogeneização para o processo de análise.

A variação do tamanho dos grânulos no reator UASB foi avaliada no inóculo e ao fim de cada etapa, exceto na Etapa III. O software Image-Pro Plus 4.5 foi usado para tratamento

de imagens, contagem e medição do diâmetro médio dos grânulos, seguindo metodologia adaptada de Alphenaar *et al.* (1993).

Os grânulos foram arranjados em placa de Petri de modo a não ficarem muito próximos uns aos outros (Figura 4.4), sempre tomando cuidado para que não houvesse ressecamento dos mesmos, o que causaria modificação do seu tamanho real. A placa foi fotografada perpendicularmente à superfície onde estava apoiada e ao lado de uma escala para viabilizar o dimensionamento dos grânulos por meio de *software*. O número de grânulos foi determinado, assim como o seu diâmetro, com ajuda do *software* Image Pro Plus.

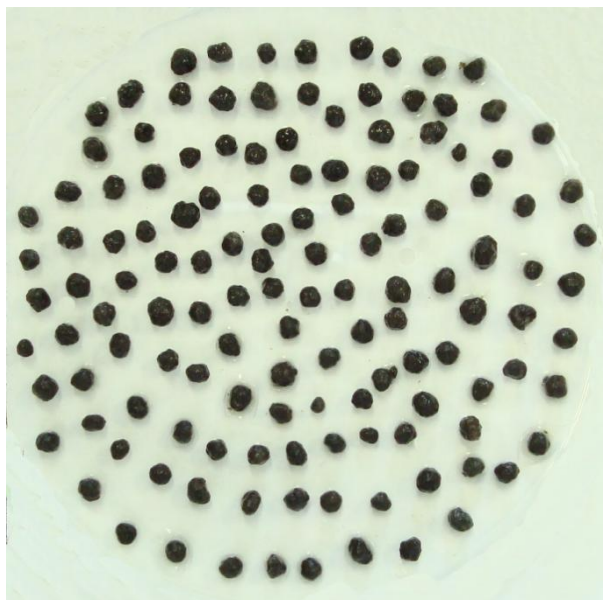


Figura 4.4 - Arranjo dos grânulos em placa de Petri para análise da distribuição e frequência dos diâmetros

4.8 Extração de LAS adsorvido

A extração do surfactante adsorvido no lodo foi realizada ao final do experimento, após a desmontagem do reator. O intuito da extração foi determinar a massa de LAS adsorvida nos grânulos para posterior realização do balanço de massa. Para tanto, foi utilizada a metodologia

de Duarte *et al.* (2007) adaptada. O método baseia-se na adição de 50 ml metanol a uma determinada massa de lodo previamente desidratada seguida da aplicação de banho de ultrassom durante o período de 30 minutos e sua posterior centrifugação durante período de 10 minutos, a 3000 rpm e temperatura de 4°C. O procedimento foi repetido três vezes, sempre reservando o sobrenadante. Ao final, repetiu-se o procedimento substituindo os 50 mL de metanol por 20 mL de água ultrapurificada. O sobrenadante foi evaporado até atingir o volume de 20 mL e, posteriormente, submetido à análise para determinação da concentração de LAS.

4.9 Balanço de Massa

Para realização do balanço de massa, os dados de SST e de LAS adsorvido nos grânulos foram compilados no *software* Microsoft Office Excel. Os dados de extração de LAS no lodo granulado foram aproximados por curvas, às quais foram associadas funções que relacionavam concentração de LAS/massa de biomassa (y) pela variação do tempo, em dias (x).

Os tempos de operação do reator associado às massas de SST foram substituídos na curva, de forma a se determinar a concentração de LAS/massa de biomassa associada. A massa de LAS presente nos SST pôde ser determinada por meio da multiplicação da concentração de LAS/massa de biomassa pela massa de SST, pela vazão e pelo tempo de operação

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Monitoramento do reator UASB

Durante todas as etapas de operação do reator foram monitorados afluente e efluente, de modo a tornar possível a análise quantitativa do efeito do LAS na atividade microbiana. Neste item, foram expostos e discutidos os resultados obtidos para cada etapa e, posteriormente, realizou-se a comparação de remoção de LAS entre as etapas e com outros estudos realizados.

Adaptação

Para que o LAS pudesse ser adicionado ao reator UASB, era necessário que a biomassa (proveniente de um reator de mesma configuração, porém usado no tratamento de água residuária de abatedouro de aves) estivesse adaptada ao novo meio, que seria utilizado durante todo o experimento. A fase de adaptação foi de grande importância para que fosse determinada a situação de estabilidade do reator sem a adição de LAS, ou seja, o efeito positivo ou negativo do LAS poderia ser avaliado comparando-se os valores de todas as etapas com a Adaptação.

Nessa etapa a DQO afluente esteve entre 860 ± 78 mg/L, apresentando remoção de $90,7 \pm 2,7\%$. O comportamento do reator mostrou-se estável, com valor médio de pH de $7,24 \pm 0,15$ e valores de alcalinidade variando entre 293 ± 7 mgCaCO₃/L, uma vez que o etanol é um substrato facilmente degradável, e todas as condições foram fornecidas para que a biomassa não passasse por nenhum estresse. A conversão da matéria orgânica fornecida pôde ser verificada por meio da composição do biogás, no qual estavam presentes metano e gás carbônico nas concentrações de 32 ± 1 mmol/L e $1,89 \pm 0,16$ mmol/L, respectivamente.

Etapa I

Com o início da Etapa I, algumas alterações no reator puderam ser notadas, dentre elas a flotação do lodo e o fenômeno de adsorção. O fenômeno de adsorção era esperado devido ao que já se conhece sobre surfactantes aniônicos (TRAINA *et al.*, 1996; GARCIA *et al.*, 2002; TEMMINK & KLAPWIJK, 2004). Não foi realizado um teste que determinasse o momento no qual a adsorção deixou de agir devido à saturação da biomassa. Porém, observando os dados de remoção de LAS durante essa etapa, pode-se notar que, por volta do 127º dia de operação, parâmetros como remoção de LAS e concentração de LAS efluente mostraram tendência ao equilíbrio, com valores aproximados de 30% e 10 mg/L, respectivamente, como mostra a Figura 5.1 e Figura 5.2. Tal tendência, juntamente com a isoterma de adsorção, confirmou o fenômeno de adsorção nessa etapa de operação, além de indicar que em algum momento, mantendo-se as mesmas condições, a biomassa deixou de adsorver LAS. Esse fato pode ser explicado por sua possível saturação.

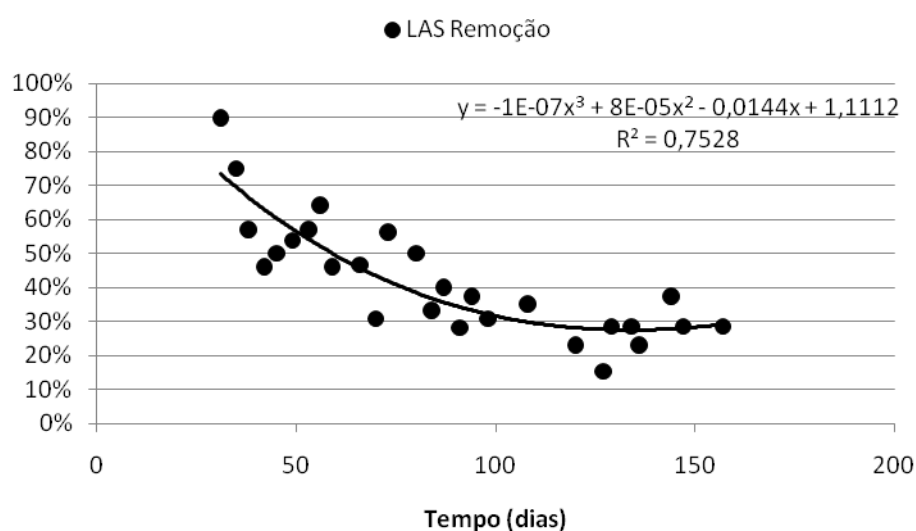


Figura 5.1 - Linha de tendência para Remoção de LAS durante a Etapa I

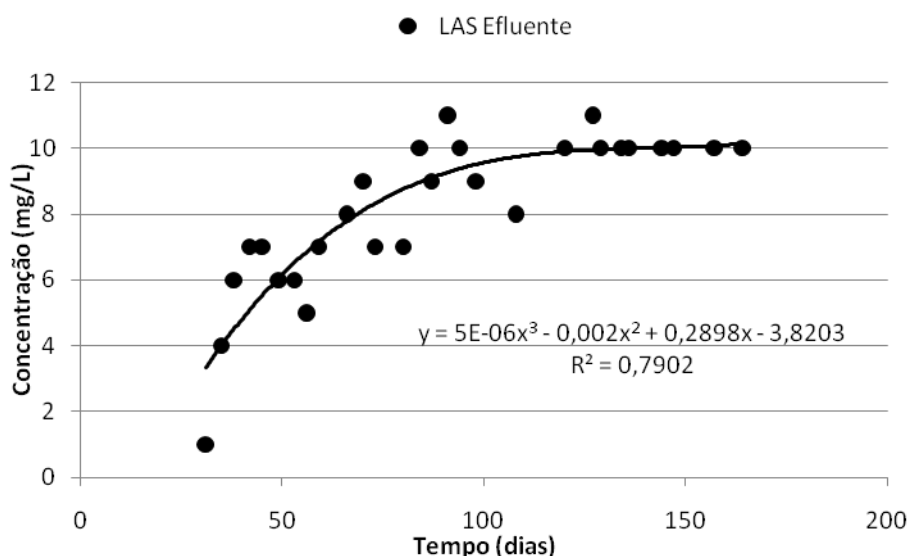


Figura 5.2 - Linha de tendência para concentração de LAS efluente durante a Etapa I

A flotação do lodo ocorreu logo no início da Etapa I, quando houve introdução de LAS ao sistema. Com o intuito de manter a manta de lodo com volume constante, retirou-se o lodo flotado e adicionou-se o volume equivalente. No entanto, com o decorrer do experimento verificou-se variação de alguns parâmetros analisados, mais acentuadamente pH, alcalinidade e remoção de DQO (Figura 5.4, Figura 5.5 e Figura 5.6).

