

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

ALANA GANDRA LIMA DE MOURA

**REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE SURFACTANTE ANIÔNICO DE ÁGUA  
RESIDUÁRIA DE LAVANDERIA COMERCIAL EM REATOR EGSB**

SÃO CARLOS

2015

ALANA GANDRA LIMA DE MOURA

**Remoção e Degradação de Surfactante Aniônico de Água Residuária de  
Lavanderia Comercial em Reator EGSB**

Trabalho de Graduação apresentado à Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP) como parte dos requisitos para obtenção do título de Graduado em Engenharia Ambiental

Área de estudo: Engenharia Ambiental

Orientadora: Profa. Dra. Maria Bernadete Amâncio Varesche

São Carlos, SP

2015

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

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento  
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

M929r

Moura, Alana Gandra Lima de  
Remoção e degradação de surfactante aniônico de água  
residuária de lavanderia comercial em reator EGSB / Alana  
Gandra Lima de Moura; orientadora Maria Bernadete Amâncio  
Varesche. -- São Carlos, 2015.

Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia  
Ambiental). -- Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo, 2015.

1. Alquilbenzeno linear sulfonado. 2. Reator de leito  
granular expandido. 3. Microrganismos anaeróbios. 4. TDH.  
I. Título.

# FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Alana Gandra Lima de Moura**

Data da Defesa: 13/11/2015

Comissão Julgadora:

Maria Bernadete Amancio Varesche Silva (Orientador(a))

Tiago Palladino Delforno

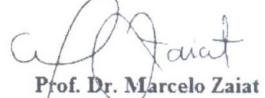
Valéria Del Nery

Resultado:

Aprovada

Aprovada

Aprovada



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por me guiar.

Aos meus pais, Emanoel e Maria, pelo constante apoio, conselhos e exemplos a serem seguidos.

À professora Maria Bernadete Amâncio Varesche pela orientação, confiança e pela oportunidade a mim concebida.

Ao Tiago Palladino, pela disposição, paciência e todos os ensinamentos essenciais.

Aos colegas do LPB, Dago, Dija, Pri, Drica, Leandro, Rachel, Ricardo, Thaís, Ju, Fabrício, Carol, Marcus, Mara e Du por todas as dicas, pela cooperação durante todo o período de pesquisa e pelo ambiente de trabalho agradável.

Às técnicas do laboratório Carol, Janja e Isabel pelo auxílio.

À secretária Silvana pelos "corres" prestados em todos estes anos de graduação.

Aos colegas de sala, Damiano, Daniboy, Léo, Fejuca, Marileusa, Carol e Mi pela amizade e parceria.

Ao meu irmão, Vítor, pela certeza da companhia que sempre terei ao meu lado.

À minha madrinha, Íris, pelos conselhos e companheirismo.

Ao meu namorado, Bolete, pelo amor, amizade e cumplicidade.

Às amigas da República Disfarça May, Marcela, Zêra, Tots, Lu, Laika e Vapo pelos momentos de descontração.

Aos demais professores que transmitiram grande conhecimento técnico e científico durante todos os anos de graduação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão da bolsa de iniciação científica.



## **RESUMO**

MOURA, A. G. L. Remoção e Degradação de Surfactante Aniônico de Água Residuária de Lavanderia Comercial em Reator EGSB. Monografia (Trabalho de Graduação). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Nesse estudo foi abordada a remoção de LAS de água residuária de lavanderia comercial em condição fermentativa-metanogênica, sem a suplementação com co-substratos na alimentação. Para tanto, foram realizadas três etapas de operação do reator EGSB. Na etapa de adaptação (Etapa I) alimentou-se o reator com extrato de levedura, metanol e etanol perfazendo DQOtotal de 800 mg/L, bicarbonato de sódio, meio mineral e vitaminas; com o objetivo de reativar os microrganismos do lodo granulado. Esta etapa teve a duração de 26 dias, com TDH de  $42 \pm 14$  h e DQO afluente de  $755 \pm 277$  mg/L. Nas etapas II e III alimentou-se o reator apenas com água residuária de lavanderia comercial e bicarbonato de sódio, sem complementação de compostos orgânicos. A etapa II durou 65 dias, com TDH de  $38 \pm 4$  h, DQO afluente de  $221 \pm 81$  mg/L e  $12 \pm 3$  mg/L de LAS afluente. Enquanto, a etapa III durou 114 dias, com TDH de  $39 \pm 5$  h, DQO afluente de  $237 \pm 114$  mg/L e  $29 \pm 6$  mg/L de LAS afluente. Durante todas as etapas obteve-se pH próximo a neutralidade e a relação AI/AP próxima de 0,3. Para as etapas I, II e III foram observadas eficiências de remoção de DQO de 89%, 59% e 48%, respectivamente. A remoção de LAS e concentração de sulfeto efluente foram de 93% e 59%,  $0,01 \pm 0,02$  mg/L e  $22,0 \pm 28,8$  mg/L nas etapas II e III, respectivamente. Portanto, as remoções de LAS e matéria orgânica foram significativas mesmo com a ausência de co-substratos na alimentação. Verificou-se  $0,0138 \pm 0,0205$  mg/L e  $0,0294 \pm 0,0627$  mg/L de sólidos totais efluente nas duas últimas etapas de operação, portanto, não houve arraste significativo de biomassa.

Palavras-chave: Alquilbenzeno Linear Sulfonado. Reator de Leito Granular Expandido. PCR-DGGE. sulfeto

## **ABSTRACT**

MOURA, A. G. L. *Removal and Degradation of Anionic Surfactant of Commercial Laundry Wastewater in an Expanded Granular Sludge Bed Reactor.* Monograph (Undergraduate theses). School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2015.

The removal of LAS from commercial laundry wastewater in fermentative metanogenic conditions without supplementation with co-substrates was studied. The results from three stages were presented. The first stage was the adaptation phase, when the reactor received yeast extract, metanol and ethanol in its affluent with total COD of 800mg/L, besides sodium bicarbonate, solution of minerals and vitamins; aiming reactivate the microorganisms presents in the granular sludge. This stage lasted 26 days, with HRT of  $42 \pm 14$  h and COD affluent of  $755 \pm 277$  mg/L. Then, in stages II and III, the reactor affluent was composed only of commercial laundry wastewater and sodium bicarbonate, without complementation with other organic compounds sources. The stage II lasted 65 days, with HRT of  $38 \pm 4$  h, COD affluent of  $221 \pm 81$  mg/L and  $12 \pm 3$  mg/L of LAS affluent. The stage III lasted 114 days, with HRT of  $39 \pm 5$  h, COD affluent of  $237 \pm 114$  mg/L and  $29 \pm 6$  mg/L of LAS affluent. During all stages the pH kept nearby neutrality and the relation between intermediate alkalinity and partial alkalinity kepted nearby 0,3. In the stages I, II and III the removal efficiency of COD was 89%, 59% and 48% respectively. The removal efficiency of LAS and sulfide concentration in effluent were 93 % and 59%,  $0,01 \pm 0,02$  mg/L and  $22,0 \pm 28,8$  mg/L in stages II and III, respectively.  $0,0138 \pm 0,0205$  mg/L and  $0,0294 \pm 0,0627$  mg/L concentration of total solids in the effluent in the two last stages were verified. Thus, concentration of biomass carried out was not significant and the removal of LAS and COD were significant even though there were no co-substrates added in the affluent.

