

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

GABRIELE GARCIA DE FIGUEIREDO JORGE

Remoção de LAS de água residuária de lavanderia combinada com esgoto
doméstico em reator de leito fluidificado em escala aumentada

São Carlos

2017

GABRIELE GARCIA DE FIGUEIREDO JORGE

Remoção de LAS de água residuária de lavanderia combinada com esgoto
doméstico em reator de leito fluidificado em escala aumentada

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Bernadete
Amâncio Varesche

São Carlos

2017

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

J82r Jorge, Gabriele Garcia de Figueiredo
Remoção de LAS de água residuária de lavanderia
combinada com esgoto doméstico em reator de leito
fluidificado em escala aumentada / Gabriele Garcia de
Figueiredo Jorge; orientadora Maria Bernadete Amâncio
Varesche. São Carlos, 2017.

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

1. Surfactante aniônico. 2. Co-substrato. 3.
Etanol. 4. Areia. 5. HPLC. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Gabriele Garcia de Figueiredo Jorge**

Data da Defesa: 17/11/2017

Comissão Julgadora:

Resultado:

Maria Bernadete Amancio Varesche Silva (Orientador(a))

Aprovada

Laís Américo Soares

Aprovada

Fabício Motteran

Aprovada



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus por todo cuidado e sustento em todo esse tempo que estive em São Carlos, pela oportunidade e privilégio de estudar nessa universidade, por sempre estar comigo e por me conduzir em todos meus caminhos.

Agradeço a meus queridos pais, Nagib e Graziela, por sempre darem o melhor pra mim, por sempre estarem prontos para ajudar, pela paciência, pelas orações, e por todo apoio e carinho.

A minha querida irmã Giovana, por sempre me apoiar, ser minha melhor amiga, por me animar e tornar meus dias mais divertidos.

Às minhas avós, tios, primos que me apoiaram de várias maneiras.

À prof.^a Dra. Maria Bernadete A. Varesche pela orientação, oportunidade, paciência, ensinamento e correções.

À doutoranda Thaís Zaninetti Macedo por toda ajuda, ensinamentos, paciência e ter ajudado a tornar esse trabalho possível.

A Ana Luísa do Vale Marques, minha *lab partner*, por toda ajuda e ter estado comigo nessa aventura.

A todas as pessoas do LPB por me acolherem, pela amizade, por sempre estarem dispostos a ajudar, por me socorrerem nos momentos mais difíceis, pelo aprendizado e por tornarem o cotidiano no LPB mais leve.

Aos amigos da ABU, minha segunda família, pelo acolhimento, orações, apoio. Agradeço pelos momentos maravilhosos e de aprendizado que passamos juntos!

A todos vocês meus sinceros agradecimentos!

*"Quanto mais eu estudo a natureza mais
fico impressionado com a obra do Criador.
Nas menores de suas criaturas Deus
colocou propriedades extraordinárias..."*

Louis Pasteur

RESUMO

JORGE, G. G. F. **Remoção de LAS de água residuária de lavanderia combinada com esgoto doméstico em reator de leito fluidificado em escala aumentada.** 2017. Monografia (Trabalho de Graduação) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

No presente estudo avaliou-se a remoção do surfactante aniônico alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) de água residuária de lavanderia comercial combinada com esgoto doméstico, e a influência de etanol como co-substrato em reator de leito fluidificado (RLF) sob condição facultativa e em escala aumentada (19,8 L), preenchido com areia como material suporte e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 18 ± 5 horas. O período de operação do reator, 272 dias, foi dividido em cinco fases. Na fase I ocorreu remoção de LAS de $54,2 \pm 13,9\%$ para $19,8 \pm 10,8 \text{ mg.L}^{-1}$ afluente. A eficiência média de remoção de matéria orgânica para esta etapa foi de $49,6 \pm 14,9\%$ para DQO afluente de $417,6 \pm 166,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Na fase II, foi adicionado 50 mg.L^{-1} de etanol, obtendo remoção de LAS de $57,7 \pm 22,7\%$ para $23,8 \pm 16,8 \text{ mg.L}^{-1}$ afluente e remoção de DQO de $54,4 \pm 10,8\%$ para $518,2 \pm 190,7 \text{ mg.L}^{-1}$ afluente. Na fase III, para 200 mg.L^{-1} de etanol verificou-se remoção de LAS de $44,5 \pm 27\%$ para $23,5 \pm 11,6 \text{ mg.L}^{-1}$ afluente. A remoção de DQO foi $49,3 \pm 12,2\%$ para $665,1 \pm 163,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO afluente. Nessa etapa foi adicionado bicarbonato de sódio para tamponamento do sistema (250 mg.L^{-1}). Nas fases I, II e III foi aplicada velocidade de fluidificação 30% superior à velocidade mínima de fluidificação. Na fase IV, a velocidade de fluidificação aplicada foi reduzida para a velocidade mínima, obtendo-se remoção de LAS de $39,8 \pm 22,2\%$ para $21,9 \pm 12,4 \text{ mg.L}^{-1}$ afluente, e remoção de DQO de $57,4 \pm 14,9\%$ para $736,8 \pm 231,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO afluente. Na fase V, a velocidade de fluidificação foi reduzida para 70% da velocidade mínima de fluidificação do leito. Nesta etapa foi adicionado 300 mg.L^{-1} de bicarbonato de sódio. Para LAS afluente de $23,7 \pm 16,8 \text{ mg.L}^{-1}$ foi observada remoção de $29,9 \pm 25,7\%$; e para $948,9 \pm 416,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO afluente, foi observada remoção de $55,6 \pm 13,4\%$. A eficiência de remoção de DQO manteve-se próxima de 50%, mesmo com o aumento gradativo de DQO afluente em todas as fases. Verificou-se diminuição da eficiência de remoção de LAS a partir da fase III com a adição de 200 mg.L^{-1} de etanol. Provavelmente, sob tais condições ocorreu a acidificação do sistema, como verificado pela análise de ácidos orgânicos por cromatografia. A redução da velocidade de fluidificação nas fases IV e V, também contribuíram para a diminuição da eficiência de remoção de LAS.

Palavras-chave: Surfactante aniônico; Co-substrato; Etanol; Areia; HPLC.

ABSTRACT

JORGE, G. G. F. **Removal of LAS of laundry wastewater combined with domestic sewage in an enlarged scale fluidized bed reactor.** 2017. Monografia (Trabalho de Graduação) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

This study evaluated the removal of anionic surfactant linear alkylbenzene sulfonate (LAS) of commercial laundry wastewater combined with domestic sewage and the influence of ethanol as co-substrate in fluidized bed reactor (FBR) under facultative condition and on a pilot scale (19,8 L) filled with sand as support material, and hydraulic retention time (HRT) of 18±5 hours. The operation time totaled 272 days and was divided into five phases. In phase I, the removal of LAS was 54.2±13.9% for 19.8±10.8 mg.L⁻¹ influent. The average removal efficiency of organic matter at this stage was 49.6±14.9% for 417.6±166.5 mg.L⁻¹ of COD influent. In phase II, 50 mg.L⁻¹ of ethanol was added obtaining 57.7±22.7% of LAS removal for 23.8±16.8 mg.L⁻¹ of influent and 54.4±10.8% of COD removal for 518.2±190.7 mg.L⁻¹ influent. In phase III, for 200 mg.L⁻¹ of ethanol, it was verified LAS removal of 44.5±27% for 23.5±11.6 mg.L⁻¹ influent. The COD removal was 49.3±12.2% for 665.1±163.3 mg.L⁻¹ of COD influent. In this stage, it was required addition of sodium bicarbonate for system buffering (250 mg.L⁻¹). In phases I, II e III, it was applied fluidization velocity 30% higher than the experimentally determined minimum fluidification velocity. In phase IV, the conditions of the previous phase were maintained, however the applied fluidization velocity was reduced to the minimum velocity, obtaining LAS removal of 39.8±22.2% for 21.9±12.4 mg.L⁻¹ influent, and COD removal of 57.4±14.9% for 736.8±231.4 mg.L⁻¹ COD influent. In phase V, the fluidization velocity was reduced to 70% of the minimum fluidification velocity. In this stage, 300 mg.L⁻¹ of sodium bicarbonate was added. For LAS influent of 23.7±16.8 mg.L⁻¹, it was observed 29.9±25.7% of removal, and for 948.9±416.1 mg.L⁻¹ of COD influent, it was observed removal of 55.6±13.4%. The removal efficiency of COD remained close to 50% even with the gradual increase of influent COD in all phases. A decrease in the removal efficiency of LAS since phase III was observed with the addition of 200 mg.L⁻¹ of ethanol. Probably, under these conditions, acidification of the system occurred, as verified by organic acids analysis. The reduction of fluidization velocity in phases IV and V also contributed to decrease the removal efficiency of LAS.

Keywords: Anionic surfactant; Co-substrate; Ethanol; Sand; HPLC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura molecular do Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS).....	28
Figura 4.1 – Desenho esquemático do reator de leito fluidificado.....	37
Figura 5.1 – BoxPlot da eficiência de remoção de LAS nas fases de operação do reator.....	45
Figura 5.2 – Variação temporal da DQO filtrada afluyente e efluente e eficiência de remoção.....	47
Figura 5.3 – BoxPlot da eficiência de remoção da matéria orgânica nas fases de operação do reator.....	48
Figura 5.4 – Variação temporal de pH afluyente e efluente.....	49
Figura 5.5 – Alcalinidade Total afluyente e efluente para todas as fases de operação.....	51
Figura 5.6 – Relação AI/AP afluyente e efluente das fases operacionais do RLF.....	52
Figura 5.7 – Porcentagem de ácidos orgânicos voláteis para as etapas de operação do reator.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Fases operacionais do reator.....	36
Tabela 4.2 – Análises de caracterização físico-químicas e cromatográficas.....	38
Tabela 4.3 – Análises de monitoramento do reator.....	39
Tabela 5.1 – Valores de monitoramento de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS).....	43
Tabela 5.2 – Valores de monitoramento de DQO.....	47
Tabela 5.3 – Valores de pH afluente e efluente para cada etapa de operação do reator.....	49
Tabela 5.4 – Valores de alcalinidade total, parcial e intermediária afluente e efluente ao RLF.....	50
Tabela 5.5 – Razão entre a alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP) para afluente e efluente.....	52
Tabela 5.6 – Concentração de ácidos orgânicos voláteis para as etapas de operação do reator.....	54
Tabela 5.7 – Sólidos suspensos efluente nas fases de operação do reator.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AI	Alcalinidade intermediária
AOV	Ácidos orgânicos voláteis
AP	Alcalinidade parcial
APHA	American Public Health Association
cm	Centímetros
CMC	Concentração micelar crítica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DQO	Demanda química de oxigênio
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EGSB	<i>Expanded granular sludge bed</i> (reator de leito granular expandido)
g	Gramma
h	Hora
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alta eficiência)
L	Litro
LAS	<i>Linear alkylbenzene sulfonate</i> (alquilbenzeno linear sulfonado)
LPB	Laboratório de Processos Biológicos
m	Metro
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milimetro
M	Molar
PAH	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i> (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos)
PCB	<i>Polychlorinated biphenyls</i> (bifenilas policloradas)
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
RAHLF	Reator anaeróbio horizontal de leito fluidificado
RALF	Reator anaeróbio de leito fluidificado
RLF	Reator de leito fluidificado

s	Segundo
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	<i>Upflow anaerobic sludge blanket</i> (reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)
USP	Universidade de São Paulo
°C	Graus Celsius

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	25
2.1. Objetivo Principal	25
2.2. Objetivos Específicos	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1. Surfactantes	27
3.2. Alquilbenzeno linear sulfonado	27
3.3. Impactos ambientais	28
3.4. Degradação do LAS	29
3.5. Água residuária de lavanderia	31
3.6. Reator de leito fluidificado	31
3.7. Co-substratos	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1. Etapas de operação do reator	35
4.2. Reator de leito fluidificado	37
4.3. Inóculo	38
4.4. Caracterização de água residuária de lavanderia e esgoto doméstico	38
4.5. Análises físico-químicas e cromatográficas	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. Caracterização da água residuária de lavanderia comercial e do esgoto doméstico	41
5.1.1. Água residuária de lavanderia comercial	41
5.1.2. Esgoto doméstico	42
5.2. Monitoramento do reator de leito fluidificado	43
5.2.1. Remoção de alquilbenzeno linear sulfonado	43
5.2.2. Remoção de matéria orgânica	46
5.2.3. pH e alcalinidade	48
5.2.4. Ácidos orgânicos voláteis	53
5.2.5. Sólidos suspensos totais	55
6. CONCLUSÕES	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1. INTRODUÇÃO

Surfactantes, também conhecidos como tensoativos, são a principal matéria-prima para a fabricação de detergentes e produtos de limpeza, além de serem utilizados em produtos de higiene pessoal, têxteis, tintas, polímeros, pesticidas, produtos farmacêuticos, indústrias de papel e celulose (ASOK 2012).