A retirada de lodo desencadeou desestabilização do reator, caracterizada pelo aumento da concentração de ácidos voláteis, com concentração de ácido acético atingindo 44,5 mg/L e de ácido propiônico atingindo 1,6 mg/L, como pode ser observado na Figura 5.3, o que fez com que o pH e a alcalinidade diminuíssem, atingindo os valores de 7,0 e 228 mgCaCO₃/L, causando o diminuição da atividade microbiana, verificada na diminuição da remoção de DQO, que chegou a 66,4%, para 1130±142 mg/L afluyente. Para recuperação da estabilidade do reator, foi adicionado bicarbonato de sódio até que o pH e a alcalinidade voltassem ao que eram no início dessa mesma etapa, ou seja, valores aproximados de 7,3 e 310 mgCaCO₃/L, respectivamente.

Após a estabilização do reator, esses parâmetros tiveram pouca variação, com valores de pH próximos a 7,2, alcalinidade média de 304 ± 13 mgCaCO₃/L e remoção média de DQO de $89,4 \pm 3,5\%$.

As concentrações de metano e gás carbônico na composição do biogás foram, em média, 32 ± 2 e $1,96 \pm 0,23$ mmol/L, respectivamente. No entanto, tais parâmetros apresentaram leve diminuição na fase de instabilidade, atingindo valores de 30 mmol/L para metano e 1,76 mmol/L para gás carbônico. Essa diminuição pode ter ocorrido devido à redução na remoção de DQO, cuja degradação é convertida, dentre outros compostos, em biogás.

Etapa II

A Etapa II possuiu como característica diferencial a introdução de recirculação ao sistema, o que fez com que houvesse diluição da concentração nominal da alimentação que entra no reator. O intuito da inserção de recirculação era verificar se a diminuição da concentração de LAS faria com que sua remoção fosse maior.

Essa etapa teve o seu final adiantado devido à instabilidade sofrida pelo reator. A causa foi o aumento da concentração de oxigênio dissolvido na água de distribuição pública, que era utilizada para fazer a alimentação. Esse aumento foi observado através do “esbranquiçamento” da água utilizada.

A presença de LAS pode modificar a permeabilidade da membrana dos microrganismos devido às interações dos monômeros do surfactante com a estrutura da parede celular (BRANDT *et al.*, 2001). Assim, o aumento da concentração de oxigênio dissolvido causou instabilidade devido à maior permeabilidade da membrana na presença de LAS. Pôde-se perceber que, novamente, os parâmetros que sofreram alterações foram concentração de ácidos acético e propiônico, pH e alcalinidade, que atingiram valores de 70,8 mg/L e 15,1 mg/L, 6,9 e 260 mgCaCO₃/L, respectivamente; e conseqüente remoção de DQO,

que chegou a 74,7%, quando a remoção inicial para essa etapa era de 89,8% (Figura 5.3, Figura 5.4, Figura 5.5, Figura 5.6). Esses efeitos foram semelhantes aos que ocorreram na Etapa I, devido à retirada de lodo flotado, o que indicou que o excesso de ácidos no reator, e o consequente consumo de alcalinidade, foi provavelmente responsável pela diminuição na remoção de DQO, por inibir a atividade bacteriana.

A oscilação dos parâmetros diante da desestabilização do sistema está indicada por setas nas figuras citadas anteriormente, com destaque para o aumento na produção de ácidos e diminuição da alcalinidade. Considerando toda a etapa, os valores médios de pH, alcalinidade e remoção de DQO foram de $7,22 \pm 0,19$, 315 ± 39 mgCaCO₃ e $86,1 \pm 7,5\%$, para concentração de DQO afluente de 875 ± 114 mg/L.

A composição do biogás, que vinha sofrendo aumento nas concentrações de CH₄ e CO₂, com valores de 39 e 2,01 mmol/, respectivamente (Figura 5.7), diminuiu ao final da etapa, atingindo valores respectivos de 34 e 1,82 mmol/L.

Etapa III

Essa etapa teve o objetivo de recuperar o reator após a instabilidade ocasionada pela presença de alta concentração de oxigênio dissolvido na água de abastecimento utilizada para preparo do meio de alimentação do reator. Como consequência do ocorrido, parâmetros que antes estavam estáveis sofreram considerável modificação, a exemplo da alcalinidade, que diminuiu devido ao aumento na produção de ácidos (Figura 5.3). A acidificação do meio pode ter afetado a atividade microbiana, uma vez que as arqueias metanogênicas são bastante sensíveis à diminuição do pH (KUS & WIESMANN, 1994), o que pode comprometer a conversão de matéria orgânica, diminuindo a eficiência na remoção de DQO, que nesta etapa foi em média de $73,9 \pm 12,2\%$, para concentração afluente de 225 ± 40 mg/L (Figura 5.6).

Embora a instabilidade tenha causado consideráveis modificações nos parâmetros do reator, este se restabeleceu rapidamente. A rápida correção do pH, para valores próximos a 7,4, por meio da adição de bicarbonato de sódio e redução da DQO aplicada (de 875 ± 114 para 225 ± 40 mg/L) podem ter influenciado na acelerada recuperação.

Devido à diminuição da remoção de matéria orgânica, que nessa etapa esteve entre $73,9 \pm 12,2\%$, houve diminuição da presença de gases como metano e gás carbônico na composição do biogás, com valores mínimos de 19 e 0,6 mmol/L, respectivamente, como pode ser visualizado na Figura 5.7.

Etapa IV

Essa etapa foi caracterizada pela adição de extrato de levedura à alimentação do reator no intuito de introduzir outros nutrientes ao meio, como por exemplo, aumento da fonte de nitrogênio, já presente no meio Angelidaki. Com o estabelecimento da estabilidade do reator após a Etapa III a DQO foi elevada a 570 ± 153 mg/L.

Nessa fase a remoção de DQO esteve na faixa de $90,3 \pm 2,6\%$, o pH apresentou pouca variação permanecendo no intervalo de $7,52 \pm 0,07$, além de pouca produção de ácidos, com valores variando entre $10,64 \pm 7,10$ mg/L de ácido acético e nenhuma produção de ácido propiônico, mostrando que a remoção da matéria orgânica encontra-se bastante relacionada à estabilidade do sistema.

Deve-se considerar que os fatores decorrentes da instabilidade sofrida na Etapa II tenderiam a limitar a ação dos microrganismos na degradação de matéria orgânica, ou tornariam esse processo mais lento, no entanto, dentre as etapas que possuíam LAS presente no meio, esta foi a que apresentou melhor remoção de DQO, com valor máximo de 93,9%.

As concentrações de CH_4 e CO_2 no biogás aumentaram bastante durante esta etapa. Ao seu término suas concentrações eram, respectivamente, 49 e 2,10 mmol/L. Comparando esta

etapa com a Etapa I, que teve DQO afluente de 1130 ± 142 mg/L, remoção de $88,5 \pm 5,4\%$, e concentrações respectivas de metano e gás carbônico de $32,2 \pm 2$ e $1,96 \pm 0,23$ mmol/L, pode-se concluir que tal geração de biogás foi resultado não só da conversão de matéria orgânica facilmente degradável, mas também de LAS.