Key words: Linear Alkylbenzene Sulfonate. Expanded Granular Sludge Bed Reactor. PCR-DGGE. sulfide.

## **LISTA DE FIGURAS**

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.1 - Estrutura do alquilbenzeno linear sulfonado .....   | 12 |
| Figura4.1 - Fluxograma Experimental .....  | 20 |
| Figura 4.2 - Detalhes do reator EGSB – Biomassa Adaptada. (A) esquema do reator, (B) detalhe do selo hídrico e sifão ..... | 22 |
| Figura 4.3 - Esquema do monitoramento da expansão do leito do reator EGSB .....  | 25 |
| Figura 5.1 - Boxplot da concentração de LAS em água residuária de lavanderia comercial ...                                 | 27 |
| Figura 5.2 - Boxplot da concentração de matéria orgânica na água residuária de lavanderia comercial. ....                  | 28 |
| Figura 5.3 - Valores de pH na água de lavanderia comercial.....  | 29 |
| Figura 5.4 - Valores de alcalinidade na água de lavanderia .....   | 29 |
| Figura 5.5 - Boxplot da concentração de Sólidos Suspensos na água residuária de lavanderia comercial. ....                 | 30 |
| Figura 5.6 - Boxplot da concentração de Sólidos Totais na água residuária de lavanderia comercial. ....                    | 30 |
| Figura 5.7 - Boxplot das concentrações médias de ácidos orgânicos voláteis na água residuária de lavanderia.....           | 31 |
| Figura 5.8 - Variação temporal da remoção de DQO .....   | 34 |
| Figura 5.9 - Variação temporal dos valores de pH afluente e efluente .....   | 35 |
| Figura 5.10 - Variação temporal dos valores de alcalinidade parcial e total.....   | 36 |
| Figura 5.11 - Variação temporal das concentrações de sulfeto no efluente .....   | 37 |
| Figura 5.12 - Variação temporal das concentrações de sulfato afluente e efluente e da porcentagem de remoção .....         | 37 |
| Figura 5.13 - Boxplot da concentração afluente de ácidos orgânicos voláteis nas Etapas II e III .....                      | 38 |
| Figura 5.14- Boxplot da concentração efluente de ácidos orgânicos voláteis nas Etapas II e III .....                       | 39 |
| Figura 5.15 - Boxplot das concentrações de Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis no efluente.....                       | 40 |
| Figura 5.16 - Variação temporal da concentração de LAS.....  | 41 |
| Figura 5.17 - Balanço de massa de LAS em reator EGSB .....   | 42 |
| Figura 5.18 - Pontos de coleta de amostras para a PCR-DGGE .....   | 43 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5.19 - Análise de cluster (Jaccard, UPGMA) do perfil das bandas do DGGE dos fragmentos do RNAr 16S para o domínio <i>Bacteria</i> . (A) Amostras retiradas ao longo do reator durante a Etapa III e (B) Amostras retiradas na Etapa II (12 mgLAS/L) e Etapa III (29 mgLAS/L)..... | 44 |
| Figura 5.20 - (A) Biomassa presente no separador de Fase; (B) Região superior da manta de lodo (grânulos cisalhados) e (C) Manta de lodo completa. ....  | 44 |

## **LISTA DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 3.1 - Resumo dos trabalhos realizados no Laboratório de Processos Biológicos..... | 16 |
| Tabela 3.2 - Gêneros relacionados com a degradação de LAS .....                          | 18 |
| Tabela 4.1 - Caracterização da Água Residuária de Lavanderia Comercial .....             | 21 |
| Tabela 4.2: Meio Mineral Modificado* .....   | 23 |
| Tabela 4.3: Solução de Vitaminas (Fonte: Touzel e Albagnac, 1983).....                   | 23 |
| Tabela 4.4: Alimentação do reator nas diferentes etapas de operação .....                | 24 |
| Tabela 4.5: Análises de monitoramento do reator EGSB.....                                | 24 |
| Tabela 5.1: Caracterização da Água de Lavanderia Comercial.....                          | 32 |
| Tabela 5.2 - Concentração de Matéria Orgânica durante as etapas de operação do EGSB .... | 33 |
| Tabela 5.3 - Valores de Alcalinidade e pH.....   | 35 |
| Tabela 5.4- Concentrações médias de sulfeto e sulfato.....                               | 37 |
| Tabela 5.5: Concentrações de Sólidos da biomassa do leito do reator.....                 | 39 |
| Tabela 5.6: Balanço de massa de LAS em reator EGSB .....                                 | 41 |

# SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| RESUMO .....   | 1  |
| ABSTRACT .....   | 2  |
| LISTA DE FIGURAS .....   | 3  |
| LISTA DE TABELAS .....   | 5  |
| 1    Introdução.....   | 8  |
| 2    Objetivos .....   | 10 |
| 2.1    Objetivo principal .....  | 10 |
| 2.2    Objetivos Específicos .....   | 10 |
| 3    Revisão Bibliográfica.....  | 11 |
| 3.1    Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) .....                              | 11 |
| 3.2    Reator Anaeróbio de Leito Granular Expandido (EGSB) .....               | 12 |
| 3.3    Microrganismos de Digestão Anaeróbia.....                               | 17 |
| 3.4    Água de Lavanderia Comercial .....                                      | 19 |
| 4    Material e Métodos.....   | 20 |
| 4.1    Fluxograma Experimental.....  | 20 |
| 4.2    Coleta e Caracterização da Água Residuária de Lavanderia Comercial..... | 21 |
| 4.3    Descrição do Reator EGSB.....   | 21 |
| 4.4    Inóculo .....   | 22 |
| 4.5    Alimentação .....   | 22 |
| 4.6    Análises Físico-químicas e Cromatográficas.....                         | 24 |
| 4.7    Monitoramento da Expansão do Leito do Reator (EGSB) .....               | 25 |
| 4.8    Caracterização microbiana.....  | 26 |
| 5    Resultados e Discussão .....  | 27 |
| 5.1    Caracterização da Água Residuária de Lavanderia Comercial.....          | 27 |
| 5.2    Monitoramento do Reator EGSB.....                                       | 32 |

|       |                                   |    |
|-------|-----------------------------------|----|
| 5.2.1 | Remoção de Matéria Orgânica ..... | 32 |
| 5.2.2 | Alcalinidade e pH .....           | 34 |
| 5.2.3 | Sulfetogênese.....                | 36 |
| 5.2.4 | Ácidos Orgânicos Voláteis .....   | 38 |
| 5.2.5 | Sólidos Suspensos .....           | 39 |
| 5.2.6 | Remoção de LAS.....               | 40 |
| 5.2.7 | Caracterização microbiana .....   | 42 |
| 6     | Conclusões .....                  | 45 |
| 7     | Sugestões .....                   | 46 |
| 8     | Referências Bibliográficas .....  | 47 |

## 1 INTRODUÇÃO

O Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) é um dos principais constituintes dos detergentes sintéticos, usado principalmente no ambiente industrial e doméstico, em valor percentual e absoluto (INOUE et al., 1978; HE et al., 1991). Na estrutura química do LAS tem-se uma parte polar (hidrofílica) e outra apolar (lipofílica), o que lhe confere a propriedade da detergência. Esta propriedade, comum aos agentes tensoativos, está relacionada à alteração de características da superfície e da interface das soluções aquosas. Pois a tensão superficial da água é diminuída em função da disposição das moléculas, com a parte hidrofílica voltada para solução e a hidrofóbica para o ar.