Os tensoativos têm como característica a capacidade de reduzir a tensão superficial da água, e contém em sua estrutura molecular uma parte hidrofílica (afinidade à água) e outra hidrofóbica (repulsão à água). Essa característica contribui para a ação detergente dessa substância.

A produção total de surfactantes, com exceção do sabão, somente na Europa Ocidental em 2013 foi de 2,98 milhões de toneladas (EUROPEAN COMMITTEE OF ORGANIC SURFACTANTS AND THEIR INTERMEDIATES, 2014). O surfactante aniônico mais utilizado no mundo é o alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), representando próximo de 40% de todo tensoativo comercializado mundialmente. Isso é devido à suas propriedades físico-químicas e moleculares vantajosas e ao seu baixo custo (GARCIA et al. 2005).

O LAS é uma substância recalcitrante, e sua toxicidade pode inibir os microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico de água residuária, além de ser responsável pela formação de espumas em estações de tratamento de esgoto e corpos d'água (OLIVEIRA, 2010). Isso, somado ao elevado consumo de LAS, implicam em considerável impacto ambiental, evidenciando a importância de estudos na remoção desse surfactante do ambiente.

Desse modo, no Laboratório de Processos Biológicos (LPB – Escola de Engenharia de São Carlos – USP), têm sido realizados estudos com o objetivo de compreender e obter satisfatória remoção de LAS em reatores anaeróbios de diferentes configurações. Dentre esses estudos, podem-se citar as seguintes configurações: reator anaeróbio de leito granular expandido (EGSB) (Delforno et al 2014, Okada et al. 2013c e Moura, 2017); reator de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) (Okada et al., 2013a); reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) (Duarte et al., 2008); e reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF) (Macedo et al., 2015 e Braga et al., 2015).

Dentre as configurações de reator estudadas, sabe-se que no RALF são obtidas algumas vantagens, como maior contato dos microrganismos com o surfactante pela elevada transferência de massa; tempo de detenção hidráulica menor; diluição do afluente, diminuindo

o efeito tóxico dos surfactantes aos microrganismos; demanda de pequenas áreas para construção, entre outros.

Um importante aliado na degradação de LAS é o uso de co-substratos facilmente degradáveis que auxiliam na biodegradação de compostos recalcitrantes, como o LAS, por meio do processo de co-metabolismo.

Outro recurso utilizado para diminuir o efeito tóxico do LAS aos microrganismos degradadores, bem como suavizar choques de carga orgânica, pH, alcalinidade e temperatura, é a recirculação do efluente, a qual é empregada em reatores (AKUTSU, 1985), sendo assim uma das vantagens do reator de leito fluidificado. A elevada recirculação também possibilita o aumento da velocidade ascensional da massa líquida sem interferir negativamente no tempo de detenção hidráulica.

O aumento da velocidade ascensional melhora as condições de transferência de massa entre a biomassa e substrato, uma vez que a elevação dessa velocidade causa aumento na altura do leito por este se expandir, aumentando o espaço entre as partículas do leito. Isso somado às maiores condições de turbulência do leito favorecerem os parâmetros relacionados à transferência de massa.

Desse modo, no presente trabalho, pretendeu-se avaliar a remoção do surfactante LAS em água residuária de lavanderia comercial combinada com esgoto doméstico utilizando reator de leito fluidificado sob condição facultativa em escala aumentada, utilizando diferentes vazões de fluidificação, na presença de etanol como co-substrato.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Principal

O principal objetivo do trabalho foi avaliar a remoção de LAS de água residuária de lavanderia comercial combinada com esgoto doméstico em reator de leito fluidificado sob condição facultativa e em escala aumentada para diferentes vazões de fluidificação e dosagens de co-substrato (etanol).

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a remoção de surfactante aniônico LAS em função do tempo de operação do reator;
- Avaliar a remoção de matéria orgânica em função do tempo de operação do reator;
- Avaliar a influência da adição de etanol como co-substrato na alimentação do reator;
- Avaliar a produção de ácidos orgânicos voláteis durante a operação do reator;
- Avaliar características físico-químicas da água residuária de lavanderia comercial e do esgoto doméstico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Surfactantes

Agentes de limpeza de origens diversas vêm sendo utilizados há muito tempo pela humanidade. Na composição da maioria desses agentes estão os surfactantes.

Surfactantes, também chamados tensoativos, englobam quaisquer compostos que alteram, mais comumente reduzem, a tensão superficial da água e modificam a tensão interfacial de duas soluções aquosas (BORSATO et al., 2004).

Todos os tensoativos contêm uma parte da molécula que tem afinidade à água (hidrofílica) e outra repulsão à água (hidrofóbica) (BORSATO et al., 2004). De acordo com Bigardi et al. (2003), a classificação dos surfactantes é feita de acordo com a carga elétrica da parte hidrofílica. Desse modo, a parte polar da molécula pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não iônica ou anfotérica; já a parte apolar geralmente é uma cadeia de hidrocarbonetos (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Quando o agente tensoativo entra em contato com a água, suas moléculas se arranjam a fim de diminuir a repulsão da parte hidrofóbica e a água. Assim, a parte hidrofílica fica voltada para a solução e a parte hidrofóbica para o ar, resultando na diminuição da tensão superficial da água. Ao aumentar a concentração do agente tensoativo, este é propenso a ocupar a parte interna da solução, e vai formando dímeros, trímeros, tetrâmeros, até que em determinada concentração formam micelas. Essa concentração é chamada de concentração micelar crítica (CMC), e a partir desta manifesta-se a ação detergente (BORSATO et al., 2004).

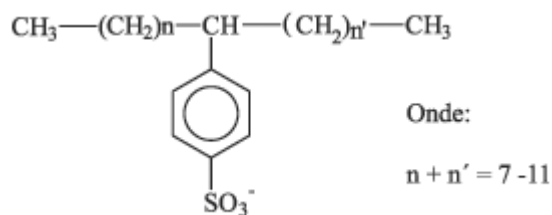
3.2. Alquilbenzeno linear sulfonado

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é o surfactante mais utilizado mundialmente em detergentes e produtos de limpeza. Em 2000 foram consumidos mundialmente 2,5 milhões de toneladas de LAS (SANZ, 2003). A utilização do LAS é devida às ótimas propriedades detergentes e a seu relativo baixo custo (GARCIA et al., 2005).

Quanto a sua estrutura, o LAS é formado por uma mistura de isômeros de posição e homólogos, apresentando cadeia alquílica linear variando entre 10 a 16 carbonos ($C_{10} - C_{16}$), com predominância de C_{10} a C_{13} (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006). Cada

homólogo contém um anel aromático sulfonado na posição *para*, e este anel aromático está posicionado na cadeia alquílica em qualquer posição, exceto dos carbonos terminais (GARCIA et al., 2005), podendo configurar 26 moléculas diferentes (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006) (Figura 3.1).

Figura 3.1 - Estrutura molecular do Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)



Fonte: Penteado, Seoud e Carvalho (2006)

3.3. Impactos ambientais

Uma vez que os surfactantes como o LAS são amplamente utilizados em produtos de limpeza devido às suas características moleculares, especial atenção deve ser dada quanto a seu destino no ambiente. A principal entrada desses surfactantes no meio ambiente acontece por meio da descarga de esgoto doméstico e água residuária comercial e industrial, e também pode ser por meio da utilização de lodos de sistemas de tratamento como condicionantes de solo (MUNGRAY; KUMAR, 2009). Segundo Mungray e Kumar (2008), a concentração de LAS no esgoto é de 3 a 21 mg.L⁻¹, e a eficiência de remoção depende do método de tratamento utilizado.

O acúmulo de LAS no meio aquático pode causar os seguintes problemas: diminuição da concentração de elementos necessários para a vida aquática como, por exemplo, o oxigênio dissolvido, em consequência da diminuição da tensão superficial água/ar; redução da permeabilidade da luz pela retenção de partículas em suspensão; aumento da concentração de compostos xenobióticos, como PCBs e PAHs presentes no sedimento, por solubilização micelar inibindo sua degradação (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006).

Além disso, um impacto ambiental devido ao uso de detergentes em geral é o aumento de fosfatos na água devido à formulação dos detergentes, que usam polifosfatos em conjunto com os surfactantes, propiciando a eutrofização (CUNHA et al., 2000).

O LAS também pode ser tóxico a seres vivos aquáticos. Cavalcante, Marinho e Barbosa (2014) destacam que *Daphnia magna* é sensível a concentrações de LAS de 1,7

mg.L^{-1} a 27 mg.L^{-1} ; e entre $0,02$ a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ deste surfactante prejudica o funcionamento das guelras dos peixes. De acordo com Warne (1999), a toxicidade dos homólogos do LAS aumenta com o tamanho da cadeia e peso molecular.

Os surfactantes também são a causa de formação de espuma em efluentes de sistemas de tratamento e nos rios reduzindo a qualidade da água (MUNGRAY; KUMAR, 2008). Segundo Borsato et al (2004), 1 a 20 ppm (ou 1 a 20 mg.L^{-1}) de LAS é o suficiente para formar espuma. Através desta pode ocorrer poluição difusa, pois promove o carreamento de partículas e metais, além do transporte de microrganismos. De acordo com Hatamura et al (1993), nas espumas formadas no rio Tietê, foram encontrados valores de concentrações de metais de 20 a 188 vezes maiores que os valores observados na água, destacando-se ferro (188 vezes), alumínio (151 vezes), cobre (60 vezes) e cádmio (50 vezes).

Quanto à legislação sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, a resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357 estabelece os valores limites de substâncias tensoativas reativas ao azul de metileno (LAS) de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ a $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em corpos de água, dependendo do enquadramento do corpo hídrico receptor em questão (CONAMA, 2005).

Em relação à presença de LAS no ambiente terrestre, a principal fonte é oriunda de lodo de esgoto, que é utilizado como fertilizante, com elevada concentração de LAS (JENSEN, 1999).

Segundo Asok e Jisha (2012), o LAS afeta a atividade microbiana, e como esta é um reflexo da fertilidade do solo, o LAS acaba por reduzir a fertilidade do solo. Ainda de acordo com esses autores, os surfactantes podem atingir os lençóis freáticos, contaminando-os.

As plantas também podem ser afetadas pela toxicidade do LAS. Cavalcante, Marinho e Barbosa (2014) relataram destruição das membranas das células radiculares das plantas em exposição ao LAS, além de modificações na permeabilidade e nos processos fisiológicos e fotossintéticos.

3.4. Degradação do LAS

Os mecanismos de remoção do LAS podem ocorrer por meio de precipitação, adsorção e biodegradação (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006), sendo a degradação considerada o mais importante para a remoção de compostos químicos presentes em ambientes aquáticos (BERNA et al., 2007).