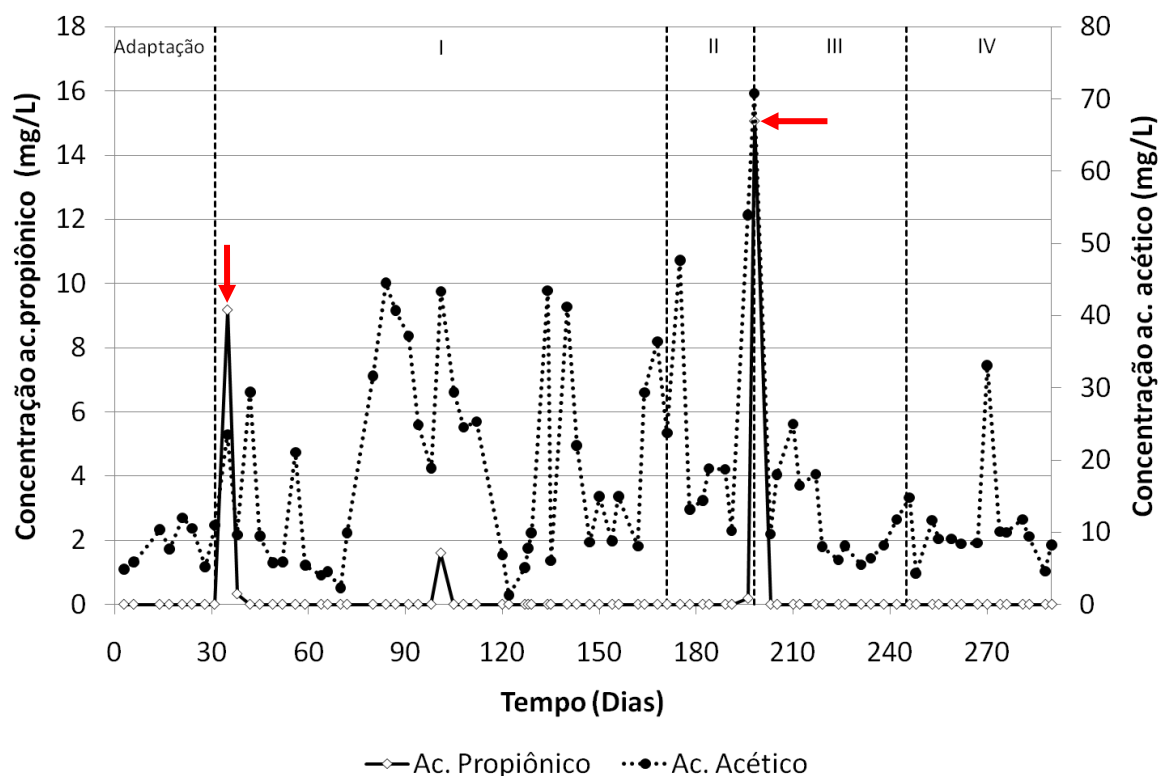


Figura 5.3 - Variação temporal de ácido acético e propiônico efluente

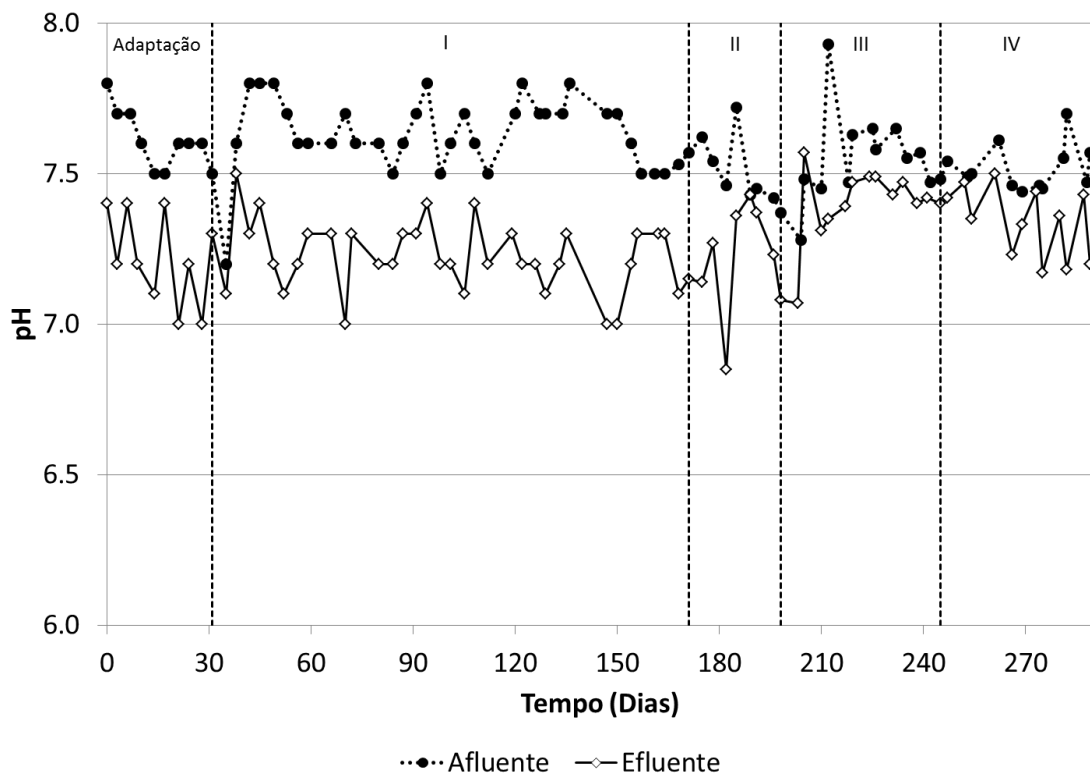


Figura 5.4 - Variação do pH afluente e efluente

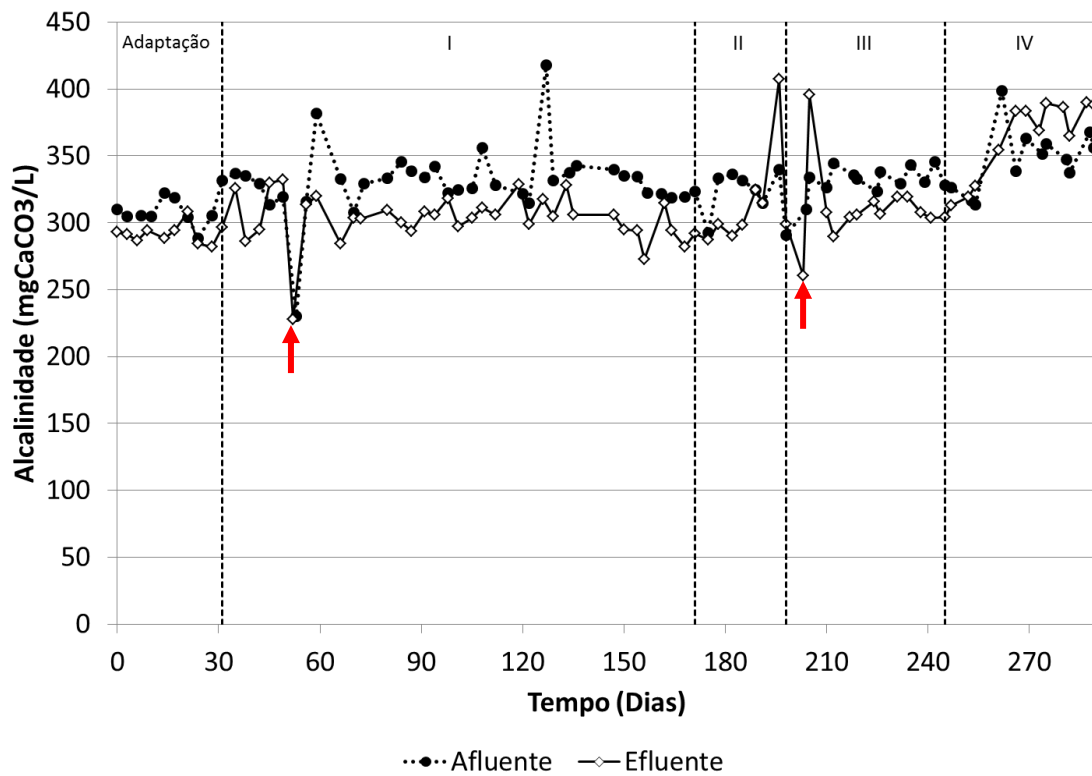


Figura 5.5 - Variação temporal de Alcalinidade afluente e efluente

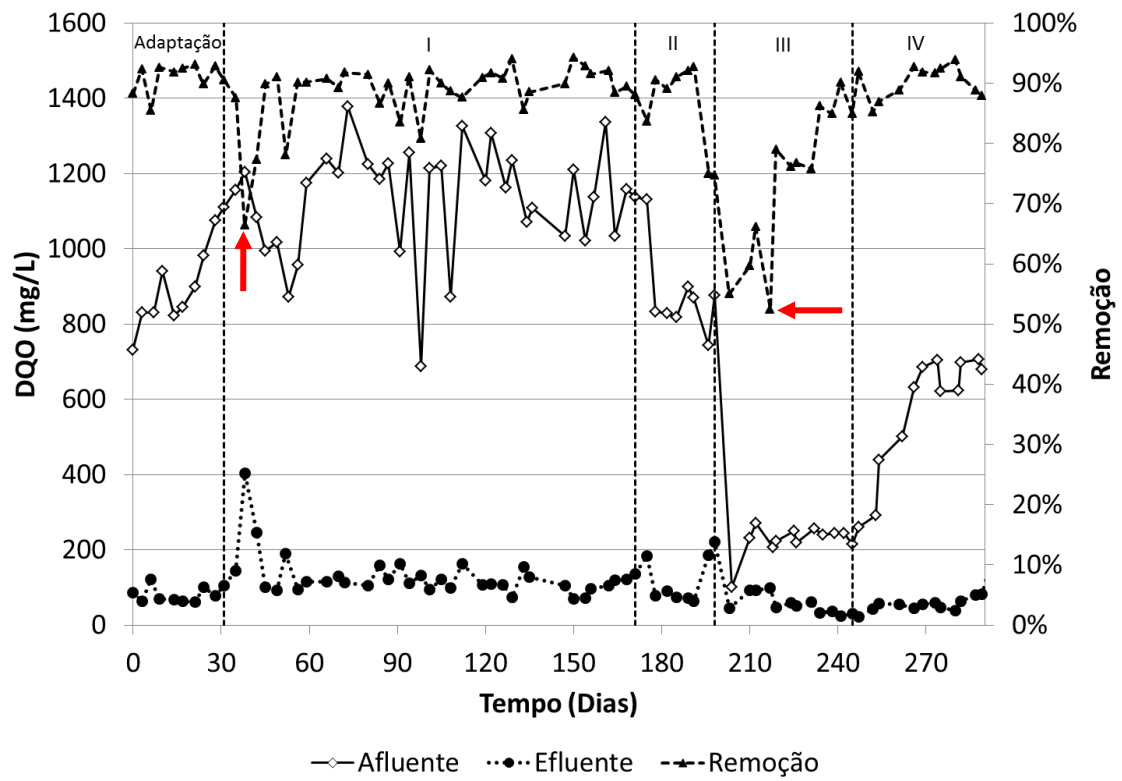


Figura 5.6 – Variação temporal de DQO afluyente e efluente, e eficiência de remoção

