

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

THAÍS ZANINETTI MACEDO

**Remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado em
água residuária de lavanderia comercial em reator anaeróbio
de leito fluidificado com biomassa adaptada**

São Carlos

2013

THAÍS ZANINETTI MACEDO

Remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado em
água residuária de lavanderia comercial em reator anaeróbio de
leito fluidificado com biomassa adaptada

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Bernadete
Amâncio Varesche

São Carlos, SP

2013

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.

M113r Macedo, Thaís Zaninetti
Remoção e degradação de alquilbenzeno linear
sulfonado em água residuária de lavanderia comercial em
reator anaeróbio de leito fluidificado com biomassa
adaptada / Thaís Zaninetti Macedo; orientadora Maria
Bernadete Amâncio Varesche. São Carlos, 2013.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2013.

1. LAS. 2. Surfactante Aniônico. 3. Areia. 4.
Análise CG/MS. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato(a): **Thais Zaninetti Macedo**

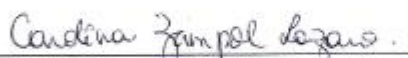
Monografia defendida e aprovada em: **14/11/2013** pela Comissão Julgadora:



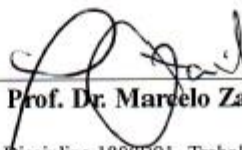
Profa. Dra. Maria Bernadete Amancio Varesche Silva



Dr. Dagoberto Yukio Okada



Dr. Carolina Zampol Lazaro



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Maria Bernadete Amâncio Varesche pela dedicada orientação e por abrir tantos caminhos.

À FAPESP pela bolsa e renovações concedidas.

Aos amigos pós-graduandos da equipe de LAS Dagoberto, Mariana, Filipe, Tiago, Fabrício e, em especial, Juliana, pelo aprendizado e discussões produtivas. Aos demais amigos do laboratório que, felizmente, foram muitos nestes anos.

Aos amigos de graduação da turma de 2009 por tornarem esses anos de minha vida tão enriquecedores em meio ao respeito à diversidade de gostos e costumes.

Às técnicas do laboratório Carol, Janja, Elô e a secretária Silvana por todo auxílio.

Às faxineiras Rosinha e Fátima e aos seguranças Sr. Antônio Paulo e Antônio pela companhia.

À minha irmã e amiga Natália pelas valiosas revisões textuais, pelo ânimo e pelo companheirismo.

Aos meus pais por serem a minha motivação, por serem meus conselheiros e meu apoio.

Ao meu namorado e amigo Kiki por tornar mais leve e bonito todo o caminho.

Aos meus familiares, avós, tios e primos por torcerem tanto por mim.

Aos meus amigos da comunidade HESED pela intercessão.

A Jesus e a Maria por enviarem os anjos e por estarem comigo.

RESUMO

MACEDO, T.Z. **Remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado em água residuária de lavanderia comercial em reator anaeróbio de leito fluidificado com biomassa adaptada.** 2013. 88 f. Trabalho de Graduação – Escola de Engenharia de São Carlos, 2013.

Alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é o surfactante aniônico mais utilizado em lavanderias, detergentes e produtos de limpeza e encontra-se presente em esgoto doméstico e águas residuárias industriais. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a degradação de LAS, em água residuária de lavanderia comercial de São Carlos, em reator anaeróbio de leito fluidificado preenchido com areia e biomassa adaptada. Este estudo envolveu a análise da influência da concentração afluenta do surfactante, tempo de detenção hidráulica aplicado (TDH) e presença de co-substrato metabólico na degradação do LAS. A água residuária de lavanderia foi submetida à caracterização físico-química, cujos valores foram os seguintes: 426 mg.L⁻¹ a 11949 mg.L⁻¹ de LAS, 703 a 3.543 mg.L⁻¹ de DQO bruta e 492 a 3.107 mg.L⁻¹ de DQO filtrada. O período de operação do reator foi de 442 dias, dividido em quatro etapas. Na Etapa I, com duração de 106 dias, ocorreu remoção de 74,6±14,1 % de LAS para 9,5±3,1 mg L⁻¹ afluenta e TDH de 17,8 horas. A eficiência média de remoção de matéria orgânica para esta etapa foi de 84,7±9,6% para DQO afluenta de 637±80 mg.L⁻¹. A Etapa II, com duração de 144 dias, consistiu no aumento da concentração do surfactante afluenta para 23,3±5,5mg.L⁻¹. Nessa etapa, obteve-se 65,3±14,3% de remoção de LAS e 90,9±3,3% de DQO para 686±93 mg.L⁻¹ afluenta em TDH de 18,6 horas. Na Etapa III, com duração de 126 dias, para 26,0±10,6 mg.L⁻¹ de LAS afluenta obteve-se remoção de 55,8±18,5%. A DQO afluenta foi de 694±101 mg.L⁻¹ e 89,9±13,0% de eficiência de remoção para TDH de 23 horas. Para a Etapa IV, com duração de 66 dias, na ausência de co-substrato metabólico (sacarose) a eficiência de remoção de LAS foi de 40,9±20,6 % para 28,0±8,9 mg.L⁻¹ afluenta, enquanto a eficiência de remoção de matéria orgânica foi de 88,8±5,3 % para DQO afluenta de 659±167 mg.L⁻¹ e TDH de 18 horas. A eficiência de remoção de DQO se manteve elevada ao longo de todas as etapas de operação (superior a 80%). Por outro lado, não foi verificado acréscimo da eficiência de remoção do LAS para acréscimo na concentração afluenta do surfactante e TDH mais elevado. Na ausência de sacarose como co-substrato metabólico, após instabilidade operacional, foi verificada a menor eficiência de remoção do surfactante. Por meio de exames microscópicos, verificou-se diversidade morfológica de bactérias, com presença de cocos, bacilos e filamentos, corroborando a ideia de consórcio microbiano na degradação do LAS. Diversidade de compostos, tais como solventes, auxiliares na produção de produtos de limpeza, fragrâncias, preservativos, antioxidantes e alguns agentes tensoativos foram detectados na água residuária de lavanderia e efluente do reator anaeróbio. Por meio do balanço de massa global, verificou-se que 56,96% do LAS adicionado ao sistema foi biodegradado.

Palavras-Chave: LAS. Surfactante aniônico. Areia. Análise CG/EM.

ABSTRACT

MACEDO, T.Z. **Removal and degradation of linear alkylbenzene sulfonate present in commercial laundry wastewater in an anaerobic fluidized bed reactor with adapted biomass.** 2013. 88 f. Trabalho de Graduação – Escola de Engenharia de São Carlos, 2013.

Linear alkylbenzene sulfonate (LAS) is the most widely used anionic surfactant in laundry, detergents and cleaning products and it is present in domestic and industrial wastewaters. The main purpose of this study was to evaluate the degradation of LAS in a commercial laundry wastewater from São Carlos. For that, an anaerobic fluidized bed reactor filled with sand and adapted biomass was used. This study involved an analysis of the influence of influent concentration of surfactant, hydraulic retention time applied (HRT), and the presence of metabolic co-substrates in the LAS degradation. The laundry wastewater was characterized physico-chemically and the results were: 426 mg.L⁻¹ to 11,949 mg.L⁻¹ of LAS, 703 to 3,543 mg.L⁻¹ of gross COD and 492 to 3,107 mg.L⁻¹ of filtered COD. The reactor operational period of 442 days was divided into four stages. During Stage I, lasting 106 days, removal of 74.6±14.1 % of LAS to 9.5±3.1 mg. L⁻¹ influent and HRT of 17.8 hours occurred. The average removal efficiency of organic matter for this stage was 84.7±9.6% to COD influent of 637±80 mg.L⁻¹. Stage II, lasting 144 days, consisted in an increase in the surfactant concentration to 23.3±5.5mg.L⁻¹. At this stage, we obtained 65.3±14.3% of LAS removal and 90.9±3.3% of COD removal to 686±93 mg.L⁻¹ influent and HRT of 18.6 hours. In Stage III, lasting 126 days, with 26.0±10.6 mg.L⁻¹ of LAS influent we obtained a removal of 55.8±18.5%. The COD influent was 694±101 mg.L⁻¹ and the removal efficiency was 89.9±13.0% to TDH of 23 hours. In the Stage IV, lasting 66 days, in absence of metabolic co-substrate (sucrose) the LAS removal efficiency was 40.9±20.6% to 28.0±8.9 mg.L⁻¹ influent, while the organic matter removal efficiency was 88.8±5.3% to COD influent of 659±167 mg.L⁻¹ and HRT of 18 hours. TDH de 18 horas. The COD removal efficiency remained high through all operation stages (over 80%). On the other hand, the LAS concentration and HRT increase did not result in increase of LAS efficiency removal. In the absence of sucrose as metabolic co-substrate, after operational instability, it was observed the lowest surfactant removal efficiency. Through microscopic analysis, it was observed a morphological diversity with presence of bacteria, cocci, bacilli and filaments, supporting the idea of microbial consortium to degrade the LAS. A diversity of compounds, such as solvents, aiding in the production of cleaning products, fragrances, preservatives, antioxidants and some surfactants were detected in the laundry wastewater and in the anaerobic reactor effluent. Through the overall mass balance, it was found that 56.96 % of the LAS added to the system were biodegraded.

Keywords: LAS, anionic surfactant. Sand. Analysis CG/EM

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estrutura da molécula de LAS	5
Figura 4.1 - Fluxograma experimental	13
Figura 4.2 - Diagrama esquemático do reator anaeróbico de leito fluidificado	15
Figura 4.3 - Desenho esquemático do balanço de massa para o LAS.	20
Figura 5.1 - Box-plot de LAS em 7 amostras de água residuária de lavanderia	21
Figura 5.2 - Box-plot de DQO bruta e filtrada em 7 amostras de água residuária de lavanderia	22
Figura 5.3 - Box – plot de pH (a) e Alcalinidade Total (b) em 7 amostras de água residuária de lavanderia.....	23
Figura 5.4 - Box – plot de sulfeto (a) e sulfato (b) em 7 amostras de água residuária de lavanderia;	24
Figura 5.5 - Box – plot de Fosfato em 7 amostras de água residuária de lavanderia	24
Figura 5.6 - Box – plot de Nitrato, N-Amoniacal e NTK em 7 amostras de água residuária de lavanderia.....	25
Figura 5.7 - Box – plot de Fluoreto (a) e Brometo (b) em 7 amostras de água residuária de lavanderia.....	25
Figura 5.8 - Box – plot de SST e SSV (a) e SSF (b) em 7 amostras de água residuária de lavanderia.....	26
Figura 5.9 – Porcentagem de ácidos orgânicos voláteis e etanol nas 7 amostras de água residuária de lavanderia	27
Figura 5.10 - Variação temporal da DQO filtrada afluente e efluente e eficiência de remoção	32
Figura 5.11 - Variação temporal da concentração de LAS afluente e efluente e eficiência de remoção	36
Figura 5.12 - Variação temporal de eficiência de remoção de LAS e matéria orgânica	37
Figura 5.13 - Variação temporal da COV aplicada e eficiência de remoção de DQO	38
Figura 5.14 - Variação temporal da relação CR/CA e eficiência de remoção de LAS	39
Figura 5.15 - Variação temporal de pH afluente e efluente.....	41
Figura 5.16 - Variação temporal da alcalinidade total afluente e efluente.	43
Figura 5.17 - Variação temporal da relação AI/AP afluente e efluente	44
Figura 5.18 – Porcentagem de ácidos graxos voláteis para as etapas de operação	47

Figura 5.19 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas nos sólidos do reator na Etapa I: (a) e (b) bacilos	49
Figura 5.20 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas nos sólidos do separador de fases do reator na Etapa II: (a)filamento e bacilos e (b) bacilos fluorescentes	49
Figura 5.21 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas nos sólidos do separador de fases do reator na Etapa III :(a)filamentos e (b) agregados de cocos.....	50
Figura 5.22 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas nos sólidos do separador de fases do reator na Etapa III (a) filamentos e (b) bacilos.....	50
Figura 5.23 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas na areia do reator no final da Etapa V: (a) endósporos, (b) estreptococos e endósporos, (c) bactéria filamentosa e diplococo, (d) bactéria filamentosa e bacilos.....	51
Figura 5.24 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas no separador de fases do reator no final da Etapa IV: (a) estreptococos e bacilo, (b) sarcina, (c) diatomácea, (d) diatomácea, (e) bacilo fluorescente, (f) bacilos	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Parâmetros físico-químicos para caracterização da água de lavanderia comercial	14
Tabela 4.2 - Composição do substrato sintético	16
Tabela 4.3 - Composição da solução de sais	16
Tabela 4.4 - Análises para monitoramento do reator.....	17
Tabela 5.1 - Caracterização da água residuária de lavanderia utilizada na alimentação do reator.....	26
Tabela 5.2 - Razão de mistura e contribuição de LAS na DQO.....	29
Tabela 5.3 - Valores de monitoramento de DQO para todas as etapas de operação	32
Tabela 5.4 - Valores de monitoramento de LAS para todas as etapas de operação	34
Tabela 5.5 - Carga Orgânica Volumétrica aplicada (COV)	38
Tabela 5.6 - Carga aplicada (CA), carga removida (CR) e relação CR/CA para o LAS	40
Tabela 5.7 - Contribuição do LAS na COV aplicada ao reator	40
Tabela 5.8 - Valores de pH médio afluente e efluente	41
Tabela 5.9 – Valores de Alcalinidade Total, Parcial, Intermediária e a Bicarbonato	42
Tabela 5.10 - Razão entre a alcalinidade intermediária e parcial no reator (AI/AP)	44
Tabela 5.11 – Valores de sulfato	45
Tabela 5.12 - Valores de sólidos suspensos efluente.....	48
Tabela 5.13 - Compostos detectados na água de lavanderia por CG/EM (Headspace).	55
Tabela 5.14 - Compostos detectados na água de lavanderia por injeção da amostra	57
Tabela 5.15 - Compostos detectados no efluente do reator análise por CG/EM (Headspace).59	
Tabela 5.16 - Compostos detectados no efluente do reator por injeção da amostra.....	60
Tabela 5.17 – Valores de LAS adsorvido.....	61
Tabela 5.18 – Fração de LAS removido e biodegradado no RALF	62

LISTA DE SIGLAS

AI alcalinidade intermediária

AP alcalinidade parcial

AOV ácidos orgânicos voláteis

AVG ácidos voláteis graxos

COV carga orgânica aplicada

CR carga reduzida

CG cromatografia gasosa

CMC concentração micelar crítica

DBO demanda bioquímica de oxigênio

DQO demanda química de oxigênio

ETE Estação de tratamento de esgoto

HPLC high performance liquid chromatograph (cromatografia líquida de alta eficiência)

LAS linear alkylbenzene sulfonate (alquilbenzeno linear sulfonado)

LPB Laboratório de Processos Biológicos

Me-SPCs methyl sulfophenyl carboxylic acids (ácidos sulfofenilcarboxílicos metilados)

Me-SPdCs methyl sulfophenyl dicarboxylic acids (ácidos sulfofenildicarboxílicos metilados)

EM espectrometria de massa

NBR Norma Brasileira

RALF Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado

SPCs sulfophenyl carboxylic acids (ácidos sulfofenilcarboxílicos)

SSF sólidos suspensos fixos

SST sólidos suspensos totais

SSV sólidos suspensos voláteis

TDH tempo de detenção hidráulica

UASB upflow anaerobic sludge blanket (fluxo ascendente e manta de lodo)

UNESP Universidade Estadual Paulista

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo principal	3
2.2	Objetivos específicos	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Surfactantes.....	4
3.2	Alquilbenzeno linear sulfonado	5
3.3	Efeitos ambientais.....	5
3.4	Água residuária de lavanderia e água cinza.....	7
3.5	Degradação do LAS	7
3.6	Reator anaeróbio de leito fluidificado.....	10
3.7	Co-Substratos e a degradação do LAS.....	11
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	13
4.1	Fluxograma Experimental.....	13
4.2	Caracterização da água residuária de lavanderia	14
4.3	Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado	15
4.4	Substrato Sintético	15
4.5	Análises físico-químicas e cromatográficas.....	17
4.6	Análise por CG/EM	17
4.6.1	Análise por Headspace	18
4.6.2	Análise por injeção direta	18
4.7	Diversidade microbiana	18
4.8	Extração do LAS adsorvido por ultra-som e balanço de massa.....	18
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5.1	Caracterização da água residuária de lavanderia utilizada na alimentação	21
5.1.1	Razão de mistura da água de lavanderia nas etapas de operação	28

5.2	Monitoramento do reator anaeróbio de leito fluidificado	30
5.2.1	Remoção de matéria orgânica e LAS	30
5.2.2	Monitoramento do pH e alcalinidade	40
5.2.3	Monitoramento do sulfato	45
5.2.4	Monitoramento de ácidos graxos voláteis	46
5.2.5	Monitoramento dos sólidos suspensos totais	47
5.2.6	Exames microscópicos	48
5.3	Análise por CG/EM	53
5.3.1	Água de Lavanderia.....	53
5.3.2	Efluente do Reator	58
5.4	Balanço de massa.....	61
6	CONCLUSÕES	63
7	REFERÊNCIAS	65
	APÊNDICES	74

1 INTRODUÇÃO

Surfactantes, também chamados agentes tensoativos, são os principais componentes dos detergentes e produtos de limpeza. Sua descarga em corpos d'água ou sistemas de tratamento de esgoto pode causar prejuízos de ordem estética, de saúde pública, como dispersão de poluentes, e operacionais, como formação de espumas em estações de tratamento e inibição dos microrganismos responsáveis pela remoção da matéria orgânica.

Estes compostos podem ser encontrados em água residuária industrial e esgoto sanitário. Água residuária de lavanderia, por exemplo, pode conter variedade de compostos, tais como fosfato, nitrogênio, fluoretos, dentre os quais se destaca a presença dos surfactantes.

Volumes significativos de água são consumidos pelas lavanderias comerciais em seus processos e, por isso, muitos países, devido à escassez deste recurso natural, têm investido em tecnologias de tratamento para reuso e aproveitamento de tal água residuária. No entanto, é preciso considerar a necessidade de seu tratamento prévio, visto que, além dos surfactantes, apresenta elevada turbidez, cor, alcalinidade e demanda química de oxigênio, que podem levar a prejuízos ambientais.

Alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é o agente tensoativo mais utilizado mundialmente devido ao seu bom desempenho e baixo custo. Trata-se de uma molécula assimétrica composta por uma cadeia alquílica e um anel benzênico que ocupa diferentes posições, compondo diferentes homólogos. A este anel se liga um grupo sulfônico na posição *para*.

Apesar da via de degradação aeróbia do LAS ser bem conhecida, a degradação anaeróbia do LAS vem sendo recentemente estudada e comprovada.

No Laboratório de Processos Biológicos, algumas configurações de reatores anaeróbios foram estudadas com a finalidade de obter-se remoção satisfatória do LAS (DUARTE, 2006b; OLIVEIRA et al, 2009; OLIVEIRA et al, 2013; OKADA et al, 2013). Dentre estas configurações, foi obtida maior eficiência de remoção em reator anaeróbio de leito fluidificado. Provavelmente, características relacionadas à transferência de massa, bem como à diluição do surfactante devido à recirculação, conferem destaque a essa tecnologia em relação a outras possibilidades de tratamento.

Oliveira et al. (2013) obtiveram remoção acima de 90% de LAS em reator anaeróbio de leito fluidificado, em condição mesofílica, com areia como material suporte. Todavia, os autores avaliaram a remoção do LAS comercial.

No presente trabalho, foi dada continuidade ao estudo da remoção de LAS em reator anaeróbio de leito fluidificado com biomassa imobilizada em areia utilizando-se água residuária de lavanderia comercial. Isto porque, dentre todos os ramos que utilizam produtos surfactantes, a lavanderia comercial de roupas usa esse composto em maior concentração, sendo que é mais comum o uso de misturas de diversos surfactantes, em cuja composição está incluído alquilbenzeno linear sulfonado. Por meio dessa possibilidade, aplicou-se tecnologia atual e eficiente, além de água residuária real na avaliação da remoção e degradação de LAS.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo principal

Avaliar a degradação de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reator anaeróbio de leito fluidificado com biomassa adaptada em areia.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar, por meio de parâmetros físico-químicos e cromatográficos, água residuária de lavanderia comercial;
- Analisar qualitativamente a água residuária de lavanderia comercial e o efluente do reator por CG/EM;
- Avaliar a remoção de matéria orgânica na presença do surfactante;
- Avaliar a influência da concentração de LAS afluente, TDH e presença de co-substrato metabólico na degradação do surfactante;
- Determinar a quantidade de LAS removido e degradado em função do tempo de operação;
- Caracterizar a comunidade microbiana por meio de exames microscópicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Surfactantes

A palavra surfactante deriva do termo inglês *surface active agente*, em português “agente ativo de superfície”, cuja forma reduzida é “*surfactant*” (MORELLI; SZAJER, 2000). Também chamados de agentes tensoativos, estes compostos, capazes de alterar as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas, estão amplamente presentes em produtos de limpeza em geral.

Os surfactantes possuem uma estrutura molecular assimétrica, que consiste em um grupo apolar hidrofóbico (repele água) e um grupo polar hidrofílico (atrai água). Sua classificação é feita em função da carga elétrica da parte hidrofílica da molécula (BIGARDI, 2003).

Os agentes tensoativos comerciais são, tradicionalmente, classificados em aniônico, catiônico, ou não iônico, com base na natureza de suas cargas iônicas em solução. Assim, aniônico refere-se a surfactantes carregados negativamente, catiônicos são aqueles que são carregados positivamente, enquanto os não iônicos são aqueles que não possuem carga (MORELLI; SZAJER, 2000).

Uma propriedade fundamental destes compostos é a tendência de formar estruturas denominadas de micelas a partir de uma determinada concentração. A concentração micelar crítica (CMC) é definida quando a concentração das moléculas de surfactante começa a formar estas micelas, manifestando a ação detergente.

Os surfactantes são de importância ecológica global devido à combinação de suas propriedades inerentes e sua larga escala de produção em volume. Tais compostos são descarregados no ambiente via rede de tratamento de esgoto sanitário ou, então, diretamente em situações em que não há sistema de tratamento (BERNA et al., 2007).

3.2 Alquilbenzeno linear sulfonado

O LAS (Alquilbenzeno linear sulfonado) 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; SEOUD; CARVALHO, 2006) (Figura 1).

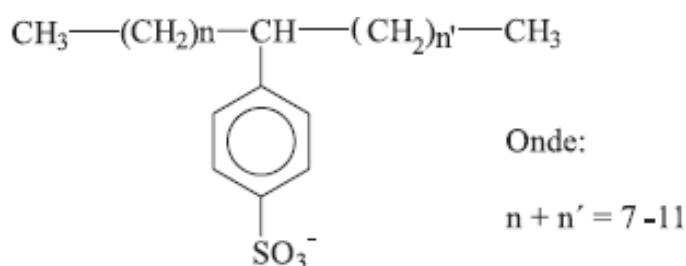


Figura 3.1 - Estrutura da molécula de LAS (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006)

As proporções destes homólogos são variadas nas formulações comerciais e dependem da aplicação específica do detergente (BERNA et al., 2007). À exceção dos grupos metil terminais, o anel aromático pode ser distribuído aleatoriamente ao longo da cadeia alquílica linear (SCHÖBER, 1989).

A toxicidade do LAS é influenciada pela posição do anel benzênico. Posições terminais resultam em maior toxicidade se comparadas às posições centrais (PRATS, 1993).

Dentre os agentes tensoativos comerciais, alquilbenzeno linear sulfonado representa mais de 40% do total consumido no mundo (MANOUSAKI et al., 2004). No Brasil, a produção de detergentes sintéticos tem crescido expressivamente, chegando a lançar no mercado cerca de 80 mil t/ano de LAS (HARADA, 2003). Estima-se que a média de consumo diário deste surfactante por pessoa varie de 1,5 a 4 g nos países da União Europeia (JENSEN et al., 2007). Este elevado consumo de LAS deve-se ao seu baixo custo e desempenho superior (SCHEIBEL, 2004).

3.3 Efeitos ambientais

A principal via de entrada dos surfactantes no meio ambiente se dá pela descarga de esgoto sanitário e águas residuárias municipais, bem como pela aplicação de lodos de sistemas de tratamento como condicionantes de solo (MUNGRAY; KUMAR, 2009). A estas, soma-se o reuso de águas residuárias contendo o surfactante.

Mieure et al.(1990) avaliaram o uso de água contendo LAS em irrigação. De acordo com os autores, ocorreu inibição no crescimento de plantas. Em geral, a toxicidade ou inibição no crescimento foi observada na faixa entre 10 e 100 mg.L⁻¹, sendo que as espécies mais sensíveis foram orquídeas e legumes cultivados hidroponicamente (rabanete, repolho chinês e arroz).