Além disso, o LAS é também um dos poluentes mais comumente encontrado no ambiente (CULLIVAN & SWISHER, 1969, YEDILER et al., 1989, MCAVOY et al., 1993). Este surfactante aniônico é tóxico para plantas e pequenos invertebrados, além de diminuir a eficiência do tratamento na estação de tratamento do esgoto sanitário.

Os problemas ambientais estão cada vez mais recorrentes e demandando novas tecnologias para solucioná-los. O estudo de alternativas para o reuso e tratamento de águas residuárias com o objetivo de mitigar a poluição de corpos receptores torna-se atrativo com a existência de padrões na resolução CONAMA 357/2005 (concentração máxima de 0,5 mg/L de surfactantes para corpos d'água de classes I, II e III). Além da aplicação de padrões de lançamento cada vez mais restritos (Resolução CONAMA 430/2011).

O setor de serviços relacionado a lavanderia é muito importante, e uma das principais fontes de água residuária contendo LAS. A água residuária de lavanderia comercial corresponde a um efluente com altas concentrações de surfactantes (12 - 1024 mg/L de LAS) e matéria orgânica (620 - 4800 mg/L de DQO) (OKADA, 2012; BRAGA & VARESCHE, 2014). Todavia, são escassos os relatos sobre a degradação de LAS neste efluente.

O Laboratório de Processos Biológicos (LPB - EESC - USP) a partir de 2007 iniciou uma série de estudos visando a remoção de LAS (padrão sigma) em condição fermentativa-metanogênica. A partir desta perspectiva adquiriu-se conhecimento científico e novas possibilidades científicas direcionadas na aplicação de água residuária real (água de lavanderia comercial).

O processo de tratamento anaeróbio de águas residuárias está cada vez mais sendo usado como tecnologia alternativa de remoção de compostos tóxicos e recalcitrantes, com resultados bem sucedidos em países de clima tropical (SEGHEZZO et al., 1998). A utilização

de reator EGSB favorece melhor contato entre água residuária e biomassa e a recirculação do efluente diminui a carga de tóxico aplicada a biomassa. Delforno (2014) e Faria (2015) estudaram a remoção e degradação do LAS de água residuária de lavanderia comercial nesta configuração de reator e obtiveram resultados satisfatórios. Apesar de que Delforno (2014) concluiu que o regime teórico que seria de mistura completa não se aplica na prática, e algumas diferenças na microbiologia e tamanho dos grânulos são observados ao longo do reator.

A utilização de co-substratos como fonte auxiliar de matéria orgânica é comum nos estudos de remoção de tóxicos. Pois acredita-se que ao fornecer fontes facilmente assimiláveis de carbono os microrganismos se desenvolvem mais e assim removem também os tóxicos de maneira mais eficiente. Porém, a adição de co-substratos representa alto custo, dificultando sua aplicação prática. E o estudo da viabilidade deste tratamento sem a adição de fontes auxiliares torna-se atrativo.

Desta forma, estudou-se a remoção e degradação de LAS de água de lavanderia comercial, em reator EGSB, sem a adição de fontes auxiliares de carbono.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo principal

Avaliar a remoção e degradação de LAS de água de lavanderia comercial, em reator EGSB, sem a adição de fontes auxiliares de carbono.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência de remoção da matéria orgânica;
- Avaliar a remoção de LAS;
- Avaliar a ocorrência da sulfetogênese;
- Avaliar a produção de ácidos orgânicos voláteis;
- Avaliar o LAS adsorvido no lodo granulado;
- Avaliar a diversidade microbiana para o Domínio Bacteria utilizando PCR/DGGE;
- Avaliar a necessidade/efeito da suplementação na estabilidade do sistema.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)

O uso de substâncias químicas auxiliou consideravelmente o progresso técnico do mundo nas últimas décadas, porém é necessário lembrar que essas substâncias podem também ter um impacto negativo no meio ambiente. Dentre esses químicos, os surfactantes merecem nossa atenção especial devido ao seu elevado efeito tóxico nos organismos, além de compor produtos consumidos em grandes quantidades e em seguida despejados em efluentes domésticos e industriais (SCHRODER & REICHENSPERGER, 1998).

Detergentes são substâncias que possuem propriedades de limpeza ou solubilização. Na composição de detergentes estão presentes agentes tensoativos que alteram as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas. Todos os agentes tensoativos tem uma característica em comum, possuem uma parte da molécula hidrofílica e outra hidrofóbica. Os surfactantes aniônicos em particular, consistem de cadeias alquílicas de vários comprimentos (parte hidrofóbica) e grupos carboxil, sulfato, fosfato, dentre outros (parte hidrofílica) (MUNGRAY & KUMAR, 2008).

O alquilbenzeno linear sulfonado é o surfactante aniônico mais utilizado no mundo, devido às suas excelentes propriedades detergentes e baixo custo (GARCIA et al. 2005). O LAS é utilizado principalmente como detergente para lavagem de roupas, agente de limpeza e lavagem de louças, além de fração significativa incorporada aos produtos de cuidados pessoais (MUNGRAY & KUMAR, 2008). Este composto obteve destaque no mercado nos anos 60, quando utilizado como substituto ao tetrapropilbenzeno sulfonado (LARA-MARTIN et al., 2007).

O LAS é um tensoativo aniônico constituído de uma mistura de homólogos (compostos de mesmo grupo funcional com propriedades químicas similares) em função do comprimento da cadeia alquílica, e de isômeros (compostos de mesma fórmula molecular), em função da posição do anel aromático sulfonado na cadeia alquílica (LEON et al., 2006). O tamanho da cadeia alquílica varia de 10 a 14 átomos de carbono e o anel aromático sulfonado pode estar ligado a qualquer átomo de carbono com exceção aos carbonos terminais (Figura 3.1).

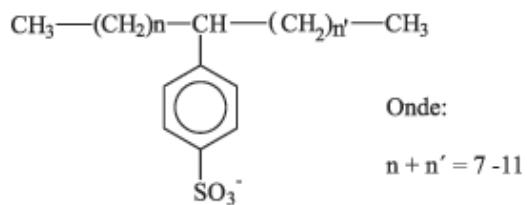


Figura 3.1 - Estrutura do alquilbenzeno linear sulfonado  
(SANZ et al., 2003)

Dentre os efeitos negativos do LAS, pode-se citar os seguintes: formação de espumas, que inibem ou paralisam os processos de depuração natural, concentram impurezas e dificultam a aeração nas unidades de tratamento; diminuição da dissolução de oxigênio atmosférico na água; desnaturação de enzimas e rompimento de membranas celulares de microrganismos; favorecimento da eutrofização de cursos d' água (SCOTT & JONES, 2000) e quando em altas concentrações, necessidade de longo tempo de retenção para que ocorra sua completa remoção nas estações de tratamento de esgoto (CAVALLI et al., 1993).