Scott e Jones (2000) concluíram que culturas de bactérias é o principal caminho para promover a degradação do LAS, além de que a biodegradação completa ocorre por meio de consórcio de bactérias em vez de indivíduos isolados, por causa das capacidades metabólicas limitadas destes. Os microrganismos podem usar os surfactantes como substratos para obter energia e nutrientes (fonte de carbono), e também podem co-metabolizá-los por meio de reações metabólicas microbianas (YING, 2006).

Na biodegradação primária, a bactéria altera a molécula do LAS de forma que ele perde suas características de tensoativo. Na biodegradação total, também conhecida por mineralização, acontece a conversão completa da molécula do tensoativo em gás carbônico, água, sais inorgânicos, sulfato e produtos relacionados com o processo metabólico dos microrganismos (BORSATO et al., 2004).

Segundo Borsato et al. (2004), as etapas do processo de biodegradação do LAS são: oxidação de um ou dois grupos metila da cadeia alquílica resultando em grupos carboxílicos; por oxidação, diminuição em duas unidades carbônicas da cadeia alquílica; oxidação do anel aromático e quebra da ligação carbono-enxofre, liberando sulfato.

Existem muitos fatores que afetam a biodegradação do LAS, como os relacionados à sua estrutura. A biodegradação é mais rápida nos isômeros do LAS que possuem o grupamento fenila na extremidade da cadeia do que no centro dela (BORSATO et al., 2004). Outros fatores podem ser enzimas (amilase, lipase, protease), polímeros naturais modificados (carboximetil celulose) e sintéticos e branqueadores ópticos, todos esses são componentes encontrados nas formulações comerciais de tensoativos (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006).

Estudos com diferentes configurações de reatores têm mostrado a possibilidade do LAS ser degradado em condições anaeróbias. Almendariz et al. (2001), Sanz et al. (2003), e Okada et al. (2013) avaliaram a remoção do LAS em reatores de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB); Duarte (2006) e Oliveira (2006) estudaram reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF). Delforno et al. (2014), utilizaram reator anaeróbio de leito granular expandido (EGSB) para avaliar a remoção de LAS padrão e em água residuária de lavanderia. Braga et al. (2015) e Macedo et al. (2015) verificaram a remoção do LAS em água de lavanderia utilizando reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF).

Dentre essas configurações foi observada maior remoção de LAS em RALF. Macedo et al. (2015) obtiveram eficiência de remoção de LAS em água residuária de lavanderia comercial de até 77% para $20,1 \pm 6,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS afluente, utilizando co-substratos (etanol e sacarose). Oliveira et al. (2013) ultrapassou nível de eficiência de remoção de 90% para

18,8±4,2 mg.L⁻¹ de LAS afluyente utilizando areia como material suporte, e empregando-se como co-substrato sacarose e extrato de levedura. Todavia, nesse último caso foi usado LAS padrão Sigma® na alimentação do reator, enquanto Macedo et al. (2015) usaram LAS em água residuária de lavanderia comercial.

3.5. Água residuária de lavanderia

Estima-se que 10% de toda água consumida no meio urbano é destinada à lavagem de roupas, ressaltando-se, assim, a importância de estudos nessa área (MENEZES, 2005).

Segundo Ahmad e El-Dessouky (2008), a água residuária de lavagem de roupas contém elevadas concentrações de compostos químicos, como sódio, fosfato, boro, amônia, nitrogênio e surfactantes; além de alta concentração de sólidos suspensos, turbidez e demanda de oxigênio. Desse modo, a descarga dessa água sem tratamento adequado pode ocasionar prejuízos ao meio ambiente e à saúde pública.

Braga e Varesche (2014) caracterizaram água residuária de lavanderia comercial, e foram observadas diversas enzimas, metais, LAS em concentrações de 12,24 mg.L⁻¹ até 1.023,7 mg.L⁻¹, além de outros 33 compostos orgânicos xenobióticos, como solventes, fragrâncias, antioxidantes, entre outros.

De acordo com Aonghusa e Gray (2007), podem ser encontrados ainda metais pesados como cobre e zinco em águas residuárias de lavanderia devido ao uso desses em detergentes de uso doméstico. Esses autores também relatam que as formulações de detergentes mudam constantemente, necessitando de monitoramento contínuo e reavaliação das concentrações de metais em efluentes contendo detergente.

Assim, considerando-se a complexidade da composição desse tipo de água residuária, ressalta-se a importância da sua caracterização e de se realizar tratamento específico para remoção de LAS e outros compostos que possam causar danos ao meio ambiente antes da descarga desse efluente na rede de esgoto.

3.6. Reator de leito fluidificado

Reator de leito fluidificado (RLF) é uma configuração de reator que tem sido aplicado no tratamento biológico de efluente industrial e como tratamento secundário para esgoto sanitário (NICOLELLA; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 2000).

Esse reator é constituído por um vaso cilíndrico com meio suporte inorgânico que é fluidificado pela velocidade ascendente do líquido resultante das taxas de escoamento de alimentação e recirculação. No topo do reator, há um separador de fases garantindo a separação do líquido, sólido e biogás. O leito desse sistema é móvel, o filme é fixo, e há interação entre as fases sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é composta pelo biofilme e material suporte, os quais retêm a biomassa no reator; a fase líquida é o afluente a ser tratado; e a fase gasosa é proveniente da geração interna de biogás (FAN, 1989).

O RLF possui algumas vantagens em relação a outros reatores de alta taxa, como o UASB, as quais se podem citar: maior capacidade de saneamento, não entupimento do reator (como em filtros), ausência de problemas de lavagem de lodo, e demanda pequenas áreas para construção (HEIJNEN et al., 1989).

Outro ponto importante a respeito desse reator é que o afluente é diluído devido à recirculação interna, reduzindo a concentração do substrato e resultando na diminuição do efeito tóxico dos surfactantes aos microrganismos (IZA, 1991). O reator de leito fluidificado ainda favorece retenção de microrganismos e promove efetiva remoção de sólidos suspensos totais (SANZ; POLANCO, 1990).

Oliveira et al. (2010) avaliaram a eficiência de remoção de LAS padrão Sigma® em RLF utilizando diferentes materiais suporte: carvão ativado, argila expandida, pérolas de vidro e areia. O tempo de detenção hidráulica (TDH) foi de 18 horas, o inóculo foi proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de dejetos de suinocultura, e na alimentação dos reatores continham como co-substratos extrato de levedura e sacarose. A eficiência de remoção do LAS foi superior a 90% em todos os reatores. Maiores eficiências de remoção foram observadas para pérolas de vidro (99%) e areia (98%) para concentração média de LAS afluente de $18,8 \pm 4,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Os autores também observaram que a adição de LAS não prejudicou a remoção de matéria orgânica.

3.7. Co-substratos

O LAS pode afetar as bactérias que o degradam devido a sua toxicidade, fazendo-as perderem a capacidade de oxidá-lo. Necessita-se assim do emprego de co-substratos como um mecanismo para reativação da atividade microbiana, pois o LAS em si não auxilia na recuperação dos microrganismos (SCHÖRBERL, 1989).

Fontes de carbono de baixo custo e facilmente degradáveis, como os álcoois de cadeia curta (etanol e metanol), são alternativas de co-substratos mais simples (MACEDO et al., 2015). De acordo com Schörberl (1989), em condições aeróbias, os álcoois de cadeia curta podem reativar bactérias consumidoras de LAS.

Segundo Brandt, Van Leeuwen e Kooijman (2003), a inclusão de fontes de carbono facilmente degradáveis pode favorecer a biodegradação de produtos químicos persistentes pelo processo de co-metabolismo. Desse modo, produtos metabólicos de um microrganismo podem ser facilmente degradados por outros microrganismos, facilitando a biodegradação.

Abboud et al. (2007) e Khleifat (2006) estudaram o efeito de diferentes fontes de carbono (glicose, manitol, sacarose, maltose e succinato) na biodegradação de surfactantes por culturas de bactérias anaeróbias facultativas e observaram que na presença de glicose e sacarose a remoção de LAS foi mais favorável.

Ferreira (2012) estudou a remoção de LAS proveniente de sabão em pó em reator anaeróbio de leito fluidificado com co-substratos (sacarose e etanol ou apenas sacarose) juntamente com substrato sintético simulando esgoto sanitário. O tempo de detenção hidráulica (TDH) foi de 15 horas, e o estudo foi dividido em quatro etapas. Em todas as etapas a remoção de DQO foi maior que $78 \pm 8,4\%$ para $590,2 \pm 76,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO afluente. A remoção de LAS foi de $37,7 \pm 13,7\%$ para $12,4 \pm 8,4 \text{ mg.L}^{-1}$ afluente. Utilizando a análise de pareamento do teste de Scheffé, o autor concluiu não ser possível inferir o nível de importância do co-substrato nas remoções de LAS e matéria orgânica.

Delforno et al. (2012) verificaram a degradação de LAS padrão afluente de 14 mg.L^{-1} em reator anaeróbio de leito expandido (EGSB) adicionando etanol e metanol como co-substratos. A remoção de DQO foi superior a 90% em ambos TDH de 26 e 32 horas para $856 \pm 82 \text{ mg.L}^{-1}$ e $798 \pm 78 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO afluente, respectivamente. A remoção de LAS foi de $47,8 \pm 6,2$ e $73,6 \pm 5,6\%$ para respectivos TDH de 26 e 32 horas.

Carosia et al. (2014) obtiveram taxa de remoção de LAS de $48 \pm 10\%$ para concentração afluente de $14,4 \pm 3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em reator RALF com areia como material suporte e TDH de 15 horas. A remoção de DQO foi de $85,8 \pm 4,9\%$ para $607 \pm 60 \text{ mg.L}^{-1}$ afluente. Os autores utilizaram etanol ($0,75 \text{ mg.L}^{-1}$) como co-substrato, LAS proveniente de sabão em pó, e havia extrato de levedura e solução de sais no substrato sintético.

Macedo et al. (2015) avaliaram a degradação de LAS proveniente de água de lavanderia em RALF com TDH de 18 horas com areia como material suporte. O estudo teve três fases as quais se diferenciaram pelo substrato empregado. Na primeira fase (1) foram adicionados sacarose e etanol (1:1 DQO); na segunda (2), apenas etanol; e na terceira (3), não

houve adição de nenhum co-substrato. A remoção de LAS observada na primeira fase foi de 52% com LAS afluyente de $18,2 \pm 11,5 \text{ mg.L}^{-1}$; na segunda fase, 73% com LAS afluyente de $25,4 \pm 8,8 \text{ mg.L}^{-1}$; e na terceira fase, 77% para LAS afluyente de $20,1 \pm 6,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Os autores observaram eficiência de remoção de DQO durante a adaptação da biomassa de $82,9 \pm 13,6\%$ ($684 \pm 110 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO afluyente) até $94,9 \pm 4,6\%$ na fase final ($630 \pm 166 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO afluyente). A eficiência de remoção do LAS permaneceu alta entre as duas últimas fases devido à comunidade bacteriana que se desenvolveu favorecida pelo etanol. Assim, o uso de apenas etanol como co-substrato, em vez da mistura etanol e sacarose, é uma opção mais viável e eficiente para desenvolver microrganismos que irão contribuir na degradação do LAS. Portanto, este co-substrato foi utilizado no presente estudo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Etapas de operação do reator

As fases de operação deste trabalho estão apresentadas na Tabela 4.1. O período de operação totalizou 272 dias e foi dividido em cinco fases diferenciadas pela quantidade de co-substrato (etanol) e velocidade de fluidificação. As fases de inoculação e adaptação da biomassa foram realizadas anteriormente a este trabalho. As análises físico-químicas de monitoramento do reator foram LAS, pH, DQO (matéria orgânica), alcalinidade, sólidos suspensos totais e ácidos orgânicos voláteis.