O LAS pode ser encontrado em elevadas concentrações em lodo de esgoto e nos compartimentos do solo como resultado de sua aplicação. O uso de lodo de esgoto como fertilizante é a fonte mais importante de LAS no ambiente terrestre (JENSEN, 1999).

Estudos realizados por Asok e Jisha (2012) mostraram que o LAS reduziu a fertilidade do solo. Os autores submeteram amostras de solo agricultáveis a concentrações de LAS de até 16 g.kg⁻¹ e monitoraram a atividade enzimática e microbiológica após 7, 14 e 21 dias de incubação. Bactérias mostraram maior sensibilidade ao LAS que fungos e actinomicetos, ao passo que a atividade da enzima desidrogenase foi progressivamente inibida pelo aumento na concentração de LAS. Os autores concluíram que a presença de LAS afeta a atividade microbiana; e, sendo esta um reflexo da fertilidade do solo, o LAS, por sua vez, a reduz.

De acordo com Volkerling; Breure e Rulkens (1997), os efeitos do surfactante na fisiologia dos microrganismos presentes no solo podem variar entre a inibição do crescimento devido à toxicidade e à estimulação deste crescimento pela utilização dos surfactantes como co-substrato. A interação mais importante entre o solo e o poluente é a estimulação da transferência de massa deste para a fase aquosa, sendo que a mobilidade dos poluentes pode resultar no espalhamento destes contaminantes para áreas anteriormente não afetadas.

Penteado, El Seoud e Carvalho (2006) destacam, dentre os efeitos adversos do LAS no meio aquático,: diminuição da concentração de elementos necessários para a vida aquática, por exemplo, oxigênio dissolvido devido à diminuição da tensão superficial água/ar, diminuição da permeabilidade da luz, por manter as partículas presentes em suspensão, aumento da concentração de compostos xenobióticos, como bifenilas policloradas e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes no sedimento por solubilização micelar, inibindo sua degradação (HAIGH, 1996).

3.4 Água residuária de lavanderia e água cinza

Atualmente, a lavagem de roupas de forma comercial em empresas de pequeno e médio porte apresenta-se como um importante setor de serviço. Estima-se que 10% de toda água consumida no meio urbano seja destinada à lavagem de roupas, destacando-se, assim, a importância do estudo deste tipo de efluente (MENEZES, 2005).

Além de elevada concentração de sólidos suspensos, turbidez e demanda de oxigênio, a água de lavagem de roupas contém elevadas concentrações de compostos químicos como sódio, fosfato, boro, surfactantes, amônia e nitrogênio. A descarga dessa água sem tratamento pode levar a prejuízos ambientais e de saúde pública (AHMAD; EL-DESSOUKY, 2008).

Sostar-Turk; Petrinic e Simonic (2005) afirmam que estas águas residuárias possuem elevado potencial para recuperação e reutilização. Desta forma, considerando-se as grandes quantidades de água utilizadas no processo, estudos da possibilidade de reutilização de água residuária de lavanderia são essenciais.

Poucos estudos, entretanto, foram realizados com o objetivo de caracterizar águas residuárias de lavanderia comercial, sendo mais frequentemente caracterizadas águas cinza domiciliares (CHRISTOVA-BOAL; EDEN; MCFARLANE, 1996). Geralmente, estas são originadas pelo uso de sabão ou de outros produtos para lavagem do corpo, de roupas ou de limpeza em geral (JEFFERSON et al., 1999).

O uso das águas cinza (com surfactantes) para a fertirrigação tem se tornado prática comum devido à escassez de água doce, especialmente nas regiões áridas e semiáridas. Em muitos países, não existe regulamentação para seu uso, por isso são comumente usadas sem receber tratamento adequado, prática que é, equivocadamente, considerada segura (GROSS et al., 2003).

Portanto, é necessária a proposição de sistemas capazes de tratar água de lavanderia que visem, principalmente, remoção satisfatória de LAS, matéria orgânica e outros compostos, que porventura possam provocar impactos negativos ao ambiente.

3.5 Degradação do LAS

A remoção do LAS pode ocorrer pelos mecanismos de precipitação, adsorção ou degradação (HERA, 2007). Berna et al. (2007) consideram a degradação o mais importante mecanismo de remoção de compostos químicos em ambientes aquáticos.

Segundo Scott e Jones (2000), culturas de bactérias são o principal caminho para que a degradação do LAS ocorra. A biodegradação é um processo importante para a remoção de surfactantes em estação de tratamento de esgoto, reduzindo a eliminação desse composto no ambiente e atenuando seu impacto na biota. Os microrganismos podem usar os tensoativos como substrato para obter energia e nutrientes ou co-metabolizá-los por reações microbianas metabólicas (YING, 2005).

Existem muitos fatores químicos e ambientais que afetam a biodegradação do alquilbenzeno linear sulfonado no meio ambiente, sendo os mais importantes as condições do meio ambiente (aeróbio ou anaeróbio) e a estrutura química do surfactante (MUNGRAY; KUMAR, 2009).

A biodegradação do LAS está intrinsecamente relacionada à sua estrutura, seja em relação ao tamanho da cadeia linear ou à posição do grupo fenila na cadeia alquílica. Quanto menor a cadeia alquílica, maior o grau de toxicidade (GARCIA et al., 2005).

O composto sintético alquilbenzeno linear sulfonado é um dos mais investigados com respeito à biodegradabilidade. A razão para considerável interesse neste tensioativo dá-se pela preocupação de que o anel aromático da molécula seja bioresistente e, assim, acumule-se nas águas superficiais, atingindo, conseqüentemente, a água de abastecimento (SCHÖBERL, 1989).

A degradação aeróbia do LAS envolve as seguintes etapas: (1) conversão oxidativa de um ou dois grupos metila da cadeia alquílica a um grupo carboxila (ω -/ β -oxidação); (2) oxidação da cadeia alquílica (β -oxidação); (3) oxidação do anel aromático; (4) quebra da ligação C-S, liberando sulfato (dessulfonação) (SCHÖBERL, 1989).

Lara-Martín et al. (2010) propuseram uma possível rota de completa metabolização anaeróbia do LAS descrita em seis etapas: (1) Me-SPdCs (ácidos sufopenildicarboxílicos metilados) são formados pela adição de fumarato ao átomo de carbono subterminal (C-2) da cadeia alquílica do LAS; (2) migração do grupo carboxil do C-3 para o C-2 e subsequente descarboxilação devido à liberação do grupo carboxil no C-1, resultando na formação do Me-SPCs (ácidos sulfopenilcarboxílicos metilados); (3) os produtos resultantes da etapa anterior sofrem β -oxidação, na ausência de oxigênio, gerando dois SPCs metilados (de Me-C10 a Me-C13SPC); (4) e (5) esses compostos sofrem sucessivas β -oxidações das cadeias alquílicas para formar diferentes SPCs (ácidos sulfopenilcarboxílicos) homólogos. Nessa sequência, a

unidade C-3 é liberada, possibilitando a regeneração do fumarato (WILKES et al., 2002); (6) degradação final da molécula de LAS com desulfonação e liberação do anel benzênico.

Embora as vias de degradação aeróbia do LAS sejam bem conhecidas e tenham sido o foco de estudo de muitos anos, as vias de degradação anaeróbia estão limitadas a poucos estudos (ZHANG; BENNETT, 2005).

O ambiente natural é predominantemente aeróbio, mas há alguns compartimentos ambientais, tais como sedimentos fluviais, subsuperfície da camada do solo, além de digestores anaeróbios de lodo em estação de tratamento de esgoto, que estão sob condição estritamente anaeróbia.

A degradação anaeróbia do LAS é possível; neste sentido, várias pesquisas foram realizadas com diferentes configurações de reatores anaeróbios. No Laboratório de Processos Biológico (LPB) esta degradação tem sido estudada em diferentes configurações reacionais com sucesso. Dentre estas, estão reator anaeróbio horizontal de leito fixo (DUARTE et al, 2008; OLIVEIRA et al., 2009), reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (DUARTE et al., 2010) e reator anaeróbio de leito fluidificado (OLIVEIRA et al, 2013). Foram obtidos maiores valores de eficiência de remoção na última configuração reacional. Provavelmente, características referentes à transferência de massa, bem como a diluição do surfactante e da matéria orgânica devido à recirculação, favorecem essa tecnologia em relação às outras possibilidades de reatores.

Oliveira et al. (2013) obtiveram remoção de LAS de 93%, em média, em reator anaeróbio de leito fluidificado preenchido com areia como material suporte. O reator foi alimentado com substrato sintético e LAS comercial, cuja concentração variou gradativamente de 8 a 46 mg.L⁻¹, para TDH de 18 horas. A remoção de DQO foi de 90%, em média, para 648 mg.L⁻¹ afluyente após 270 dias de operação. Como co-substratos, foram utilizados sacarose e extrato de levedura.

Carosia (2011) estudou a remoção e degradação do LAS presente em detergente em pó doméstico. A autora obteve remoção média de LAS de 47,6±10,2% após 112 dias de operação. O reator foi alimentado com substrato sintético e detergente comercial com 14,4±3,5 mg.L⁻¹ afluyente para TDH de 15 horas. A remoção média de matéria orgânica (DQO filtrada) foi de 85,8±4,9 % para 607±60 mg.L⁻¹ afluyente. Nesse caso, Oliveira et al. (2013) verificaram maior remoção de LAS. Os diferentes valores obtidos pelos autores podem ser atribuídos aos diferentes co-substratos utilizados. Enquanto no trabalho de Carosia (2011) foi utilizado extrato de levedura e etanol como co-substratos, Oliveira et al. (2013) empregou extrato de levedura e sacarose. Ademais, a origem dos inóculos utilizados foram diferentes.

Outra diferença que deve ser ressaltada refere-se ao uso do detergente em pó por Carosia (2011), que contém, além do surfactante, outros compostos, tais como enzimas, sinergista, coadjuvantes, agentes clareadores, entre outros, os quais, possivelmente, interferiram na remoção de LAS, enquanto Oliveira et al. (2013) utilizaram LAS padrão.

3.6 Reator anaeróbio de leito fluidificado

Reator anaeróbio de leito fluidificado tem sido empregado na biotecnologia ambiental, principalmente no tratamento biológico de efluente industrial e esgoto sanitário (NICOLELLA; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 2000). Trata-se de um vaso cilíndrico contendo meio suporte inorgânico, que é fluidizado pela velocidade ascendente do líquido criada pelas taxas de escoamento de alimentação e recirculação. Um separador no topo do reator garante a eficiência de separação do líquido, biogás e sólido. Esse sistema possui leito móvel e filme fixo e envolve a interação entre as fases sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é formada pelas biopartículas (material suporte e biofilme), que se destinam à retenção da biomassa no reator, enquanto a fase líquida é constituída pelo afluente a ser tratado; a fase gasosa, por sua vez, é oriunda da geração interna de biogás (FAN, 1989).

Em reator de leito fluidificado, ocorre diluição inicial do afluente devido à recirculação, que reduz a concentração do substrato e contribui para a diminuição do efeito tóxico no que se refere à toxicidade dos surfactantes aos microrganismos (IZA, 1991).

Oliveira et al. (2010) avaliaram a eficiência de remoção de LAS em quatro diferentes materiais suportes em reator anaeróbio de leito fluidificado: carvão ativado (R1), argila expandida (R2), pérolas de vidro (R3) e areia (R4). Foi aplicado TDH de 18 horas e inóculo proveniente de UASB utilizado no tratamento de dejetos de suinocultura. Os reatores foram alimentados com substrato sintético contendo extrato de levedura e sacarose como co-substratos. A remoção de LAS em todos os reatores foi superior a 90%. A maior eficiência de remoção foi evidenciada nos reatores com pérolas de vidro (R3) e areia (R4) com 99 e 98%, respectivamente, para concentração inicial média de 16,5 mg. L⁻¹ de LAS afluente. Estes dois foram considerados os melhores suportes para serem utilizados em reatores de leito fluidificado, uma vez que não ocorreu cisalhamento desses materiais. Em todos os reatores, foi verificado que a adição de LAS não prejudicou a remoção da matéria orgânica. Além

disso, foi observado que, na presença de LAS, a eficiência de remoção de DQO foi maior que na sua ausência.

3.7 Co-Substratos e a degradação do LAS

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 álcoois alifáticos, aldeídos ou ácidos carboxílicos, um mecanismo para reativação da atividade bacteriana, uma vez que o LAS em si não auxilia na recuperação dos microrganismos (SCHRÖBERL, 1989).

Abboud et al. (2007), ao avaliar a degradação de LAS em consórcio de duas bactérias facultativas (*Acinetobacter calcoaceticus* e *Pantoea agglomerans*), relataram maior remoção do surfactante ao adicionar co-substratos. Quando os microrganismos foram incubados em meio nutricional sem adição de co-substratos, apenas 60% de LAS foram removidos. Ao adicionar fontes alternativas de carbono (glicose, sacarose, maltose e manitol) e nitrogênio (nitrato de amônio, cloreto de amônio, caseína, extrato de levedura e triptona), todo surfactante adicionado foi degradado biologicamente.

Todavia, Sanz et al. (2003) avaliaram a biodegradação anaeróbia de LAS em reator UASB sob duas condições distintas: (1) reator alimentado com substrato facilmente degradável e solução de LAS comercial e (2) reator alimentado com solução de LAS comercial sem co-substrato. Os reatores foram operados com carga orgânica de 4-5 mgLAS. L⁻¹.dia⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 24 horas. Os autores verificaram 64-85% de remoção por meio da biodegradação primária, sendo maior na ausência de co-substrato.

Duarte et al. (2010) verificaram remoção de LAS em reator anaeróbio em bateladas sequenciais (5L) operado em ciclos de 24 horas a 50 rpm e alimentado com extrato de levedura, amido, sacarose e 22 mg.L⁻¹ de LAS. Na ausência de co-substratos, foi obtida maior remoção de LAS (53%), enquanto na presença, a remoção foi de 24 a 37%.

A degradação de LAS na presença de co-substratos metabólicos para facilitar a remoção do surfactante foi estudada por Carosia (2011) e Delforno et al. (2012). Nos dois estudos, foi empregado o mesmo tipo de inóculo advindo de reator UASB do tratamento de resíduos de abatedouro de aves. A remoção de LAS foi superior a 45% em ambos os reatores. Carosia (2011) aplicou etanol (0,75 mL.L⁻¹) como co-substrato e 15 mg.L⁻¹ de LAS

proveniente do sabão em pó, extrato de levedura e solução de sais em reator anaeróbio de leito fluidificado com areia como material suporte e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 15 horas. Nesse caso, a remoção de DQO foi de $85,8 \pm 4,9\%$ para $607 \pm 60 \text{ mg.L}^{-1}$ afluyente, enquanto a remoção de LAS foi de $47,6 \pm 10,2\%$.

Delforno et al.(2012) avaliaram a remoção de 14 mg.L^{-1} de LAS padrão (SIGMA) em reator anaeróbio de leito expandido (EGSB) em meio sintético com metanol ($0,34 \text{ mL.L}^{-1}$) e etanol ($0,27 \text{ mL.L}^{-1}$) como co-substratos e TDH de 26 horas e 32 horas. Os autores obtiveram remoção superior a 90% para DQO afluyente teórica de, aproximadamente, 800 mg.L^{-1} . A remoção de LAS foi de $47,8 \pm 6,2$ e $73,6 \pm 5,6\%$, respectivamente, para TDH de 26 e 32h.

Ferreira (2012) estudou a degradação de LAS em reator anaeróbio de leito fluidificado com co-substratos metabólicos (sacarose e etanol (50%/50%)) ou apenas sacarose) adicionados ao substrato sintético. O autor utilizou inóculo proveniente de reator UASB empregado no tratamento de água residuária de avicultura. Para todas as condições de substrato sintético foi obtida remoção de DQO superior a $78 \pm 8,4\%$ para todas as etapas. A remoção de LAS foi de $37,7 \pm 13,7\%$ para $12,4 \pm 8,4 \text{ mg/L}$ afluyente. Pelo pareamento do teste de Scheffé, Ferreira (2012) concluiu não ser possível determinar o nível de importância do co-substrato na remoção de matéria orgânica, bem como inferir o grau de importância do co-substrato na remoção de LAS em seu estudo.

Okada et al (2013) verificaram que a remoção de LAS em reator UASB foi maior na presença de co-substrato complexo (50%; extrato de levedura) que na presença de álcoois de cadeia curta (29 - 41%; metanol e etanol), sendo que houve maior degradação de LAS à medida que se aplicou menor concentração de co-substratos (carga orgânica específica). Foi observado eficiência de degradação de 76% para carga orgânica específica de $0,03 \text{ g DQO/g STV.d.}$

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado com a finalidade de avaliar a remoção do surfactante alquilbenzeno linear sulfonado em água residuária de lavanderia comercial utilizando-se reator anaeróbio de leito fluidificado preenchido com areia. Destaca-se que as etapas de operação que compõe este estudo foram iniciadas após inoculação do reator em circuito fechado e adaptação da biomassa ao substrato sintético contendo sacarose como co-substrato em circuito aberto. O período de adaptação foi de 39 dias, para os quais se obteve remoção de DQO de 89,8% para $598 \pm 49 \text{ mg.L}^{-1}$ da DQO afluente (BRAGA et al., 2012).

4.1 Fluxograma Experimental

O fluxograma experimental do trabalho, cuja instalação foi feita no Laboratório de Processos Biológicos (LPB), encontra-se delineado na Figura 4.1.

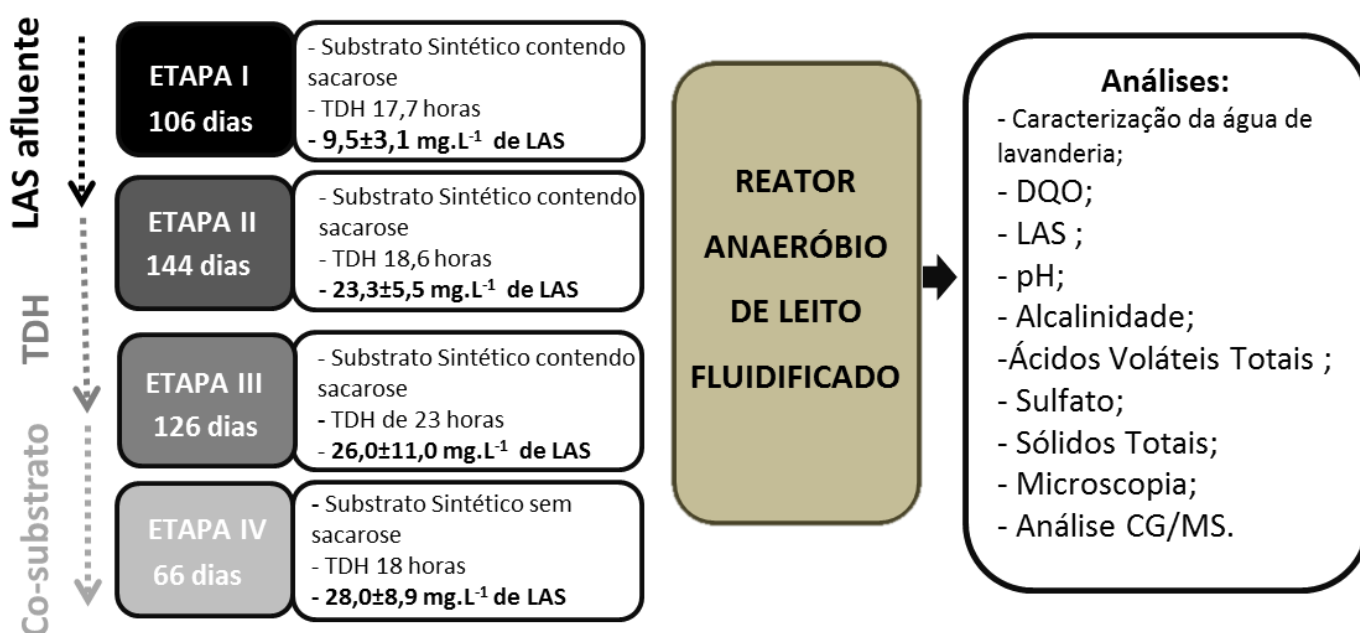


Figura 4.1 - Fluxograma experimental

4.2 Caracterização da água residuária de lavanderia

A água de lavanderia utilizada na alimentação do reator foi coletada periodicamente em lavanderia comercial de São Carlos (SP) e submetida a análises em laboratório antes de sua utilização. Isto porque, a água de lavanderia apresenta variações quanto aos seus parâmetros físico-químicos de acordo com o tipo de roupa lavada, por exemplo, sendo que estas características são de especial relevância no funcionamento do reator. Os parâmetros físico-químicos analisados estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Parâmetros físico-químicos para caracterização da água de lavanderia comercial

Parâmetros	Referências
pH e Alcalinidade	Dillalo; Albertson (1961) modificado por Ripley; Boyle e Converse (1986)
DQO, Sulfato, Sulfeto, N-NH ₄ ⁺ , NTK	APHA (2005)
N-NO ₃ , NO ₂ , Fosfato, Fluoreto, Brometo	Cromatografia de íons
Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)	Duarte (2006a)
Ácidos orgânicos voláteis	Moraes, et. al. (2000)
Sólidos suspensos	Método Gravimétrico

As análises N-NO₃, NO₂, Fosfato, Fluoreto e Brometo foram realizadas em Cromatógrafo de Íons da Marca Dionex modelo ICS 5000. As condições empregadas no cromatógrafo para análise dos ânions foram as seguintes: eluente de 4,5mM de Na₂CO₃/0,8mM de NaHCO₃ com vazão de 1,0 mL.min⁻¹, coluna ION PAC AS23 à temperatura de 30°C, detector de condutividade, bomba supressora de auto regeneração de ânions.

4.3 Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado

Para o desenvolvimento desse trabalho foi utilizado um reator anaeróbio de leito fluidificado confeccionado em acrílico com 100 cm de altura e 4 cm de diâmetro interno preenchido com areia e com biomassa adaptada (Figura 4.2). O inóculo foi proveniente de reator UASB usado no tratamento de resíduos de suinocultura, instalado no Departamento de Engenharia Rural, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Câmpus de Jaboticabal. O tempo de detenção hidráulica (TDH) aplicado nas Etapas I, II e IV foi de 17,8, 18,6 e 18 horas com vazão de 71, 68 e 70 mL.h⁻¹, respectivamente, baseada no volume útil de 1.256mL. Na Etapa III, foi aplicado TDH de 23 horas com vazão de 55 mL.h⁻¹. O reator foi mantido em câmara climatizada com temperatura de 30±1°C.

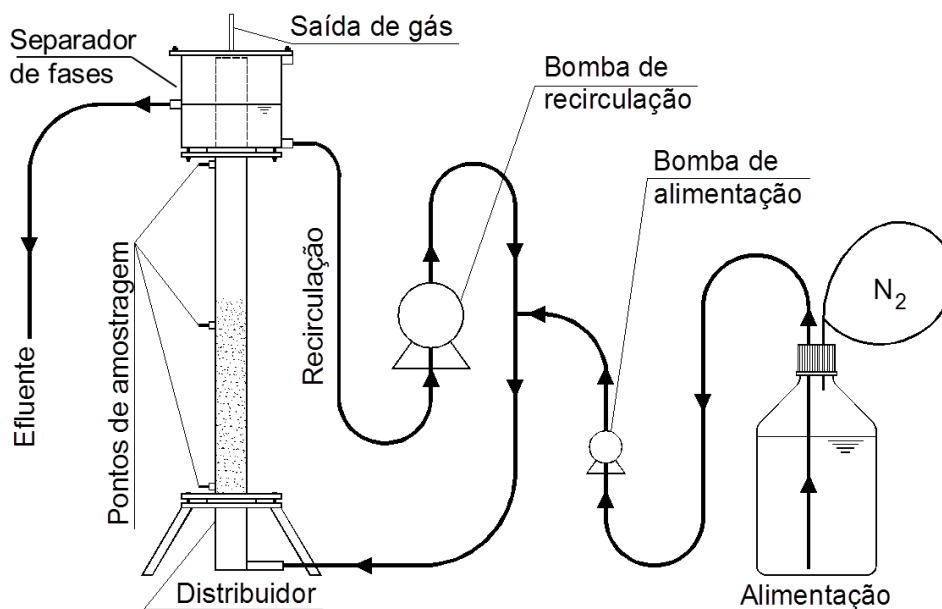


Figura 4.2 - Diagrama esquemático do reator anaeróbio de leito fluidificado (OLIVEIRA, 2010)

4.4 Substrato Sintético

Substrato sintético formulado por Torres (1992) e modificado por Duarte (2006b) foi utilizado como base da alimentação do reator, como pode ser observado nas Tabelas 4.2 e

4.3. Para armazenar o substrato durante a alimentação do reator utilizou-se frasco Duran® de 5L, que foi mantido sob refrigeração.