Além disso, é importante ressaltar sua toxicidade aos microrganismos, plantas, animais, que é bem documentada (HERA) e seu potencial de bioacumulação. Os organismos aquáticos são os mais susceptíveis aos efeitos do LAS. SÁEZ et al. (2002) encontraram concentrações significativas de LAS nas espécies marinhas: *Sparusaurata*, *Diplodusvulgaris*, *Ruditapessemidecussatus*, *Carcinusmaenas*, *Liocarcinusvernalise* *Cerastoderma edule*. A bioacumulação de LAS foi constatada em *Daphnia magna* e no peixe *Cyprinuscarpio* (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA, 1996).

Tem sido demonstrado que o metabolismo de compostos xenobióticos como o LAS resulta na formação de espécies reativas de oxigênio. Essas espécies podem conduzir a danos oxidativos, como por exemplo, peroxidação lipídica, inativação enzimática, rompimento do DNA e ligação covalente para proteína e ácido nucléico (ALAVAREZ-MUNOZ et al., 2009). Quanto maior a cadeia alquílica dos homólogos de LAS, maior seu potencial toxicológico. (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA, 1996; SÁEZ et al., 2001; MAUFRET et al., 2010).

### 3.2 Reator Anaeróbio de Leito Granular Expandido (EGSB)

Uma possível solução para proteger o meio ambiente do impacto negativo dos surfactantes é o tratamento das águas residuárias que contenham estes compostos químicos. Precipitação e adsorção em sólidos suspensos podem representar de 30 a 70% (BERNA et al., 1989). Mas, a principal forma de remoção é a degradação microbiana (GARCIA et al., 2006),

geralmente em torno de 70% (FORESTI et al., 1999) sob condição anaeróbia. A total mineralização biológica do LAS forma dióxido de carbono, água e sulfato (SCHOBERL, 1989).

A partir de novos estudos que permitiram aumentar o tempo de retenção celular em relação ao tempo de detenção hidráulica (ANDRADE NETO & CAMPOS, 1999), a aplicação de processos anaeróbios em sistemas de tratamento de águas residuárias tornou-se uma alternativa interessante. Por apresentar vantagens, tais como, baixo consumo de energia, menor produção de lodo (representando economia considerável no manejo e destino final) e capacidade de funcionar bem, mesmo após longos períodos de interrupção, quando comparada a aplicação de sistemas aeróbios.

Os reatores biológicos de leito expandido são considerados umas das mais recentes inovações tecnológicas no tratamento de águas residuárias, concebidas no âmbito dos chamados reatores não convencionais (CAMPOS, 1989; SPEECE, 1996; DROSTE, 1997). Nos últimos anos vem crescendo a implantação destes reatores nas estações de tratamento de esgoto doméstico e industrial (HOSAKA et al., 1991; HOLST et al., 1997; ; MOSCHE & JORDENING, 1999; PEREIRA et al., 2000; NICOLELLA et al., 2000; BOSANDER & WESTLUND, 2000).

Uma alternativa aos reatores anaeróbios consagrados, tais como, o reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) é o reator EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) (LETTINGA et al., 1980). Por meio de estudos com traçadores verificou-se a ocorrência de "dead space" no reator UASB em escala piloto devido às condições de mistura, levando a redução da eficiência do tratamento. Com o objetivo de melhorar o contato entre a água residuária e o lodo biológico e aproveitar todo o volume do reator de forma eficiente, o uso de maiores velocidades superficiais foi proposto como solução. O uso de recirculação do esgoto combinada com maior relação altura/diâmetro resultou na configuração do reator EGSB (MAN et al., 1986; VAN DER LAST & LETTINGA, 1992; SEGHEZZO et al., 1998).

No reator UASB, o leito de lodo permanece de certa forma estática (lodo apresenta características de um corpo sólido), enquanto, no reator EGSB este leito configura-se de forma expandida (lodo apresenta características transicionais entre sólido e líquido). Esta diferença se deve as velocidades ascensionais do líquido. A alta velocidade ascensional aplicada ao reator EGSB permite melhor agitação hidráulica do leito de lodo granulado, resultando em maior expansão e, consequentemente, melhorando o contato biomassa-água residuária (KATO et al., 1994). Todavia, os sólidos suspensos não são removidos de forma eficaz (SEGHEZZO et al., 1998).

Quanto aos aspectos positivos deste tipo de reator pode-se destacar: a possibilidade de controle e otimização da espessura do biofilme, em TDH relativamente baixo; elevada eficiência de remoção; operação sob regime contínuo e intermitente; além de demandar pequenas áreas e volumes. Por outro lado, pode ser necessária a reposição do material suporte devido ao degaste e a construção de um dispositivo para remoção de escuma e introdução do material suporte (COOPER & ATKINSON, 1981; STRONACH et al., 1986; SUTTON & MISHRA, 1991; SCHUGERL, 1997 e CAMPOS & PEREIRA, 1999).

Aplicar a recirculação do efluente na operação destes reatores tem como efeitos favoráveis: a atenuação das variações de cargas; a distribuição espacial da carga torna-se mais uniforme e a utilização em processos anaeróbios permite utilizar a alcalinidade para neutralizar efluentes, bem como, reduzir a concentração de compostos tóxicos (HORVÁTH, 1994; NARAYANAN et al., 1995).

A suplementação afluente com macro/micro nutrientes, vitaminas e co-substratos é frequentemente relatada nos trabalhos envolvendo a remoção biológica de LAS. Sanz et al. (2003) avaliaram a biodegradação anaeróbia de LAS em reator UASB, quando alimentado com e sem substrato facilmente degradável, além da solução de LAS comercial. Ambos os reatores foram operados com carga orgânica de 4-5 mgLAS/L.dia e tempo de detenção hidráulica de 24 horas. Os autores verificaram 64-85% de remoção, por meio da biodegradação primária, sendo que a biodegradação foi maior na ausência de co-substrato.

O Laboratório de Processos Biológicos - LPB (USP-São Carlos) iniciou uma série de estudos visando avaliar a remoção do LAS em reatores biológicos anaeróbios. Desde então muito se avançou na pesquisa sobre a remoção de LAS em condição fermentativa-metanogênica (Tabela 3.1).

Neste contexto, configurações de reatores de fluxo ascendente com leito fixo (UASB) (OKADA et al., 2012) e leito expandido (EGSB) (DELFORNO et al., 2012; DELFORNO et al., 2014; FARIA, 2015) foram utilizadas.

Okada et al., (2011) avaliaram o efeito do TDH (6 h, 35 h e 80 h) em reator UASB alimentado com 15 mg/L de LAS afluente. Os autores verificaram que para TDH de 35 h ocorreu o equilíbrio entre o tempo necessário para as reações de degradação de LAS e a carga específica de LAS aplicada. Além disso, o aumento do TDH melhorou significativamente a remoção de LAS, provavelmente devido ao maior tempo de contato do LAS com a biomassa (DELFORNO et al., 2012).

Delforno et al. (2012) verificaram que o tempo de detenção hidráulica e a carga de LAS aplicada influenciaram significativamente na remoção deste surfactante em reator

EGSB. Em etapa com TDH de 32 horas com carga aplicada de  $14,0 \pm 1,3$  mg/L de LAS a remoção foi de 74%. Ao aumentar a carga de LAS, a remoção passou a ser 48% em TDH de 26 horas ( $14,4 \pm 1,1$  mg/L de LAS aplicado) e 64% em TDH de 32 horas ( $13,3 \pm 3,2$  mg/L de LAS aplicado).