Tabela 4.1 - Fases operacionais do reator

Fase I 52 dias	Água Residuária de Lavanderia e Esgoto Doméstico TDH = $21,4 \pm 2,4$ $V_f = 1,3V_{mf} \rightarrow V_f = 0,559 \text{ cm/s}$ LAS afluyente = $19,8 \pm 10,8 \text{ mg.L}^{-1}$
Fase II 62 dias	Água Residuária de Lavanderia, Esgoto Doméstico e Etanol (50 mg.L^{-1}) TDH = $17,8 \pm 2,0$ $V_f = 1,3V_{mf} \rightarrow V_f = 0,559 \text{ cm/s}$ LAS afluyente = $23,8 \pm 16,8 \text{ mg.L}^{-1}$
Fase III 63 dias	Água Residuária de Lavanderia, Esgoto Doméstico, Etanol (200 mg.L^{-1}) e Bicarbonato de Sódio (250 mg.L^{-1}) a partir de 20 de junho (21 dias após a mudança de fase) TDH = $20,9 \pm 4,7$ $V_f = 1,3V_{mf} \rightarrow V_f = 0,559 \text{ cm/s}$ LAS afluyente = $23,5 \pm 11,6 \text{ mg.L}^{-1}$
Fase IV 60 dias	Água Residuária de Lavanderia, Esgoto Doméstico, Etanol (200 mg.L^{-1}) e Bicarbonato de Sódio (250 mg.L^{-1}) TDH = $21,2 \pm 6,7$ $V_f = V_{mf} \rightarrow V_f = 0,43 \text{ cm/s}$ LAS afluyente = $21,9 \pm 12,4 \text{ mg.L}^{-1}$
Fase V 35 dias	Água Residuária de lavanderia, Esgoto Doméstico, Etanol (200 mg.L^{-1}) e Bicarbonato de Sódio (300 mg.L^{-1}) TDH = $18,4 \pm 2,6$ $V_f = 0,7V_{mf} \rightarrow V_f = 0,3 \text{ cm/s}$ LAS afluyente = $23,7 \pm 16,8 \text{ mg.L}^{-1}$

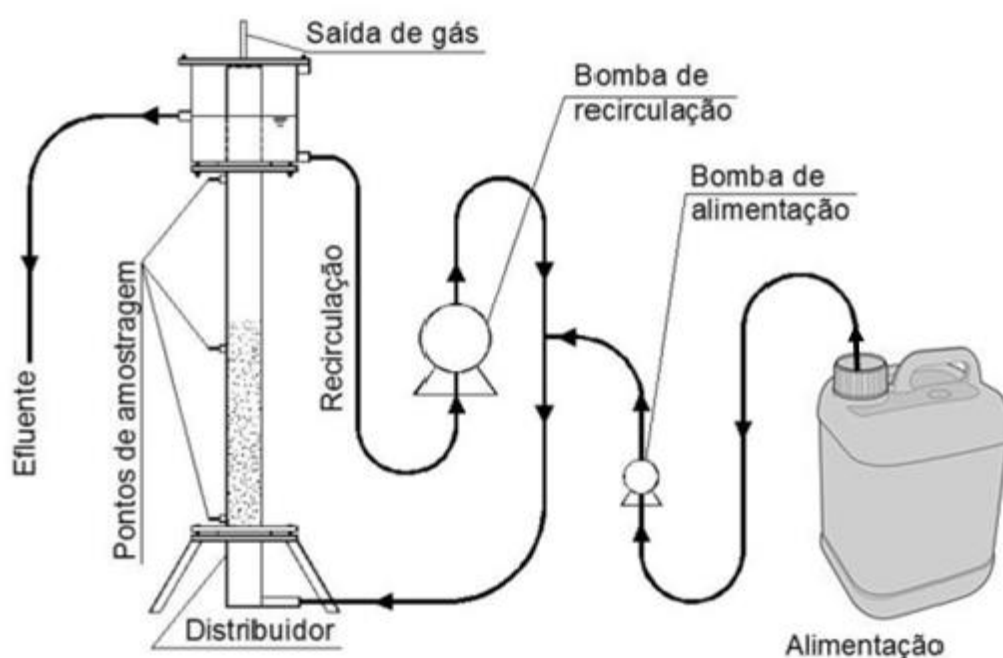
V_f = velocidade de fluidificação e V_{mf} = velocidade mínima de fluidificação. ($V_{mf} = 0,43 \text{ cm/s}$)

Fonte: O Autor

4.2. Reator de leito fluidificado

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

Figura 4.1 – Desenho esquemático do reator de leito fluidificado



Fonte: Oliveira (2010) modificado

O reator foi operado sob condição facultativa por ter sido inoculado com lodo proveniente de sistema de tratamento aeróbio de águas residuárias por lodos ativados.

O reator de leito fluidificado (RLF) foi operado com TDH de 18 ± 5 horas. O material suporte utilizado foi areia devido aos bons resultados obtidos por Oliveira et al. (2010), Braga et al. (2015) e Macedo et al. (2015). Anteriormente a sua utilização, a areia foi tratada com ácido para remover impurezas e criar microvilosidades para facilitar a adesão microbiana. Dessa forma, a areia foi imersa em solução de ácido fluorídrico (10%) até completa limpeza. Em seguida, esse material foi colocado na estufa de secagem ($105\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 24 horas (SILVA, 1985). A partícula de areia apresentou diâmetro médio de 1 mm.

A alimentação consistiu de água residuária de lavanderia comercial (aproximadamente 15 litros), esgoto (em torno de 35 litros), etanol (a partir da fase II) e bicarbonato de sódio (a partir de 21 dias do início da fase III). A velocidade mínima de fluidificação (vmf) da areia foi determinada experimentalmente anteriormente a este trabalho obtendo-se o valor de 0,43 cm/s.

4.3. Inóculo

O RLF foi inoculado previamente com lodo proveniente de sistema de lodos ativados utilizado no tratamento de água residuária da fábrica de automóveis Volkswagen localizada na cidade de São Carlos – SP (ANDRADE et al., 2015). A inoculação do reator foi realizada mediante a adaptação da biomassa à combinação de água residuária de lavanderia comercial com esgoto doméstico. O sistema foi mantido em circuito fechado por 45 dias.

4.4. Caracterização de água residuária de lavanderia e esgoto doméstico

Foi feita a caracterização físico-química da água residuária de lavanderia e esgoto doméstico, previamente à sua utilização como alimentação do reator, de acordo com os parâmetros e metodologias apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Análises de caracterização físico-químicas e cromatográficas

Parâmetros	Referências
LAS	DUARTE et al. (2006)
DQO	APHA (2005)
pH	APHA (2005)
Alcalinidade	RIPLEY et al. (1986)
Ácidos orgânicos voláteis	PENTEADO et al. (2013)

Fonte: O Autor

4.5. Análises físico-químicas e cromatográficas

As amostras de afluente e efluente do reator foram analisadas de acordo com os parâmetros e frequências dispostos na tabela 4.3.

A concentração de LAS foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – *High performance liquid chromatography*) segundo a metodologia desenvolvida por Duarte et al. (2006), utilizando HPLC (Shimadzu Co., Kyoto Japan) provido de controlador SCL10A VP, bomba LC-10AD VP, forno CTO-10A, detector de fluorescência, coluna C8 (Supelco), utilizando metanol puro e perclorato de sódio (0,075 M) como fase móvel, fluxo de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e temperatura de 35°C .

As análises de DQO, pH (potencial hidrogeniônico) e sólidos suspensos foram realizadas segundo American Public Health Association – APHA (2005); as análises de alcalinidade, de acordo com Dillalo e Albertson (1961) modificada por Ripley (1986); e ácidos orgânicos voláteis por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), de acordo com Penteado et al. (2013).

Tabela 4.3 - Análises de monitoramento do reator

Parâmetro	Método	Frequência	Referência
LAS ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cromatográfico HPLC	2x semana	Duarte et al. (2006)
DQO ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Espectrofotométrico	2x semana	APHA (2005)
Sólidos Suspensos Totais	Gravimétrico	1x semana	APHA (2005)
pH	Potenciométrico	2x semana	APHA (2005)
Alcalinidade ($\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$)	Titulométrico	2x semana	Dillalo e Albertson (1961) modificada por Ripley et al. (1986)
Ácidos Orgânicos Voláteis ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cromatográfico	1x semana	Penteado et al. (2013)
Vazão ($\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$)	Volumétrico	Diariamente	-

Fonte: O Autor

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

5.1.1. Água residuária de lavanderia comercial

Observou-se $85,3 \text{ mg.L}^{-1}$ a $236,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS na água residuária de lavanderia comercial e valor médio de $133,7 \pm 51,6 \text{ mg.L}^{-1}$. A variação entre as concentrações desse surfactante neste presente estudo não foi tão elevada quanto de outros trabalhos. Braga e Varesche (2014) observaram elevada variação da concentração de LAS em água residuária de lavanderia, com mínima de $12,24 \text{ mg.L}^{-1}$ e máxima de $1.023,7 \text{ mg.L}^{-1}$ obtendo-se média de $163,6 \pm 247,9 \text{ mg.L}^{-1}$. Costa (2009) obteve $44,2$ a $484,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS em água residuária de lavanderia, com média de $152 \pm 151 \text{ mg.L}^{-1}$. Os diferentes valores de concentração de LAS observados por esses autores, e no presente estudo, apontam que a concentração desse composto na água residuária de lavanderia depende dos produtos químicos empregados, da quantidade e marca do detergente, do tipo do material a ser lavado, entre outros fatores.

A média de DQO bruta observada foi de $820,8 \pm 336,9 \text{ mg.L}^{-1}$ com valor mínimo de $170,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e máximo de 1.135 mg.L^{-1} . Para a DQO filtrada, a DQO média obtida foi de $665,2 \pm 276,4 \text{ mg.L}^{-1}$, com valores máximo e mínimo de DQO de 915 mg.L^{-1} e 128 mg.L^{-1} , respectivamente. Braga e Varesche (2014) também observaram elevada variação de DQO, obtendo para a DQO bruta valor mínimo de 622 mg.L^{-1} e máximo de 4.796 mg.L^{-1} , resultando em média de $1710 \pm 968 \text{ mg.L}^{-1}$; e para a filtrada, valor mínimo de 415 mg.L^{-1} e máximo de 4.474 mg.L^{-1} , e média de $1471 \pm 917 \text{ mg.L}^{-1}$. Possivelmente, essa ampla variação dos valores de DQO tem relação com os fatores de influência sobre a concentração de LAS citados anteriormente.

O pH médio da água residuária de lavanderia foi de $8,6 \pm 1,6$, obtendo-se valores de máximo e mínimo de $10,14$ e $6,03$, respectivamente. O valor médio de pH encontrado por Braga e Varesche (2014) foi menor, sendo de $5,6 \pm 0,9$, pois esses autores utilizaram água residuária de lavanderia derivada de detergente ácido. Já no presente estudo, a água residuária de lavanderia utilizada era derivada de mais de um tipo de detergente, que em sua maioria eram mais alcalinos.

A alcalinidade parcial e total da água residuária de lavanderia foi de $352,7 \pm 157,1$ $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ e $431 \pm 173,9$ $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, respectivamente. Esses valores foram maiores em relação aqueles observados por Braga e Varesche (2014), que utilizaram água residuária de lavanderia derivada de detergente ácido obtendo alcalinidade total média de $25,9 \pm 20,2$ $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$.