Tabela 4.2 - Composição do substrato sintético

Nutrientes	Quantidade
Extrato de levedura	0,50 g.L ⁻¹
Bicarbonato de sódio	0,40 g.L ⁻¹
Solução de Sais (Tabela 4.2)	5,0 mL.L ⁻¹
Sacarose	0,40 g.L ⁻¹ *

*exceto para Etapa IV

Tabela 4.3 - Composição da solução de sais

Sais inorgânicos	Quantidade (g.L⁻¹)
NaCl	50,0
MgCl ₂ .6H ₂ O	1,4
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,9

Fonte: Torres (1992)

O substrato sintético descrito a seguir foi preparado conforme Duarte (2006b):

- (a) A solução de sais (Tabela 4.3) foi preparada previamente em água destilada e mantida em frasco âmbar de 1L sob refrigeração a, aproximadamente, 4°C;
- (b) Os demais componentes do substrato foram pesados semanalmente e mantidos em frascos tampados sem umidade;
- (c) Extrato de levedura, bicarbonato de sódio e sacarose (esta somente nas Etapas I, II e III) foram dissolvidos em água da rede pública de abastecimento e agitados até a solução tornar-se transparente;
- (d) Com a adaptação de bexiga de borracha no frasco de alimentação foi possível manter a anaerobiose nos frascos com atmosfera preenchida com N₂ (100%) (Figura 4.2).

O surfactante utilizado neste trabalho foi o LAS presente em água residuária de uma lavanderia comercial situada na cidade de São Carlos, São Paulo. O detergente utilizado pela lavanderia é composto de mistura sinérgica de tensoativos aniônicos, enzimas, alcalinizantes, desengraxantes e branqueador óptico. De acordo com o fabricante, esse produto é eficiente na

lavagem de roupas brancas, indicado para roupas de sujidade pesada, eficiente na remoção de manchas de sangue, chocolate e indicado, também, para roupas coloridas.

Após a determinação da concentração de LAS na água coletada (DUARTE, 2006 a), a água residuária de lavanderia foi diluída para obter concentrações de surfactantes de acordo com a etapa em andamento. Soluções estoques foram armazenadas em frascos de antibióticos, congeladas e usadas a cada alimentação.

4.5 Análises físico-químicas e cromatográficas

Amostras do afluente e efluente do reator foram analisadas seguindo a frequência e os parâmetros apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Análises para monitoramento do reator

Parâmetro	Método	Frequência das análises	Referência
pH (unidade)	Potenciométrico	2xsemana	APHA (2005)
DQO bruta e filtrada (mg/L)	Espectrofotométrico	2x semana	
Alcalinidade(mgCaCO ₃ /l)	Titulométrico	2x semana	Dillalo e Albertson (1961) modificada por Ripley; Boley e Converse (1986)
LAS (mg/L)	Cromatográfico HPLC	2x semana	Duarte (2006a)
Sulfato (mg/L)	Cromatográfico	1xsemana	-
Ácidos voláteis (mg/L)	Cromatográfico	1xsemana	Moraes et al. (2000)
Vazão (ml/h)	Volumétrico	Diariamente	-

4.6 Análise por CG/EM

Água residuária de lavanderia comercial, bem como, efluente do reator coletado ao final da Etapa IV foram encaminhados para análise por cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM) com o objetivo de avaliar os subprodutos gerados.

As análises por CG/EM foram feitas de forma terceirizada pela empresa Central Analítica localizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas em Campinas, SP. Foi utilizado espectrômetro de massas tipo quadrupolo linear QP-5000 Shimadzu.

4.6.1 Análise por Headspace

As amostras foram aquecidas a 70° C por cinco minutos, e os vapores gerados foram analisados por CG/EM.

4.6.2 Análise por injeção direta

A amostra foi extraída em diclorometano, concentrada e analisada por CG/EM.

4.7 Diversidade microbiana

A diversidade microbiana foi avaliada através de exames microscópicos, utilizando-se luz comum, contraste de fase e fluorescência em microscópio Leica®. As imagens foram capturadas por meio de câmera Optronics® e *software* ImagePro-Plus®. Pequena quantidade da amostra dos sólidos do reator foi adicionada a uma lâmina previamente limpa com detergente e álcool. Sob a gota, foi colocada uma lamínula também previamente lavada. Em seguida, a amostra foi analisada no microscópio.

4.8 Extração do LAS adsorvido por ultra-som e balanço de massa

Ao fim da última etapa de operação, foram retiradas amostras dos sólidos e do material suporte para o ensaio de adsorção do LAS e posterior balanço de massa. Tal ensaio foi realizado através da metodologia descrita a seguir, visando quantificar a biodegradação efetiva no reator.

O protocolo de extração de LAS utilizado para quantificar o surfactante na biomassa e material suporte foi desenvolvido por Duarte (2006).

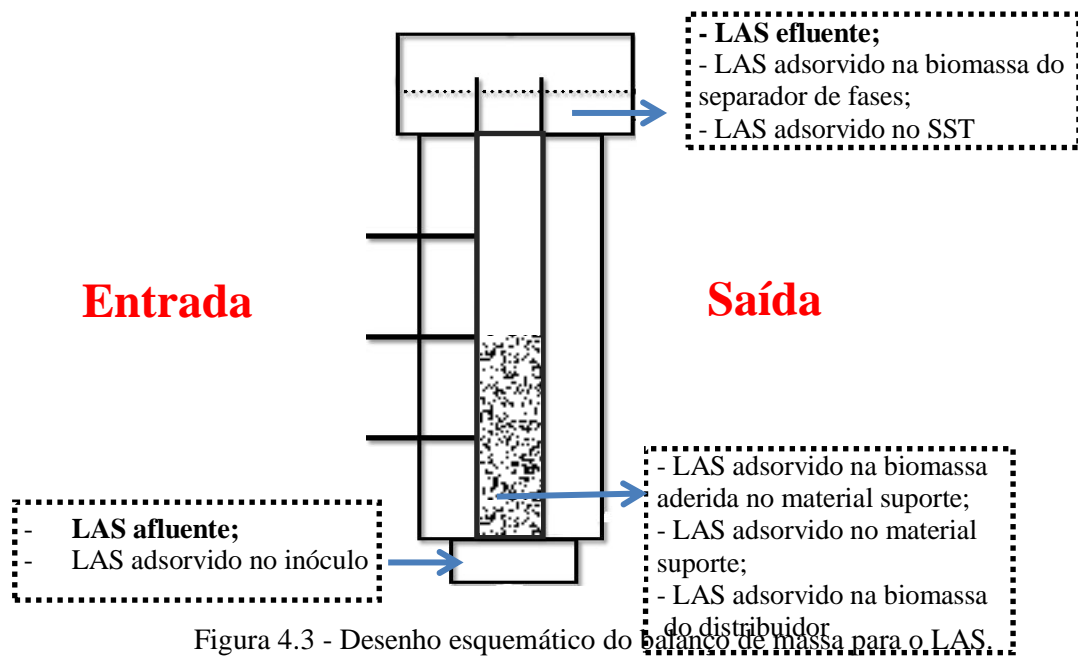
Para isso, foram coletadas, em triplicata, as seguintes amostras: (1) areia com biofilme, (2) biomassa aderida no distribuidor do reator, (3) biomassa aderida no separador de fases do reator (4) e biomassa aderida nos sólidos do efluente. O procedimento também foi realizado para o lodo utilizado como inóculo.

Essas amostras foram transferidas para estufa a 110°C por 24 horas para, posteriormente, ser realizado o processo de extração, que consistiu nas seguintes etapas:

- (a) A amostra, previamente seca em estufa, foi pesada e anotada a sua massa;
- (b) Transferiu-se essa massa de amostra para frasco apropriado adicionando-se 50 mL de metanol puro;
- (c) Amostra e metanol foram transferidos para banho de ultrassom, durante 30 minutos, à temperatura de, aproximadamente, 50°C;
- (d) Separou-se a amostra e coletou-se a fase líquida;
- (e) As etapas (b), (c) e (d) foram repetidas mais duas vezes;
- (f) Adicionou-se 20 mL de água ultrapurificada à amostra;
- (g) As etapas (c) e (d) foram repetidas;
- (h) A solução formada pelo metanol coletado em cada etapa juntamente com a água foi filtrada em membrana de 0,22 µm;
- (i) Evaporou-se o extrato metanólico em placa aquecida a 60°C até redução do volume em, aproximadamente, 20 mL;

Para as amostras de sólidos do separador de fases (biomassa), do distribuidor e do efluente foi necessário realizar centrifugação a 4000 rpm e 4°C, durante 10 minutos, para posteriormente ser retirado o sobrenadante. A centrifugação foi realizada sempre após o banho de ultrassom (etapa c).

Com os dados obtidos no ensaio de adsorção, foi possível realizar o balanço de massa e identificar a porcentagem efetiva de biodegradação no reator (Figura 4.3).



Deste modo, tem-se:

$$\text{Massa LAS degradada} = \text{Massa LAS entrada} - \text{Massa LAS saída} - \text{Massa LAS adsorvida}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da água residuária de lavanderia utilizada na alimentação

Por meio da caracterização das amostras de água de lavanderia, verificou-se concentração de 426 mg.L^{-1} a 11.949 mg.L^{-1} de LAS. A média calculada para efeito comparativo foi de $2.886 \pm 3786 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 5.1 e Figura 5.1). A ampla variação obtida para os valores de LAS pode ser atribuída, sobretudo, à falta de controle na dosagem dos produtos de limpeza utilizados na lavanderia comercial.

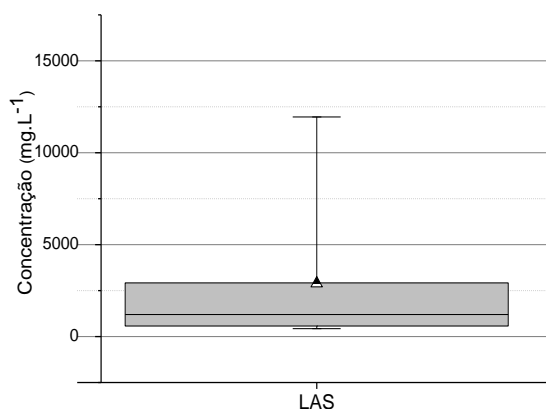


Figura 5.1 - Box-plot de LAS em 7 amostras de água residuária de lavanderia

Braga e Varesche (2011) caracterizaram água residuária da mesma lavanderia comercial usada nesse trabalho e observaram $163,65 \pm 247,86 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS. Costa (2009) avaliou água residuária de outra lavanderia e obteve $152 \pm 151,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS. Para lavanderia comercial, também da cidade de São Carlos, Blanco (2012) obteve $552,4 \pm 145,3 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto Okada (2012) verificou $216 \pm 77 \text{ mg.L}^{-1}$. SEO et al., (2001) ao caracterizar água residuária de lavanderia na Coreia do Sul, obtiveram faixas de valores próximas a dos estudos citados (62 a 674 mg.L^{-1} do surfactante aniônico).

Os diferentes valores encontrados na análise de LAS pelos diferentes autores, bem como os elevados desvios padrão, refletem a heterogeneidade deste composto na água de lavanderia comercial. Além disso, é necessário considerar que a concentração do surfactante sofre variações de acordo com os produtos químicos empregados e a quantidade destes adicionada na lavagem. Segundo Sostar-Turk; Petrinic e Simoncic (2005), a concentração, tipo

e quantidades de produtos químicos adicionados durante a lavagem dependem dos itens a serem limpos e do quanto estejam sujos.

Em relação à DQO bruta, verificou-se 703 mg.L⁻¹ a 3.543 mg.L⁻¹ e 492 mg.L⁻¹ a 3.107 mg.L⁻¹ para DQO filtrada, sendo os valores médios de 1.789±1058mg.L⁻¹ e 1.558±956mg.L⁻¹ respectivamente (Tabela 5.1 e Figura 5.2).

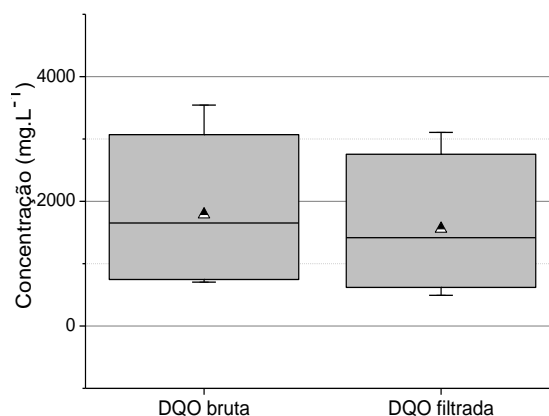


Figura 5.2 - Box-plot de DQO bruta e filtrada em 7 amostras de água residuária de lavanderia

Braga e Varesche (2011) observaram 1.471±915 mg.L⁻¹ e 1.710±968 para DQO bruta e filtrada respectivamente. Blanco (2012) obteve 1.320 ± 584 mg.L⁻¹ para DQO filtrada, enquanto Costa (2009) verificou valor inferior de 590 ± 453 mg.L⁻¹. Okada (2012) observou variação entre 900 e 5200 mg/L para DQO bruta e entre 700 e 4.370 mg.L⁻¹ para DQO filtrada. Segundo Seo et al. (2001), a quantidade de surfactante aniônico, branqueadores e outras substâncias derivadas de petróleo na água residuária de lavanderia podem aumentar a DQO.

O pH das amostras analisadas variou entre 5,6 e 7,2, com média de 6,56±0,50 (Tabela 5.1). Segundo Eriksson (2002), o pH da água cinza é diretamente relacionado com valor da água de abastecimento. Entretanto, alguns produtos químicos tais como amaciante, alvejante e desinfetante podem contribuir para a variação deste parâmetro. Braga e Varesche (2011) observaram valores de pH entre 3,3 e 6,9. Em outro estudo de caracterização, Okada (2012) verificou variação entre 8,7 e 12,2 para este parâmetro. As diferenças encontradas podem ser atribuídas, principalmente, aos diferentes detergentes utilizados nas lavanderias por vezes alcalinos ou ácidos.

A alcalinidade total variou de $16,55 \text{ mg.L}^{-1}$ a $282,41 \text{ mg.L}^{-1}$, com média de $105,1 \pm 108,8 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, como pode ser observado na Tabela 5.1 e Figura 5.3. Braga e Varesche (2011) observaram valores mais baixos ao caracterizar água procedente da mesma lavanderia de São Carlos ($22,51 \pm 19,10 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$), enquanto Costa (2009) verificou valores bem superiores, ou seja, alcalinidade total de $1.784,20 \pm 1.693,4 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Seo et al. (2001) verificaram que as águas residuárias de lavanderia possuem baixa alcalinidade.

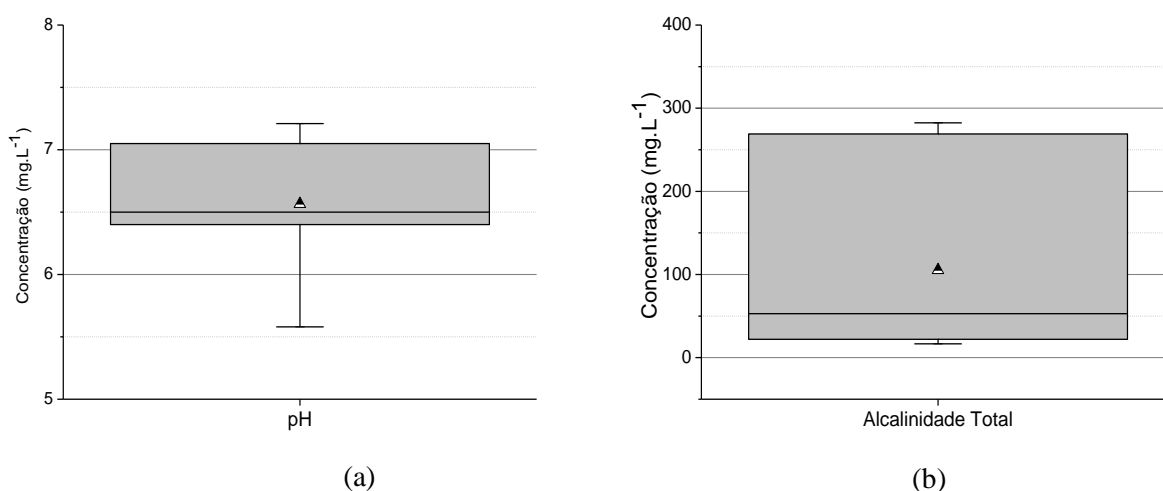


Figura 5.3 - Box – plot de pH (a) e Alcalinidade Total (b) em 7 amostras de água residuária de lavanderia

Foi detectada baixa concentração de sulfeto para a maioria das amostras de $21,7 \pm 52,8 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tabela 5.1 e Figura 5.4). Cabe lembrar que o sulfeto é um composto muito volátil e de difícil aferição. Da mesma forma, na literatura os valores encontrados para sulfeto são, comumente, baixos. Braga e Varesche (2011) obtiveram $0,17 \pm 0,13 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de sulfeto para água de lavanderia. Okada (2012), por sua vez, detectou 0,7 a $12,5 \text{ mg.L}^{-1}$ na caracterização de água de lavanderia comercial.

Em relação ao sulfato, verificou-se variação considerável entre as amostras ($15,1 \text{ mg.L}^{-1}$ a $307,2 \text{ mg.L}^{-1}$), (Tabela 5.1 e Figura 5.4). Braga e Varesche (2011) observaram $21,0 \pm 18,7 \text{ mg.L}^{-1}$ de sulfato, ao passo que Okada (2012) obteve entre 3 e 510 mg.L^{-1} . Vale ressaltar que a presença de sulfato pode estar associada à quebra das moléculas de LAS (OLIVEIRA, 2010). Okada (2012) relacionou, ainda, a variação na concentração de sulfato em diferentes águas residuárias amostradas às diferentes composições dos produtos de limpeza utilizados nas lavanderias comerciais.

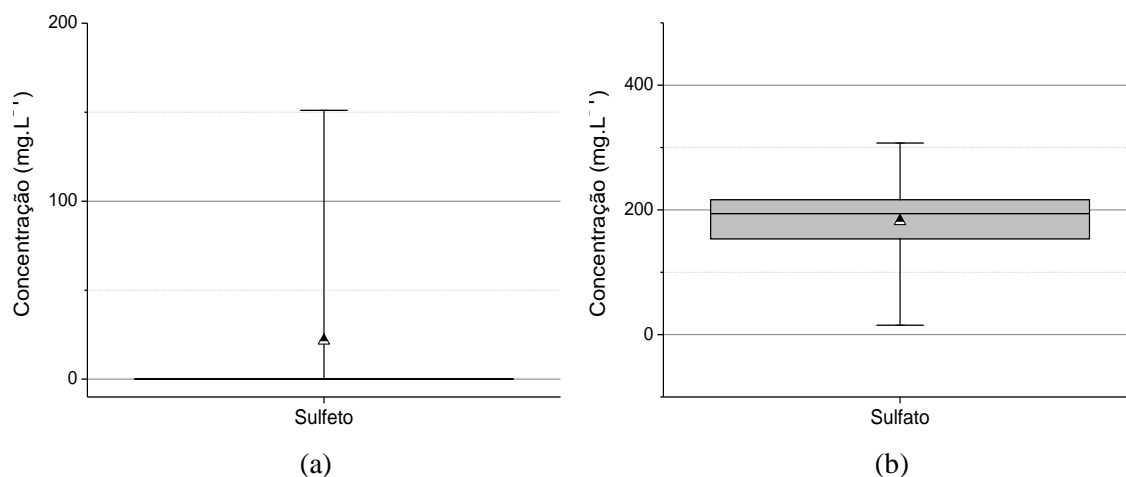


Figura 5.4 - Box – plot de sulfeto (a) e sulfato (b) em 7 amostras de água residuária de lavanderia;

Os valores obtidos para fosfato variaram entre 68 e 403 mg.L^{-1} nas amostras de água de lavanderia (Tabela 5.1 e Figura 5.5). Braga e Varesche (2011) observaram 3,2 a 91 mg.L^{-1} , enquanto, Okada (2012) detectou valores inferiores de até 13 mg.L^{-1} . Os fosfatos são adicionados em produtos utilizados em lavagens de roupas e limpeza para atuarem como sequestrantes de metais (JAWORSKA et al., 2002), sendo que detergentes são a principal fonte de fosfatos encontrados em águas cinza (JEPPESEN, 1996).

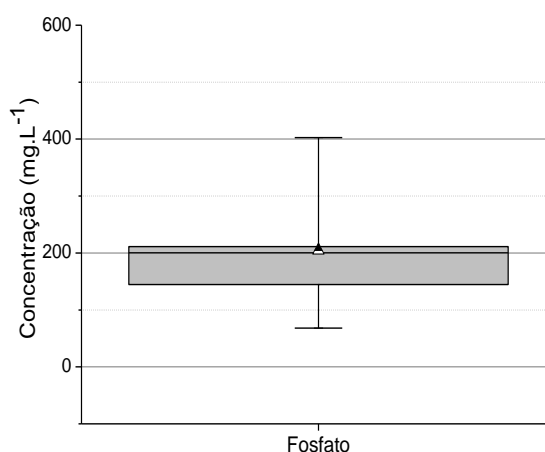


Figura 5.5 - Box – plot de Fosfato em 7 amostras de água residuária de lavanderia

Observaram-se baixos valores para compostos nitrogenados (Tabela 5.1). Em relação ao N-amoniacoal, observou-se 2,71 a 23,34 mg N.L^{-1} ($10,2 \pm 6,03 \text{ mg N.L}^{-1}$). Em relação ao nitrato e NTK, obteve-se entre 5,63 a 19,21 mg.L^{-1} e 10,90 a 42,60 mg.L^{-1} (Figura 5.6). A análise da série nitrogenada (nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacoal) foi negativa para a presença desses compostos nas amostras provenientes da caracterização da água de lavanderia realizada por Costa (2009). A água cinza contribui, em geral, com apenas 7,7% da carga de

nitrogênio total e com 2,3% da carga de amônia de uma residência (GREY;BECKER, 2002). Segundo Eriksson et al. (2002), a água cinza possui deficiência em macro-nutrientes, como nitrogênio e fósforo.

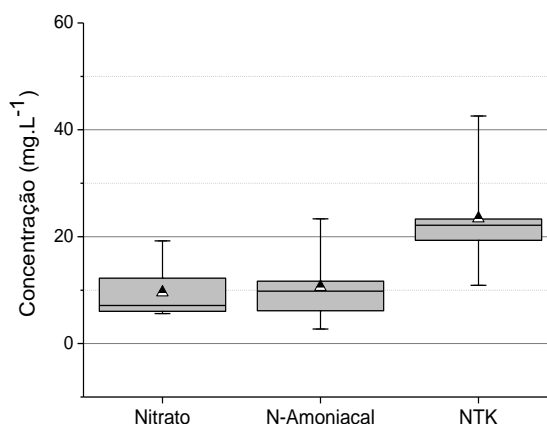


Figura 5.6 - Box – plot de Nitrato, N-Amoniaca e NTK em 7 amostras de água residuária de lavanderia

Em relação ao fluoreto e brometo (Tabela 5.1), obteve-se ampla variação, principalmente, para o primeiro composto (Figura 5.7). Braga e Varesche (2011) observaram fluoreto e brometo em 70% e 20% das amostras, respectivamente, de $9,4 \pm 12,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e $3,3 \pm 1,9 \text{ mg.L}^{-1}$.

De acordo com Al-Jayyousi (2003), água cinza possui baixa concentração de sólidos suspensos, portanto grande parcela dos contaminantes está na forma dissolvida. Arshad e Mujahid (2011) destacam que sólidos suspensos podem estar aderidos nas fibras têxteis presentes nas águas residuárias, dado o grande potencial para aderência deste material e baixa biodegradabilidade.