Okada et al., (2012) concluíram que provavelmente a degradação do LAS em água resíduária de lavanderia comercial é favorecida pela diversidade e baixa concentração de co-substratos, ao observarem maiores remoções de LAS em água resíduária de lavanderia (85%) do que em meio sintético com LAS padrão (54%).

Delforno et al., (2014) avaliaram a remoção de LAS de água de lavanderia comercial em reator EGSB com TDH de 40h. Os autores concluíram que a condição com suplementação com Ferro III e co-susbratos na alimentação resultou em maiores eficiências de remoção de LAS (84% de remoção do LAS padrão e 90% de remoção em água resíduária de lavanderia comercial). Porém, a não adição de co-substratos também resultou em remoção satisfatória do LAS (79 % de remoção em água resíduária de lavanderia comercial) e não possui o custo adicional da situação anterior, tornando-a mais atrativa.

Faria, (2015) operou reator EGSB com 20 mg/L de LAS afluente e TDH de 36 horas. Neste estudo, alimentou-se o reator com água resíduária de lavanderia comercial diluída em esgoto sanitário e obteve-se 55% de eficiência de remoção de LAS. Mais uma vez, ressalta-se a remoção de LAS sem necessidade de adição de co-substratos na alimentação, apesar das baixas eficiências obtidas quando comparadas as de Delforno et al., (2014).

Tabela 3.1 - Resumo dos trabalhos realizados no Laboratório de Processos Biológicos

| <b>Reator</b>                    | EGSB                              | EGSB   | EGSB   | EGSB                  | EGSB   | UASB                  | UASB   | UASB   |
|----------------------------------|-----------------------------------|--|--|-----------------------|--|-----------------------|--|--|
| <b>Alimentação</b>               | Metanol,<br>Etanol, LAS<br>padrão | Metanol,<br>Etanol,<br>Extrato<br>de<br>levedura,<br>EDTA<br>férrico,<br>LAS<br>padrão | Metanol,<br>Etanol,<br>Extrato de<br>levedura,<br>EDTA<br>férrico e<br>água de<br>lavanderia | Água de<br>lavanderia | Água de<br>lavanderia e<br>esgoto<br>sanitário | Água de<br>lavanderia | Metanol,<br>Etanol,<br>Extrato<br>de<br>levedura,<br>LAS<br>padrão | Metanol,<br>Etanol,<br>Extrato<br>de<br>levedura,<br>LAS<br>padrão |
| <b>TDH (h)</b>                   | 29                                | 36   | 40   | 40                    | 36   | 35                    | 35   | 6  |
| <b>Duração (dias)</b>            | 237                               | 127  | 78   | 197                   | 84   | 97                    | 89   | 92   |
| <b>LAS afluente<br/>(mg/L)</b>   | 15                                | 15   | 20   | 11                    | 20   | 11                    | 15   | 15   |
| <b>Degradação de<br/>LAS (%)</b> | 48                                | 84   | 90   | 79                    | 55   | 82                    | 54   | 21   |
| <b>Temperatura<br/>(°C)</b>      | 30                                | 30   | 30   | 30                    | 30   | 30                    | 30   | 30   |
| <b>Referência</b>                | Delforno et al.,<br>2012          |  | Delforno et al., 2014  |                       | Faria, 2015                                    |                       | Okada et al., 2012   |  |

### 3.3 Microrganismos de Digestão Anaeróbia

O processo anaeróbio é utilizado no tratamento de águas residuárias concentradas a mais de um século (MCCARTY, 1981; MCCARTY & SMITH, 1986). Até o final da década de 90, acreditava-se que o LAS não podia ser degradado por processos anaeróbios. No entanto, vários estudos recentes têm mostrado que tal biodegradação é possível.

As condições físicas e químicas impostas na operação dos reatores anaeróbios refletem na comunidade microbiana, resultando em ampla diversidade dos gêneros encontrados. Destaca-se que os principais grupos microbianos encontrados no leito do reator são anaeróbios ou anaeróbios facultativos, enquanto bactérias aeróbias são identificadas na região do separador de fase. A partir dos resultados encontrados na literatura pode-se inferir que não há uma distinção de gêneros encontrados em relação à fonte de LAS nem em relação à configuração do reator (Tabela 3.2).

Em condição aeróbia sabe-se que a rota de degradação do LAS envolve reações de  $\beta$  e  $\omega$ -oxidação da cadeia alquílica, formando sulfofenil carboxilatos (SPC), seguida da quebra do anel aromático e dessulfonação (SCHORBERL, 1989). Denger & Cook (1999) observaram a possibilidade de dessulfonação de LAS em condição anóxica, em virtude da biotransformação de LAS nesta condição, tendo o surfactante como única fonte de enxofre. Outros estudos apontaram como possíveis intermediários da degradação anaeróbia: ácido benzeno sulfônico, benzaldeído, tolueno e benzeno (MOGESEN & AHRING, 2002; DUARTE et al., 2008).

Quanto a participação na degradação da molécula de LAS Duarte et al., 2010 concluiu que provavelmente, *Pseudomonas* utilizam a molécula de LAS como fonte de carbono e energia; espécies redutoras de sulfato, tais como, *Syntrophus* podem ter usado o enxofre da molécula de LAS, enquanto *Dechloromonas* podem ter usado o anel aromático. Segundo Hsu et al. (1990) e Jimenez et al. (1992) os gêneros anaeróbios facultativos *Clostridium* e *Aeromonas* realizam a dessulfonação da molécula de LAS. Kumar et al. (2010) relataram que os gêneros anaeróbios *Geobacter*, *Holophaga* e *Sporomusa* estão relacionados a degradação de compostos aromáticos, enquanto o *Synergistes* é capaz de realizar a  $\beta$ -oxidação.

Tabela 3.2 - Gêneros relacionados com a degradação de LAS

| Referência                   | Delforno et al., 2012      | Delforno et al., 2014                    | Okada et al., 2012                               | Carosia et al., 2014 |                                       |
|------------------------------|----------------------------|--|--|----------------------|---------------------------------------|
| Alimentação                  | Co-substratos e LAS padrão | Co-substratos, EDTA férrico e LAS padrão | Co-substratos, EDTA férrico e água de lavanderia | Água de lavanderia   | Co-substratos e sabão em pó comercial |
| Reator                       | EGSB                       | EGSB                                     | EGSB   | EGSB                 | UASB                                  |
| Tipo de sequenciamento       | Sanger                     | Ion Torrent                              | Iont Torrent                                     | Ion Torrent          | 454-Pirosequenciamento                |
| <i>Aeróbia</i>               |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Acinetobacter</i>         |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Comamonas</i>             |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Gemmamimonas</i>          |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Hydrogenophaga</i>        |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Parvibaculum</i>          |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Pseudomonas</i>           |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Stenotrophomonas</i>      |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Zoogloea</i>              |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Desulfovibrio</i>         |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Holophaga</i>             |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Sporomusa</i>             |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Synergistes</i>           |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Syntrophomonas</i>        |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Syntrophus</i>            |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Desulfobulbus</i>         |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Geobacter</i>             |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Syntrophorhabdus</i>      |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Aeromonas</i>             |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Clostridium</i>           |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Dechloromonas</i>         |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Shewanella</i>            |                            |  |  |                      |                                       |
| <i>Anaeróbia Facultativa</i> |                            |  |  |                      |                                       |

### 3.4 Água de Lavanderia Comercial

Embora as concentrações médias de LAS no esgoto doméstico não sejam extremamente elevadas, existem lançamentos pontuais de águas residuárias de lavanderia comercial, os quais emitem efluente com elevada concentração de LAS (superior a 300 mg/L), elevado pH e alcalinidade, além de alta demanda química/bioquímica de oxigênio, o que impõe condições extremamente adversas à região receptora (BRAGA & VARESCHE, 2011).