Em relação aos ácidos orgânicos voláteis, observou-se em maior concentração o ácido láctico, ($50,2 \pm 47,9$ mgHAc.L^{-1}). Destaca-se que o desvio padrão foi alto, cujo valor mínimo observado foi de $14,9$ mgHAc.L^{-1} e máximo de 118 mgHAc.L^{-1} . A predominância de ácido láctico na água residuária de lavanderia é explicada por este ser componente da formulação de detergentes (NARAYANAN et al., 2004).

5.1.2. Esgoto doméstico

Similarmente à água residuária de lavanderia, ampla variação na concentração de LAS foi verificada na análise do esgoto doméstico também utilizado na alimentação do reator. O valor mínimo encontrado foi de $0,589$ mg.L^{-1} e máximo de $13,96$ mg.L^{-1} , com média de $5 \pm 4,3$ mg.L^{-1} .

A média de DQO bruta observada foi de $295,9 \pm 132,9$ mg.L^{-1} e média de DQO filtrada de $204 \pm 113,4$ mg.L^{-1} . Moura (2017) observou valor médio de DQO para esgoto doméstico de 317 ± 132 mg.L^{-1} , estando próximo ao valor de DQO bruta verificada no presente trabalho.

O pH médio do esgoto foi de $7 \pm 0,2$, com valor mínimo de $6,63$ e máximo de $7,34$, ou seja, próximo da neutralidade, o que é esperado para o pH do esgoto doméstico. Moura (2017) verificou pH próximo do presente trabalho, obtendo $6,8 \pm 0,1$.

A alcalinidade parcial e total do esgoto doméstico foi de $83,3 \pm 25,4$ $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ e $129,9 \pm 45,2$ $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, respectivamente. Moura (2017) obteve valores maiores, de 119 ± 25 $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ e 190 ± 33 $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ para alcalinidade parcial e total, respectivamente.

Em relação aos ácidos orgânicos voláteis, prevaleceu o ácido acético ($60,8 \pm 26,8$ mgHAc.L^{-1}).

5.2. Monitoramento do reator de leito fluidificado

5.2.1. Remoção de alquilbenzeno linear sulfonado

O reator, alimentado com esgoto doméstico e água residuária de lavanderia contendo LAS, teve seu período de operação dividido em cinco fases, as quais foram diferenciadas pela quantidade de co-substrato (etanol) e velocidade de fluidificação.

Em relação ao monitoramento de LAS, os valores médios obtidos no afluente do reator foram de $19,8 \pm 10,8 \text{ mg.L}^{-1}$ para a fase I; $23,8 \pm 16,8 \text{ mg.L}^{-1}$ para a fase II; $23,5 \pm 11,6 \text{ mg.L}^{-1}$ para a fase III; $21,9 \pm 12,4 \text{ mg.L}^{-1}$ para a fase IV; e $23,7 \pm 16,8 \text{ mg.L}^{-1}$ para a fase V. Para o efluente foram obtidos valores médios de $9 \pm 5 \text{ mg.L}^{-1}$, $9,2 \pm 6,6 \text{ mg.L}^{-1}$, $13,3 \pm 7,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $11,6 \pm 5,1 \text{ mg.L}^{-1}$, e $14,7 \pm 6,8 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente para a fase I, II, III, IV e V. Obtendo assim as eficiências de remoção de LAS de $54,2 \pm 13,9\%$, $57,7 \pm 22,7\%$, $44,5 \pm 27\%$, $39,8 \pm 22,2\%$, e $29,9 \pm 25,7\%$ para a fase I, II, III, IV e V, respectivamente (Tabela 5.1).

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

Fase Operacional	LAS afluente (mg.L^{-1})	LAS efluente (mg.L^{-1})	Eficiência de remoção (%)
I	$19,8 \pm 10,8$	9 ± 5	$54,2 \pm 13,9$
II	$23,8 \pm 16,8$	$9,2 \pm 6,6$	$57,7 \pm 22,7$
III	$23,5 \pm 11,6$	$13,3 \pm 7,5$	$44,5 \pm 27$
IV	$21,9 \pm 12,4$	$11,6 \pm 5,1$	$39,8 \pm 22,2$
V	$23,7 \pm 16,8$	$14,7 \pm 6,8$	$29,9 \pm 25,7$

Fonte: O Autor

Segundo Macedo et al. (2015), a adição de etanol ao meio proporciona fonte de carbono facilmente degradável que auxilia no desenvolvimento de microrganismos que irão contribuir na degradação do LAS. Assim acrescentou-se etanol na fase II para obter esse

auxílio na degradação de LAS. Porém, a dosagem de etanol de 50 mg.L^{-1} não foi suficiente para provocar considerável aumento na eficiência de remoção. Silva et al (2017) concluíram em seu trabalho sobre degradação de LAS em lodo anaeróbio disperso que a concentração mínima de etanol com o qual os microrganismos continuaram ativos e em crescimento na presença de LAS foi de 200 mg.L^{-1} .

Neste sentido, na fase III, aumentou-se a dosagem de etanol em relação à fase II para 200 mg.L^{-1} com o intuito de auxiliar na degradação do LAS. Entretanto, houve diminuição da eficiência de remoção desse surfactante entre a fase II e III, inferindo-se assim que a dosagem de etanol de 200 mg.L^{-1} foi desfavorável ao sistema, ou seja, a adição excessiva de etanol pode ser prejudicial ao sistema. É possível que o etanol tenha favorecido a acidificação do meio, tornando necessária a adição de bicarbonato de sódio na fase III e nas posteriores.

Em relação à fase III para a IV verificou-se redução na eficiência de remoção de LAS. Foi mantida a dosagem de etanol de 200 mg.L^{-1} , mas na fase IV a velocidade de fluidificação (v_f) foi reduzida de 30% para igual à velocidade mínima de fluidificação (ou seja, de $V_f=1,3V_{mf}$ para $V_f = V_{mf}$). Segundo Akutsu (1985), a recirculação utilizada em reatores ameniza as “cargas de choque” de diversas origens, como efeitos tóxicos. Assim, o decréscimo da eficiência de remoção aconteceu porque, com a redução da velocidade de fluidificação, a taxa de diluição também diminuiu deixando a concentração de LAS maior e, desse modo, o efeito tóxico e recalcitrante do LAS e demais componentes da água residuária de lavanderia tiveram maior impacto, prejudicando os microrganismos degradadores de LAS.

Comparando-se as fases IV e V verificou-se diminuição significativa na eficiência de remoção de LAS de 39,8% para 29,9%. Isso aconteceu porque, na fase V, diminuiu-se a velocidade de fluidificação para 30% menor que a velocidade mínima de fluidificação. Desse modo, verificou-se o mesmo problema citado anteriormente; ou seja, maior concentração de LAS e maior impacto de seu efeito tóxico e dos demais componentes da água residuária sobre os microrganismos degradadores de LAS.

Sobre a adição de co-substratos, de acordo com estudos de Abboud et al. (2007), Khleifat (2006), Okada et al. (2013), Carosia et al. (2014) e Macedo et al. (2015), a adição de fonte de carbono facilmente degradável como sacarose e etanol resulta no aumento de remoção de LAS em meio anaeróbio.

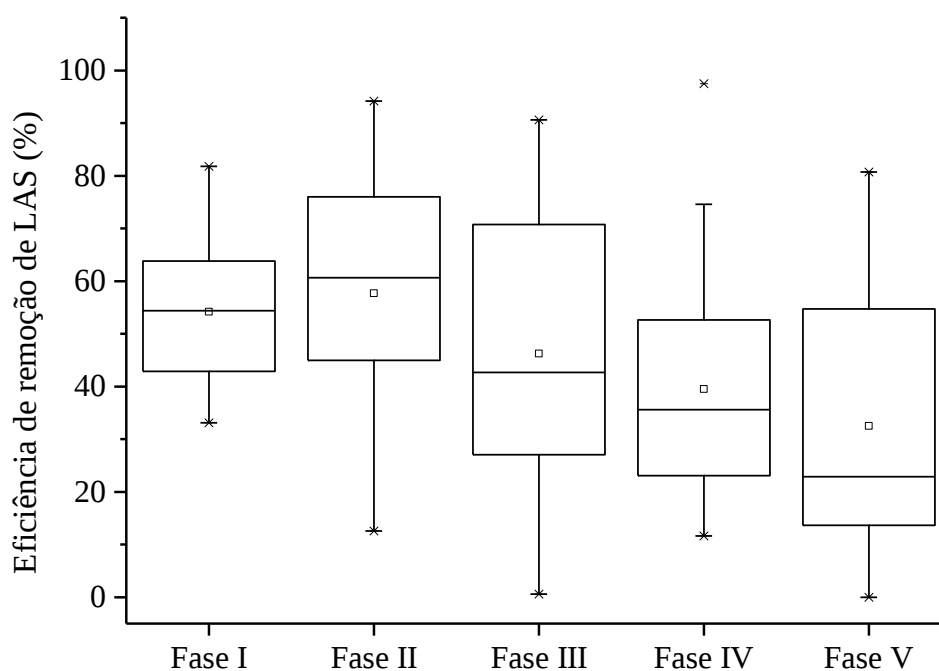
Macedo et al. (2015) verificaram a remoção de LAS em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com água residuária de lavanderia contendo LAS, com etanol e sacarose como co-substratos. Os autores obtiveram eficiência de remoção de $51,7 \pm 23,9\%$ a $76,8 \pm 16,9\%$ para LAS afluente de $18,2 \pm 11,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $21,6 \pm 6 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Tais

autores evidenciaram que o uso de etanol e sacarose como co-substratos contribuem para a degradação microbiológica do alquilbenzeno linear sulfonado.

Entretanto, no presente estudo, a adição de etanol não resultou em aumento significativo na eficiência de remoção de LAS, sendo diferente do observado nos estudos citados acima, sugerindo que o excesso de etanol pode ter prejudicado o sistema. Porém, foi verificada a interferência da velocidade de fluidificação aplicada. Velocidades muito baixas prejudicam ainda mais o sistema. Silva (1985) recomenda velocidade de fluidificação 30% maior que a velocidade mínima de fluidificação. A importância de o afluente ser diluído (e esta ser uma das vantagens do RALF) foi relatada por Iza (1991), em cujo trabalho o autor mencionou que a diluição do afluente diminui a concentração do substrato e o efeito tóxico dos surfactantes aos microrganismos.

Ressalta-se que neste trabalho foi empregado esgoto doméstico e água residuária de lavanderia comercial, ou seja, efluentes reais e complexos, que podem ter interferido na eficiência de remoção do sistema. Como indicado na caracterização, esta água residuária contém ácidos orgânicos e outros componentes recalcitrantes que podem prejudicar a eficiência de remoção do sistema.

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



Fonte: O Autor

5.2.2. Remoção de matéria orgânica

Os valores médios de DQO afluente foram de $417,6 \pm 166,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $518,2 \pm 190,7 \text{ mg.L}^{-1}$, $665,1 \pm 163,3 \text{ mg.L}^{-1}$, $736,8 \pm 231,4 \text{ mg.L}^{-1}$, e $948,9 \pm 416,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para a fase I, II, III, IV e V, respectivamente (Tabela 5.2).

Observou-se que os valores médios de DQO afluente foram aumentando em cada fase de operação do reator. Entre as fases I e II, esse aumento provavelmente ocorreu após adicionar etanol, que é fonte de substrato, na alimentação do reator na fase II (50 mg.L^{-1}). Na fase III, isso pode ter ocorrido devido ao aumento na dose de etanol (200 mg.L^{-1}).

Quanto à eficiência de remoção de DQO, observou-se em torno de 50% em cada etapa de operação (Tabela 5.2). As maiores eficiências foram observadas nas etapas IV e V, nas quais a adição de etanol foi de 200 mg.L^{-1} e as velocidades de fluidificação foram respectivamente igual e 30% menor que a velocidade mínima de fluidificação. Assim, as maiores eficiências ocorreram nessas etapas provavelmente pela maior quantidade de matéria facilmente degradável (etanol), a qual auxilia na remoção da matéria orgânica.