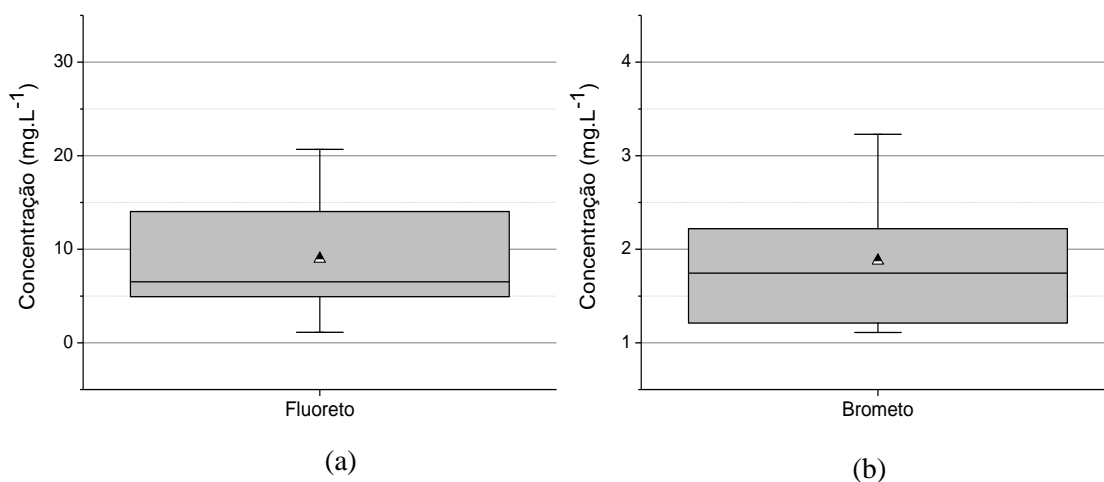


Figura 5.7 - Box – plot de Fluoreto (a) e Brometo (b) em 7 amostras de água residuária de lavanderia

Os valores para sólidos suspensos totais (SST) para este estudo não variaram muito ($0,010 \text{ g.L}^{-1}$ a $0,098 \text{ g.L}^{-1}$), com média de $0,051 \pm 0,036 \text{ g.L}^{-1}$ (Tabela 5.1 e Figura 5.8). Braga e Varesche (2011) obtiveram resultado médio próximo a estes ($0,08 \text{ g.L}^{-1}$).

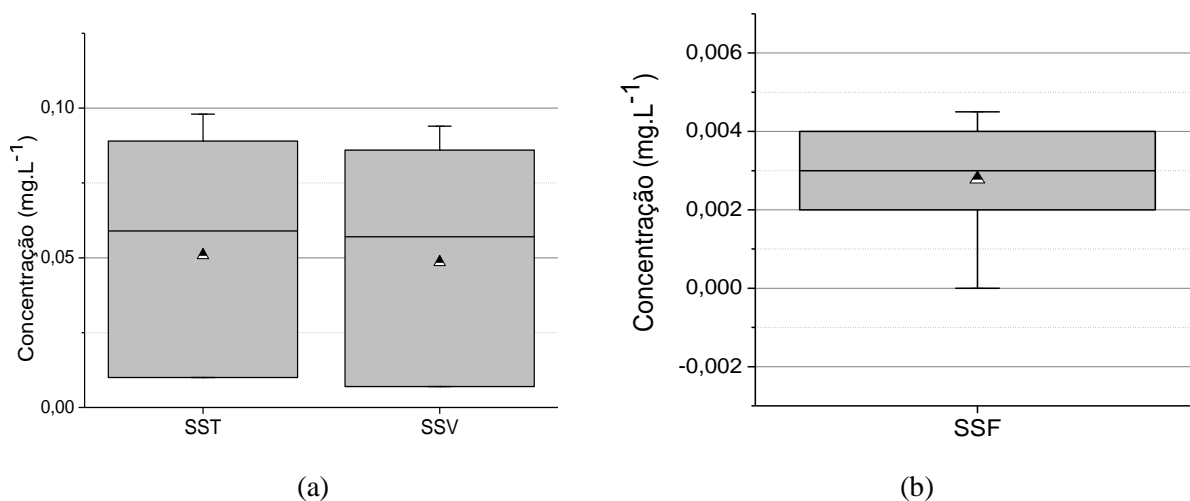


Figura 5.8 - Box – plot de SST e SSV (a) e SSF (b) em 7 amostras de água residuária de lavanderia

Tabela 5.1 - Caracterização da água residuária de lavanderia utilizada na alimentação do reator

Parâmetro	Amostra de Água de Lavanderia							Média	Desvio
	1	2	3	4	5	6	7		
LAS (mg.L^{-1})	1.095	426	2.039	11.949	2.925	573	1.195	2.886	3.786
pH	7,21	7,05	5,58	6,41	6,50	6,80	6,4	6,6	0,5
DQOb (mg.L^{-1})	3.070	3.543	703	886	746	1.653	1.922	1.789	1.058
DQOf (mg.L^{-1})	2.754	3.107	619	843	492	1.418	1.674	1.558	956
Alcalinidade total ($\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$)	35,35	22,08	52,98	282,41	16,55	57,46	269,1	105,1	108,8
Sulfato (mg.L^{-1})	15,1	189,2	216,3	307,2	198,0	153,6	194,0	181,9	81,0
Sulfeto ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,028	0,035	0,112	0,171	0,122	151	0,2	21,7	52,8
SST (mg.L^{-1})	0,098	0,013	0,010	0,077	0,010	0,059	0,089	0,0509	0,0363
SSF (mg.L^{-1})	0,004	0,000	0,003	0,004	0,003	0,002	0,003	0,003	0,001
SSV (mg.L^{-1})	0,094	0,016	0,007	0,073	0,007	0,057	0,086	0,049	0,035
Fluoreto (mg.L^{-1})	20,68	1,13	7,02	14,04	6,02	4,94	8,0	8,8	6,02
Brometo (mg.L^{-1})	2,13	3,23	1,11	2,22	1,21	1,36	1,1	1,8	0,74
Nitrato (mg.L^{-1})	6,02	19,21	6,12	12,24	8,12	5,63	5,7	9,0	4,70
N-amoniacal (mg.L^{-1})	8,92	2,71	11,67	23,34	10,67	6,13	7,9	10,2	6,03
NTK (mg.L^{-1})	19,33	23,02	21,30	42,60	23,30	10,90	21,7	23,2	8,85
Fosfato (mg.L^{-1})	68,20	199,23	201,34	402,68	211,34	144,72	81,0	186,9	103,23

Foi encontrada ampla variedade de ácidos orgânicos voláteis nas amostras caracterizadas, em geral, em baixas concentrações (Figura 5.9 e Apêndice B). Ácido láctico foi detectado em todas as amostras em concentrações superiores às demais ($54,1 \pm 38,58 \text{ mg.L}^{-1}$). Em relação aos ácidos butírico e propiônico, obteve-se $20,87 \pm 6,96 \text{ mg.L}^{-1}$ e $15,69 \pm 7,50 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente. Blanco (2012) observou predominância dos ácidos acético e capróico ao caracterizar água residuária de lavanderia, enquanto Costa (2009) não detectou a presença de ácidos orgânicos voláteis. Neste estudo, foram encontradas quantidades significativas de etanol nas amostras ($100,50 \pm 117,25 \text{ mg.L}^{-1}$). Blanco (2012) também constatou 73 mg.L^{-1} de etanol.

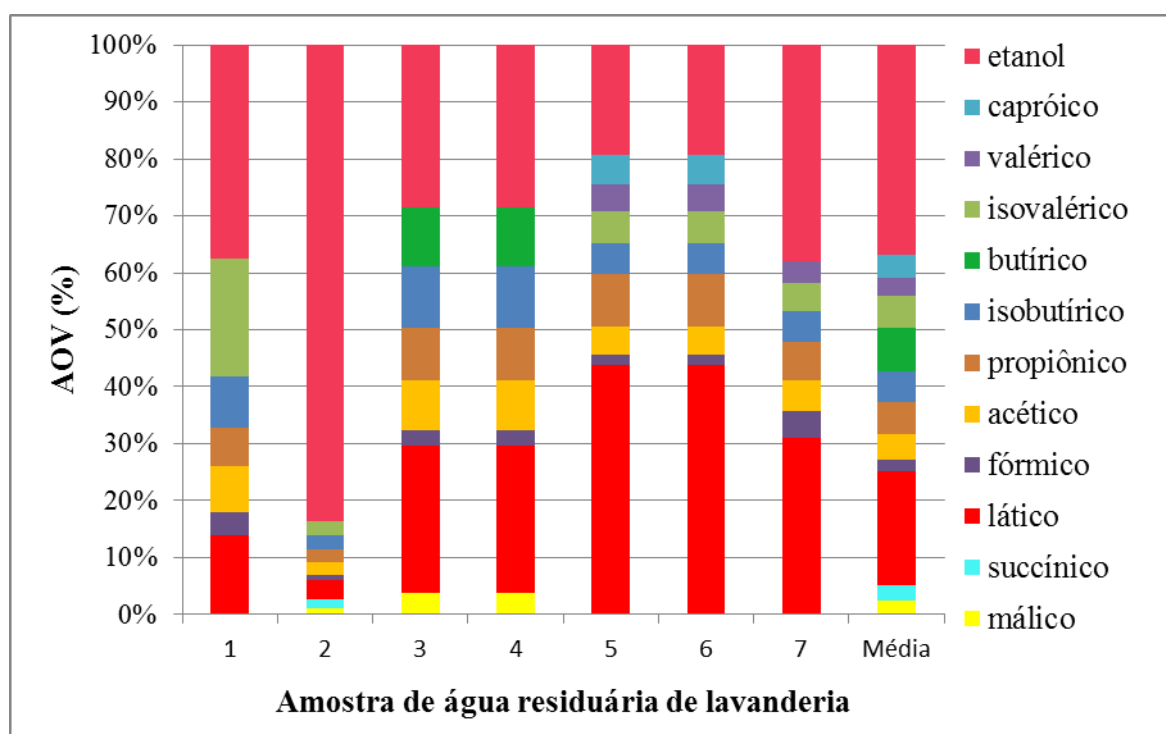


Figura 5.9 – Porcentagem de ácidos orgânicos voláteis e etanol nas 7 amostras de água residuária de lavanderia

5.1.1 Razão de mistura da água de lavanderia nas etapas de operação

Devido às altas concentrações de LAS observadas nas amostras de água de lavanderia, foram necessárias diluições prévias para atingir a concentração do surfactante desejada para realização deste estudo. Consequentemente, houve diluição da DQO da água residuária e, deste modo, reduzida contribuição da DQO da água de lavanderia no afluente do reator com valores entre 0,4% (Etapa II) a 14,5% (Etapa III) e baixas razões de misturas (volume de água de lavanderia/volume total de alimentação) (Tabela 5.3).

A baixa razão de mistura foi relacionada às altas concentrações do surfactante na água de lavanderia. O LAS representou baixa contribuição na DQO.

A DQO afluente ao reator foi corrigida pela adição de extrato de levedura e sacarose, excetuando-se a Etapa IV, na qual não houve adição de sacarose como co-substrato. Os valores obtidos variaram entre 637 e 694 mg.L⁻¹ de DQO afluente (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 - Razão de mistura e contribuição de LAS na DQO

Etapa	DQO Afluente (mg.L ⁻¹)	Água Lav.	DQOb (mg.L ⁻¹)	LAS (mg.L ⁻¹)	Volume utilizado (mL/5 l)	Tempo* (dias)	Razão de Mistura	DQO diluída (mg.L ⁻¹)	Contribuição na DQO afluente (%)
I	637±80	1	3.070	1.095	40	19	0,008	24,56	3,8
		2	3.543	426,2	120	5	0,024	85,04	13,3
		3	703	2.039	25	12	0,005	3,52	0,6
II	686±93	3	703	2.039	75	10	0,015	10,56	1,5
		4	886	11.949	15	28	0,003	2,66	0,4
		5	746	2.925	72	8	0,0144	69,55	10,1
III	694±101	6	1.653	573	300	37	0,06	99,18	14,3
		7	1.922	1.195	150	20	0,03	57,66	8,3
IV	659±167	7	1.922	1.195	150	20	0,03	57,66	8,7

*dias de alimentação

5.2 Monitoramento do reator anaeróbio de leito fluidificado

5.2.1 Remoção de matéria orgânica e LAS

O reator com biomassa adaptada foi alimentado com substrato sintético e água de lavanderia contendo LAS. O reator foi operado por 442 dias; sendo que esse período foi dividido em quatro etapas diferenciadas pela concentração do LAS, TDH ou co-substrato adicionado ao substrato sintético.

A Etapa I, com duração de 106 dias, consistiu na adição de $9,5 \pm 3,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS ao substrato sintético. A eficiência média de remoção de DQO foi de $84,7 \pm 9,6\%$ (Figura 5.10) para $637 \pm 80 \text{ mg.L}^{-1}$ afluyente. Nesta fase, o TDH médio foi de 17,7 horas. Costa (2009), ao trabalhar com a mesma configuração de reator para tratar água de lavanderia (13 mg.L^{-1} de LAS), porém utilizando inóculo diferente, obteve eficiência de remoção de matéria orgânica de $88,7 \pm 2,6\%$ para DQO afluyente de $793 \pm 68 \text{ mg.L}^{-1}$, valor próximo ao verificado nesta etapa de operação. Oliveira et al.(2013) obtiveram $86 \pm 7\%$ de remoção para concentração afluyente de matéria orgânica de $644 \pm 39 \text{ mg.L}^{-1}$ utilizando LAS comercial afluyente de $8,2 \pm 1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ em reator de leito fluidificado, tendo areia como material suporte e utilizando o mesmo inóculo e TDH do presente trabalho.

Carosia (2011) analisou a eficiência de remoção, em mesma configuração reacional, todavia, com adição de LAS em detergente em pó de uso doméstico ($14,4 \pm 3,5 \text{ mg.L}^{-1}$) e substrato sintético contendo etanol. A remoção média de matéria orgânica (DQO filtrada) foi de $85,8 \pm 4,9\%$ para $607 \pm 60 \text{ mg.L}^{-1}$ afluyente. Observa-se, portanto, que, independentemente, da origem do LAS (LAS comercial, LAS presente em sabão em pó ou em água residuária de lavanderia comercial), a eficiência de remoção de matéria orgânica para TDH próximos foi semelhante.

A Etapa II, com duração de 144 dias, consistiu no aumento da concentração do surfactante afluyente para $23,3 \pm 5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS. Nessa etapa, a DQO afluyente foi de $686 \pm 93 \text{ mg.L}^{-1}$ com $90,9 \pm 3,3\%$ de eficiência de remoção (Tabela 5.3) em TDH de 18,6 horas, ou seja, não houve prejuízo na remoção de DQO com o aumento da concentração do surfactante afluyente. Oliveira et al. (2013) utilizaram $24,4 \pm 3,7 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS comercial e obtiveram remoção de matéria orgânica semelhante ($91 \pm 3\%$). Costa (2009) obteve remoção de $87,3 \pm 3,2$

% para DQO afluyente de $760 \pm 53 \text{ mg.L}^{-1}$ e $28,6 \pm 5,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS em água de lavanderia. As autoras citadas também trabalharam com TDH de 18 horas.

Na Etapa III, com duração de 126 dias, foi adicionado $26,0 \pm 10,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS ao substrato sintético. A DQO afluyente foi de $694 \pm 101 \text{ mg.L}^{-1}$ e $89,9 \pm 13,0\%$ de eficiência de remoção de matéria orgânica (Figura 5.10) para TDH de 23 horas.

A Etapa IV, com duração de 66 dias, diferenciou-se das anteriores pela retirada do co-substrato sacarose da alimentação do reator. A DQO afluyente foi de $659 \pm 167 \text{ mg.L}^{-1}$, e a eficiência de remoção de matéria orgânica foi de $88,8 \pm 5,3 \%$ para TDH de 18 horas e LAS afluyente de $28,0 \pm 8,9 \text{ mg.L}^{-1}$.

A eficiência de remoção de matéria orgânica observada neste trabalho foi considerada satisfatória, embora Jefferson et al. (2001) mencionam que a deficiência em macro e micronutrientes nas águas de lavanderia possa limitar a eficiência do tratamento pelo processo biológico. Cabe ressaltar que em relação a esse trabalho, especificamente, ocorreu suplementação com solução de sais, extrato de levedura como fonte de vitaminas e, excetuando-se a Etapa IV, adicionou-se sacarose como co-substrato metabólico.

Portanto, verifica-se que sob tais condições experimentais, independentemente da origem do LAS, o sistema reacional em condição anaeróbia foi atrativo para remoção de matéria orgânica.

Destaca-se também que ocorreu considerável oscilação da eficiência de remoção de DQO na Etapa I, cujos valores foram de 64% a 96,5%. Isso pode ser indicativo de uma possível influência dos outros compostos tóxicos presentes na água residuária de lavanderia, tais como branqueadores ópticos, surfactantes e condicionantes químicos. A partir da Etapa II, a remoção de matéria orgânica se manteve mais estável, sem grandes oscilações (Figura 5.10), o que pode ser explicado pela possibilidade das populações microbianas estarem adaptadas ao surfactante e aos demais compostos recalcitrantes.

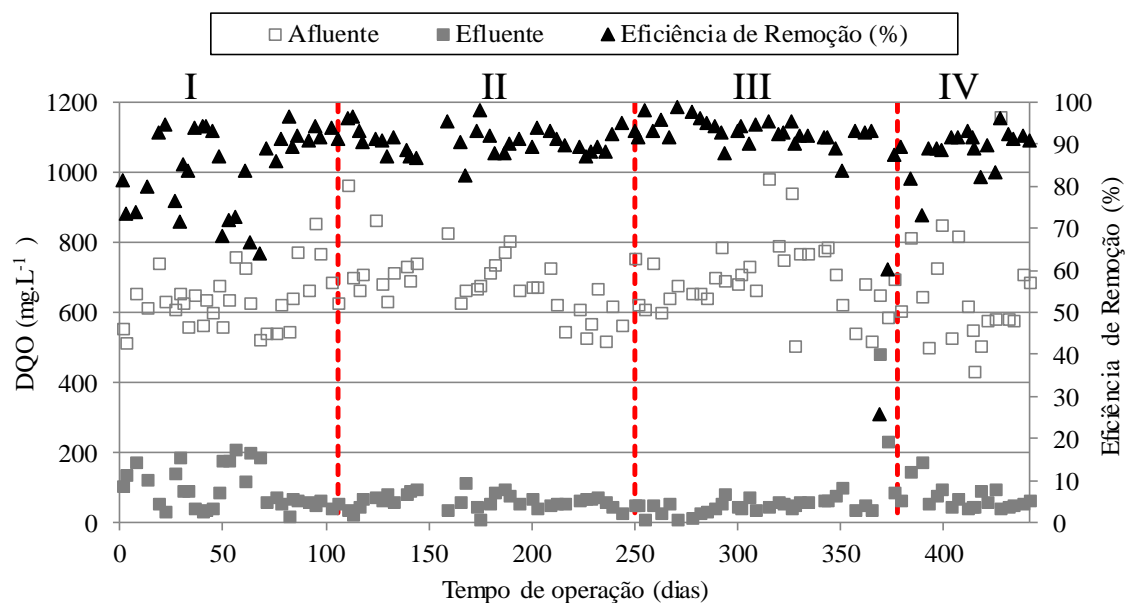


Figura 5.10 - Variação temporal da DQO filtrada afluente e efluente e eficiência de remoção

Notou-se diminuição acentuada de 72,3% na eficiência de remoção de matéria orgânica após 369 dias de operação do reator. Esse fato foi devido ao aumento brusco da temperatura da câmara, de 30°C para 70°C, por causa de problemas elétricos. Para auxiliar a recuperação do reator, foi acrescentado à alimentação do reator 200 mL de lodo, o mesmo utilizado na inoculação inicial do reator. Com isso, pôde-se observar a recuperação do reator dada pelo aumento na eficiência de remoção de DQO nos dias seguintes; de 25,8% (após a elevação da temperatura) para 60,28% e 89,45%, três e seis dias após a adição do lodo respectivamente.

Tabela 5.3 - Valores de monitoramento de DQO para todas as etapas de operação

DQO	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV
Afluente (mg.L⁻¹)	637±80	686±93	694±101	659±167
Efluente (mg.L⁻¹)	95±57	61±22	68±82	72±35
Eficiência de Remoção (%)	84,7±9,6	90,9±3,3	89,9±13,0	88,8±5,3

Para a Etapa I com 9,5±3,1 mg.L⁻¹ de LAS afluente, a eficiência de remoção do surfactante foi de 74,6±14,1% (Tabela 5.4).

Ao trabalhar com $13,2 \pm 5,8 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS em água de lavanderia, Costa (2009) constatou $85,3 \pm 11,7\%$ de remoção do surfactante ao utilizar o mesmo reator e o mesmo material suporte, porém utilizou etanol como co-substrato, além de inóculo diferente do utilizado neste trabalho.

Oliveira et al. (2013) verificaram valores de eficiência de remoção de LAS acima dos 90% quando utilizaram reator de leito fluidificado com areia como material suporte e substrato sintético contendo sacarose e extrato de levedura como co-substratos e $8,2 \pm 1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluente. Os autores, no entanto, utilizaram LAS padrão Sigma no trabalho.

Carosia (2011) avaliou a remoção de LAS em detergente em pó comercial, em mesma configuração do presente trabalho. A autora verificou remoção de $47,6 \pm 10,2\%$ para $14,4 \pm 3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ afluente após 231 dias de operação utilizando-se como co-substratos extrato de levedura e etanol. O inóculo utilizado foi proveniente de UASB utilizado para tratamento de resíduos de processamento de aves.

Para a Etapa II, a eficiência de remoção foi $65,3 \pm 14,3\%$ para LAS afluente de $23,3 \pm 5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e houve diminuição desta eficiência na Etapa III, cujo desvio padrão foi maior, com eficiência de remoção de $55,8 \pm 18,5\%$ para $26,0 \pm 11,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluente, ou seja, a elevação do TDH para 23 horas na Etapa III não resultou em aumento da eficiência de remoção do tóxico.

Para a Etapa IV, na ausência de co-substrato metabólico, com LAS afluente de $28,0 \pm 8,9 \text{ mg.L}^{-1}$, a eficiência de remoção foi de $40,9 \pm 20,6 \%$ (Tabela 5.5). Por meio de teste de diálise e ponto de congelamento da mistura açúcar/surfactante, Ogunmoyela e Birch (1983) evidenciaram a presença de interação molecular entre sacarose e surfactante não iônico (monoestearato de glicerol) e anfifílico (lecitina). A sacarose, em maior concentração, ao se ligar à cadeia alquílica da molécula de LAS, poderia aumentar sua solubilidade, tornando-a mais facilmente disponível para biodegradação. No entanto, em segundo momento, a sacarose também seria utilizada como fonte de carbono pelos microrganismos, diminuindo sua atuação na molécula de LAS e, por conseguinte, a eficiência de remoção do surfactante.

Sanz et al., 2003 verificaram que para experimentos realizados sob condição anaeróbia foi observado que a biodegradação primária do LAS é mais eficiente na ausência de co-substratos, o que demonstra que o alquilbenzeno linear sulfonado pode ser utilizado como fonte de energia e carbono, não sendo usado apenas no co-metabolismo dos microrganismos (ELSGAARD et al., 2003). Duarte et al. (2010) obtiveram 53% de degradação de LAS padrão em reator operado em bateladas sequenciais com inóculo proveniente de UASB utilizado no tratamento de dejetos de suinocultura, após 143 dias de operação, para 22 mg.L^{-1} de LAS

afluente na ausência de co-substratos. Na presença de co-substratos, os autores obtiveram 24 a 37% de degradação desse composto. Assim, os autores verificaram que a degradação de LAS foi mais elevada na ausência do que na presença de co-substratos.

No caso deste trabalho, a eficiência de remoção do surfactante foi menor na ausência de sacarose como co-substrato. No entanto, a instabilidade gerada no meio reacional pela elevação da temperatura no 369° pode ter afetado negativamente a biomassa, sendo que, adição de novo lodo à alimentação, visando sua recuperação, não favoreceu a adaptação dos microrganismos ao surfactante e demais produtos presentes na água de lavanderia, havendo assim, grande seleção microbiana no reator o que dificultou a remoção do LAS.

Tabela 5.4 - Valores de monitoramento de LAS para todas as etapas de operação

LAS	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV
Afluente (mg.L⁻¹)	9,5±3,1	23,3±5,5	26,0±11,0	28,0±8,9
Efluente (mg.L⁻¹)	2,4±1,4	8,3±4,5	10,8±5,2	16,0±6,4
Eficiência de Remoção (%)	74,6±14,1	65,3±14,3	55,8±18,5	40,9±20,6

Observou-se variação na eficiência de remoção do LAS em todas as etapas de operação do reator, sendo que a média de eficiência de remoção foi superior na Etapa I, ou seja, para a menor concentração do surfactante afluente (Figura 5.11).

Segundo Manousaki et al.(2004), concentrações entre 20 e 50 mg.L⁻¹ de LAS podem restringir as vias de sua degradação e concentrações maiores podem, ainda, ter efeito inibitório total em sistemas anaeróbio de tratamento, fato que pode explicar o decréscimo na remoção para as etapas com concentração de LAS afluente próximas a 20 mg.L⁻¹ neste trabalho.

Além disso, não se deve desconsiderar o fenômeno da adsorção do LAS à biomassa, sendo que a remoção superior na Etapa I pode ser atribuída não só à biodegradação, mas também à maior adsorção inicial do LAS.