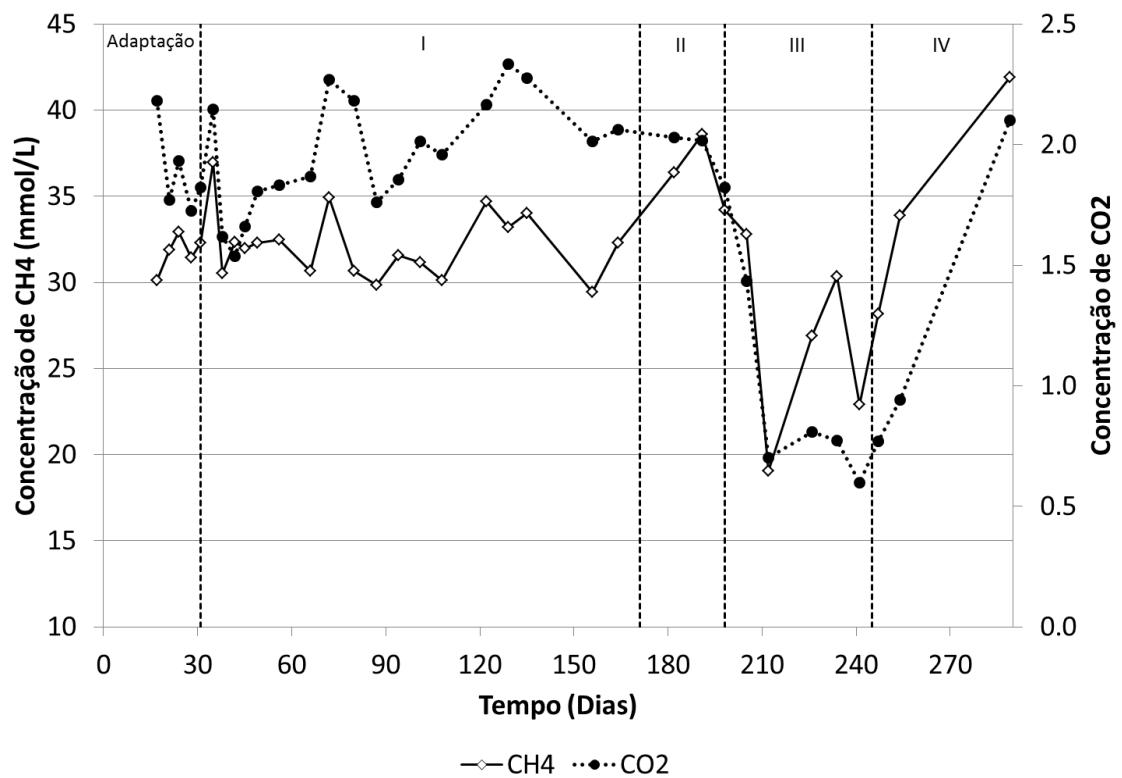


Figura 5.7 - Variação temporal de metano e gás carbônico na composição do biogás

5.2 Remoção de LAS

Pode-se dizer que ocorreu biodegradação de LAS durante todas as etapas de operação do reator. O comportamento de alguns parâmetros pode ser utilizado para evidenciar este fato, como por exemplo, sulfato e sulfeto, composição do biogás e produção de ácidos voláteis.

Durante a Etapa I, como já foi discutido anteriormente, ocorreu inicialmente o processo de adsorção, que foi refletido na remoção (Figura 5.8). A média para esta etapa foi de $42 \pm 17\%$ de remoção de LAS, que por considerar a adsorção apresenta alto desvio padrão.

Durante a Etapa II, a média de remoção de LAS foi de $40 \pm 9\%$, ou seja, o comportamento de remoção nessa etapa foi mais estável, e, considerando que a biomassa manteve-se saturada com LAS adsorvido, pode-se dizer que houve maior remoção do surfactante na etapa com recirculação do que na etapa sem recirculação. Alguns parâmetros devem ser destacados nessa fase de operação, como a produção de sulfato e sulfeto, que foram em média, 3 ± 2 mg/L e 563 ± 95 µg/L, respectivamente. Embora haja como fonte de sulfato as impurezas provenientes do processo de fabricação do LAS, cerca de 15% como sulfato de sódio, maior variação desse parâmetro pode indicar que está ocorrendo biodegradação do surfactante. Na Figura 5.8 e Figura 5.9, observa-se que há correspondência entre a ocorrência do pico de sulfato e aumento na remoção de LAS.

As Etapas III e IV representaram extremos nas condições de operação do reator. A Etapa III foi caracterizada por grande instabilidade de parâmetros importantes como concentração de ácidos e pH, e a Etapa IV foi caracterizada por pouca variação nesses parâmetros, indicando estabilidade. Assim como, a remoção de DQO, a remoção de LAS atingiu baixos valores na Etapa III, chegando a 0%, sendo sua média $31,1 \pm 14,6\%$; enquanto na Etapa IV a remoção chegou a ultrapassar os 68%, com média de $53,3 \pm 10,7\%$. A Figura 5.8 destaca os pontos de mínimo e máximo citados para as Etapas III e IV, respectivamente.

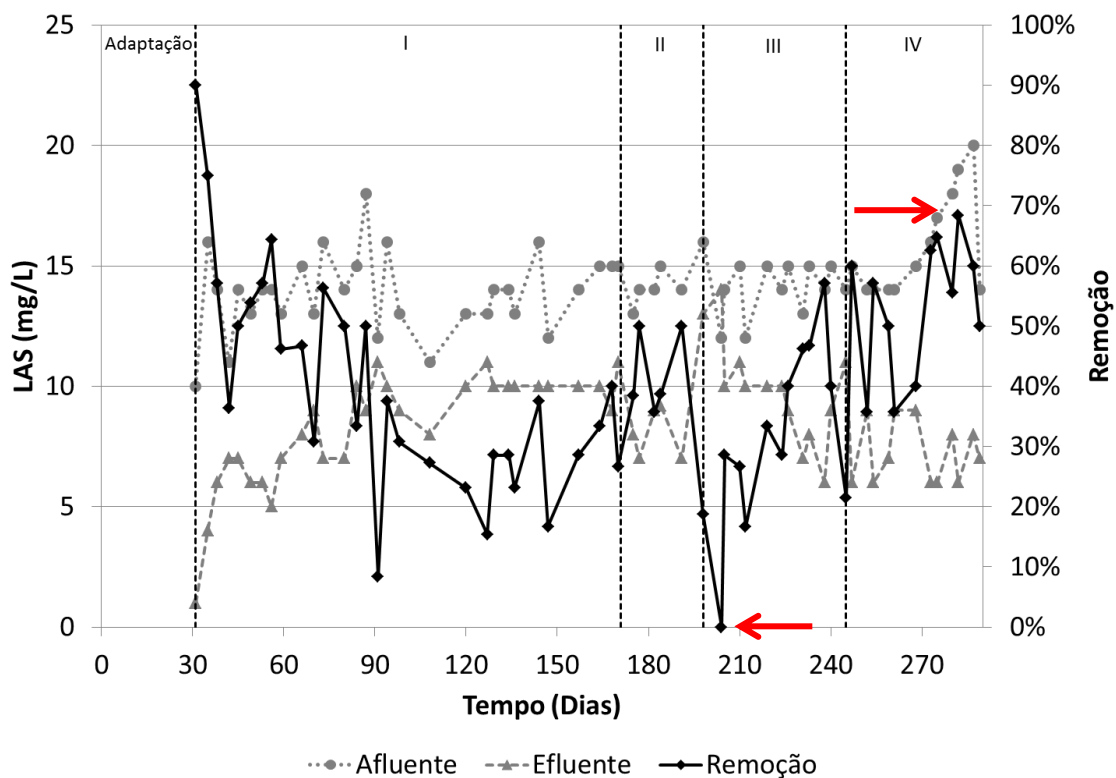


Figura 5.8 - Variação temporal de LAS afluente e efluente, e eficiência de remoção

Um dos parâmetros que pode indicar biodegradação de LAS é o que se refere à produção de sulfato e sulfeto, uma vez que representariam um possível resultado da mineralização do composto. A Figura 5.9 mostra que a curva de produção de sulfeto é bastante semelhante à de remoção de LAS, no entanto aparecendo com algum tempo de atraso, bastante perceptível comparando o ponto de mínima remoção de LAS na Etapa III, destacado na Figura 5.8, com o ponto de mínima produção de sulfeto, que aparece na transição da Etapa III para a Etapa IV.

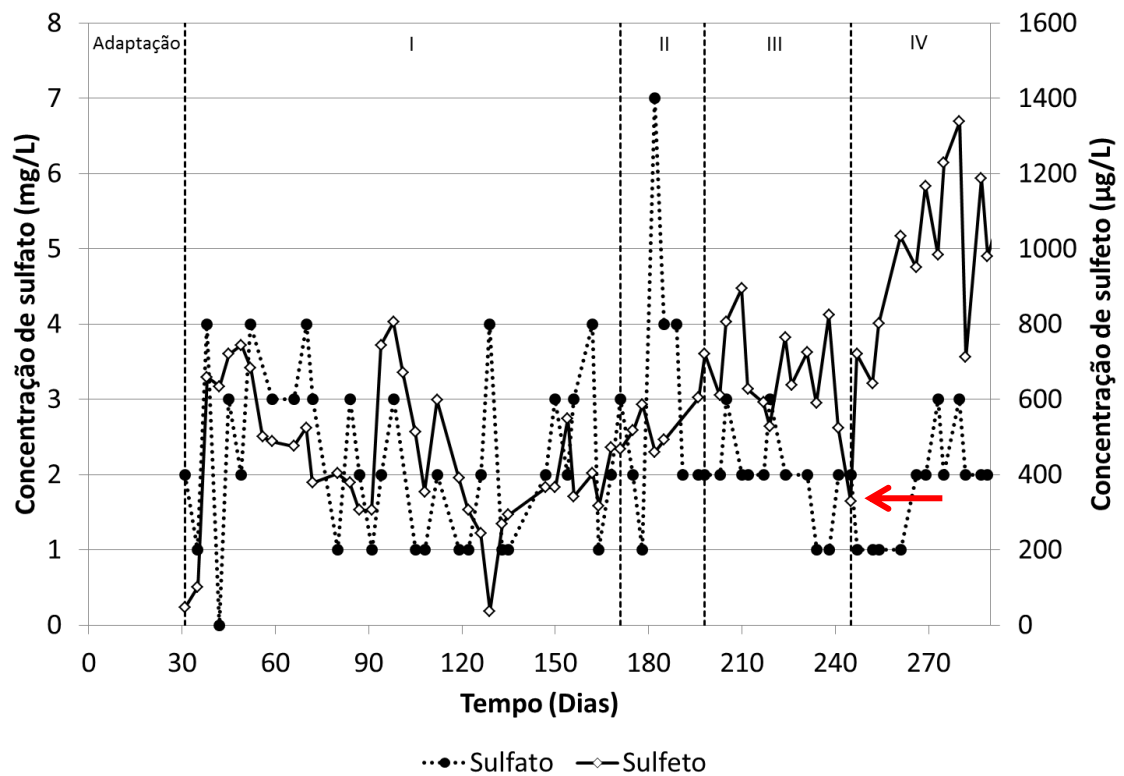


Figura 5.9 - Variação temporal de sulfato e sulfeto efluente

Lobner *et al.* (2005) conseguiu remoção de 40 a 80% utilizando meio Angelidaki *et al.*, (1990), porém com glicose como co-substrato. Os autores também observaram a importância da estabilidade do reator (que no seu caso foi alterada pela mudança de condições mesofílicas para termofílicas), o que fez com que diminuísse a remoção de LAS. No caso do presente trabalho, a alteração da estabilidade do reator foi refletida no acúmulo de ácidos voláteis dentro do mesmo, o que diminuiu a remoção de DQO nos casos de retirada de lodo flotado e instabilidade por excesso de oxigênio dissolvido.