Verificou-se também que apesar da DQO afluente aumentar em cada fase, isso não abalou a eficiência de remoção, a qual continuou com média próxima de 50%. A eficiência pode ter sido mantida pelo auxílio da adição de etanol como co-substrato.

Okada et al. (2013b) obtiveram menor remoção de DQO na etapa em que utilizaram quantidade reduzida de co-substrato (extrato de levedura, etanol e metanol) em reator UASB.

Em outros trabalhos utilizando RALF foram observadas elevadas eficiências de remoção de DQO empregando co-substratos e TDH de 18 horas. Por exemplo, Oliveira et al. (2010) obtiveram remoção de matéria orgânica de $91 \pm 3\%$ para $665 \pm 50 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO afluente utilizando $24,4 \pm 3,7 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS padrão afluente, e sacarose e extrato de levedura como co-substratos. Braga (2014), usou água residuária de lavanderia comercial diluída contendo $23,34 \pm 5,49 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS, e sacarose e extrato de levedura como co-substratos. A autora obteve $90,9 \pm 3,3\%$ de eficiência de remoção para $686 \pm 93 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO afluente. No entanto, nesses trabalhos foram usados reatores em escala de bancada e sem esgoto na alimentação.

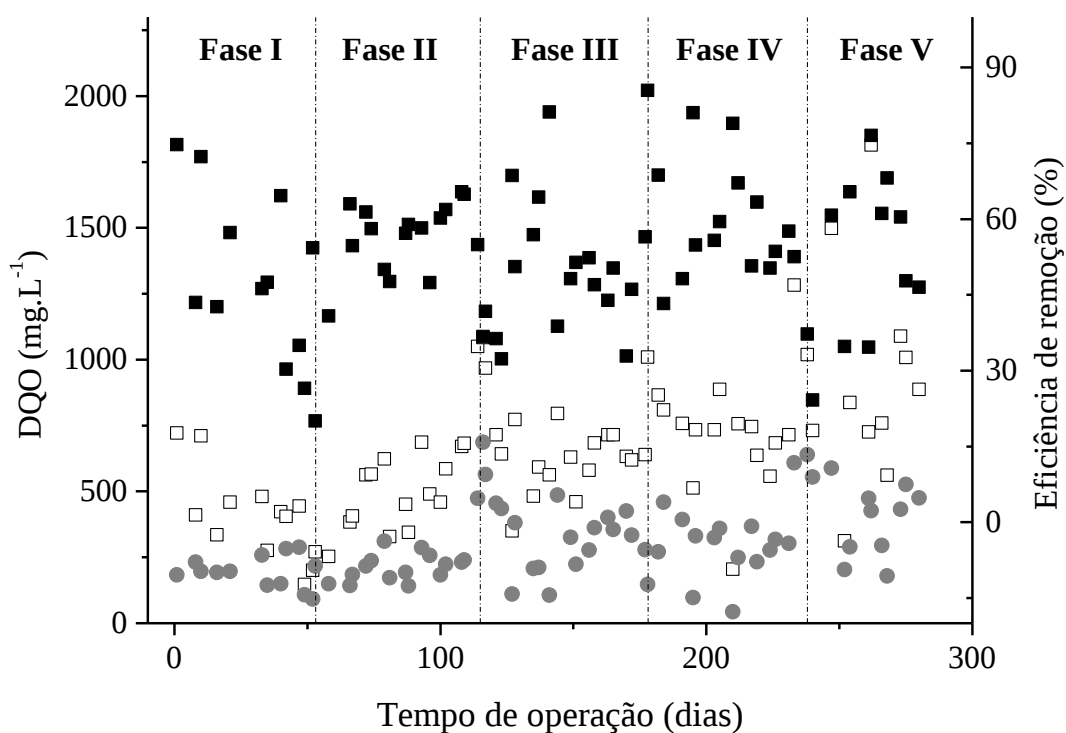
Neste trabalho observaram-se valores elevados de desvio padrão da remoção de matéria orgânica (Figura 5.2 e 5.3) e LAS. Provavelmente, esse aspecto foi devido à utilização de água residuária de lavanderia comercial na alimentação do reator, além de esgoto doméstico.

Tabela 5.2 – Valores de monitoramento de DQO

Fase Operacional	DQO afluente (mg.L ⁻¹)	DQO efluente (mg.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
I	417,6±166,5	193,6±61,1	49,6±14,9
II	518,2±190,7	211,7±48	54,4±10,8
III	665,1±163,3	349,2±153,6	49,3±12,2
IV	736,8±231,4	330±150,6	57,4±14,9
V	948,9±416,1	388,8±131,7	55,6±13,4

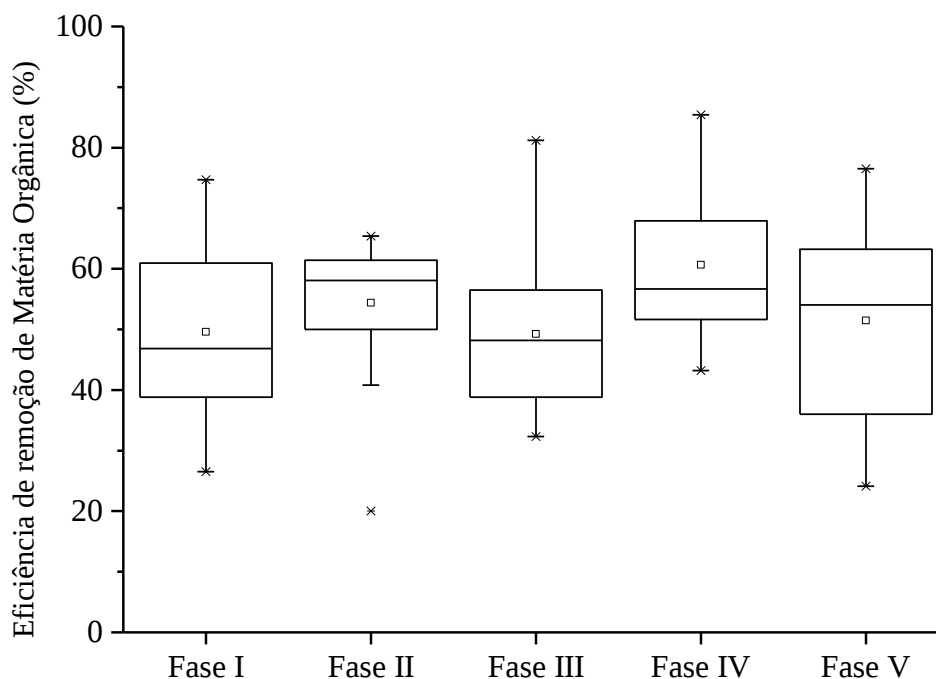
Fonte: O Autor

Figura 5.2 – Variação temporal da DQO filtrada afluente (□) e efluente (●) e eficiência de remoção (■)



Fonte: O Autor

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



Fonte: O Autor

5.2.3. pH e alcalinidade

Os parâmetros pH, alcalinidade e ácidos voláteis são importantes de serem monitorados, pois indicam se o processo de digestão anaeróbia está estável ou não, podendo assim controlar o favorecimento da remoção da matéria orgânica. Instabilidade desses parâmetros pode afetar o metabolismo dos microrganismos no reator, prejudicando o processo.

Os valores de pH médio afluente e efluente deste estudo foram próximos à neutralidade para todas as fases (Tabela 5.3 e Figura 5.4). Pela Figura 5.4, e mesmo pela Tabela 5.3, observa-se diminuição do pH na fase III em relação as fases I e II. Assim, fez-se uso de bicarbonato de sódio na fase III, o que resultou no tamponamento efetivo, mantendo o potencial hidrogeniônico em torno de 7,0. Esses valores encontrados estão dentro do intervalo para o adequado funcionamento do reator, como citado por Macedo (2015).

Semelhante ao presente estudo, em outros trabalhos também foram obtidos valores de pH próximos à neutralidade. Por exemplo, Oliveira et al. (2013) verificaram pH de $7,7 \pm 0,1$ para afluente e $8,0 \pm 0,2$ para efluente. Macedo (2015) obteve pH afluente médio entre $7,1 \pm 0,2$

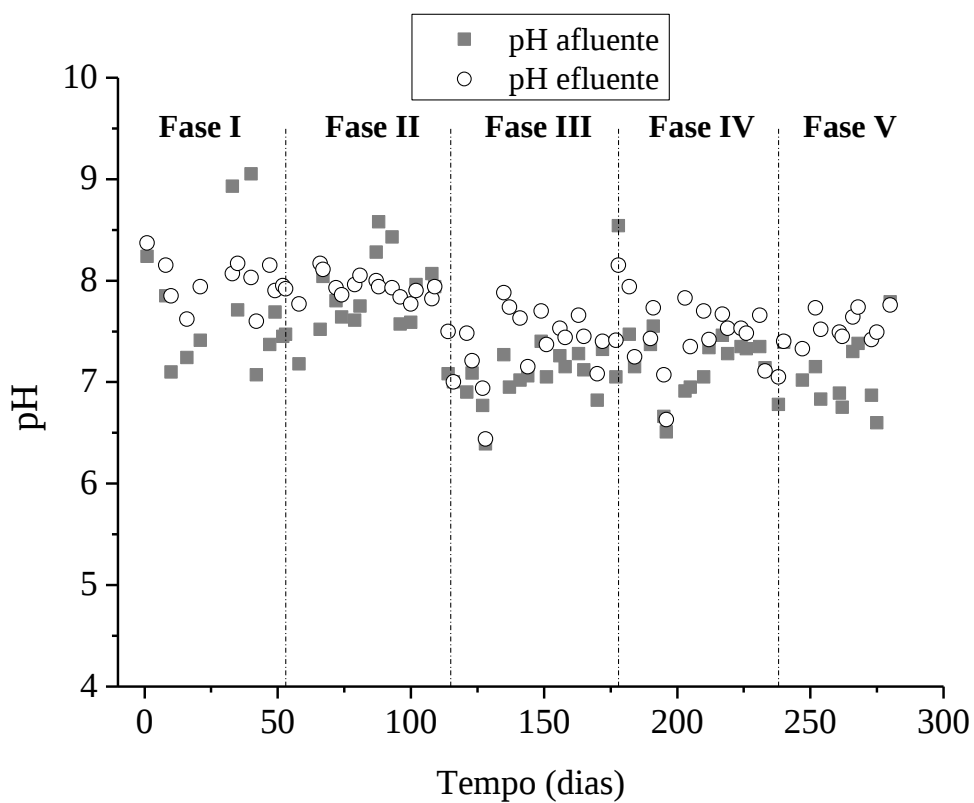
e $7,4\pm0,3$, e pH efluente médio entre $8,1\pm0,3$ e $8,2\pm0,2$ para todas as quatro etapas de operação.

Tabela 5.3 – Valores de pH afluente e efluente para cada etapa de operação do reator

Fases	pH afluente	pH efluente
I	$7,76\pm0,6$	$7,98\pm0,2$
II	$7,8\pm0,4$	$7,9\pm0,1$
III	$7,1\pm0,2$	$7,4\pm0,4$
IV	$7,2\pm0,4$	$7,5\pm0,3$
V	$7,1\pm0,3$	$7,6\pm0,1$

Fonte: O Autor

Figura 5.4 – Variação temporal de pH afluente e efluente



Fonte: O Autor

Os valores médios de alcalinidade total, parcial e intermediária para cada fase de operação do reator estão apresentados na Tabela 5.4. Pode-se notar que houve aumento da alcalinidade média afluente total da fase I para a II, diminuição da fase II para III, e depois foi aumentando até a última fase. A alcalinidade média total efluente seguiu o mesmo padrão (Figura 5.5). Na fase III, a alcalinidade total afluente foi maior do que a efluente, e após a adição de bicarbonato, a condição se inverteu, passando a alcalinidade total efluente ser maior. Já a alcalinidade a bicarbonato (alcalinidade parcial) efluente foi maior que a afluente em todas as fases com exceção da fase I.