Costa (2009) obteve remoção de 82,5±10,3% para 28 mg L⁻¹ de surfactante afluente em água de lavanderia utilizando etanol como co-substrato. Cabe ressaltar que o substrato utilizado neste trabalho foi sacarose.

Os co-substratos são necessários para os microrganismos responsáveis pela degradação do LAS permanecerem em atividade enzimática (ABBOUD et al., 2007). Neste sentido, a variação do co-substrato utilizado pode influenciar na degradação do surfactante.

Costa (2009) ao trabalhar com LAS padrão, ao invés de água de lavanderia em reator anaeróbio de leito fluidificado utilizando sacarose como co-substrato, obteve $93,3 \pm 6,0$ % de remoção do surfactante para $32,1 \pm 5,7$ mg.L⁻¹ de LAS afluente. Oliveira et al. (2013) obteve 96 ± 5 % de remoção de LAS após 49 dias de operação para $24,4 \pm 3,7$ mg.L⁻¹ afluente utilizando LAS padrão e sacarose como co-sustrato. Deve-se, portanto, considerar a interferência dos componentes da água de lavanderia (corantes, branqueadores, resíduos de lavagem, entre outros) na degradação do surfactante, uma vez que, utilizando-se o mesmo co-substrato (sacarose), obteve-se melhor eficiência de remoção do surfactante quando utilizado o LAS padrão.

Os valores de eficiência de remoção de LAS verificados no presente trabalho foram relacionados, provavelmente, às características do reator de leito fluidificado. Provavelmente, o sistema de mistura completa associado à imobilização da biomassa no material suporte tenha favorecido o contato e disponibilidade do surfactante para os microrganismos em relação às outras configurações de reatores. Além disso, a recirculação favoreceu a diluição do LAS na água de lavanderia e, por conseguinte, facilitou a manutenção do consórcio microbiano. Outra vantagem dessa configuração é a ampla superfície disponível para aderência no material suporte, onde o microrganismo pode crescer (IZA, 1991).

A eficiência de remoção de matéria orgânica em sistemas de tratamento biológico está associada à capacidade da biomassa bacteriana de adaptar-se às oscilações inerentes ao sistema, tais como: flutuações de carga orgânica aplicada, tóxicos, substrato entre outras.

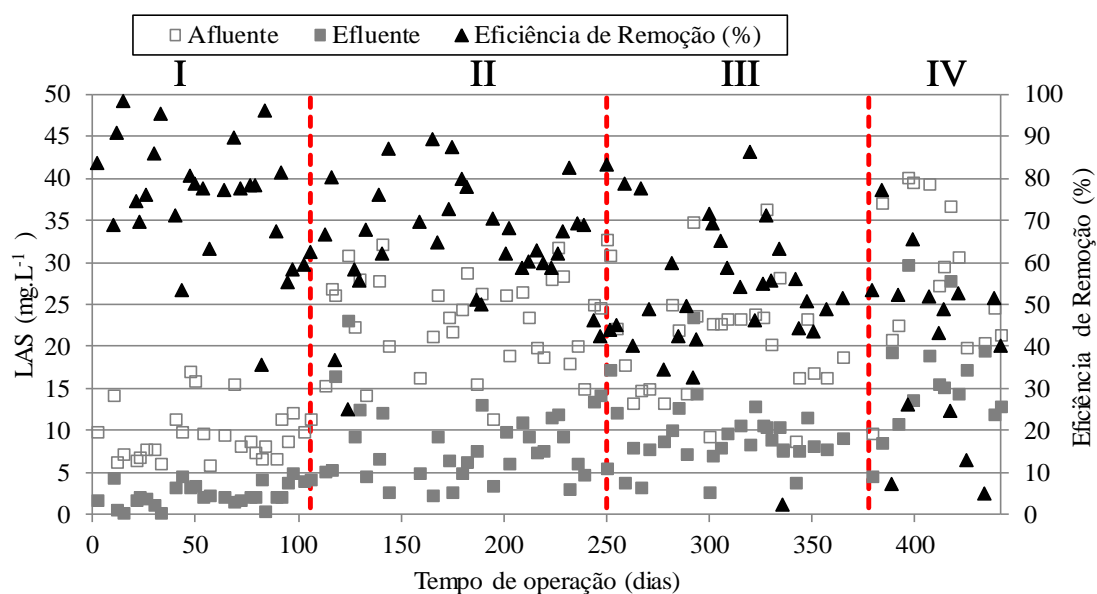


Figura 5.11 - Variação temporal da concentração de LAS af luente e efluente e eficiência de remoção

Provavelmente, a instabilidade do sistema foi devido ao surfactante e aos demais compostos presentes na água de lavanderia. Entretanto, a diminuição na eficiência de remoção de LAS não correspondeu à diminuição da eficiência de remoção de matéria orgânica (Figura 5.12), que foi estável, sobretudo, nas Etapas II e III.

Haagensen et al. (2002) afirmam ter observado correlação entre a degradação de matéria orgânica e transformação de LAS, ou seja, o aumento na eficiência de degradação da matéria orgânica foi acompanhado por aumento da eficiência da remoção biológica de LAS. Oliveira et al. (2009), por sua vez, relataram que não foi observado nenhum impacto da presença de LAS na remoção de matéria orgânica.

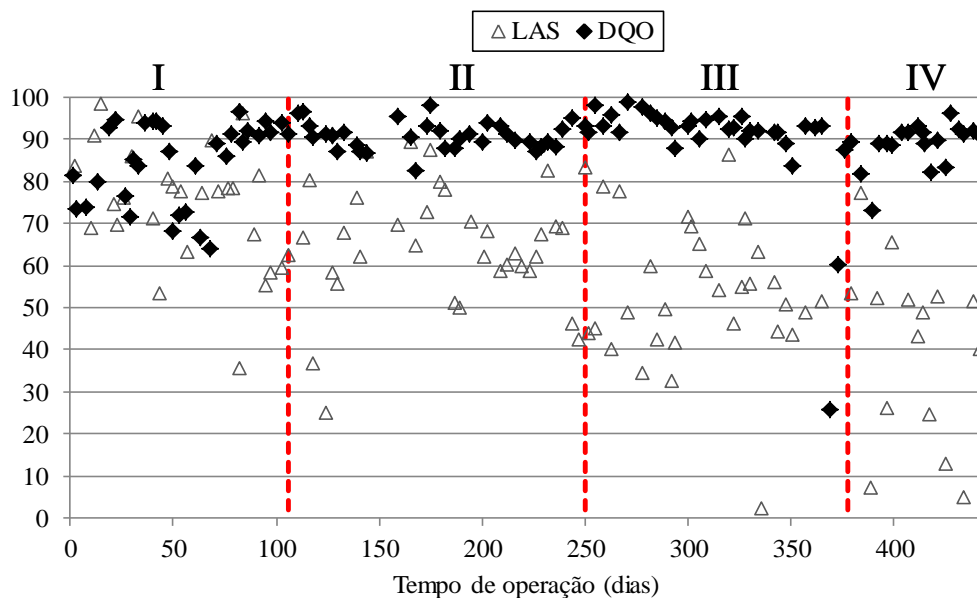


Figura 5.12 - Variação temporal de eficiência de remoção de LAS e matéria orgânica

Para a Etapa I, a COV aplicada ao reator foi de $0,85 \pm 0,11 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (Tabela 5.5) e a eficiência de remoção de matéria orgânica foi de $84,7 \pm 9,6\%$. Nessa etapa, ocorreu adaptação dos microrganismos à água residuária de lavanderia comercial.

Observou-se aumento de 7,1% na COV aplicada na Etapa II ($0,91 \pm 0,12 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). No entanto, aumentando-se a carga aplicada não se verificou diminuição na eficiência de remoção, uma vez que houve aumento desta em 6,8%.

Em relação à eficiência média de remoção de DQO, verificou-se aumento ao longo das etapas de operação (Tabela 5.3), sendo que essa tendência foi observada por meio da análise da reta crescente obtida da regressão linear dos dados (Figura 5.13).

Na Etapa III, aplicou-se COV de $0,69 \pm 0,10 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Destaca-se que o maior TDH aplicado nesta etapa, por conseguinte, contribuiu para a redução da carga aplicada.

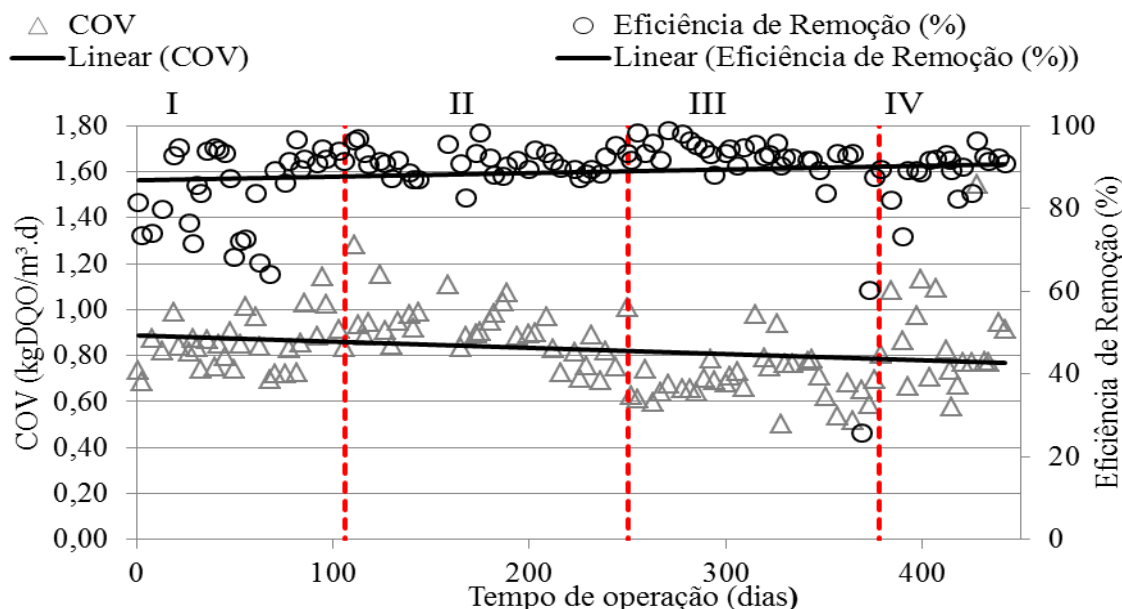


Figura 5.13 - Variação temporal da COV aplicada e eficiência de remoção de DQO

Na última Etapa de operação, a COV aplicada foi de $0,88 \pm 0,22$ kg DQO. $m^{-3} \cdot d^{-1}$. Apesar da variação da COV aplicada ao reator, verificou-se elevada eficiência de remoção de DQO.

Reator anaeróbio de leito fluidificado é comumente operado com carga orgânica na faixa de 20 a 27 kgDQO $m^{-3} \cdot d^{-1}$ (ARMENANTE, 1993). Todavia, observou-se carga orgânica volumétrica entre 0,69 e 0,85 kgDQO $m^{-3} \cdot d^{-1}$, ou seja muito baixa comparada à potencialidade que esse reator pode suportar.

Tabela 5.5 - Carga Orgânica Volumétrica aplicada (COV)

COV (kgDQO. $m^{-3} \cdot d^{-1}$)	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV
	$0,85 \pm 0,11$	$0,91 \pm 0,12$	$0,69 \pm 0,10$	$0,88 \pm 0,22$

A carga volumétrica média de LAS aplicada (CA) ao reator, durante as etapas de operação, variou entre $12,7 \pm 4,10$ gLAS. $m^{-3} \cdot dia^{-1}$ na Etapa I e $37,4 \pm 10,6$ gLAS. $m^{-3} \cdot dia^{-1}$ na Etapa IV. A carga removida (CR) foi entre $9,43 \pm 3,63$ gLAS. $m^{-3} \cdot dia^{-1}$ e $20,10 \pm 6,23$ gLAS. $m^{-3} \cdot dia^{-1}$ (Tabela 5.6) respectivamente. É possível notar declínio na eficiência de remoção de LAS ao longo das etapas, como observado na inclinação da reta obtida por regressão linear (Figura 5.14).

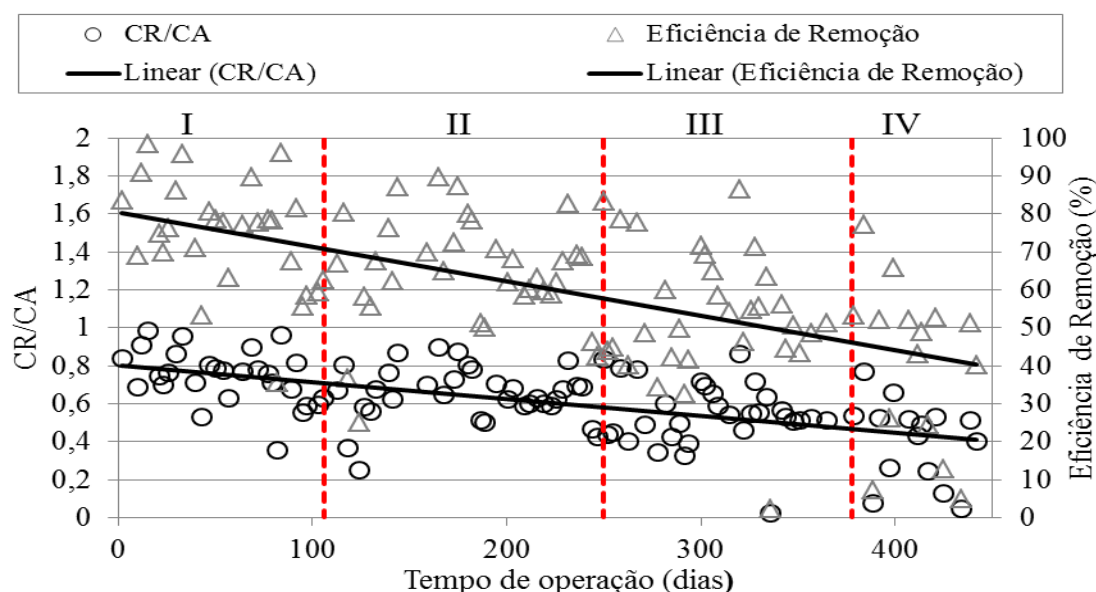


Figura 5.14 - Variação temporal da relação CR/CA e eficiência de remoção de LAS

O TDH influencia diretamente a carga de LAS aplicada; ou seja, valor maior de TDH resulta em carga de LAS menor, enquanto valor menor resulta em carga de LAS maior. Desta forma, ao variar o TDH de 18,6 h na Etapa II para 23 h Etapa III, obteve-se redução na carga volumétrica do surfactante aplicada. No entanto, esta redução da carga do surfactante não foi acompanhada de acréscimo na carga reduzida.

A relação entre carga média de LAS removida por carga média de LAS aplicada (CR/CA) foi de $0,74 \pm 0,14$ na Etapa I ($9,5 \pm 3 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluyente), $0,65 \pm 0,14$ na Etapa II ($23,34 \pm 5,49 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluyente), $0,56 \pm 0,16$ na Etapa III ($21,68 \pm 9,92 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluyente) e $0,43 \pm 0,21$ na Etapa IV ($27,91 \pm 9,57 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluyente). Logo, para a maior relação obteve-se maior remoção de LAS, fato verificado na primeira etapa e que pode ser observado pelo coeficiente linear negativo da regressão linear obtida para os dados de eficiência de remoção do surfactante e para a relação CR/CA (Figura 5.13).

Tabela 5.6 - Carga aplicada (CA), carga removida (CR) e relação CR/CA para o LAS

	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV
CA (gLAS.m ⁻³ .dia ⁻¹)	12,7±4,1	31,1±7,3	21,7±10,1	37,4±10,6
CR (gLAS.m ⁻³ .dia ⁻¹)	9,43±3,6	20,1±6,2	12,2±8,9	16,1±8,2
CR/CA	0,74±0,14	0,65±0,14	0,56±0,16	0,43±0,21

Delforno et al.(2012) obtiveram relação entre 0,2 e 0,6 em EGSB com TDH de 26 horas para remoção de LAS (14,4±1,0 mg.L⁻¹). Os autores registraram, nessas condições, eficiência média de remoção de LAS de 47,8±6,2%.

A contribuição do surfactante LAS na carga orgânica volumétrica aplicada ao reator foi inferior a 4,3% para todas as etapas de operação (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 - Contribuição do LAS na COV aplicada ao reator

Etapa	COV aplicada kgDQOm ⁻³ .d ⁻¹	CA gLAS.m ⁻³ .dia ⁻¹	Contribuição do LAS (%)
I	0,85±0,11	12,7±4,1	1,49%
II	0,91±0,12	31,1±7,3	3,42%
III	0,69±0,10	21,7±10,1	3,14%
IV	0,88±0,22	37,4±10,6	4,25%

5.2.2 Monitoramento do pH e alcalinidade

Parâmetros como pH, alcalinidade e ácidos voláteis são úteis para indicar a instabilidade do processo de digestão anaeróbia, que ocorre quando há predominância da fermentação ácida em relação à metanogênese. Por isso, o controle destas variáveis é essencial para favorecer a remoção da matéria orgânica. Alterações bruscas nesses parâmetros podem afetar o metabolismo da microbiota presente no reator, comprometendo, assim, todo o processo. Os valores de pH médio foram próximos à neutralidade para todas etapas (Tabela 5.8 e Figura 5.15).

Tabela 5.8 - Valores de pH médio afluente e efluente

pH	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV
Afluente	7,06±0,27	6,94±0,09	7,05±0,18	7,22±0,16
Efluente	7,96±0,12	7,98±0,11	8,14±0,28	8,20±0,25

Obtiveram-se valores de pH dentro do intervalo considerado conveniente para o bom funcionamento do reator (HIDALGO; GARCÍA-ENCINA, 2002). Segundo estes autores, pH inferior a 6 provoca inativação da biomassa, enquanto pH maior que 8,5 lava parte dos microrganismos do sistema. Convém registrar, entretanto, que no experimento realizado pelos autores supracitados, o ácido acético era a única fonte de carbono.

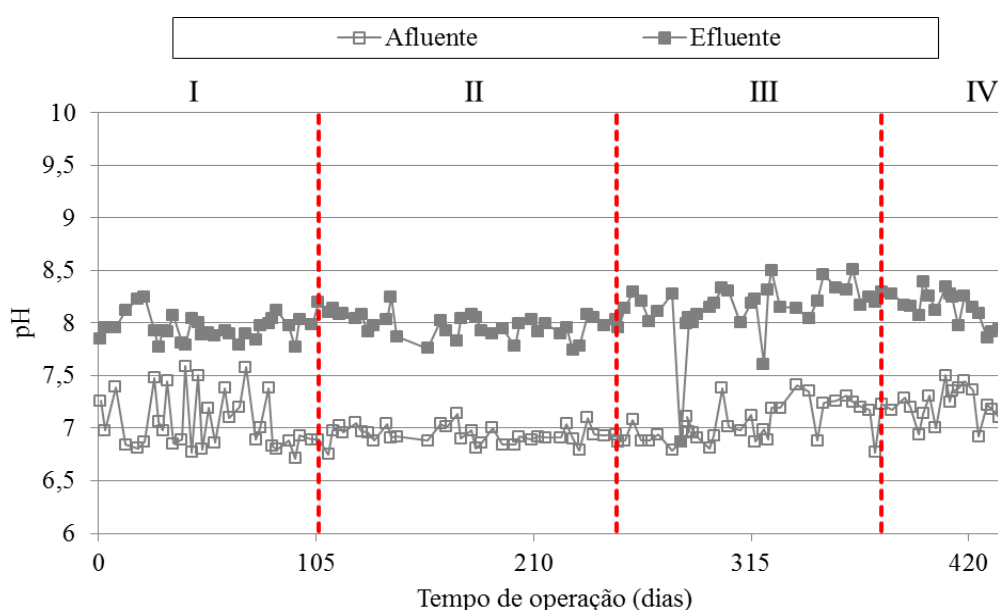


Figura 5.15 - Variação temporal de pH afluente e efluente

Para concentração afluente de LAS próxima à utilizada nessa pesquisa, Oliveira et al. (2013) verificou pH de $7,7 \pm 0,1$ e $8,0 \pm 0,2$ para afluente e efluente, respectivamente; ou seja, valores também próximos dos encontrados neste estudo. Costa (2009) também obteve valores de pH semelhantes ao deste estudo e próximos à neutralidade.

A alcalinidade foi dividida em total (Figura 5.16), parcial, intermediária e a bicarbonato (Tabela 5.9).

Tabela 5.9 – Valores de Alcalinidade Total, Parcial, Intermediária e a Bicarbonato

		Alcalinidade (mgCaCO ₃ . L ⁻¹)			
		Total	Parcial	Intermediária	Bicarbonato
Etapa I	Afluente	289±33	185±33	104±88	-
	Efluente	386±51	298± 37	88±22	352±99
Etapa II	Afluente	275±17	162±11	112±13	-
	Efluente	352±51	272±40	79±15	345±44
Etapa III	Afluente	322±35	191±33	132±20	-
	Efluente	342±69	243±44	99±32	288±59
Etapa IV	Afluente	324±35	207±27	117±30	-
	Efluente	256±93	187±68	69±28	227±68

Observou-se geração de alcalinidade nas três primeiras etapas de operação do reator. A geração de alcalinidade ao longo do processo anaeróbio é um bom indicio de estabilidade, uma vez que os valores do efluente maiores que do afluente indicam que a remoção de ácidos voláteis do sistema foi efetiva. Diferentemente do que observado nas etapas anteriores, na última etapa de operação do reator (Etapa IV – sem sacarose), houve o consumo da alcalinidade, assim como observado por Oliveira et al.(2013) em todas as etapas de operação contendo LAS.

Os valores de alcalinidade total encontrados por Oliveira et al.(2013) foram inferiores ao do presente trabalho, sendo de 268 e 164 mgCaCO₃.L⁻¹ para afluente e efluente, respectivamente, quando utilizado 8,2±1,3 mg. L⁻¹ de LAS afluente. Quando o LAS foi de 24,4± 3,7 mg.L⁻¹, Oliveira et al. (2013) obtiveram 164 e 154 mgCaCO₃.L⁻¹ para afluente e efluente respectivamente.

Costa (2009), ao trabalhar em condição similar à Etapa I (13,25±5,80 mg.L⁻¹ de :LAS), constatou alcalinidade total afluente de 259±74 mgCaCO₃.L⁻¹ e efluente de 251±74 mgCaCO₃. L⁻¹. Quando foram adicionados 30 mg.L⁻¹ de LAS a alcalinidade total afluente e efluente foram de 206 mgCaCO₃.L⁻¹e 242 mgCaCO₃. L⁻¹ respectivamente.

Carosia (2011), em estudo da degradação do LAS em detergente em pó para mesma configuração reacional com concentração afluente de LAS próxima a 10 mg.L⁻¹, verificou valores de alcalinidade total maiores no efluente, semelhante ao registrado no presente estudo, ou seja, 334±70mg CaCO₃.L⁻¹ afluente e 436±57 mgCaCO₃. L⁻¹ efluente. Assim como a água de lavanderia, o sabão em pó possui outros componentes (coadjuvantes, sinergistas,

tamponantes, branqueador óptico, corantes, enzimas, fragância etc.), que, assim como os demais compostos presentes água de lavanderia, interagem no processo.

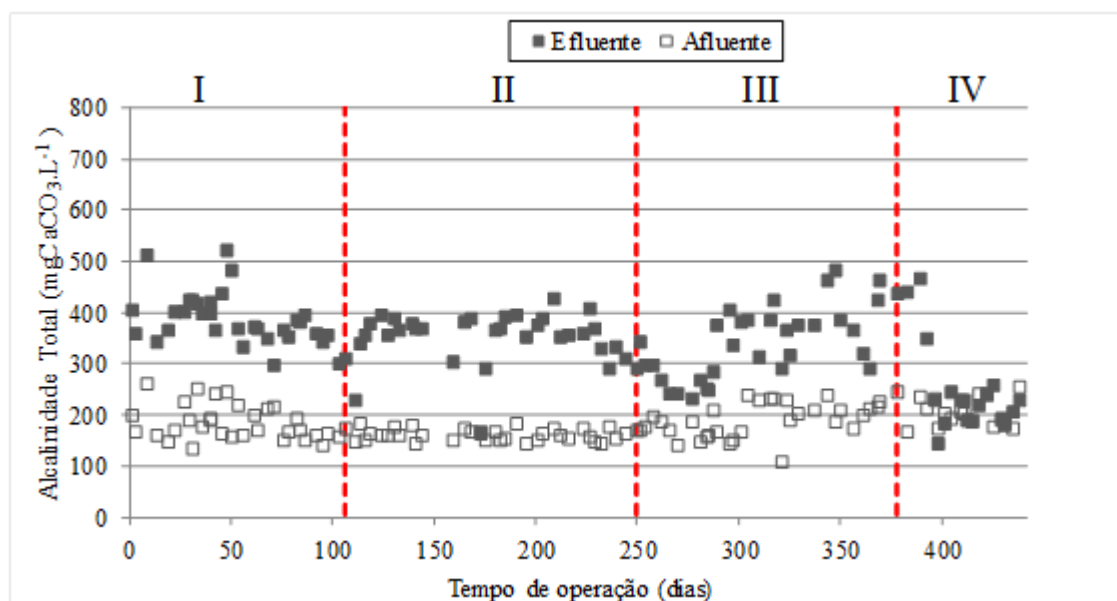


Figura 5.16 - Variação temporal da alcalinidade total afluente e efluente.