Este tipo de água residuária pode apresentar concentrações de surfactantes entre 12 e 1024 mg/L e DQO de 488 a 4800 mg/L (BRAGA & VARESCHE, 2011; SEO et al., 2001).

Tratamentos biológicos são mais econômicos quando comparados a outros métodos. Todavia, na literatura são poucos os trabalhos que abordam o tratamento biológico de água residuária de lavanderia comercial, sendo comum o emprego de adsorção, floculação/coagulação e oxidação avançada (GE et al., 2004; SOSTAR-TURK et al., 2005; DOAN & SAIDI, 2008).

Além disso, a água de lavanderia é considerada água cinza, ou seja, é uma água residuária menos poluída por não ter esgoto sanitário em sua constituição. O que torna atrativo o seu pré-tratamento seguido de reuso quando considerados aspectos ambientais e econômicos (ERIKSSON et al., 2001).

Braga et al. (2012) avaliaram a remoção de 24 mg/L de LAS afluente em água de lavanderia em reator de leito fluidificado suplementado com substrato sintético com TDH de 18 horas e obteve 68% de eficiência de remoção. Provavelmente, a concentração constante de ácidos voláteis, nitrogênio e fósforo da água de lavanderia (BRAGA & VARESCHE, 2011) torna possível a remoção de LAS sem o auxílio de fontes suplementares como os co-substratos.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Fluxograma Experimental

A pesquisa experimental parte da seguinte hipótese: “Utilização de um reator EGSB, com baixa carga orgânica aplicada e ausência de suplementação de fonte de minerais e vitaminas, remove e degrada o surfactante aniónico alquilbenzeno linear sulfonado de água resíduária de lavanderia comercial.”

Essa pesquisa foi dividida em três etapas. Na primeira etapa realizou-se a reativação dos microrganismos do lodo granulado, por meio da alimentação do reator com bicarbonato de sódio, alta carga orgânica aplicada (extrato de levedura, metanol e etanol perfazendo DQO<sub>total</sub> de 800mg/L), meio mineral (ANGELIDAKI et al., 1990) e vitaminas (TOUZEL & ALBAGNAC, 1983)

Na segunda e terceira etapa, foi monitorado o comportamento do reator EGSB na remoção de  $12 \pm 3$  mg/L e  $29 \pm 6$  mg/L de LAS afluente, respectivamente, de água resíduária de lavanderia comercial, sem complementação de compostos orgânicos (vitaminas, co-substratos, macro/micro nutrientes) na alimentação.

As atividades realizadas nessa pesquisa estão delineadas no fluxograma experimental da Figura 4.1.

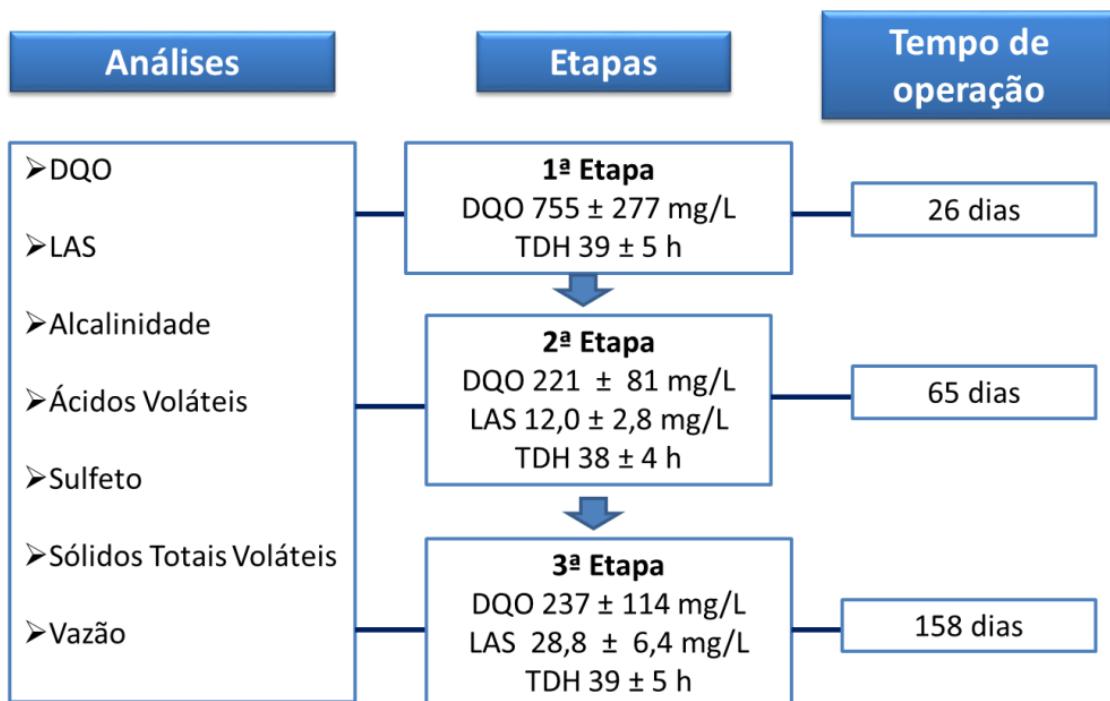


Figura 4.1 - Fluxograma Experimental

## 4.2 Coleta e Caracterização da Água Residuária de Lavanderia Comercial

Por meio de contato com uma lavanderia comercial situada em São Carlos-SP realizou-se a coleta do descarte das máquinas de lavar roupa. A água residuária do primeiro enxágue foi coletada em frascos de 10 ou 20 L de poliuretano de alta densidade, transferida para o Laboratório de Processos Biológicos (LPB) e armazenada a 4°C. Essa água de lavanderia foi diluída de forma a obter concentração de LAS desejada para ser aplicada no reator. A frequência de coleta da água residuária de lavanderia foi de 2 a 4 semanas.