No presente trabalho, observou-se produção de alcalinidade a bicarbonato (alcalinidade parcial) em todas as etapas, a partir da etapa II. Todavia, isso não foi suficiente para manter a estabilidade, sendo necessária a adição de bicarbonato de sódio a partir da fase III.

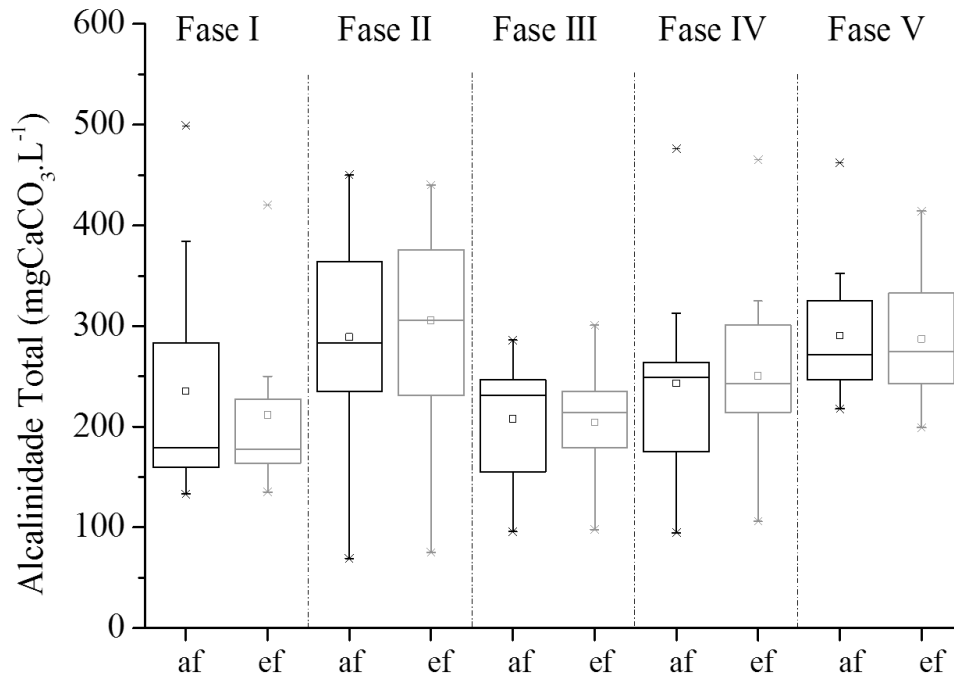
Em outras pesquisas, os autores obtiveram valor maior de alcalinidade total efluente, em relação ao afluente. Esse aspecto foi observado por Moura (2017) em reator EGSB e Carosia et al. (2014) em RALF. Delforno et al. (2012) e Delforno et al. (2014), verificaram para reator EGSB a necessidade de adicionar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

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

Fase	Alcalinidade Afluente (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)			Alcalinidade Efluente (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)		
	Total	Parcial	Intermediária	Total	Parcial	Intermediária
I	235,2±107,1	171,1±82,5	64,1±31	211,8±79,5	159,9±43,8	36,6±13,6
II	288,9±92,4	208,5±64,9	80,5±31,7	305,4±100,1	250,5±73,5	62±26,5
III	207,9±56,7	120,9±45,6	86,9±19,6	204,4±51,8	131,7±46,2	74,6±29,4
IV	243,7±87,3	147,5±56	85,5±22	248,2±74,9	153,9±55,5	88,2±34
V	299,0±67,9	165,0±61,6	136,4±38,6	299,2±79	204±62,2	98,4±27,7

Fonte: O Autor

Figura 5.5 – Alcalinidade Total afluyente e efluente para todas as fases de operação.



Cor preta = afluyente (af) e cor cinza = efluente (ef)

Fonte: O Autor

Os valores referentes à razão entre alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade parcial (AP) do afluyente e efluente estão dispostos na Tabela 5.5. Na Figura 5.6 foi representada a relação AI/AP para afluyente e efluente ao longo do tempo de operação do reator.

De acordo com Ripley, Boyle e Converse (1986), a razão entre a alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade parcial (AP) é um indicador conveniente da estabilidade de sistemas anaeróbios, sendo que valores de AI/AP superiores a 0,3 indicam a possibilidade de perturbação no processo de digestão anaeróbia. A relação AI/AP acima de 0,3 indica acúmulo de ácidos orgânicos, o que muitas vezes está associado à redução na atividade das bactérias acetoclásticas (MOURA, 2017).

No presente estudo, a razão AI/AP esteve acima de 0,3 a partir da fase III, tanto afluyente, quanto efluente, o que pode ter ocorrido devido ao aumento na concentração de ácidos orgânicos voláteis (AOV), e estes podem ter interferido na estabilidade do sistema.

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

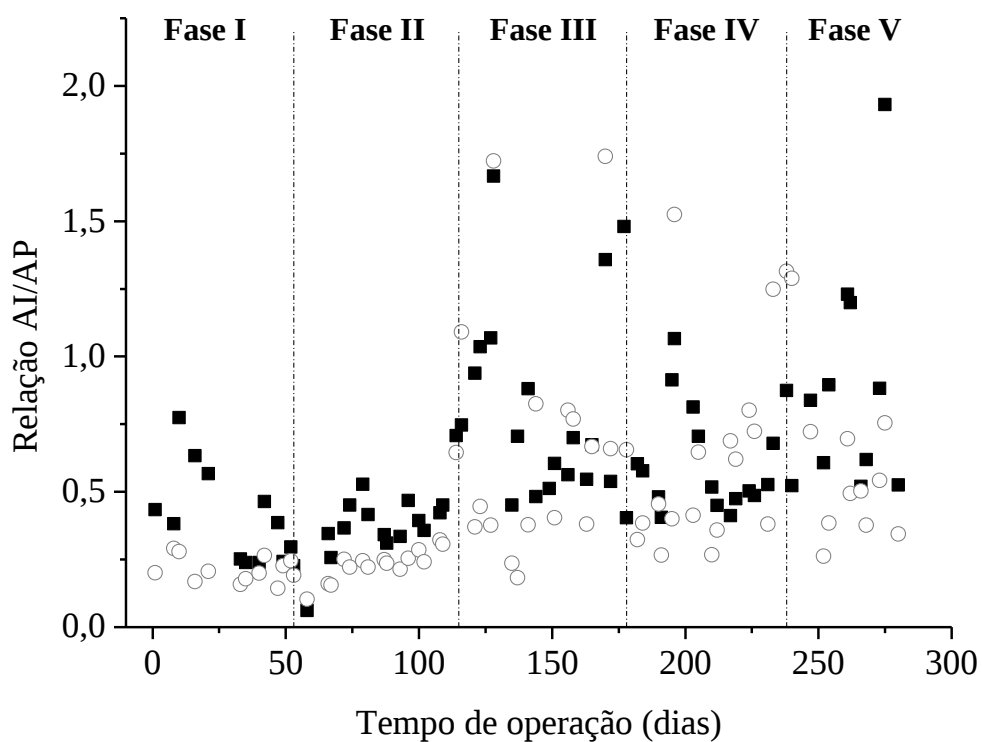
efluente foram próximos de 0,3 ($0,3\pm0,8$; $0,3\pm0,8$; $0,29\pm0,1$; $0,4\pm0,1$; $0,38\pm0,09$), obtendo estabilidade.

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

	AI/AP Afluente	AI/AP Efluente
Fase I	$0,41\pm0,17$	$0,21\pm0,05$
Fase II	$0,38\pm0,13$	$0,25\pm0,11$
Fase III	$0,83\pm0,35$	$0,69\pm0,46$
Fase IV	$0,59\pm0,18$	$0,60\pm0,33$
Fase V	$0,89\pm0,39$	$0,64\pm0,33$

Fonte: O Autor

Figura 5.6 – Relação AI/AP afluente (■) e efluente (○) das fases operacionais do RLF



Fonte: O Autor

5.2.4. Ácidos orgânicos voláteis

O acúmulo de ácidos orgânicos voláteis (AOV) no reator biológico aponta desequilíbrio nas velocidades de degradação da matéria orgânica pelas populações de bactérias. O equilíbrio no reator é importante para maior remoção de surfactantes da água residuária (MACEDO, 2015).

Na fase I, com alimentação apenas de esgoto doméstico e água residuária de lavanderia, observou-se $29,1 \pm 40,7 \text{ mgHAc.L}^{-1}$, obtendo-se grande desvio pela ampla variação na água residuária de lavanderia e esgoto doméstico.

Verificou-se aumento da concentração de AOV em cada fase de operação. Na fase II, em que foi adicionado etanol (50 mg.L^{-1}) como co-substrato, obteve-se $45,4 \pm 23,8 \text{ mgHAc.L}^{-1}$. Na fase III, devido ao aumento na concentração do etanol para 200 mg.L^{-1} com o intuito de aumentar a eficiência de remoção de LAS, e com a acidificação do sistema, foi necessária a adição de bicarbonato de sódio (250 mg.L^{-1}). Nesta etapa, foi observado $89,8 \pm 47,9 \text{ mgHAc.L}^{-1}$. Na fase IV, diminuiu-se a velocidade de fluidificação de 30% maior que a velocidade mínima ($1,3V_{mf}$) para igual à velocidade mínima ($1V_{mf}$). Nessa fase verificou-se $105,3 \pm 78,7 \text{ mgHAc.L}^{-1}$. Por fim, na fase V, a velocidade de fluidificação foi reduzida para 30% menor que a velocidade mínima ($0,7V_{mf}$), e foi considerado necessário o aumento da adição de bicarbonato de sódio para 300 mg.L^{-1} , obtendo-se $120,9 \pm 48,2 \text{ mgHAc.L}^{-1}$.

Macedo (2015), verificou em RALF com TDH de 18 horas eficiência de remoção de LAS de $51,7 \pm 23,9\%$ a $76,8 \pm 16,9\%$ para LAS afluentes de $18,2 \pm 11,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $21,6 \pm 6 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Sob tais condições, a autora verificou menor concentração de ácidos orgânicos voláteis em relação ao presente trabalho, sendo que na ausência do surfactante foi observada maior concentração de AOV ($20,0 \pm 17,5 \text{ mgHAc.L}^{-1}$). A maior concentração de AOV obtida nesse trabalho citado ainda foi menor que as concentrações obtidas neste presente trabalho.

Assim, nota-se que houve acidificação no sistema, sugerindo que o aumento na concentração de etanol pode ter favorecido as bactérias acidogênicas, as quais são as primeiras a atuar na degradação e as que mais se beneficiam em termos de energia.

A concentração média de AOV para cada fase de operação do reator está apresentada na Tabela 5.6.

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

AOV	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase V
(mgHAc.L ⁻¹)	29,1±40,7	45,4±23,8	89,8±47,9	105,3±78,7	120,9±48,2

Fonte: O Autor

Na Figura 5.7 estão apresentadas as porcentagens de AOV em cada fase de operação do reator.