Em processos anaeróbios, a presença de alcalinidade pode ser devida à presença do sistema carbônico (alcalinidade a bicarbonato) ou à presença dos ácidos graxos voláteis, sendo que a alcalinidade a bicarbonato atua como tampão durante o processo.

Houve redução progressiva da alcalinidade a bicarbonato em relação ao tempo de operação (Tabela 5.9). No entanto, foi mantido o efeito tampão devido à presença de alcalinidade a bicarbonato, evidenciado pelo fato do pH se manter ligeiramente alcalino e próximo à neutralidade em todas as etapas.

Oliveira et al.(2013), ao utilizar a mesma configuração reacional e o mesmo inóculo para remoção do LAS comercial, registraram valor inferior à alcalinidade a bicarbonato obtida neste trabalho, em etapas com $8,2 \pm 1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $24,4 \pm 3,7 \text{ mg.L}^{-1}$ do surfactante (151 ± 17 e $143 \pm 12 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ respectivamente).

No entanto, em trabalhos semelhantes que estudaram a degradação anaeróbia do mesmo surfactante, porém em reator horizontal de leito fixo (OLIVEIRA, et al., 2009 e DUARTE et al. 2008), os valores de alcalinidade a bicarbonato estiveram sempre acima de $300 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ em todos os estágios de operação para o mesmo substrato sintético e LAS.

A alcalinidade parcial pode ser, grosseiramente, atribuída à alcalinidade a bicarbonato (JENKINS; MORGAN; SAWYER, 1983). Neste trabalho, os valores de alcalinidade a bicarbonato foram calculados utilizando-se os valores de ácidos voláteis obtidos por

cromatografia gasosa (MORAES, 2000), sendo ligeiramente superiores aos obtidos para alcalinidade parcial.

De acordo com Ripley et al. (1986), a razão alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial fornece indicador bastante conveniente da estabilidade do sistema, sendo alcalinidade intermediária fornecida pela titulação da amostra entre pH 5,75 e 4,30. Soma-se a isso o fato da razão ser parâmetro adimensional, o que, segundo os autores, evita erros analíticos. A referida razão foi calculada para todas as etapas de operação utilizando-se os valores da Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Razão entre a alcalinidade intermediária e parcial no reator (AI/AP)				
AI/AP	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV
Média	0,29±0,06	0,29±0,04	0,40±0,11	0,37±0,10

Pode-se notar na Figura 5.17 a estabilidade do reator pela relação AI/AP efluente. Durante todo o período de operação, os valores se mantiveram próximos a 0,3, sendo que, a partir do final da Etapa III, foi observado maior dispersão dos valores refletidos nas médias mais elevadas para a razão calculada (0,4 e 0,37 para a Etapa III e IV respectivamente) (Tabela 5.10). Foi observado diminuição da alcalinidade parcial, sendo esta de 298 ± 37 mgCaCO₃.L⁻¹ para a Etapa I e de 187 ± 68 mgCaCO₃.L⁻¹ para a última etapa de operação.

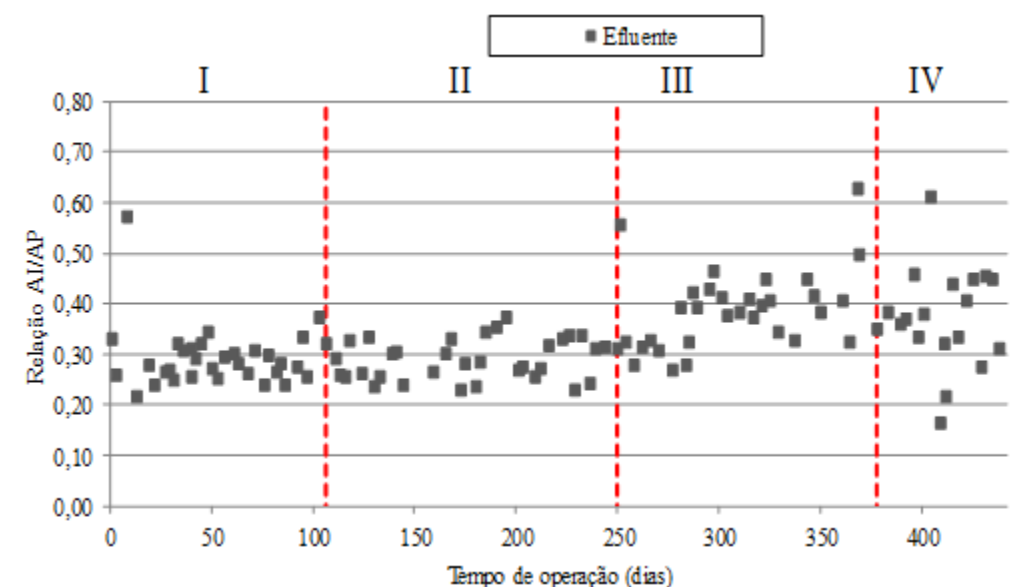


Figura 5.17 - Variação temporal da relação AI/AP afluente e efluente

5.2.3 Monitoramento do sulfato

Um dos parâmetros que pode indicar biodegradação de LAS é o que se refere à produção de sulfato, uma vez que representa possível resultado da degradação do composto. Denger e Cook (1999) relataram que o LAS pode ser utilizado como fonte de enxofre por bactérias anaeróbias sob condição limitada de sulfato. Alguns pesquisadores observaram que a liberação de sulfato, proveniente da ruptura do anel aromático e, conseqüentemente, dessulfonação são os estágios finais da rota de degradação do LAS (SCHÖBERL, 1989; PERALES et al., 2007).

Verificou-se valor maior de sulfato no efluente para as três primeiras etapas de operação (Tabela 5.11). Neste caso, provavelmente, ocorreu a lise da molécula do LAS pelos microrganismos presentes no reator e liberação do sulfato. Para a Etapa IV, o valor de sulfato efluente foi menor que o sulfato afluente ($9,66 \pm 4,57 \text{ mg.L}^{-1}$ e $16,04 \pm 20,25 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente). Segundo Oliveira et al. (2009), o sulfato disponível também pode ser utilizado pelos microrganismos para o seu metabolismo, como ocorreu em reator anaeróbio horizontal de leito fixo, cuja concentração de sulfato no efluente foi menor que no afluente (3 mg.L^{-1} e 8 mg.L^{-1} respectivamente).

Carosia (2011) encontrou, em reator de leito fluidificado com $14,4 \pm 3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluente, $12,5 \pm 15,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de sulfato afluente e $15,9 \pm 15,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de sulfato efluente. Assim como Oliveira (2010) que, ao trabalhar com o mesmo reator e $8,2 \pm 1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluente, detectou $5 \pm 3 \text{ mg.L}^{-1}$ de sulfato no afluente e $16 \pm 5 \text{ mg.L}^{-1}$ no efluente. Para concentração superior do surfactante ($24,4 \pm 3,7 \text{ mg.L}^{-1}$), Oliveira (2010) obteve $12 \pm 4 \text{ mg.L}^{-1}$ no afluente e $33 \pm 9 \text{ mg.L}^{-1}$ no efluente. Costa (2009) observou valores para sulfato afluente e efluente de $9,2 \pm 3,2 \text{ mg.L}^{-1}$ e $5,0 \pm 1,4 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente. Vale ressaltar que o método empregado neste trabalho (cromatográfico) foi diferente das autoras supracitadas (turbidimétrico).

Tabela 5.11 – Valores de sulfato

Sulfato (mg.L^{-1})	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV
Afluente	$8,00 \pm 4,67$	$2,84 \pm 2,76$	$8,00 \pm 4,20$	$16,04 \pm 20,25$
Efluente	$39,02 \pm 47,18$	$15,59 \pm 5,86$	$13,28 \pm 13,20$	$9,66 \pm 4,57$

5.2.4 Monitoramento de ácidos graxos voláteis

Em reatores biológicos, o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis indica desbalanceamento entre as velocidades de consumo de matéria orgânica por diferentes populações de bactérias. É essencial a estabilidade do reator para a obtenção de maiores taxas de remoção dos surfactantes presentes na água de lavanderia. Não foram detectados altos valores de ácidos graxos voláteis que indicassem desbalanceamento do sistema (Apêndice B).

Na Etapa I, houve predominância do ácido isovalérico (média efluente de 59 mg.L^{-1}), seguido do propiônico (média efluente de 29 mg.L^{-1}), enquanto na Etapa II o ácido isovalérico obteve maior concentração (média efluente de 10 mg.L^{-1}). Na Etapa III, o ácido predominante foi o propiônico (média efluente de 12 mg.L^{-1}), e na Etapa IV, foi o ácido valérico (média de 17 mg.L^{-1}) (Figura 5.18).

Delforno et al.(2012) constatou predominância de ácido isobutírico seguido de acético ao trabalhar com EGSB em TDH de 26 horas e $14,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS. Carosia (2011) detectou predominância de ácido capróico seguido de ácido isovalérico em efluente de reator anaeróbio de leito fluidificado utilizado para tratar afluente contendo $14,4 \pm 3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS presente em sabão em pó comercial.

Costa (2009) não detectou ácidos orgânicos voláteis em concentrações superiores ao limite de detecção do método ($3,60 \text{ mg L}^{-1}$) em efluente de reator anaeróbio fluidificado utilizado para tratar água de lavanderia comercial contendo 13 mg L^{-1} e 28 mg L^{-1} de LAS. A autora empregou inóculo proveniente de UASB utilizado no tratamento de água residuária de avicultura. Utilizando a mesma configuração de reator, Oliveira et al.(2013) obteve valores baixos para ácidos voláteis, cuja concentração efluente média variou entre 12 e 18 mgHAc.L^{-1} durante todo o período de operação. O valor máximo obtido foi de $18 \pm 6 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ na etapa com $8,2 \pm 1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS. Ademais, verificou-se também que, mesmo com o aumento da concentração de LAS nas etapas consecutivas, os valores de ácidos voláteis mantiveram-se baixos. Vale ressaltar que o método empregado pelos autores foi titulométrico, enquanto no presente trabalho foram realizadas por meio de cromatografia líquida.

O aumento da concentração do surfactante na Etapa II não correspondeu ao aumento da produção de AGV no efluente, ao contrário, houve redução de, aproximadamente, 70% comparado à etapa anterior com menor concentração do surfactante. Na Etapa III também se observou redução na concentração dos ácidos comparativamente à Etapa I, entretanto menos

acentuada (cerca de 50%). A Etapa IV correspondeu à diminuição de 56% comparativamente à etapa inicial de operação.

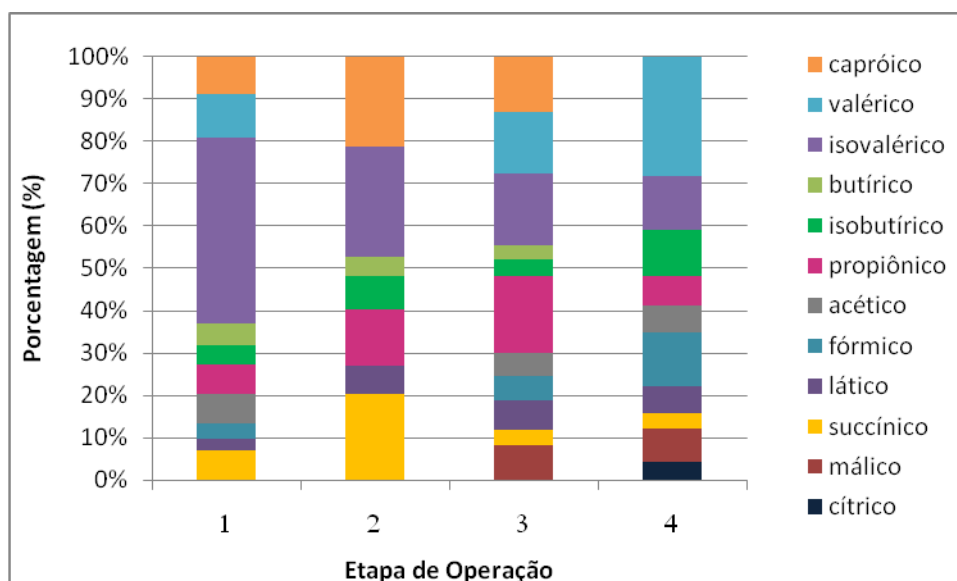


Figura 5.18 – Porcentagem de ácidos graxos voláteis para as etapas de operação

5.2.5 Monitoramento dos sólidos suspensos totais

O fluxo de sólidos em sistemas anaeróbios (entrada, saída e permanência) está intimamente relacionado à estabilidade do processo anaeróbio e, portanto, trata-se de um importante parâmetro de monitoramento.

Segundo Sanz e Polanco (1990), o reator anaeróbio de leito fluidificado parece ser o mais promissor para tratamento de águas residuárias de baixa carga, como esgoto doméstico, uma vez que o processo mantém grande massa de microrganismos ativos e efetiva remoção de sólidos suspensos totais.

Nas Etapas II e III, a biomassa, provavelmente, estava mais adaptada à presença do surfactante e aos outros constituintes presentes na água residuária, portanto, a concentração de sólidos efluente, conforme esperado, foi bem menor quando comparada à Etapa I. Na Etapa IV, contudo, pôde-se observar aumento da concentração dos sólidos suspensos totais efluente (Tabela 5.12). Como nesta etapa ocorreu morte de grupos microbianos, devido ao aumento brusco da temperatura da câmara (de 30°C para 70°C), a nova biomassa adicionada ao reator,

possivelmente, não teve tempo para adaptar-se aos compostos presentes na água de lavanderia, o que, somado à ausência da sacarose como co-substrato, favoreceu a liberação de sólidos do reator.

Os valores obtidos na Etapa I, $0,066 \pm 0,05 \text{ g.L}^{-1}$ de SST, $0,007 \pm 0,01 \text{ g.L}^{-1}$ de SSF e $0,059 \pm 0,04 \text{ g.L}^{-1}$ de SSV (Tabela 5.12), foram similares aos obtidos por Carosia (2011) que constatou $0,052 \pm 0,02 \text{ g.SST.L}^{-1}$ e $0,05 \pm 0,02 \text{ g.SSV L}^{-1}$ ao operar reator de leito fluidificado com $14,4 \pm 3,5$ de LAS.

Tabela 5.12 - Valores de sólidos suspensos efluente

Sólidos Suspensos (g.L⁻¹)	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV
SST	$0,066 \pm 0,05$	$0,027 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,01$	$0,047 \pm 0,03$
SSF	$0,007 \pm 0,01$	$0,0009 \pm 0,001$	$0,0001 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,013$
SSV	$0,059 \pm 0,04$	$0,004 \pm 0,013$	$0,0115 \pm 0,01$	$0,0428 \pm 0,024$

5.2.6 Exames microscópicos

A cada etapa de operação foram feitas microscopias ópticas de contraste de fase para observar as morfologias dos organismos presentes no reator. Houve predominância de bacilos, filamentos, agregados de cocos e endósporos. A presença de arqueias metanogênicas foi confirmada por microscopia de fluorescência.

No 13º dia de operação do reator (Etapa I), ocorreu a desconexão da mangueira de alimentação e, com isso, esvaziou-se o reator. Para minimizar o dano, foram preparados cinco litros de alimentação (sem água de lavanderia) e, aos poucos, acrescentados ao reator por meio dos amostradores até que se completasse seu volume.

Parte da biomassa que estava aderida à parede interna do reator foi desprendida e coletada no efluente. A partir desse material foi feita microscopia óptica de contraste de fase para observar as morfologias dos organismos presentes no reator. Houve predominância de bacilos conforme apresentado na Figura 5.19.

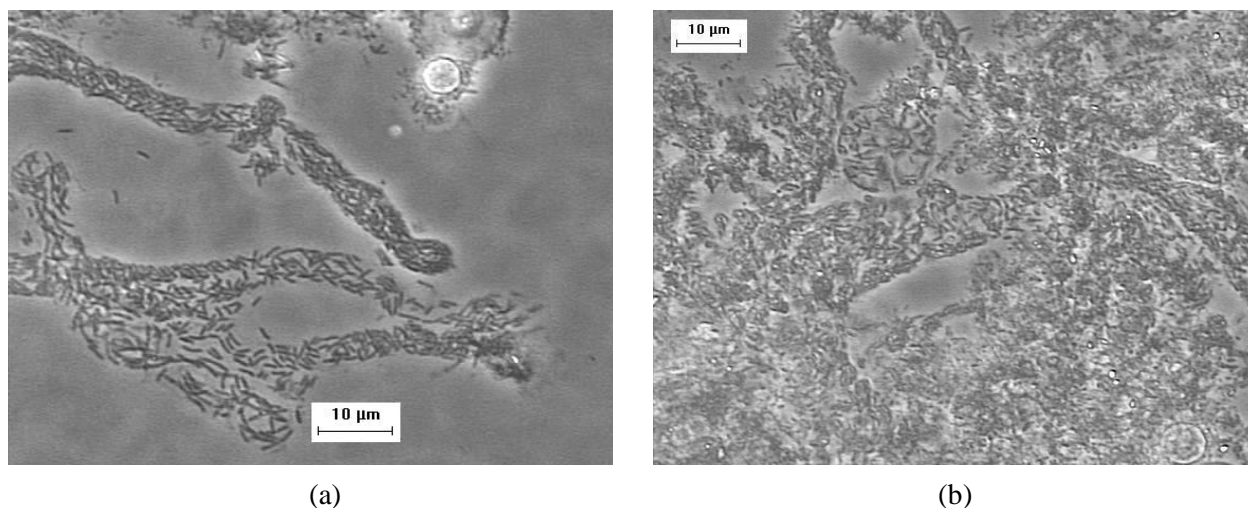


Figura 5.19 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas nos sólidos do reator na Etapa I: (a) e (b) bacilos

Ao final da Etapa II, sólidos do separador de fases do reator foram amostrados para análise de microscopia óptica de contraste de fase. Foram identificados bacilos, filamentos e a presença de arqueias metanogênicas foi confirmada por fluorescência (Figura 5.20).

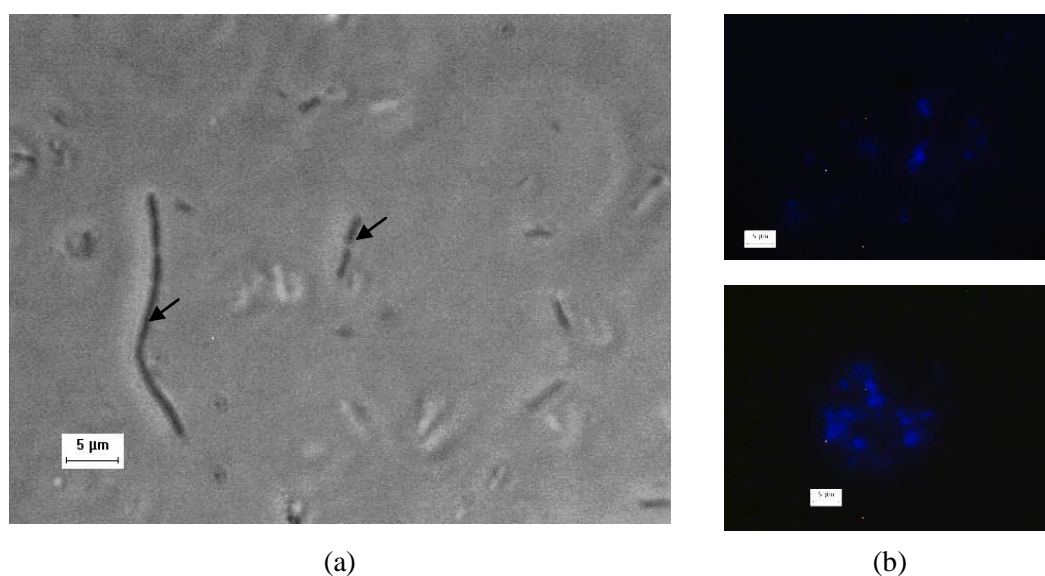


Figura 5.20 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas nos sólidos do separador de fases do reator na Etapa II: (a) filamento e bacilos e (b) bacilos fluorescentes

Para a Etapa III, foram analisados os sólidos do separador de fases e do distribuidor do reator. Na Figura 5.21, podem-se observar filamentos e agregados de cocos observados no

separador de fases. Nos sólidos do distribuidor foram encontrados filamentos, bacilos e detectada fluorescência (Figura 5.22).

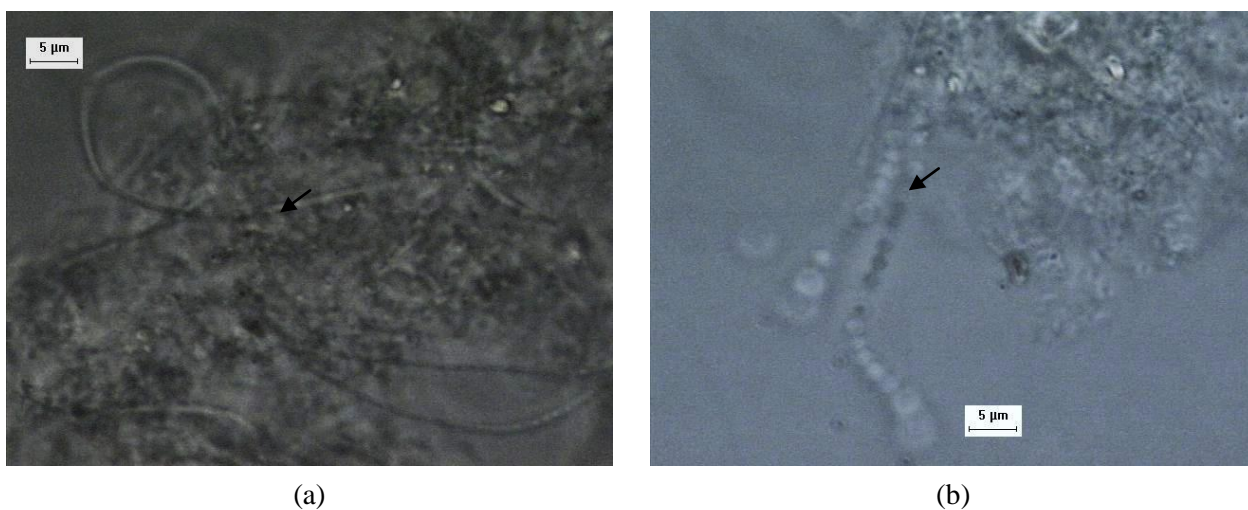


Figura 5.21 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas nos sólidos do separador de fases do reator na Etapa III : (a) filamentos e (b) agregados de cocos

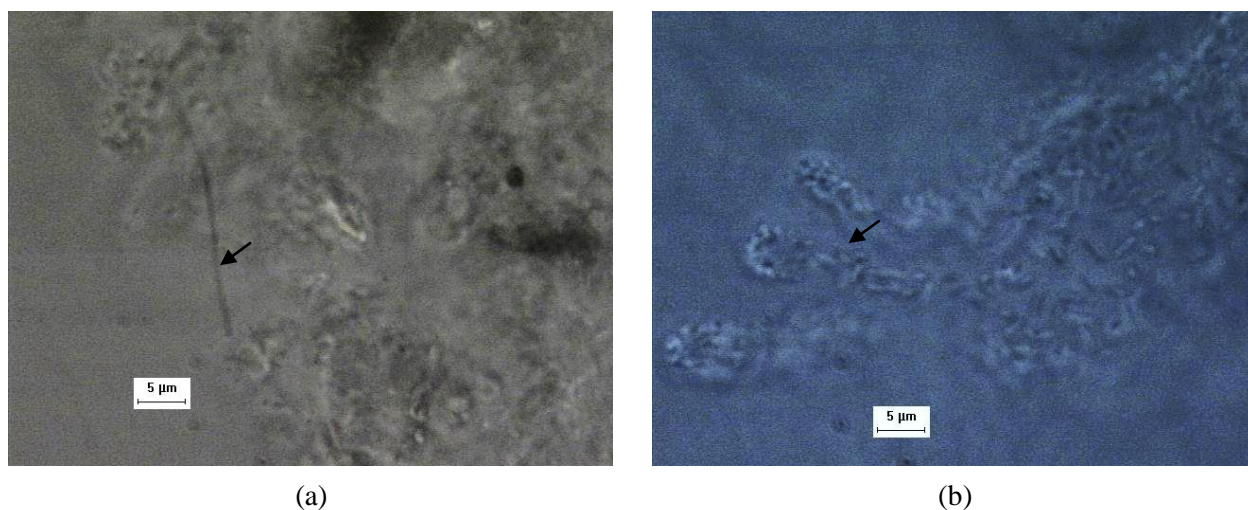


Figura 5.22 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas nos sólidos do separador de fases do reator na Etapa III (a) filamentos e (b) bacilos

Ao final da Etapa IV de operação do reator, foram retiradas amostras da areia e do separador de fases do reator. Na amostra do biofilme da areia foram observados estreptococos, bacilos, endósporos e bactérias filamentosas (Figura 5.23).