Todas as amostras de água residuária coletadas da lavanderia comercial foram caracterizadas quanto à concentração de LAS, pH, alcalinidade, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos, nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e sulfeto (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Caracterização da Água Residuária de Lavanderia Comercial

| Parâmetro  | Método                | Referência           |
|--|-----------------------|----------------------|
| Alcalinidade   | Titulométrico         | Ripley et al. (1986) |
| DQO  | Espectrofotométrico   | APHA (2005)          |
| Fluoreto, fosfato e nitrato                                | Cromatografia de íons | EPA (1993)           |
| LAS  | CLAE                  | Duarte et al.(2006). |
| Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)                            | Titulométrico         | APHA (2005)          |
| pH   | Potenciométrico       | APHA (2005)          |
| Sólidos dissolvidos, suspensos (membrana 0,45 µm) e totais | Gravimétrico          | APHA (2005)          |
| Sulfato  | CLAE                  | Duarte et al.(2006)  |
| Sulfeto  | Espectrofotométrico   | APHA (2005)          |

## 4.3 Descrição do Reator EGSB

O reator foi confeccionado em acrílico, com volume útil de 1,4 L, com um dispositivo na extremidade superior para garantir a separação entre as fases sólida, líquida e gasosa, e um distribuidor de vazão na base. Ao longo do leito dos reatores foram instalados seis pontos de amostragem e um no separador de fases (Figura 4.2). O reator foi mantido em condição mesofílica, a 30°C, em câmara climatizada.

Com o intuito de garantir a anaerobiose dos sistemas, dois procedimentos foram adotados: primeiro, a utilização de um selo hídrico e segundo, a utilização de um sifão na saída do sistema, o que evitou a entrada de oxigênio pela mangueira do efluente.

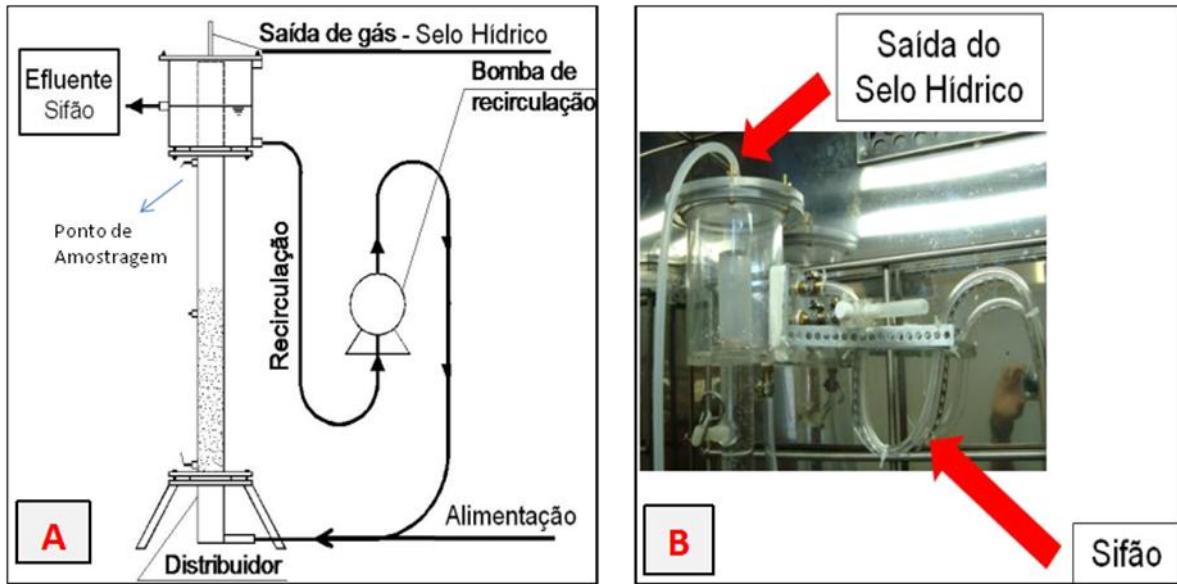


Figura 4.2 - Detalhes do reator EGSB – Biomassa Adaptada. (A) esquema do reator, (B) detalhe do selo hídrico e sifão

#### 4.4 Inóculo

O inóculo foi proveniente de reator UASB usado no tratamento de água residuária de abatedouro de aves (Avícola Dakar S/A, Tietê/SP). Para a inoculação, o lodo granulado foi lavado com água destilada para a retirada de impurezas advindas do sistema de tratamento de abatedouro de aves e, logo em seguida, adicionado aos reatores.

#### 4.5 Alimentação

A alimentação na primeira etapa (etapa I), adaptação da biomassa às condições operacionais do reator, foi realizada com a finalidade de reativar os microrganismos do lodo granulado sendo o sistema alimentado com meio mineral modificado (ANGELIDAKI et al., 1990), descrito na Tabela 4.2, solução de vitaminas (Tabela 4.3) (TOUZEL & ALBAGNAC, 1983), bicarbonato de sódio ( $\pm 400\text{mg/L}$ ), além de extrato de levedura (300 mgDQO/L), etanol (250 mgDQO/L) e metanol (250 mgDQO/L) perfazendo DQO teórica de aproximadamente 800 mg/L.

Nas etapas II e III o reator foi alimentado com água residuária de lavanderia comercial e bicarbonato de sódio. Aumentou-se a concentração de LAS afluente gradativamente quando as porcentagens de remoção obtidas mantiveram-se estáveis. O resumo das etapas de operação do reator EGSB está delineado na Tabela 4.4.

Tabela 4.2: Meio Mineral Modificado\*

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

\*Modificação da concentração de MgCl<sub>2</sub> (Fonte: Angelidakiet al., 1990)

Tabela 4.3: Solução de Vitaminas (Fonte: Touzel e Albagnac, 1983)

| Componentes            | Concentração (g/L) |
|------------------------|--------------------|
| Biotina                | 0,002              |
| Ácido fólico           | 0,002              |
| Tiamina                | 0,005              |
| Riboflavina            | 0,005              |
| Ácido Nicotínico       | 0,005              |
| Pantotenato de cálcio  | 0,005              |
| Piridoxina             | 0,01               |
| Vitamina B12           | 0,0001             |
| Ácido Lipóico          | 0,005              |
| Ácido p-aminobenzólico | 0,005              |

Tabela 4.4: Alimentação do reator nas diferentes etapas de operação

| Etapas   | I              | II                 | III               |
|--|----------------|--------------------|-------------------|
| <b>Bicarbonato de Sódio<br/>(400mg/L)</b>        | X              | X                  | X                 |
| <b>Metanol, Etanol e Extrato<br/>de Levedura</b> | X              | -                  | -                 |
| <b>Água de lavanderia<br/>comercial</b>          | -              | 12,0 ± 2,8 mgLAS/L | 28,8 ± 6,4mgLAS/L |
| <b>Solução de vitaminas</b>                      | X              | -                  | -                 |
| <b>Meio mineral modificado</b>                   | X              | -                  | -                 |
| <b>DQO<sub>total</sub></b>                       | 755 ± 277 mg/L | 221 ± 81 mg/L      | 237 ± 114 mg/L    |

## 4.6 Análises Físico-químicas e Cromatográficas

Amostras do afluente e efluente foram analisadas seguindo as freqüências e parâmetros apresentados na Tabela 4.5. Análises de demanda química de oxigênio (DQO), pH (potencial hidrogeniônico), sólidos totais voláteis e sulfeto foram realizadas de acordo com APHA (2005). A determinação da alcalinidade foi realizada de acordo com a metodologia de Dillalo e Albertson (1961) modificada por Ripley (1986).

As análises para a determinação da concentração de LAS foram realizadas segundo metodologia desenvolvida por Duarte et al. (2006), por meio de cromatografia líquida de alta eficiência. Os ácidos voláteis (Capróico, Valérico, Isovalérico, Butírico, Isobutírico, Propiônico, Acético, Fórmico, Lático, Succínico, Málico e Cítrico) foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), segundo metodologia de Penteado et al. (2013).