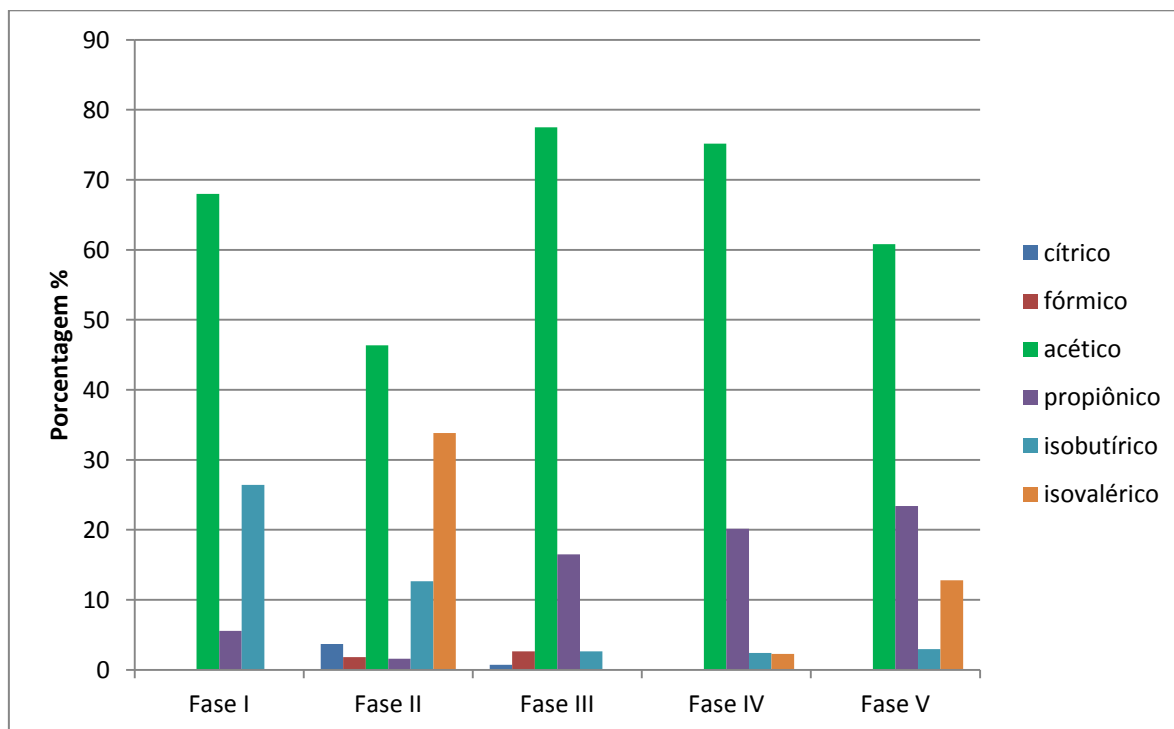
Observou-se que na fase I predominou ácido acético (19,77 mgHAc.L⁻¹), seguido dos ácidos isobutírico (7,69 mgHAc.L⁻¹) e propiônico (1,62 mgHAc.L⁻¹). Na fase II, observou-se o predomínio do ácido acético (21,05 mgHAc.L⁻¹), seguido do isovalérico (15,38 mgHAc.L⁻¹) e isobutírico (5,76 mgHAc.L⁻¹). Na fase III, o ácido acético predominou (69,59 mgHAc.L⁻¹), em sequência propiônico (14,79 mgHAc.L⁻¹). Na fase IV continuou prevalecendo o ácido acético (79,15 mgHAc.L⁻¹), seguido do propiônico (21,23 mgHAc.L⁻¹). Na fase V, além do predomínio do ácido acético (73,51 mgHAc.L⁻¹), observou-se propiônico (28,31 mgHAc.L⁻¹) e isovalérico (15,49 mgHAc.L⁻¹).

Provavelmente, a maior concentração de ácido acético foi devido à presença de bactérias acidogênicas, mais especificamente as acetogênicas, devido à degradação da matéria orgânica, etanol e LAS.

Okada et al. (2013c) notaram a relação de maior eficiência de remoção de LAS à baixa concentração de ácido acético em efluente do ESGB.

Neste presente estudo, verificou-se concentrações de AOV elevadas comparando-se com outros estudos, como de Macedo (2015) no qual o maior valor de concentração de AOV foi igual a 20,0±17,5 mgHAc.L⁻¹. Neste presente estudo, as condições em que se encontrou o reator favoreceram determinadas populações de bactérias em relação a outras. Assim, a produção de ácidos orgânicos aumentou devido ao aumento da diversidade microbiana em função da toxicidade do LAS. Além disso, a adição de etanol favoreceu outras rotas metabólicas como a do ácido isovalérico na fase II.

Figura 5.7 – Porcentagem de ácidos orgânicos voláteis para as etapas de operação do reator



Fonte: O Autor

5.2.5. Sólidos suspensos totais

O fluxo de sólidos em sistemas anaeróbios é um importante parâmetro de monitoramento da estabilidade do processo anaeróbio.

No presente estudo, obteve-se concentração de sólidos suspensos totais (SST) efluente de $0,402 \pm 0,189 \text{ g.L}^{-1}$, $0,146 \pm 0,0220 \text{ g.L}^{-1}$, $0,129 \pm 0,088 \text{ g.L}^{-1}$, $0,115 \pm 0,056 \text{ g.L}^{-1}$, e $0,095 \pm 0,001 \text{ g.L}^{-1}$ para as Fases I, II, III, IV e V, respectivamente (Tabela 5.7).

Notou-se que na fase II, a concentração de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) efluente foi bem menor que na fase I, provavelmente porque a biomassa estava mais adaptada à presença de LAS e outros componentes da água residuária de lavanderia e esgoto doméstico. Nas fases seguintes, a concentração de SST efluente continuou a diminuir, provavelmente por causa de maior adaptação da biomassa citada anteriormente. Porém, além disso, na fase IV diminuiu-se a velocidade de fluidificação em 30%, o que resultou em menor perda da biomassa. Semelhantemente na fase V, a velocidade de fluidificação foi reduzida em mais 30%, também ocasionando menor perda da biomassa.

Carosia (2011) estudou a remoção de LAS proveniente de sabão comercial em reator RALF e verificou resultados de $0,052 \pm 0,02 \text{ g SST. L}^{-1}$ e de $0,05 \pm 0,02 \text{ g SSV. L}^{-1}$. Braga

(2014), utilizando reator RALF, verificou aumento de 83,3% de sólidos suspensos após a adição de lavanderia comercial, assim, na adaptação da biomassa obteve valores de $0,036 \pm 0,01$ g SST. L^{-1} e $0,033 \pm 0,01$ g SSV. L^{-1} , e após adição de água de lavanderia, obteve $0,066 \pm 0,05$ g SST. L^{-1} e $0,059 \pm 0,04$ g SSV. L^{-1} , observando-se assim a influência de compostos tóxicos presentes na água residuária de lavanderia comercial nos resultados obtidos. Os resultados verificados nesses estudos foram menores dos obtidos no presente trabalho.

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

Fase	Sólidos Suspensos	Sólidos Suspensos	Sólidos Suspensos
	Totais	Fixos	Voláteis
	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)
I	0,402±0,189	0,039±0,029	0,363±0,160
II	0,146±0,022	0,054±0,010	0,092±0,012
III	0,129±0,088	0,013±0,014	0,116±0,079
IV	0,115±0,056	0,016±0,008	0,098±0,057
V	0,095±0,001	0,016±0,008	0,079±0,009

Fonte: O Autor

6. CONCLUSÕES

- A velocidade de fluidificação igual e 30% menor que a velocidade mínima de fluidificação influencia na redução da eficiência de remoção de LAS, uma vez que a taxa de diluição diminuiu resultando em maior concentração de LAS e outros compostos recalcitrantes, prejudicando os microrganismos degradadores desse surfactante. Assim, maior eficiência de remoção de LAS foi verificada para velocidade de fluidificação 30% maior que a velocidade mínima de fluidificação.
- A presença de etanol, nas dosagens adicionadas neste trabalho, como co-substrato não provocou aumento significativo na remoção de LAS, mas foi relevante na degradação da matéria orgânica, mantendo a eficiência de remoção desta em torno de 50%, mesmo com o aumento de matéria orgânica afluyente em cada fase de operação do reator.
- Houve acúmulo de ácidos orgânicos durante as fases de operação do reator a partir da adição de 200 mg.L^{-1} de etanol. Essa dose de etanol provavelmente favoreceu as bactérias acidogênicas.
- Ampla variação da concentração de matéria orgânica e LAS foi observada para água residuária de lavanderia e esgoto doméstico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOUD, M.M. et al. Different optimization conditions required for enhancing the biodegradation of linear alkylbenzenesulfonate and sodium dodecyl sulfate surfactants by novel consortium of *Acinetobacter calcoaceticus* and *Pantoea agglomerans*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 41, p. 432-439, 2007.
- AHMAD, J.; EL-DESSOUKY, H. Design of a modified low cost treatment system for the recycling and reuse of laundry waste water. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 7, p. 937-978, 2008.
- AKUTSU, J. Emprego de reator de leito fluidificado para tratamento biológico anaeróbio de águas residuárias de uma indústria de conservas alimentícias. 1985. 88p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1985.
- ALMENDARIZ, F.J. et al. Degradation of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in an acidogenic reactor bioaugmented with a *Pseudomonas aeruginosa* (M113) strain. **Water Science Technology**, v. 44, p. 183-188, 2001.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION/AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, 2005.
- ANDRADE, M.V.F.; SILVA, E. L.; VARESCHE, M. B. A. Influence of hydraulic retention time in degradation of anionic surfactant in fluidized bed reactor under anoxic condition, AD14 - 14th **World Congress on Anaerobic Digestion**. Vina del Mar, Chile, November 15-18, 2015.
- AONGHUSA, C. N.; GRAY, N. F. Laundry detergents as a source of heavy metals in Irish domestic wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v.37, p. 1-6, 2007.
- ASOK, A.K.; JISHA, M.S. Assessment of soil microbial toxicity on acute exposure of the anionic surfactant linear alkylbenzene sulphonate. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 5, n. 5, p. 354-363, 2012.
- BERNA, J.L. et al. Anaerobic biodegradation of surfactants – scientific review. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 44, n. 6, p. 312, 2007.
- BIGARDI, T. A. R.; 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.
- BORSATO, D.; MOREIRA, I.; GALÃO, O.F. **Detergentes naturais e sintéticos**. Londrina: Eduep, 2004.
- BRAGA, J.K. **Caracterização microbiana e degradação de surfactante aniônico em reator anaeróbio de leito fluidificado com água residuária de lavanderia**. 2014. 257f.

Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

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

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

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

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

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

CAVALCANTE, R. F.; MARINHO, G. M.; BARBOSA, B. C. A. Impactos ambientais do alquil benzeno sulfonado linear. **HOLOS**, v. 4, n.0, p. 135-143, ago. 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução no 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: Nov. 2017.

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, São Carlos, 2009.

CUNHA, C. P.; LOBATO, N.; DIAS, S. Problemática dos tensioactivos na industria de produção de detergentes em Portugal. Instituto Superior da Universidade Técnica de Lisboa. Apostila. 2000.

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

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

DILLALO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct trititation. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 33, n.4, p. 356-365, 1961.

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

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

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

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

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

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

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

HATAMURA E. et al. Enriquecimento das espumas por substâncias químicas como agente de exportação de poluentes no Rio Tietê. Relatório Técnico. Cetesb. 1993.

HEIJNEN, J.J.; MULDER, A.; ENGER, W.; HOEKS, F. Review on the application of anaerobic fluidized bed reactors in wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal** 4, p. B37-B50, 1989.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 772-776, Sept. 2002 .

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

_____. 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, 2013b.

_____. Influence of volatile fatty acid concentration stability on anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate. **Journal of environmental management**, v. 128, p. 169-172, 2013c.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SILVA, L. G. et al. Degradação dos homólogos do alquilbenzeno linear sulfonato em lodo anaeróbio disperso. *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro , v. 22, n. 2, p. 391-401, 2017.

WARNE, M.S.; SCHIFKO, AD. Toxicity of laundry detergent components to a freshwater cladoceran and their contribution to detergent toxicity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 44, Issue 2, p. 139-226, Oct. 1999.

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

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