5.3 Avaliação de todas as etapas de operação do reator UASB

Diante das diferentes características inerentes a cada etapa de operação do reator UASB era de se esperar que os parâmetros analisados respondessem diferentemente a cada uma delas. A Tabela 5.1 mostra os parâmetros analisados para todas as etapas de Adaptação, I, II, III e IV.

Analisando todas as etapas de operação pode-se perceber que a Etapa IV foi a que teve maior remoção tanto de DQO quanto de LAS, sendo de $90,3 \pm 2,6$ e $53,3 \pm 10,7\%$ respectivamente, podendo ser destacado nessa etapa a pouca variação do pH; enquanto que o menor desempenho foi verificado na Etapa III com remoção de DQO e LAS de $73,9 \pm 12,2$ e $31,1 \pm 14,6\%$, respectivamente, destacando-se a diminuição da concentração de metano e gás carbônico na composição do biogás, sendo de 26 ± 5 e $0,86 \pm 0,29$ respectivamente.

A Etapa I apresentou elevada remoção de DQO, sendo esta de $88,5 \pm 5,4\%$, assim como de LAS, chegando a atingir 90%, como pode ser observado na Figura 5.8. No entanto, essa etapa foi caracterizada pela ocorrência de adsorção de LAS na biomassa, o que reduziu a eficiência de remoção por biodegradação. Os valores de pH e alcalinidade apresentaram baixa variação, com valores respectivos de $7,22 \pm 0,12$ e 302 ± 19 mgCaCO₃, sendo, dentre as etapas contendo LAS no meio, aquela na qual a alcalinidade apresentou menor variação.

Tabela 5.1 – Resultados dos parâmetros analisados em todas as fases de operação do reator

| Parâmetros | | Etapas | | | | |
|------------------------|--|------------------|-----------|-----------|------------|-----------|
| | | <i>Adaptação</i> | <i>I</i> | <i>II</i> | <i>III</i> | <i>IV</i> |
| Afluente | <i>pH</i> | 7,63±0,10 | 7,63±0,12 | 7,50±0,12 | 7,55±0,15 | 7,52±0,07 |
| | <i>Alcalinidade</i> (<i>mgCaCO₃/L</i>) | 307±10 | 330±26 | 320±19 | 332±9 | 348±23 |
| | <i>DQO (mg/L)</i> | 860±78 | 1130±142 | 875±114 | 225±40 | 570±153 |
| | <i>LAS (mg/L)</i> | - | 14±1 | 14±1 | 14±1 | 16±2 |
| Efluente | <i>pH</i> | 7,24±0,15 | 7,22±0,12 | 7,22±0,19 | 7,40±0,12 | 7,34±0,11 |
| | <i>Alcalinidade</i> (<i>mgCaCO₃/L</i>) | 293±7 | 302±19 | 315±39 | 311±29 | 364±28 |
| | <i>DQO (mg/L)</i> | 79±22 | 127±58 | 121±64 | 56±25 | 54±16 |
| | <i>LAS (mg/L)</i> | - | 8±2 | 9±2 | 10±2 | 7±1 |
| | <i>CH₄ (mmol/L)</i> | 32±1 | 32±2 | 36±2 | 26±5 | 35±6 |
| | <i>CO₂ (mmol/L)</i> | 1,89±0,16 | 1,96±0,23 | 1,96±0,09 | 0,86±0,29 | 1,27±0,59 |
| | <i>S² (µg/L)</i> | - | 440±192 | 563±95 | 650±145 | 979±215 |
| | <i>SO₄ (mg/L)</i> | - | 2±2 | 3±2 | 2±1 | 2±1 |
| <i>Remoção DQO (%)</i> | | 90,7±2,7 | 88,5±5,4 | 86,1±7,5 | 73,9±12,2 | 90,3±2,6 |
| <i>Remoção LAS (%)</i> | | - | 41,9±16,6 | 39,9±9,0 | 31,1±14,6 | 53,3±10,7 |

5.4 Isoterma de adsorção de LAS

Para melhor visualização do fenômeno de adsorção do LAS à biomassa, os dados obtidos no ensaio de adsorção foram ajustados à Isoterma de Freundlich cujos valores foram de 1,2701 L/kg para K_f (coeficiente de adsorção) e 0,7379 para $1/n$ (ordem de potência relacionada ao mecanismo de adsorção).

Por meio do ensaio de adsorção verificou-se que a quantidade de LAS adsorvido aumentou em função do aumento da concentração do surfactante na solução (Figura 5.10). O coeficiente n com valor próximo de 1 indicou que a disponibilidade de locais para adsorção

não dependeu da concentração do surfactante na solução. No entanto, durante a operação do reator, notou-se que a biomassa deixou de adsorver LAS em função do tempo, mesmo mantendo a mesma concentração de surfactante, indicando possível saturação dos locais para adsorção.

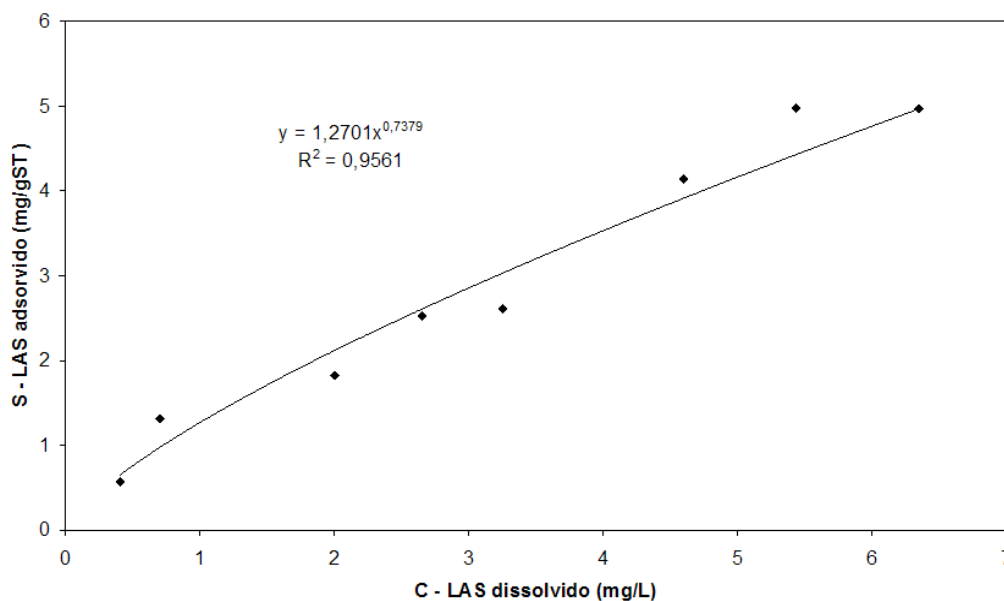


Figura 5.10 - Isotherma de Freundlich para adsorção de LAS à biomassa granulada

5.5 Exames microscópicos

Dada a estrutura complexa do LAS, com sua longa cadeia alquílica, anel benzênico e ligação sulfonada e observando os dados de metano na composição do biogás, era de se esperar que a degradação ocorrida no reator UASB fosse realizada por mais de um tipo de microrganismo. Desse modo, foi observada a presença de bacilos, filamentos, bacilos em cadeia, morfologias semelhantes à *Methanosarcina* (esta identificada pelo arranjo característico e, ainda, pela fluorescência, artifício utilizado para identificação de arqueias metanogênicas) e cocos (Figura 5.11).