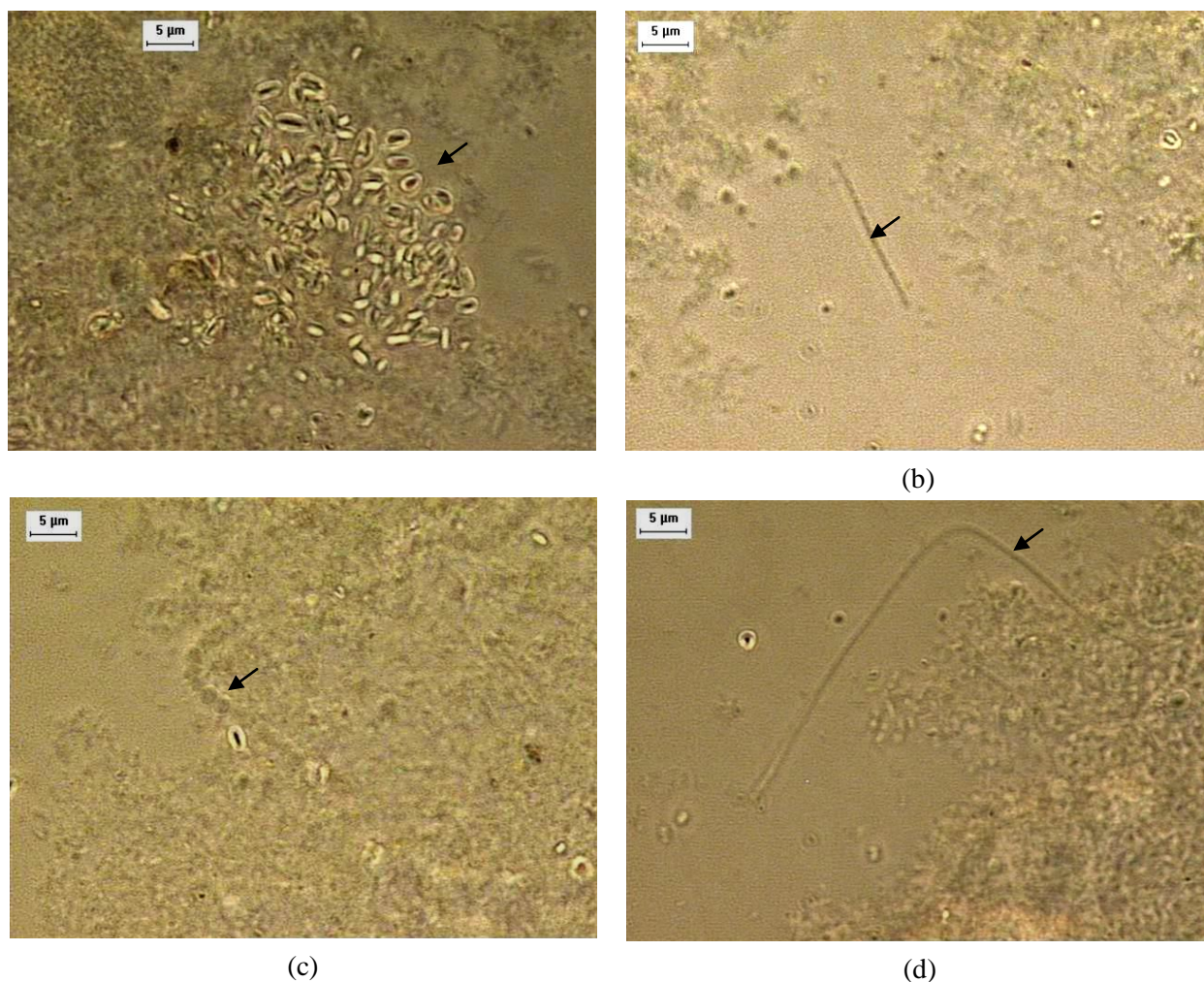


Figura 5.23 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas na areia do reator no final da Etapa IV: (a) endósporos, (b) estreptococos e endósporos, (c) bactéria filamentosa e diplococo, (d) bactéria filamentosa e bacilos.

Na amostra do separador de fases, ao final da Etapa IV, as morfologias encontradas assemelharam-se às da areia, todavia foram encontradas, também, morfologias semelhantes a sarcina, alga, carapaça de protozoário e bacilos (Figura 5.24). Além disso, foram encontrados bacilos fluorescentes.

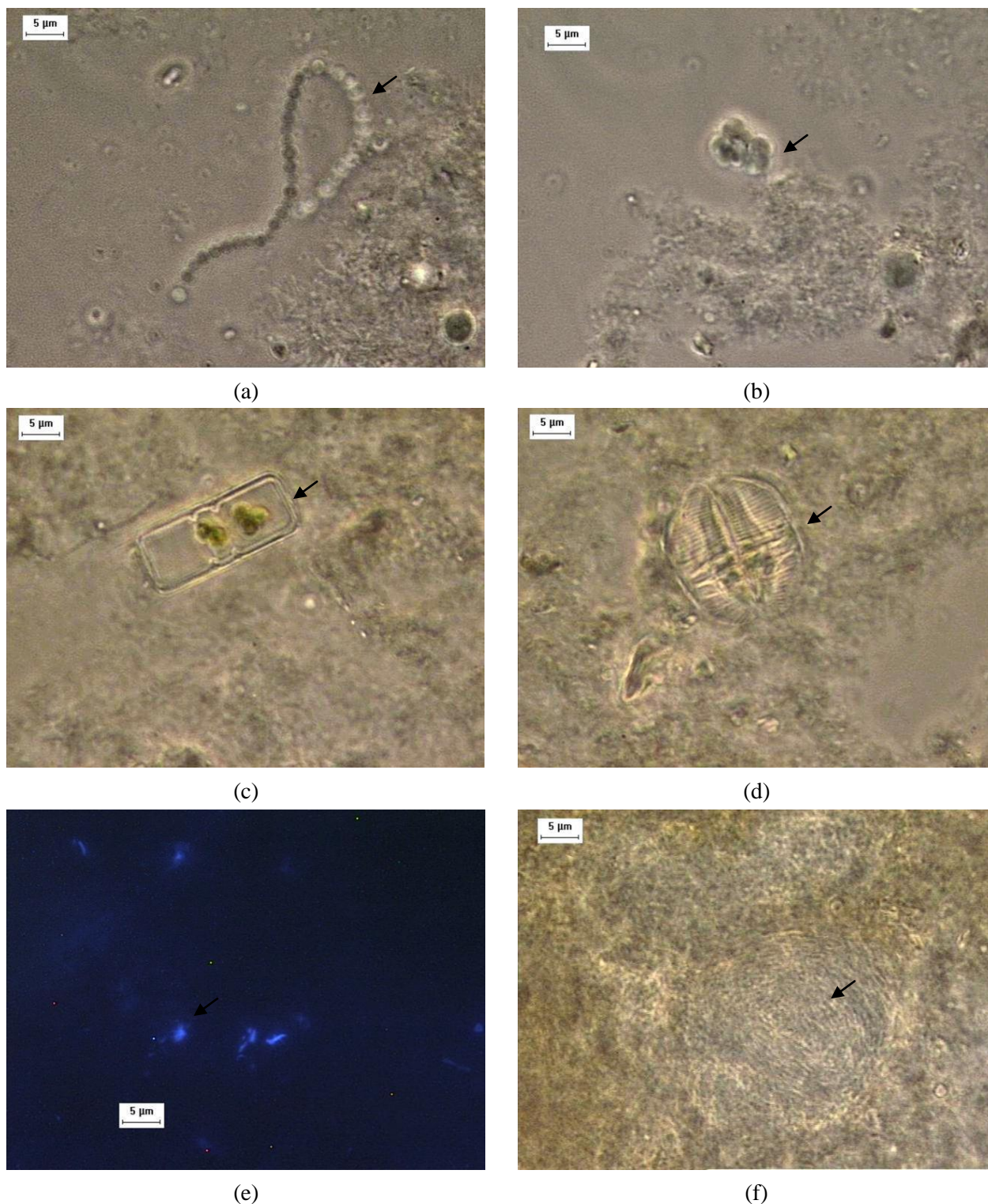


Figura 5.24 - Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas no separador de fases do reator no final da Etapa IV: (a) estreptococos e bacilo, (b) sarcina, (c) diatomácea, (d) diatomácea, (e) bacilo fluorescente, (f) bacilos

Portanto, grupos diferentes de microrganismos foram favorecidos pelas condições encontradas em cada região do reator associadas às suas capacidades fisiológicas,

favorecendo, assim, a remoção dos compostos recalcitrantes. A grande diversidade de grupos bacterianos encontrados ao final da operação do reator corrobora a hipótese de que a degradação do LAS é decorrente de consórcio microbiano.

5.3 Análise por CG/EM

A espectrometria de massas (EM) é uma ferramenta que vem sendo utilizada há muito tempo para a medida de isótopos e para a determinação da estrutura de moléculas orgânicas. É utilizada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas (THOMAS et al., 1999). Trata-se de uma técnica que possibilita a análise dos subprodutos gerados, permitindo, desta forma, melhor gerenciamento dos resíduos.

Para a identificação dos compostos detectados nos cromatogramas das amostras, foi utilizada a base de dados de espectros de massas NIST105, NIST21 e WILEY139. Os picos que apresentaram relação sinal por ruído menor do que 3 ou índice de qualidade menor que 70% não foram indicados nas tabelas de resultados. As amostras foram analisadas tanto por aquecimento (Headspace), quanto por injeção direta no CG/EM.

5.3.1 Água de Lavanderia

Os principais grupos de compostos encontrados na amostra de água residuária de lavanderia foram: solventes (butanol, etanol, etc.), auxiliares na produção de produtos de limpeza (cis-dimetil cicloexanol, dimetil cicloexanol, etc.), fragrâncias (limoneno, linalol, etc.), preservativo e antioxidante (fenóxi etanol) e alguns agentes tensoativos (tetrametil butil fenóxi etoxilado e nonil fenol etoxilado).

O perfil cromatográfico da amostra de água de lavanderia analisada por aquecimento (Headspace) indicou 23 picos, dos quais 19 foram identificados, conforme mostra a Tabela 5.13. Os compostos detectados em maior proporção foram os seguintes: butanol (70,96%), etanol (5,49%) e linalol (3,04%).

De acordo com as Ficha de Informação de Produtos químicos fornecida pela CETESB (1992), butanol possui fórmula molecular $C_4H_{10}O$ e pertence à família química dos álcoois, quanto à degradabilidade, é biodegradável por culturas aclimatadas (99% de remoção da DQO em sistema de lodos ativados aclimatado ao butanol como única fonte de carbono). Ente os usos, estão solvente para óleos e gorduras, ceras, resinas, goma-laca; vernizes e borrachas; matéria-prima para acetato de butila; detergentes; plastificador. O composto apresenta toxicidade a organismos aquáticos como peixes das espécies *Semolitus atromaculatus* e *Pimephales promelas*, algas das espécies *Microcystis aeruginosa*, *Scenedesmus quadricauda* (alga verde) e *Chlorella pyrenoidosa* e ainda bactérias da espécie *Pseudomonas putida*.

O etanol ou álcool etílico, composto também pertencente à família dos álcoois, possui fórmula molecular C_2H_6O . O produto é utilizado como solvente para resinas, gorduras, óleos, ácidos graxos, hidrocarbonetos, hidróxidos alcalinos; meio de extração; fabricação de intermediários, derivados orgânicos, corantes; drogas sintéticas, elastômeros, detergentes, cosméticos, solução de limpeza, recobrimentos superficiais, produto farmacêuticos, explosivos, anti-congelantes, anti-sépticos e medicina. Apresenta toxicidade a organismos aquáticos: peixes das espécies *Poecilia reticulata*: e *Semolitus atromaculatus*, algas das espécies *Microcystis aeruginosa*, *Scenedesmus quadricauda* (alga verde) e a bactérias da espécie *Pseudomonas putida* (CETESB, 1992).

Três compostos do grupo dos terpenos foram encontrados na água de lavanderia, limoneno, linalol e terpineol. Segundo a Ficha de Informação de Produtos Químicos da CETESB (1992), terpenos, também denominados dipentenos, possuem fórmula molecular $C_{10}H_{16}$ e pertencem à família química dos hidrocarbonetos. Os principais usos são: tinta na imprensa, perfumes e fabricação de tintas, solvente para resinas alquídicas, ceras, borracha dessecativa de sabões, metálicos. Trata-se de líquido inflamável sem coloração a amarelo claro com odor agradável de limão. O composto apresenta toxicidade aos organismos aquáticos.

Shaw (1979) descreveu que a contaminação do efluente industrial com altos níveis de d-limoneno pode causar distúrbios no sistema de tratamento de efluentes, justamente pela toxicidade que representa para os microrganismos presentes no sistema. O efeito inibidor de limoneno em vários microrganismos foi relatado por Chatterjee e Bhattacharyya (2001).

Mercaptometano foi encontrado em menor quantidade na água residuária de lavanderia (2,04%). Trata-se de um composto da família química das mercaptanas. É utilizado em sínteses orgânicas, como fungicida e catalisador. Apresenta toxicidade aos organismos aquáticos como peixes das espécies *Salmonides* sp. e *Micropterus* sp. (CETESB, 1992).

Tabela 5.13 - Compostos detectados na água de lavanderia por CG/EM (Headspace).

Pico1	tr2	Nome do Composto3	%A4	Qualidade5
1	1,15	Mercaptometano	2,04	88
2	1,19	Etanol	5,49	99
3	1,32	Sulfito de Metila	0,60	92
4	2,11	Butanol	70,96	99
5	9,34	Octametil Ciclotetrassiloxano	0,47	75
6	9,89	Etil Hexanol	2,14	89
7	10,98	Tetradeceno	0,37	AMDIS
8	11,14	Linalol	3,04	AMDIS
9	12,05	Decametil Ciclopentassiloxano	1,50	86
10	12,68	Terpineol	0,93	AMDIS
11	12,81	Cis-dimetil Cicloexanol	0,40	AMDIS
12	12,99	Dimetil Cicloexanol	0,89	AMDIS
13	14,16	Formato de Isobornila	1,18	AMDIS
14	14,64	Dodecametil Cicloexassiloxano	0,92	82
15	14,80	Acetato de Butilcicloexila	2,35	AMDIS
16	15,02	Limoneno	1,82	AMDIS
17	15,31	Acetato de Butilcicloexila	1,17	AMDIS
19	15,79	Éter Difenila	0,52	78
22	17,09	Éter Octil Fenila	0,35	74

1 Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

2 tR = Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

3 Nome mais comum do composto identificado.

4 %A = Porcentagem de área normalizada, a qual indica a distribuição relativa dos compostos na amostra.

5 Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas. Foram adotados índices de qualidade > 70.

De acordo com o perfil cromatográfico da amostra de água de lavanderia analisada por injeção direta, foram detectados 69 picos, dos quais 18 foram identificados (Tabela 5.14), destacando-se os seguintes compostos: citrato de etila (5,88%), etil hexil ftalato (4,97%) e nonil fenol etoxilado (4,73%).

Foi registrada a presença de quatro emulsificantes: heptadecanol (1,37%), dimetil pentadecilamina (0,62%), ácido octadecanóico (0,61%) e dimetil etil cicloexeno (0,13%). Os agentes emulsionantes são utilizados para separação de gorduras e água em duas camadas, sendo normalmente caracterizados por uma porção polar e outra apolar, por exemplo, ácidos graxos de cadeia longa e seus álcoois correspondentes (ERIKSSON, 2003).

O ácido octadecanóico, ou ácido esteárico, possui fórmula molecular $C_{18}H_{36}O_2$. Trata-se de um ácido orgânico utilizado como material para indústria de borracha, velas, plastificante para óleo, lubrificante, estabilizador para polietileno e polipropileno, cosméticos (creme de barbear, loção e leite de colônia), surfactante e sabão metálico. Este composto apresenta toxicidade a peixes da espécie *Carassius auratus* (CETESB, 1992).

Três amaciantes e plastificantes foram encontrados, dentre os quais, ftalatos etil hexil ftalato e isobutil ftalato. O ftalato é um composto sintético comumente usado como plastificante para conferir flexibilidade e durabilidade de polímeros, tais como, cloreto de polivinilo. Além disso, este composto é usado em ampla variedade de produtos, tais como tintas, adesivos e cosméticos (LING et al., 2007, HUANG et al., 2007).

O etil hexil ftalato também denominado dioctilftalato possui fórmula molecular $C_{24}H_{38}O_4$ e pertence a família dos ésteres. Quanto a degradabilidade trata-se de composto pouco degradável em água de rio (10% após uma semana) e pouco degradável em sistema de lodos ativados (74% de remoção). Apresenta toxicidade a peixes das espécies *Gambusia affinis*; crustáceos das espécies *Palaemonetes pugio* *holthius* e algas das espécies *Oedogonium* sp. (CETESB, 1992).

O éter de diglicidil bisfenol A, também foi identificado na amostra, trata-se de um líquido com aparência marrom amarelado que afunda na água, possui fórmula molecular $C_{12}H_{24}O_4$ (CETESB, 1992). Este composto é utilizado como diluente para resinas, como agente de tratamento de têxteis e estabilizador para compostos orgânicos clorados.

O colesterol foi o único esterol encontrado na água de lavanderia e tem sido previamente detectado em águas cinza (ERIKSSON et al., 2003; OTTOSON; STENSTRÖM, 2003).

Ambos, nonil e tetrametil butil fenóxi etoxilado estão presentes na água de lavanderia. Nonilfenol é utilizado como agente de limpeza, amaciador e estabilizador, mas também como intermediário na indústria de processo (ERIKSSON, 2003). O composto nonilfenol etoxilado possui fórmula molecular $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, trata-se de um surfactante orgânico não-iônico. Apresenta toxicidade a organismos aquáticos como peixes da espécie *Lepomis macrochirus* (CETESB, 1992).

Tabela 5.14 - Compostos detectados na água de lavanderia por injeção da amostra

Pico ¹	tr ²	Nome do Composto ³	%A ⁴	Qualidade ⁵
2	10,22	Terpineol	0,16	92
3	10,54	Dimetil Etil Cicloexeno	0,13	81
4	10,66	Fenóxi Etanol	0,39	91
7	16,50	Citrato de Etila	5,88	94
10	18,78	Isobutil Ftalato	0,22	93
11	18,84	Heptadecanol	1,37	AMDIS
12	19,10	Dimetil Pentadecilamina	0,62	95
13	19,69	Ácido Palmítico	1,67	94
14	20,86	Hexadecanol	1,80	97
17	21,59	Ácido Octadecanóico	0,61	AMDIS
25	22,88	Tetrametil Butil Fenóxi Etoxilado	0,93	AMDIS
33	24,92	Etil Hexil Ftalato	4,97	91
38	25,24	Tetrametil Butil Fenóxi Etoxilado	2,55	AMDIS
52	28,13	Éter de Diglicidil Bisfenol A	0,40	79
54	30,82	Nonil Fenol Etoxilado	4,73	AMDIS
58	31,45	Colesterol	1,20	84
64	38,99	Nonil Fenol Etoxilado	4,12	AMDIS
69	44,11	Metil Metóxi Etil Octadecanamina	3,15	72

1 Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

2 tR = Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

3 Nome mais comum do composto identificado.

4 %A = Porcentagem de área normalizada a qual indica a distribuição relativa dos compostos na amostra.

5 Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas. Foram adotados índices de qualidade > 70.

5.3.2 Efluente do Reator

Vários compostos químicos, orgânicos e inorgânicos são passíveis de serem metabolizados durante o tratamento, sendo que outros, muitas vezes, apresentam resistência à degradação.

A análise por CG/EM do efluente do reator anaeróbio de leito fluidificado utilizado no tratamento de água residuária de lavanderia comercial contendo LAS mostra-se interessante ao permitir maior conhecimento dos subprodutos gerados no efluente. É importante ressaltar que no estudo de água residuária real e complexa é provável que os diversos surfactantes, branqueadores óticos e condicionantes químicos resultem em substâncias e intermediários de degradação que apresentem caráter tóxico (BLANCO, 2012).

Foram identificados quinze compostos orgânicos xenobióticos (XOCs) na amostra do efluente do reator, com seis compostos em comum com a amostra de água de lavanderia (decametil ciclopentassiloxano, dodecametil ciclohexassiloxano, octametil ciclotetrassiloxano, dimetil pentadecilamina, éter de diglicidil bisfenol A e etil hexil ftalato).

De acordo com o perfil cromatográfico do efluente do reator, analisada por aquecimento (Headspace), foram detectados e identificados 4 picos (Tabela 5.15). Dentre esses se destacam em maior proporção os seguintes compostos: decametil ciclopentassiloxano (41,62%) e dodecametil ciclohexassiloxano (32,22%). Em menor proporção, foram observados octametil ciclotetrassiloxano (13,53%) e tetradecametil cicloheptassiloxano (12,63%).

Octametil ciclotetrassiloxano, fórmula molecular $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4$, tem amplo uso e variedade de aplicações, incluindo os processos de fermentação, produção de café instantâneo, revestimentos de papel e cola, bebidas dietéticas, soluções de lavagem de resíduos alimentares, adesivos, têxteis, detergentes, soluções de limpeza, agentes tensoativos, produtos cosméticos, e polimento (USEPA, 1985).

Decametil ciclopentassiloxano, fórmula molecular $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, é um composto volátil utilizado como componente de produtos para cuidado pessoal (MCLACHLAN et al., 2010)

Dodecametil ciclohexassiloxano é usado na produção de cosméticos, tintas, vernizes, utensílios de cozinha, produtos relacionados à saúde e eletrônicos (HORII et al., 2008).

Tabela 5.15 - Compostos detectados no efluente do reator análise por CG/EM (Headspace)

Pico1	tr2	Nome do Composto3	%A4	Qualidade5
1	9,34	Octametil Ciclotetrassiloxano	13,53	83
2	12/05	Decametil Ciclopentassiloxano	41,62	87
3	14,64	Dodecametil Ciclohexassiloxano	32,22	87
4	16,95	Tetradecametil Cicloheptassiloxano	12,63	AMDIS

1 Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

2 tr = Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

3 Nome mais comum do composto identificado.

4 %A = Porcentagem de área normalizada, a qual indica a distribuição relativa dos compostos na amostra.

5 Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas. Foram adotados índices de qualidade > 70.

De acordo com o perfil cromatográfico do efluente do reator analisado por injeção direta foram detectados 23 picos. Dentre esses, 11 foram identificados (Tabela 5.14), sendo, em maior proporção, o amaciante e plastificante etil hexil ftalato (13,39%) e o emulsificante dimetil nonadecanamina (11,41%). Ressalta-se que o etil hexil ftalato é um composto de baixa biodegradabilidade (CETESB, 1992) e foi detectado na amostra de água residuária de lavanderia comercial afluenta ao reator.

Em menor proporção, foram observados octeno (3,20%) e éster acetato de etila (1,65%). Octeno é um hidrocarboneto com fórmula molecular C_8H_{16} , entre os principais usos estão: sínteses orgânicas de plastificantes e detergentes. Éster acetato de etila é um éster de fórmula molecular $C_4H_8O_2$, entre os usos estão: solvente geral para revestimentos (coberturas) e plásticos, síntese orgânica, pólvoras sem fumaça e produtos farmacêuticos (CETESB, 1992).

Metil fenol foi observado em 3,44% em relação à distribuição dos compostos. Comercialmente denominado cresol, e também conhecido como ácido cresílico ou tricresol, apresenta coloração castanha clara na forma líquida e é constituído por três isômeros (orto, meta e para); na forma pura é um sólido incolor com odor característico de remédio. Os cresóis são utilizados como intermediários em resinas fenólicas e plastificantes (éster fosfórico), herbicidas (MCPA e MCPP), borracha, desodorizantes, antissépticos, desinfetantes, corantes, plásticos, conservante de madeira, produtos para limpeza de peças de automóveis, bactericidas e na produção sintética de vitamina E. O uso do cresol está proibido nos Estados Unidos e na União Europeia desde novembro de 2005 (CETESB, 2013).