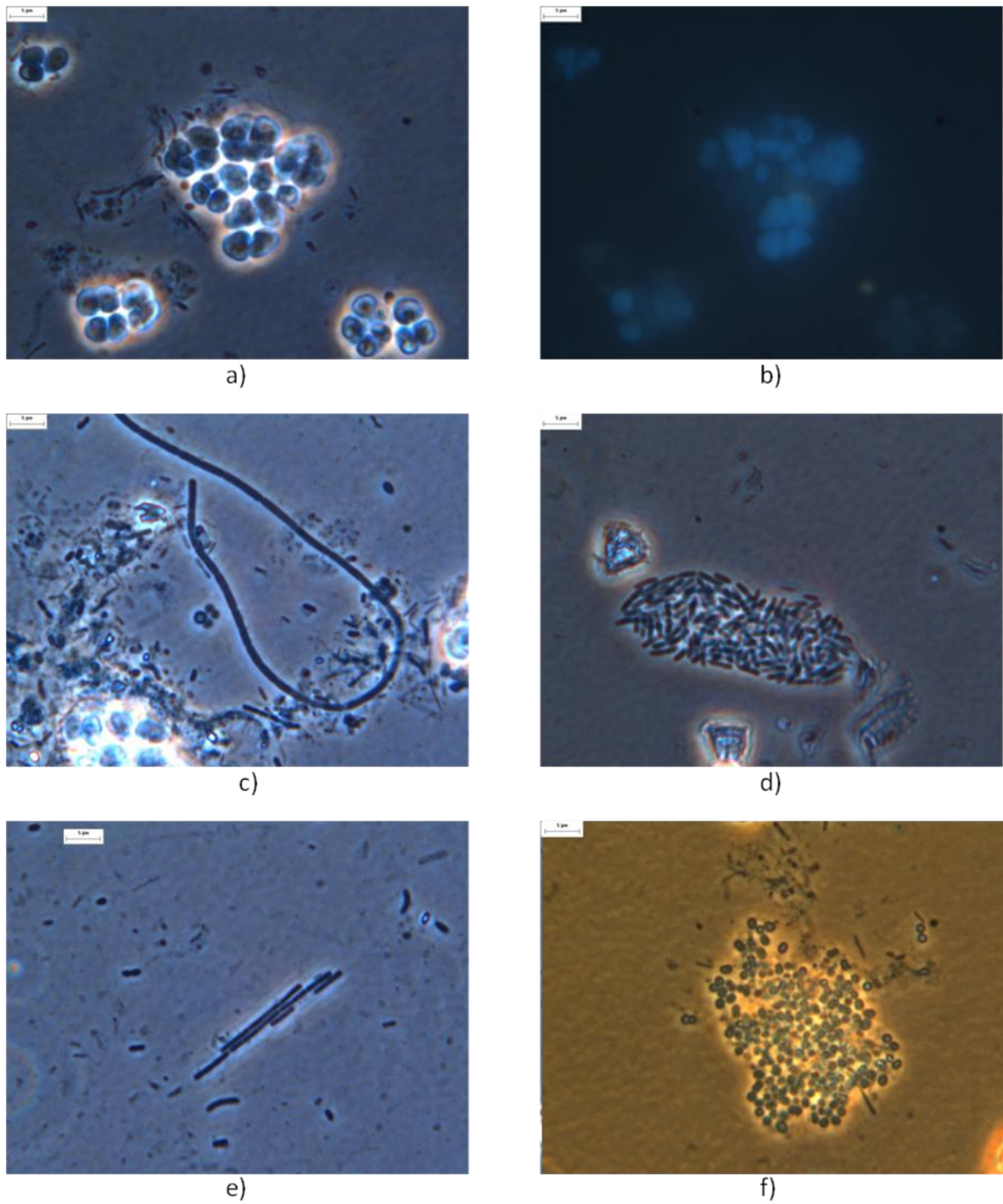


Figura 5.11 - Morfologias identificadas na biomassa do reator UASB por microscopia de contraste de fase e fluorescência: a) e b) *Methanosarcina*; c) filamentos; d) bacilos ; e) bacilos em cadeia; f) cocos

5.6 Granulometria

A análise do tamanho dos grânulos presentes no reator UASB foi realizada por meio da plotagem de gráfico com a frequência de ocorrência dos diâmetros para cada etapa de operação (Figura 5.12); exceto para a Etapa III. Nesse caso, por tratar-se de uma etapa de recuperação susceptível a maiores alterações, a retirada de biomassa poderia inviabilizar, ainda mais, a sua recuperação.

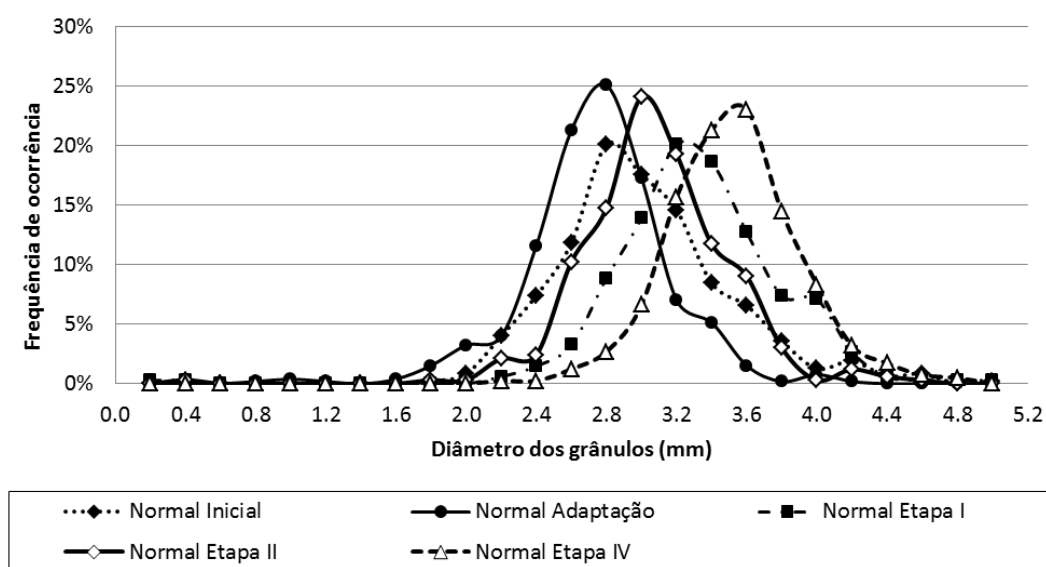


Figura 5.12 - Frequência de ocorrência dos diâmetros dos grânulos para as etapas de operação do reator UASB

Observando a Tabela 5.2, nota-se que a presença de LAS não exerceu influência negativa no tamanho dos grânulos, uma vez que os grânulos foram maiores, com cerca de 20% dos grânulos com diâmetro entre 3,5 e 5 mm na Etapa II, que dentre as etapas analisadas nesse item foi a que possuía maior concentração de LAS em solução; e foram menores sem a presença do mesmo (Adaptação), com apenas 5% dos grânulos apresentando a mesma faixa de diâmetro.

Comparando-se as curvas plotadas notou-se que os diâmetros dos grânulos na Etapa IV foram maiores, 65% estiveram entre 3,5 e 5 mm. Observou-se, também, diminuição da amplitude da curva, o que indicou que os diâmetros foram maiores e mais freqüentes.

A Tabela 5.2 mostra a frequência de ocorrência acumulada para o diâmetro dos grânulos para as diferentes etapas de operação do reator. Percebeu-se que na Etapa IV, mais de 95% dos grânulos foram maiores do que 3 mm, o que pode representar boa adaptação da biomassa ao meio.

Tabela 5.2 – Frequência de ocorrência acumulada para os diâmetros dos grânulos para as etapas de operação do reator

| Diâmetro (mm) | Frequência acumulada | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | <i>Início</i> | <i>Adaptação</i> | <i>Etapa I</i> | <i>Etapa II</i> | <i>Etapa IV</i> |
| 1 | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% |
| 1,5 | 0,04% | 0,05% | 0,01% | 0% | 0% |
| 2 | 1,07% | 1,90% | 0,27% | 0,23% | 0% |
| 2,5 | 10,26% | 19,88% | 3,57% | 5,17% | 0,49% |
| 3 | 40,80% | 64,88% | 20,38% | 33,48% | 4,41% |
| 3,5 | 78,86% | 94,63% | 55,80% | 78,07% | 35,05% |
| 4 | 96,68% | 99,77% | 86,86% | 97,59% | 85,54% |
| 4,5 | 99,79% | 100% | 98,19% | 99,93% | 98,04% |
| 5 | 100% | 100 % | 99,89% | 100% | 100% |

5.7 Balanço de massa de LAS

O balanço de massa apresenta-se como importante recurso para avaliação da real eficiência do reator, uma vez que considera características inerentes ao tipo de composto presente, ao inóculo e à configuração de reator utilizado.

Sabe-se que a substância a qual se refere o balanço de massa, o LAS, possui característica adsorptiva, assim como, em alguns casos pode apresentar toxicidade, o que pode ocasionar tanto adsorção à biomassa quanto possível morte da mesma. Considerando ainda que o reator UASB possuía fluxo contínuo, e que a vazão nele fornecida pode gerar forças

cisalhantes que podem desfazer a estrutura granular do lodo, os elementos do balanço apresentam-se na Figura 5.13.

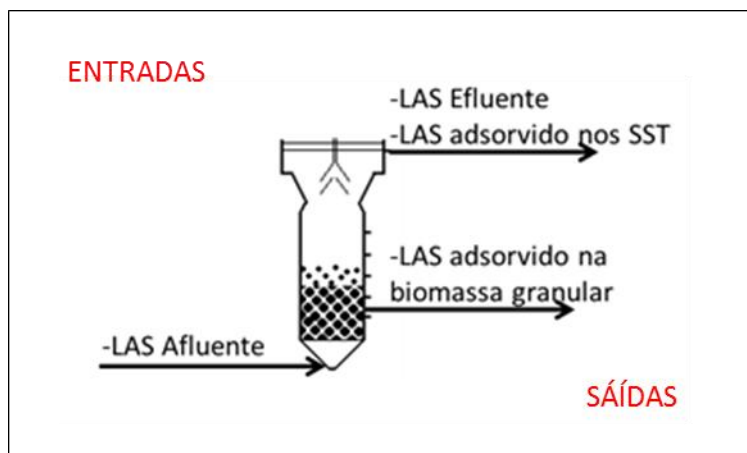


Figura 5.13 – Elementos a serem considerados para realização do balanço de massa de LAS

No qual a eficiência real será dada por:

$$Eficiência (\%) = \frac{LAS\ Afl - (LAS\ Efl + LAS\ SST + LAS\ Grânulos)}{LAS\ Afl} \times 100$$

LAS afluyente e efluente

O balanço de massa de LAS relativo ao afluyente e efluente refere-se à fração do surfactante que estava presente em solução, ou seja, na forma líquida, que atravessava o reator em fluxo contínuo, sendo susceptível a processo químico e físico nessa passagem, os quais serão considerados mais adiante.

Para o cálculo dessa fração foram considerados os parâmetros concentração de LAS, vazão de alimentação e dias de operação do reator para cada etapa, como se observa a seguir:

$$Massa\ LAS\ (Afl/Efl) = [LAS] \times Q \times T$$

Sendo:

Massa LAS (Afl/Efl) = Massa de LAS acumulada no afluente ou efluente;

[LAS] = Concentração de LAS presente no afluente ou efluente;

Q = Vazão;

T = Tempo de operação do reator.

O resultado desse balanço pode ser observado na Tabela 5.3. O balanço geral, contendo todas as etapas de operação mostra que o reator teve 38,8% de remoção de LAS, desconsiderando o processo de adsorção.

Tabela 5.3 – Balanço de massa de LAS para cada etapa de operação do reator para afluente e efluente

| Etapa | LAS Afl (mg) | LAS Efl (mg) | Remoção (%) |
|------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| <i>Adaptação</i> | - | - | - |
| <i>I</i> | 20035,2 | 12508,9 | 37.6 |
| <i>II</i> | 3393,8 | 1991,9 | 41.3 |
| <i>III</i> | 8069,5 | 5807,5 | 28.0 |
| <i>IV</i> | 7386,4 | 3508,8 | 52.5 |

LAS presente nos SST

Como mencionado anteriormente, o balanço de massa de LAS não pode ser baseado apenas no que está em solução, uma vez que o composto adsorve à biomassa, podendo não sofrer transformações que indiquem biodegradação. Neste item considerou-se a massa de surfactante presente na biomassa que deixou o reator na forma de Sólidos Suspensos Totais (SST). Para tanto, foram utilizados como parâmetros as concentrações de SST, medidas durante todas as etapas de operação do reator, assim como dados de massa específica de LAS adsorvida a tais sólidos, obtida por meio da extração do surfactante adsorvido, vazão de alimentação e dias de operação do reator para cada etapa, como pode ser observado a seguir:

$$\text{Massa LAS (SST)} = [\text{SST}] \times \gamma \times Q \times T$$

Sendo:

Massa LAS (SST) = Massa de LAS acumulada adsorvida aos SST;

[SST] = Concentração de SST efluente;

γ = Massa de LAS adsorvido por massa de SST;

Q = Vazão;

T = Tempo de operação do reator.

O balanço pode ser observado na Tabela 5.4. O balanço geral, contendo todas as etapas de operação, mostrou que aproximadamente 7% do LAS que entrou no reator permaneceu adsorvido aos SST, que saiu juntamente com o efluente.

Tabela 5.4 – Massa de LAS adsorvida aos SST para cada etapa de operação do reator

| Etapa | γ (mgLAS/gST) Média | SST (g) | LAS (mg) | % do afluente adsorvida |
|------------------|--|--------------------|---------------------|------------------------------------|
| <i>Adaptação</i> | - | - | - | - |
| <i>I</i> | 22.6 | 58,1 | 1309,8 | 3.4 |
| <i>II</i> | 39.5 | 4,7 | 184,3 | 0.5 |
| <i>III</i> | 19.7 | 28,0 | 552,5 | 1.4 |
| <i>IV</i> | 23.2 | 28,6 | 663,9 | 1.7 |

LAS adsorvido nos grânulos

Os grânulos correspondem à biomassa que permaneceu durante toda a fase de operação do reator inserida no mesmo, uma vez que se encontrava sedimentada, podendo haver entrada por crescimento dos microrganismos ou sua adição por algum motivo operacional; e saída por meio de flotação do lodo, morte celular, retirada para análises ou por algum motivo operacional. Nesse balanço foi considerado o LAS presente no lodo antes da operação do reator, uma vez que pode conter vestígios de LAS utilizado em alguma atividade

realizada pela avícola DACAR da qual fazia parte para tratamento de água residuária em reator UASB. Foi considerado também o LAS presente nos grânulos que flotaram e que foram retirados do reator; além do que estava contido no lodo adicionado para reposição do que foi retirado. Os dados de massa de LAS adsorvida por biomassa foram obtidos por meio da extração. A equação do balanço pode ser observada a seguir:

$$\text{Massa LAS (Grânulos)} = \gamma \times (\text{M Grânulos}_{\text{Reator}} - \text{M Grânulos}_{\text{Entrou}} - \text{M Grânulos}_{\text{Saiu}})$$

Sendo:

Massa LAS (Grânulos) = Massa de LAS adsorvida à biomassa granulada;

γ = Massa de LAS adsorvido por massa de ST;

$\text{M Grânulos}_{\text{Reator}}$ = Massa de grânulos presentes dentro do reator;

$\text{M Grânulos}_{\text{Entrou}}$ = Massa de grânulos adicionados ao reator;

$\text{M Grânulos}_{\text{Saiu}}$ = Massa de grânulos retirada do reator.

Como a biomassa granulada permaneceu dentro do reator e o LAS adsorvido nas etapas anteriores pode continuar adsorvido nas etapas seguintes, o cálculo da remoção de LAS por adsorção considerou as massas de LAS afluyente e adsorvida acumuladas nas etapas anteriores, e não apenas as da etapa em questão. A Tabela 5.5 mostra os dados de adsorção na biomassa granulada presente no reator, e o quanto isso representou em termos de remoção de LAS.

Tabela 5.5 – Massa de LAS acumulada adsorvida aos grânulos presentes no reator

| Etapa | γ (mgLAS/gST) Média | ST (g) | LAS ads. (mg) | % do afluente adsorvida |
|------------------|--|-------------------|--------------------------|------------------------------------|
| <i>Adaptação</i> | - | - | - | - |
| <i>I</i> | 22.6 | 60.0 | 2410.8 | 12.0% |
| <i>II</i> | - | - | - | - |
| <i>III</i> | 22.7 | 48.6 | 1101.8 | 3.5% |
| <i>IV</i> | 34.2 | 47.2 | 1611.9 | 4.1% |

Percebeu-se que a adsorção foi maior na Etapa I devido à maior disponibilidade de locais para adsorção. Nas Etapas II e IV essa fração foi bem menor, o que pode indicar saturação da biomassa.

Ao final do balanço de massa obteve-se como resultado que apenas 27,7% da remoção de LAS foi correspondente à biodegradação, enquanto que 11,1% de remoção foi condicionada ao processo de adsorção. O balanço de massa realizado por Duarte *et al*, (2007) indicou 28% de biodegradação de LAS, a 14mg/L, com TDH de 12 horas, em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF).

Embora alguns aspectos de operação do reator tenham favorecido a degradação de LAS, outros, como concentração do surfactante, podem ter limitado o processo.

6 CONCLUSÕES

- Por meio da isoterma de adsorção de LAS evidenciou-se que a quantidade adsorvida aumentou com o aumento da concentração do surfactante. Entretanto, com o passar do tempo o LAS não adsorveu na biomassa, para a mesma concentração de surfactante, o que indicou saturação dos locais disponíveis para adsorção.
- A estabilidade mostrou-se um fator muito importante, tanto para eficiência de remoção de DQO quanto de LAS. Um dos parâmetros mais influentes nessa estabilidade foi a concentração de ácidos voláteis.
- Dentre todas as etapas realizadas, a Etapa IV foi aquela em que se obteve maior remoção de LAS. Nessa fase, houve adição de extrato de levedura e a DQO média esteve entre 570 ± 153 mg/L.
- A introdução de LAS ao sistema não provocou alteração significativa na diversidade morfológica dos microrganismos, uma vez que foram encontradas bactérias e arqueias metanogênicas em todas as fases de operação do reator.
- Não houve relação negativa entre a presença de LAS no meio e o tamanho dos grânulos do reator, uma vez que estes foram maiores nas etapas em que havia surfactante presente.
- O balanço de massa mostrou que apenas 27,7% da remoção de LAS teve como origem a biodegradação, enquanto que 11,1% ficaram retidos na biomassa do reator na forma adsorvida.

7 RECOMENDAÇÕES

- Avaliar a eficiência do reator UASB para concentrações menores de LAS, para condições semelhantes às da Etapa IV, como a adição de recirculação e extrato de levedura.
- Analisar a presença de anel benzênico no efluente proveniente do tratamento de LAS em reatores anaeróbios.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMENDARIZ, F. J.; MERÁZ, M.; SOBERÓN, G.; MONROY, O. Degradation of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in an acidogenic reactor bioalimanted with a *Pseudomonas aeruginosa* (M113) strain. **Water Science and Technology**, v. 44, p. 183-188, 2001.

ALPHENAAR, P. A.; VISSER, A.; LETTINGA, G. The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating waste-water with a high sulfate content. **Bioresource Technology**, v. 43, n. 3, p. 249-258, 1993.

ANGELIDAKI, I.; PETERSEN, S. P.; AHRING, B. K. Effects of lipids on thermophilic anaerobic digestion and reduction of lipid upon addition of bentonite. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 33, p. 469-472, 1990.

ANGELIDAKI, I.; TORANG, L.; WAUL, C.; SCHMIDT, J. Anaerobic bioprocessing of sewage sludge, focusing on degradation of linear alkylbenzene sulfonates (LAS). **Water Science and Technology**, v. 49, n. 10, 2004, p. 115-122, 2004.

APHA-AWWA-WPCF (2005). Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 20. ed. Washington, DC: American Public Health Association.

BASAR, C.; KARAGUNDUZ, A.; CAKICI, A.; KESKINLER, B. Removal of surfactants by powered activated carbon and microfiltration. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2117-2124, apr. 2004.

BELTRAN, F.; GARCIA-ARAYA, J.; ALVAREZ, P. Sodium dodecyl benzene sulfonate removal from water and wastewater. 1. Kinetics of decomposition by ozonation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 7, p. 2214-2220, 2000.

BRANDT, K. K.; HESSELSON, M.; ROSLEV, P.; HENRIKSEN, K. & SORENSEN, J. Toxic Effects of Linear Alkylbenzene Sulfonate on Metabolic Activity, Growth Rate, and Microcolony Formation of *Nitrosomonas* and *Nitrospira* Strains. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n. 6, p. 2489-2498, 2001.

BROWNAWELL, B.J., CHEN, H., ZHANG, W., WESTALL, J.C. Adsorption of Surfactants. In: Baker, R.A. (Ed.), *Organic Substances and Sediments in Water: Processes and Analytical*. Lewis Publishers, Chelsea, MI, p. 127-147, 1991.

CSERHÁTI, T.; FORGÁCS, E.; OROS, G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. **Environment International**, v 20, p. 337-348, 2002.