Tabela 5.16 - Compostos detectados no efluente do reator por injeção da amostra

#Pico 1	tr 2	Nome do Composto 3	% A 4	Qualidade 5
1	6,12	Etil Octeno	3,2	86
2	8,35	Metil Fenol	3,44	AMDIS
3	8,60	Acetato de Butóxi Etila	1,65	AMDIS
4	9,11	Trimetil Cicloexenona	1,98	AMDIS
5	15,70	Dietil Ftalato	3,02	AMDIS
7	19,09	Dimetil Pentadecilamina	4,43	94
8	20,67	Octatiocano	1,18	83
10	21,05	Dimetil Nonadecanamina	11,41	AMDIS
11	23,66	Éster Etil Hexil do Ácido Hexanodiólico	3,96	AMDIS
13	24,91	Etil Hexil Ftalato	13,39	97
20	28,12	Éter de Diglicidil Bisfenol A	2,99	81

1 Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

2 tR = Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

3 Nome mais comum do composto identificado.

4 %A = Porcentagem de área normalizada, a qual indica a distribuição relativa dos compostos na amostra.

5 Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas. Foram adotados índices de qualidade > 70.

O destino de um composto no sistema de tratamento é ditado pela sua estrutura química, que influencia grandemente sua taxa de degradação e remoção (CIRJA et al., 2008). Por isso, a necessidade de conhecer todos os compostos presentes no efluente a ser tratado.

Por meio da estrutura química de cada composto, tem-se a partição do contaminante na fase líquida e sólida dos reatores biológicos. Por exemplo, os alquilbenzenos sulfonados de cadeia linear (LAS) apresentam longas cadeias alquílicas e, por isso, são preferencialmente encontrados adsorvidos no lodo (biomassa) e material suporte; ao passo que os homólogos menores deste surfactante aniônico se encontram em maior proporção no efluente (TERZIC et al., 2005).

Dessa forma, efluentes de estações de tratamento de esgoto podem conter variedade de compostos orgânicos, como observado neste trabalho. Destaca-se também que o efluente é,

muitas vezes, despejado em mananciais de água potável, portanto a poluição com contaminantes orgânicos é de grande preocupação (KIMURA et al., 2004).

5.4 Balanço de massa

O balanço de massa global para o LAS foi realizado a fim de se determinar a fração do surfactante biodegradada. Ressalta-se que este cálculo não pode ser realizado apenas considerando o que está em solução devido à capacidade de adsorção deste composto.

Desta forma, o ensaio de adsorção serviu para se determinar a quantidade LAS adsorvido no sistema ao final da operação do reator, ou seja, após 442 de operação.

A análise prévia do lodo utilizado como inóculo indicou ausência do surfactante adsorvido. O LAS presente no afluente e efluente em solução foi quantificado ao longo de todo o período de operação, enquanto o LAS adsorvido na biomassa desenvolvida no separador de fases, na biomassa do distribuidor, na biomassa efluente e no material suporte foi quantificado ao final da última etapa operacional.

Foi verificado que, durante o período de operação, o reator recebeu 10.936 mg de LAS, sendo que 4.529 mg foram observados no efluente (Tabela 5.17).

Do total de LAS removido ao longo de todo o período de operação, 1,6% foi removido por adsorção, sendo que a maior porcentagem do LAS adsorvido foi obtida na biomassa efluente, correspondendo a, aproximadamente, 98% do total adsorvido. A Tabela 5.15 mostra os valores encontrados.

Tabela 5.17 – Valores de LAS adsorvido

Balanço de massa	LAS (mg)	%
Adsorvido na areia	0,97	0,55
Adsorvido na biomassa efluente	174,32	97,84
Adsorvido na biomassa do separador	2,65	1,49
Adsorvido na biomassa do distribuidor	0,22	0,12
Total adsorvido	178,16	100

Por meio do balanço de massa, foi verificado que 56,96% do LAS adicionado ao reator foram removidos por degradação biológica (Tabela 5.16).

Tabela 5.18 – Fração de LAS removido e biodegradado no RALF

Entrada (mg)	Saída (mg)	Remoção (%)	Adsorvido (mg)	Degradado (%)
10.936,37	4.528,68	58,59	178,16	56,96

Oliveira et al. (2013) avaliou a remoção de LAS em reator anaeróbio de leito fluidificado com areia como material suporte, TDH de 18 horas e sacarose e extrato de levedura como co-substratos. A autora obteve em média 93% de biodegradação para 8 a 46 mg.L⁻¹ de LAS afluyente. Provavelmente, essa alta eficiência foi devida à utilização somente de LAS comercial na composição do substrato sintético.

Carosia (2011), ao avaliar a remoção de 14,4±3,5 mg/L de LAS presente em sabão em pó comercial, verificou por meio do balanço de massa final que 42,4% do LAS adicionado ao reator foram removidos por degradação biológica, 0,9% ficaram adsorvidos na biomassa do leito e 4,5% adsorvidos na biomassa efluente.

6 CONCLUSÕES

- Em relação à caracterização da água residuária de lavanderia comercial utilizada na alimentação do reator, não se verificou característica homogênea. A elevada concentração do surfactante resultou em baixas razões de mistura, sendo que o LAS representou baixa contribuição na DQO;
- Trinta e três compostos orgânicos xenobióticos foram detectados na água residuária de lavanderia, ao passo que, no efluente do reator, foram quinze. Destacam-se solventes, fragrâncias, auxiliares na produção de produtos de limpeza, conservantes, repelentes, antioxidantes, amaciantes, plastificantes e emulsionantes. Muitos dos compostos identificados apresentam toxicidade a organismos aquáticos, algas e bactérias;
- A água residuária em estudo pôde ser considerada como impactante ao meio ambiente, visto suas elevadas concentrações de LAS, DQO e demais compostos indicados na caracterização físico-química, somados aos compostos xenobióticos detectados na análise por CG/EM;
- Eficiência elevada de remoção de matéria orgânica foi verificada para TDH próximo de 18 e 23 horas para água residuária contendo LAS e outros compostos tóxicos.
- Mesmo com as instabilidades do sistema, obteve-se remoção satisfatória de DQO (média acima de 80% para todas as etapas);
- A melhor remoção de LAS foi obtida na etapa com menor concentração do surfactante afluente e TDH de 17,8 horas. O aumento da concentração do surfactante e do TDH não correspondeu em aumento da eficiência de remoção de LAS; ao contrário, houve redução desta.
- A retirada da sacarose como co-substrato somada à instabilidade reacional pela elevação da temperatura influenciou negativamente na remoção do LAS, que diminuiu de $65,3 \pm 14,3\%$ na Etapa II (com sacarose e TDH de 18,6 horas) para $40,9 \pm 20,6\%$ na Etapa IV (sem sacarose e TDH de 18 horas).

- Na última etapa (IV), pôde-se observar aumento na concentração dos sólidos suspensos totais. Possivelmente, a nova biomassa adicionada ao reator não teve tempo suficiente para adaptar-se aos compostos presentes na água de lavanderia. Além disso, a ausência da sacarose como co-substrato favoreceu a liberação de sólidos do reator.
- Foi observada diversidade de morfologias microbianas, corroborando a hipótese de que a degradação do LAS é decorrente de consórcio microbiano.

7 REFERÊNCIAS¹

ABBOUD, M.M.; KHEIFAT, K.M.; BATARSEH, M.; TARAWNEH, K.A.; AL-MUSTAFA, A.; AL-MADADHAH, M. Different optimization conditions required for enhancing the biodegradation of linear alkylbenzosulfonate and sodium dodecyl sulfate surfactants by novel consortium of *Acinetobacter calcoaceticus* and *Pantoea agglomerans*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 41, n. 4, p. 432-439, 2007.

AHMAD, J., EL-DESSOUKY, H. Design of amodified low cost treatment system for the recycling and reuse of laundry waste water. **Resources, Conservation and Recycling**; v. 52, n. 7, p. 973-978, 2008.

AL-JAYYOUSI, O. R. Greywater reuse: towards sustainable water management. **Desalination**, v. 156, n. 1, p. 181-192, 2003.

APHA/AWWA/Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 20th ed. Washington, DC, USA, 2005.

ARMENANTE, P.M. Biotreatment of industrial and hazardous waste. In.: LEVIN, M. A.; GEALT, M.A. New York: McGraw-Hill, 1993.

ARSHAD, K.; MUJAHID, M. **Biodegradation of textile materials**, 2011, 55 f. Dissertação (Mestrado), The Swedish School of Textiles, Universidade de Boras, 2011.

ASOK, A. K.; JISHA, M. S. Assessment of soil microbial toxicity on acute exposure of the anionic surfactant linear alkylbenzene sulphonate. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 5, n. 5, p. 354-363, 2012.

BERNA, J.L.; CASSANI, G.; HAGER, C.D; REHMAN, N.; LÓPEZ, I.; SCHOVANECK, D.; STEBER, J.; TAEGER, K.; WIND, T. Anaerobic biodegradation of surfactants – Scientific review. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 44, n. 6, p. 312, 2007.

BIGARDI, T.A.R., NUNES, A. J. T., CARRA L. P., FADINI, P. S. 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.

¹De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

BLANCO, E. **Caracterização e tratamento de água residuária de lavanderia comercial em reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais**. 2012. 92 p. Trabalho de Graduação – Escola de Engenharia de São Carlos, 2012.

BRAGA, J. K.; VARESCHE, M. B. A. **Commercial laundry water characterization for anaerobic treatment in fluidized bed reactor**. In: X Oficina e Seminário Latino Americano de Digestão Anaeróbia (DAAL), p. 1-5, Ouro Preto, MG, 2011.

BRAGA, J K ; MOTERANI, F. ; MACEDO, T Z ; SILVA, E. L. ; VARESCHE, M. B.A. **Anaerobic fluidized bed reactor applied to the removal of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) present in laundry wastewater**. Em: Ecotechnologies for Wastewater Treatment, 2012, Santiago de Compostela. Proceeding of Ecotechnologies for Wastewater Treatment, v. 1, p. 1-4, 2012.

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

CHATTERJEE, T.; BHATTACHARYYA, D. K.; Biotransformation of limonene by *Pseudomonas putida*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 55, n. 5, p. 541-546, 2001.

CIRJA, M.; IVASHECHKIN, P.; SCHÄFFER, A.; CORVINI, P. F. X; Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 7, n. 1, p. 61-78, 2008.

COSTA, R. B. **Avaliação Comparativa da Degradação Anaeróbia de Alquilbenzeno Linear Sulfonado em Reator de Leito Fluidificado**. Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.

CHRISTOVA-BOAL, D.; EDEN, R. E.; MCFARLANE, S. An investigation into greywater reuse for urban residential properties. **Desalination**, v. 106, p. 391-397, 1996.

DELFORNO, T. P.; OKADA, D. Y.; POLIZEL, J.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A. Microbial characterization and removal of anionic surfactant in an expanded granular sludge bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 107, n. 0, p. 103-109, 2012.

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

DE SANEAMENTO AMBIENTAL, Companhia de Tecnologia. Fichas de informação sobre produtos químicos. 1992.

DE SANEAMENTO AMBIENTAL, Companhia de Tecnologia. Fichas de informação toxicológica. 2013. Disponível em:
< <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cresol.pdf>> Acesso em 23 de Outubro de 2013.

DILALLO, R.; ALBERTSON, E. Volatile acids by direct titration. **Journal WPCF**, v. 33, pp. 356-365, 1961.

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. **J. Braz.Chem. Soc.**, v. 117, n. 7, p. 1360-1367, 2006 a.

DUARTE, I.C.S. **Caracterização Microbiológica da Remoção e Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) em Reatores Anaeróbios com Biofilme e Células Planctônicas**. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006 b.

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**, v. 19, n. 3, p.375-385, 2008.

DUARTE, I. C. S. M., M. S.; OLIVEIRA, L. L.; OKADA, D. Y.; VARESCHE, M. B. Degradation of detergent (linear alkylbenzene sulfonate) in an anaerobic stirred sequencing-batch reactor containing granular biomass. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, n. 2, p. 129-134, 2010.

ELSGAARD, L.; POJANA, G.; MIRACAL, T.; ERIKSEN, J.; MARCOMINI, A. Biodegradation of linear alkylbenzene sulfonates in sulfate-leached soil mesocosms. **Chemosphere** v.50, p.929-937, 2003.

ERIKSSON, E.; AUFFARTH, K.; MOGENS, H. LEDIN, A. Characteristics of grey wastewater. **Urban Water**. v. 4, n.1, p. 58-104, 2002.

ERIKSSON, E., AUFFARTH, K., EILERSEN, A.M., HENZE, M., LEDIN, A., 2003. Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater. **Water SA**, v.29, n.2, p. 135–146, 2003.

FAN, L.S. Gas-liquid-solid fluidization engineering. BRENNER, N. (Ed.). Butterworths series in Chemical Engineering, 1989.

FERREIRA, F. V. **Influência do Co-Substrato na Remoção de Sabão em Pó de Uso Doméstico e na Diversidade Microbiana de Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado**. 2012. 133F. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

GARCÍA, M. T., CAMPOS, E., RIBOSA, I., LATORRE, A., SÁNCHEZ-LEAL, J. Anaerobic digestion of linear alkylbenzene sulphonates: biodegradation kinetics and metabolite analysis. **Chemosphere**, v. 60, n.11, p.1636-1643, 2005.

GREY, S. R.; BECKER, N. S. C. Contaminant flows in urban residential water system. **Urban Water**. v.4, n. 4, p. 331-346, 2002.

GROSS, A.; SHMUELY, O.; WIEL, A.; ORON, G.; RONEM, Z. Reuse of graywater for landscape irrigation in small remote desert communities. **Water and Irrigation**, v. 437, p. 29-39, 2003.

HAAGENSEN, F.; MOGENSEN, A.S.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B.K.. Anaerobic treatment of sludge: focusing on reduction of LAS concentration in sludge. **Water Science and Technology**, v.6, n. 10, p. 159-165, 2002.

HAIGH, Susan D. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. **Science of the Total Environment**, v. 185, n. 1, p. 161-170, 1996.

HARADA, M.; **Household & Cosméticos**, v. 4, n. 18, 2003.

HERA. Human and environmental risk assessment on ingredients of European household cleaning products-linear alkylbenzene sulphonate, LAS – Linear Alkylbenzene sulphonate. 2007. Disponível em: <<http://www.heraproject.com>> Acesso em 23 de Outubro de 2013

HIDALGO, M.G.; GARCÍA-ENCINA, P.A. Biofilm development and bed segregation in a methanogenic fluidized bed reactor. **Water Research** v.36, p.3083-3091, 2002.
HORI Y et al; Arch Environ Contam Toxicol 55: 701-710 (2008) (3) IVL; Swedish Environmental Research Institute, Results from the Swedish National Screening Programme 2004, IVL Report 1643: Subreport 4: Siloxanes. Disponível em: <http://www.imm.ki.se/Datavard/PDF/B1643_siloxaner.pdf> Acesso em 21 de Outubro de 2013

HUANG, J., WANG, H., JIN, Q., LIU, Y. AND WANG, Y. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite. **Journal Environmental Management**, v.84, p. 229-236, 2007.

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

JAWORSKA, J. GENDEREN-TAKKEN, H. VAN; HANSTVEIT, A.; PLASSCHE, E. VAN; FEITJEL, T. Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands. **Chemosphere**, v.47, p. 655-665. 2002.

JEFFERSON, B.; LAINE, A.; PARSONS, S.; STEPHERSON, T.; JUDD, S. Technologies for domestic wastewater recycling. **Urban Water**. v. 1, n. 4, p. 285-292, 1999.

JEFFERSON, B.; BURGESS, J. E.; PICHON, A. HARKNESS, J.; JUDD, S. Nutrient addition to enhance biological treatment of greywater. **Water resource**, v.35, n.11, p. 2701-2710, 2001.

JENKINS, S. R.; MORGAN, J. M.; SAWYER, C. L. Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. **Journal Water Pollution Control Federation**, p. 448-453, 1983.

JENSEN, J. Fate and effects of linear alkyl benzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment. **Sci. Total Environ**, v. 226, pp. 93–111, 1999.

JENSEN, J., SMITH, R.S. KROGH, P.H., VERTEEG, D.G., TEMARA, A. European risk assessment of LAS in agricultural soil revisited: species sensitivity distribution and risk estimates. **Chemosphere**, v. 69, n.6, p. 880-892, 2007.

JEPPESEN, B. Domestic greywater re-use: Australia's challenge for the future. **Desalination**, v. 106, n. 1, p. 311-315, 1996.

KIMURA, K.; TOSHIMA, S.; AMY, G.; WATANABE, Y.; J. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 245, n. 1, p. 71-78, 2004.

LARA-MARTIN, P. A.; GOMEZ-PARRA, A.; SANZ, J. L.; GONZALEZ-MAZO, E. Anaerobic degradation pathway of linear alkylbenzene sulfonates (las) in sulfate-reducing marine sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 5, p. 1670-1676, 2010.

LING, W., GUI-BIN, J., YA-QI, C., BIN, H., YA-WEI, W., DA-ZHONG, S. Cloud point extraction coupled with HPLC-UV for the determination of phthalate esters in environmental water samples. **Journal of Environmental Sciences**, v.19, p. 874–878, 2007.

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

MCLACHLAN, M. S., KIERKEGAARD, A., HANSEN, K. M., VAN EGMOND, R., CHRISTENSEN, J. H., SKJØTH, C. A. Concentrations and Fate of Decamethylcyclopentasiloxane (D5) in the Atmosphere. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 14, p. 5365-5370, 2010.

MENEZES, J. C. S. S. **Tratamento e Reciclagem do Efluente de uma Lavanderia Industrial**. 2005. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MIEURE, J. P.; WATERS, J.; HOLT, M. S.; MATTHJIS, E. Terrestrial safety assessment of linear alkylbenzene sulfonate. **Chemosphere**, v. 21, p. 252-262, 1990.

MORAES, E. M., ADORNO M. A. T., ZAIAT M. E 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, 2000, Recife - PE. Anais da VI Oficina e Seminário Latino-Americano de Digestão Anaeróbia. Recife – PE. Ed. Universitária - UFPE, 2:235-238, 2000.

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

MUNGRAY, A. K; KUMARB P., Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 63, p. 981-987, 2009

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

OGUNMOYELA, O. A.; BIRCH, G. G. Intrinsic significance of molecular aggregation in sucrose-surfactant separation by dialysis. **Food Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 229-240, 1983.

OKADA, D. Y. **Degradação de surfactante aniônico em reator UASB com água residuária de lavanderia.** 2012. 226 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

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

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

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

OLIVEIRA, L. L. **Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) e Caracterização Microbiana em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado.** 2009. 176 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

OLIVEIRA, L. L., COSTA, R. B., SAKAMOTO, I. K., DUARTE, I. C. S., SILVA, E. L., & VARESCHE, M. B. A. 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.

OTTOSON, J.; STRENSTRÖM, T. A. Faecal contamination of greywater and associated microbial risk. **Water Research**. v. 37, n. 3, p. 645-655, 2003.

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

PERALES, Jose A. et al. Molecular structure and biodegradation kinetics of linear alkylbenzene sulphonates in sea water. **Biodegradation**, v. 18, n. 5, p. 567-578, 2007.

PRATS, D.; RUIZ, F.; VAZQUEZ, B.; ZARGO, B.; BERNA, J.; MORENO, A. LAS homolog distribution shift during waste water treatment and composting ecological implications. **Environmental Toxic. Chemistry**, v.12, p.1599-1638, 1993.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C. CONVERSE, L.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal WPCF**. v. 58, p.106-411, 1986.

SABLAYROLLES, C.; VIGNOLES, M.; SILVESTRE, J.; TREILHOU, M. Trace determination of linear alkylbenzene sulfonates: application in artificially polluted soil—carrots system. **International Journal of Analytical Chemistry**, pp. 1-6, 2009.

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

SCHEIBEL, J.J. The Evolution of Anionic Surfactant Technology to Meet the Requirements of the Laundry Detergent Industry. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 7, n. 4, p. 319-328, 2004.

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

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

SEO, G. et al. Ultrafiltration combined with ozone for domestic laundry wastewater reclamation and reuse. **Water Supply**, v. 1, n. 5-6, p. 387-392, 2001.

SHAW, Philip E. Review of quantitative analyses of citrus essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 246-257, 1979.

SOSTAR-TURK,S.S.; PETRINIC,I.; SIMONIC,M. Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration.**Resources, Conservation and Recycling**,v.44, p. 185-196, 2005.

TERZIC S, MATOSIC M, AHEL M, MIJATOVIC I. Elimination of aromatic surfactants from municipal wastewaters: comparison of conventional activated sludge treatment and membrane biological reactor. **Water Sci Technol**, v. 51, n. 8, p.447–453, 2005.

THOMAS, O.; KHORASSANI, H. E.; TOURAUD, E.; BITAR, H. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. **Talanta**, v. 50, n. 4, p. 743-749, 1999.

TORRES, P. **Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgoto sanitário sob diferentes condições de operação.** 1992. 175 f. Dissertação (Mestrado), EESC, USP, São Carlos, 1992.

USEPA/OTS; Tech Sup Doc Octamethyl cyclotetrasiloxane (1985)

VOLKERING, F.; BREURE, A. M.; RULKENS, W. H. Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation. **Biodegradation**, v. 8, n. 6, p. 401-417, 1997.

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

WILKES, H.; RABUS, R.; FISCHER, T.; ARMSTROFF, A.; BEHRENDTS, A.; WIDDEL, F. Anaerobic degradation of n-hexane in a denitrifying bacterium: Further degradation of the initial intermediate (1-methylpentyl)succinate via c-skeleton rearrangement. **Archives of Microbiology**, v. 177, n. 3, p. 235-243, 2002.

ZHANG, C., BENNETT, G.N. Biodegradation of xenobiotics by anaerobia bacteria. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 67, n. 5, p. 600-618, 2005.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Ácidos Orgânicos Voláteis da Caracterização da Água de lavanderia

Ácidos	Amostra de Água de Lavanderia							Média	Desvio
	1	2	3	4	5	6	7		
málico	<LD*	5,14	5,22	10,44	<LD*	<LD*	<LD*	6,93	2,48
succínico	<LD*	7,39	<LD*	<LD*	<LD*	<LD*	<LD*	7,39	0,00
lático	21,49	15,76	35,07	70,14	138,92	46,31	51,03	54,10	38,58
fórmico	6,59	3,94	3,87	7,74	6,12	2,04	8,05	5,48	2,08
acético	12,29	9,86	11,67	23,34	15,35	5,12	8,72	12,33	5,37
propiónico	10,66	10,76	12,67	25,34	29,37	9,79	11,24	15,69	7,50
isobutírico	13,79	10,92	14,84	29,68	17,04	5,68	9,04	14,43	7,15
butírico	<LD*	<LD*	13,91	27,82	<LD*	<LD*	<LD*	20,87	6,96
isovalérico	32,26	11,96	<LD*	<LD*	18,17	6,06	7,83	15,25	9,47
valérico	<LD*	<LD*	<LD*	<LD*	15,06	5,02	6,43	8,84	4,44
capróico	<LD*	<LD*	<LD*	<LD*	16,38	5,46	<LD*	10,92	5,46
Etanol	58,25	384,60	38,87	77,74	60,98	20,33	62,73	100,50	117,25

LD* = Limite de detecção

APÊNDICE B - Ácidos Orgânicos Voláteis no efluente do Reator

AGV (mg.L ⁻¹)	Etapas I	Etapas II	Etapas III	Etapas IV
Cítrico	<LD*	<LD*	<LD*	2,54±0,6
Málico	<LD*	<LD*	5,74±1,7	4,55±1,8
Succínico	9,58±6,2	7,8±0,8	2,58±0,5	2,21±0,3
Lático	3,51±5,5	2,62±0,6	4,85±1,3	3,71±1
Fórmico	4,95±2,5	<LD*	4,12±1,3	7,66±4,5
Acético	9,44±9,7	<LD*	3,7±1,06	3,70±1,4
Propiónico	29,47±22,3	5,12±0,6	12,65±6,9	4,21±1,5
Isobutírico	6,25±2,8	3,06±1,8	2,96±1,13	6,31
Butírico	6,97±7,9	1,77±0,4	2,15±0,72	<LD*
Isovalérico	59,48±66	10,06±9,9	11,9±12,2	7,64±2,1
Valérico	14,14±1,7	<LD*	10,15±1,5	16,65±3,6
Capríico	11,77±8,9	8,18±1,2	9,22±1,7	<LD*
TOTAL	135,56	38,61	70,02	59,18

LD* = Limite de detecção