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

DUARTE, I. C. S.; OLIVEIRA, L. L.; SAAVEDRA, N. K. D.; FANTINATTI-GARBOGGINI, F.; OLIVEIRA, V. M.; VARESCHE, M. B. A. Evaluation of the microbial diversity in a horizontal flow anaerobic immobilized biomass reactor treating linear alkylbenzene sulfonate. **Biodegradation** 19 (3), 375–385, 2008.

GARCIA, M.; CAMPOS, E.; DALMAU, M.; ILLAN, P.; SANCHEZ-LEAL, J. Inhibition of biogas production by alkyl benzene sulfonates (LAS) in a screening test for anaerobic biodegradability. **Biodegradation**, v. 17, n. 1, p. 39-46, 2006.

GARCIA, M.; CAMPOS, E.; RIBOSA, I.; LATORRE, A.; SANCHEZ-LEAL, J. Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis. **Chemosphere**, v. 60, n. 11, p. 1636-1643, 2005.

GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; DALMAU, M.; RIBOSA, I.; SANCHEZ-LEAL, J. Structure-activity relationships for association of LAS with activated sludge. **Chemosphere**, v. 49, p. 279-286, 2002.

GAVALA, H.; AHRING, B. K. Inhibition of the anaerobic digestion process by linear alkylbenzene sulfonates. **Biodegradation**, v. 13, p. 201-209, 2002.

GIGER, W.; ALDER, A.C.; BRUMMER, P.H.; MARCOMIMI, A. & SIEGRIST, H. Behaviour of LAS in sewage sludge treatment and in sludge-treated soil. **Tenside Surfactants Detergents**. 26: 95–100, 1989.

HAAGENSEN, F.; MONGENSE, A. S.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Anaerobic treatment of sludge: focusing on reduction of LAS concentration in sludge. **Water Science and Technology**, v. 46, p. 159-165, 2002.

HAND, V.C.; WILLIAMS, G.K. Structure-activity relationships for sorption of linear alkylbenzenesulfonates. **Environment Science Technology**, v. 21, p. 370-373, 1987.

HOLT, M. S.; WATERS, J.; COMBER, M. H. I.; ARMITAGE, R.; MORRIS, G.; NEWBERRY, C. Ais/cesio environmental surfactant monitoring program - sda sewage-treatment pilot-study on linear alkylbenzene sulfonate (LAS). **Water Research**, v. 29, n. 9, p. 2063-2070, 1995.

HOUSE, W. A.; FARR, I. S. Adsorption of sulphonates from detergent mixtures on potassium kaolonite. **Colloids and Surface**, v. 40, p. 167-180, 1989.

HULSHOFF POL, L. W.; HEIJNEKAMP, K.; LETTINGA, G. The selection pressure as a driving force behind the granulation of anaerobic sludge. In: Lettinga G, Zehnder AJB, Grotenhuis JTC, Hulshoff Pol LW, editors. Granular anaerobic sludge: microbiology and technology. **The Netherlands: Wageningen**. p. 153-61, 1988.

KHLEIFAT, K. Biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate by a two-member facultative anaerobic bacterial consortium. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, n. 5, p. 1030-1035, 2006.

KNAEBEL, D. B.; FEDERLE, T. F.; MCAVAOY, D. C.; VESTAL, J. R. Microbial mineralization of organic compounds in an acidic agricultural soil: effects of preadsorption to various soil constituents. **Environmental Toxicology and Chemistry**. 15, 1865-1875, 1996.

KUS, F. & WIESMANN, U. Degradation kinetics of acetate and propionate by immobilized anaerobic mixed cultures. **Water Research**, vol. 29, n. 6, p. 1437-1443, 1994.

LEITAO, R.; VAN HAANDEL, A.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1105-1118, 2006.

LETTINGA, G.; VAN VELSEN, A. F. M.; HOBMA, S. W.; DE ZEEUW, W.; KLAPWIJK, A. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological waste water treatment especially for anaerobic treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, v 22, p 699-734, 1980.

LIN, S.; LIN, C.; LEU, H. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by fenton oxidation. **Water Research**, v. 33, n. 7, p. 1735-1741, 1999.

LIU, Y.; XU, H. L.; YANG, S. F.; TAY, J. H. Mechanisms and models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Water Research**, v 37, p 661-673, 2003.

LOBNER, T.; TORÄNG, L.; BATSTON, E. D. J.; SCHMIDT, J. E.; ANGELIDAKI, I. Effects of process stability on anaerobic biodegradation of LAS in UASB reactors. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 89, p. 758-765, 2005.

MANOUSAKI, E.; PSILLAKIS, E.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. **Water Research**, v. 38, n. 17, p. 3751-3759, 2004.

MARCHESI, J. R.; HOUSE, W. A.; WHITE, G. F.; RUSSEL, N. J.; FARR, L. S. A comparative study of the adsorption of linear alkylbenzene sulphates and alkylbenzene sulphonates on river sediments. **Colloid. Surf.**, v. 53, p. 63-78, 1991.

MATTHIJS, E., DE HENAU, H. Adsorption and desorption of LAS. **Tenside Surfactants Detergents**, v 22, p 299–304, 1985.

MCAVOY, D. C., WHIK, C. E., MOORE, B. L., RAPAPORT, R. A. Chemical fate and transport in a domestic septic system: sorption and transport of anionic and cationic surfactants. **Environmental Toxicology and Chemistry**., v 13, p 213–221, 1994.

MOGENSEN, A. S.; AHRING, B. K. Formation of metabolites during biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate in a upflow anaerobic sludge bed reactor under thermophilic conditions. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 77, n. 5, p. 483-488, 2002.

MOGENSEN, A. S.; HAAGENSEN, F.; AHRING, B. K. Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 22, n. 4, p. 706-711, 2003.

MORAES, E. M.; ADORNO, M. A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. **Determinação de ácidos voláteis por cromatografia gasosa em efluentes de reatores anaeróbios tratando resíduos líquidos e sólidos**. In: VI Oficina e seminário latino-americano de digestão anaeróbia. Recife, PE: UFPE. P. 2813-2823, 2000.

MORENO, A.; FERRER, J.; BRAVO, J.; BERNA, J. L. & CAVALLI, L. Effect of the alkyl chain and concentration of linear alkylbenzene sulfonate on biodegradation kinetics. **Tenside Surfactants Detergents**, v 35, p 375–378, 1998.

MOSCHE, M.; MEYER, U. Toxicity of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic digestion: influence of exposure time. **Water Research**, v. 36, n. 13, p. 3253-3260, 2002.

OLIVA, L. C. H. V. **Tratamento de Esgotos Sanitários com Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) Protótipo: Desempenho e Respostas Dinâmicas às Sobrecargas Hidráulicas**. Ph.D. Thesis. Universidade de São Paulo, EESC, USP, 1997.

OLIVEIRA, L. L. **Influência do material suporte na degradação de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reator anaeróbio**. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

OU, Z.; YEDILER, A.; H. E., Y.; JIA, L.; KETTRUP, A.; SUN, T. Adsorption of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on soils. **Chemosphere**, v. 32, n. 5, p. 827-839, 1996.

PAINTER, H. A.; ZABEL, T. The behaviour of LAS in sewage treatment. **Tenside Surfactants Detergents**. 26 (2), 108–115, 1989.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, L. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal WPCF**, v. 58, p. 106-111, 1986.

SANZ, J.; CULUBRET, E.; DE FERRER, J.; MORENO, A.; BERNA, J. Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Biodegradation**, v. 14, n. 1, p. 57-64, 2003.

SANZ, J. L.; RODRIGUEZ, M.; AMILS, R.; BERNA, J. L.; MORENO, A. Anaerobic biodegradation of LAS. Inhibition of the methanogenic process, Riv. **It. Sostanze Grasse LXXVI**: 307-311, 1999.

SANZ, J.L.; RODRIGUEZ, N.; FERRER, J.; MORENO, A.; BERNA, J. L. Evaluation of the inhibition potencial of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) to the methanogenic process. **The Cler Reviews**, v. 6, p. 26-30, 2000.

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

SARRACIN, L.; LIMOUZIN-MAIRE, Y.; REBOUILLON, P. Evaluation of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) biodegradability in sediment by solid-phase extraction and HPLC analysis. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 69, p. 487-498, 1999.

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

SHELTON, D. R. E TIEDJE, J. M. General method for determining anaerobic biodegradation potential. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 47, n. 4, p. 850-857, 1984.

SINGH, R.; KUMAR, S.; OJHA, C. Nutrient requirement for UASB process: a review. **Biochemical Engineering Journal**, v. 3, n. 1, p. 35-54, 1999.

TAN, N. C. G. Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes. PhD Thesis. Wageningen University, Wageningen, **The Netherlands**, 2001.

TEMMINK, H.; KLAPWIJK, B. Fate of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in activated sludge plants. **Water Research**, v. 38, n. 4, p. 903-912, 2004.

TOUZEL, J. P.; ALBAGNAC, G. Isolation and characterization of *Methanococcus-mazei* strain MC3. **FEMS Microbiology Letters**, v. 16, n. 2-3, p. 241-245, 1983.

TRAINA, S. J.; MCAVOY, D. C.; VERSTEEG, D. J. Association of linear alkylbenzene sulfonates with dissolved humic substances and its effect on bioavailability. **Environment Science Technology**, v. 30, p. 1300-1309, 1996.

URANO, K.; SAITO, M.; MURATA, C. Adsorption of surfactants on sediments. **Chemosphere**, v 13, p 293-300, 1984.

WATERS, J.; FEIJTEL, T. C. J. AISE/CESIO environmental surfactant monitoring programme: outcome of five national pilot studies on LAS. **Chemosphere** 30: 1939-1956, 1995.

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

ZOR, S.; YAZICI, B.; ERBIL, M.; GALIP, H. The electrochemical degradation of linearalkylbenzenesulfonate (LAS) on platinum electrode. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 579-586, 1998.