Tabela 4.5: Análises de monitoramento do reator EGSB

| Parâmetro                                | Método                 | Freqüência | Referência   |
|--|------------------------|------------|--|
| Alcalinidade<br>(mgCaCO <sub>3</sub> /L) | Titulométrico          | 2X semana  | Dillalo e Albertson (1961)<br>modificada por Ripley et al.<br>(1986) |
| DQO bruta e<br>filtrada(mg/L)            | Espectrofotométrico    | 2X semana  | APHA (2005)  |
| LAS (mg/L)                               | Cromatográfico<br>HPLC | 2X semana  | Duarte et al. (2006)   |
| pH (unidade)                             | Potenciométrico        | 2X semana  | APHA (2005)  |
| Sólidos Totais                           | Gravimétrico           | 1X semana  | APHA (2005)  |
| Sulfeto (mg/L)                           | Espectrofotométrico    | 1X semana  | APHA (2005)  |

|   |                     |           |                        |
|---|---------------------|-----------|------------------------|
| Ácidos voláteis(mg/L)   | Cromatográfico HPLC | 2X semana | Penteado et al. (2013) |
| As amostras do reator foram retiradas a partir do ponto de amostragem, como descrito anteriormente. |                     |           |                        |

#### 4.7 Expansão do Leito do Reator (EGSB)

O monitoramento da expansão do leito foi realizado utilizando uma régua para a medição da sua altura. Inicialmente, foi medida a altura do leito com a bomba de recirculação desligada ( $H_0$ ) e logo em seguida era medido a altura do leito com a bomba de recirculação ligada ( $H_1$ ). De acordo com Campos (1999), adotou-se que a altura da expansão do leito não ultrapassasse 30% da altura inicial (Figura 4.3).

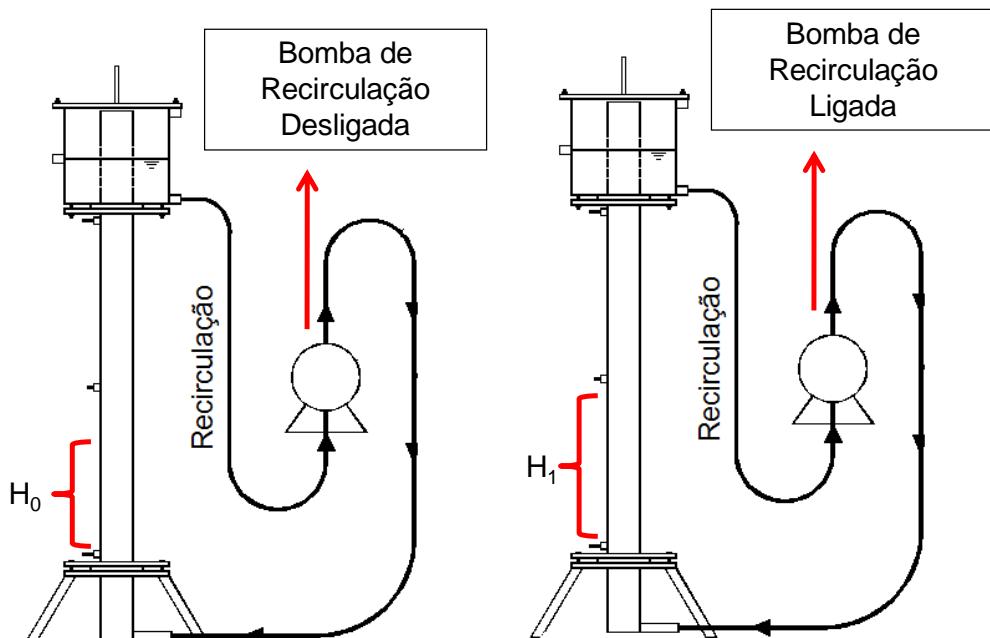


Figura 4.3 - Esquema do monitoramento da expansão do leito do reator EGSB

Para o cálculo da altura de expansão utilizou-se a equação descrita a seguir:

$$\% \text{Expansão} = \left( \frac{H_1}{H_0} * 100 \right) - 100$$

$$10 \leq \% \text{Expansão} \leq 30$$

Sendo,

$H_0$ : altura do leito com a bomba de recirculação desligada;

$H_1$ : altura do leito com a bomba de recirculação ligada.

#### 4.8 Caracterização microbiana

Para analisar a diversidade dos microrganismos do domínio Bacteria e Archaea foi utilizada a técnica Eletroforese em Gel de Gradiente Desnaturante (DGGE). Para tanto, as amostras foram coletadas e lavadas três vezes com tampão fosfato, seguida pela centrifugação a 4°C em 3.000 rpm. Após a lavagem, os *pellets* foram armazenados em freezer (-20°C). O DNA foi extraído usando fenol/clorofórmio segundo metodologia descrita em Griffiths et al. (2000).

Para o DGGE do domínio Bacteria foi utilizado os iniciadores 968FGC–1401R (NUBEL et al., 1996). O programa para a Reação em Cadeia da Polimerase (PCR) (termociclador Eppendorf AG-22331 Hamburg) foi de pré-desnaturação a 95°C por 5 minutos; com 10 ciclos de desnaturação a 95°C por 30 segundos; anelamento a 56° C por 40 segundos; extensão a 72°C por 1 min.; e 25 ciclos de desnaturação a 94° C por 45 segundos; anelamento a 55°C por 45 segundos; extensão a 72°C por 1 min.; extensão final a 72°C por 5 minutos; resfriamento a 4° C.

Os produtos da PCR foram aplicados em gel de poliacrilamida 8% (massa/volume), em TAE 1X, com gradiente linear de desnaturante (ureia e formamida) variando de 45 a 65%. A eletroforese foi realizada em voltagem constante de 75 V e temperatura de 60 °C, durante 16 h. A imagem do gel foi capturada em equipamento Eagle Eye II (Stratagene, La Jolla, CA, USA) com iluminação UV. O perfil de DGGE foi analisado no software Bionumerics 2.5. O coeficiente de similaridade e dendrograma foram determinados usando o coeficiente de Jaccard e algoritmo UPGMA (unweighted pair group method with arithmetic averages), respectivamente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da Água Residuária de Lavanderia Comercial

Para a água residuária de lavanderia comercial usada neste estudo obteve-se  $119,5 \pm 53,4$  mg/L de LAS. Em virtude desta alta concentração de LAS, capaz de inibir o processo anaeróbio (GARCIA et al., 2006), decidiu-se pela diluição da água residuária de lavanderia. Assim, a relação média de diluição foi  $1:8 \pm 4$ .

A concentração mínima de LAS obtida foi de 50,5 mg/L e a máxima de 202,0 mg/L (Figura 5.1). A variação da concentração de LAS observada nessa pesquisa foi menor que a relatada em estudos anteriores. Braga e Varesche (2011) verificaram entre 12 e 1.024 mg/L e média de  $164 \pm 248$  mg/L. Seo et al. (2001) observaram de 62 a 674 mg/L de LAS para água residuária de lavanderia comercial da Coréia do Sul.

Costa (2009) e Blanco (2012) observaram  $152 \pm 151$  mg/L e  $552 \pm 145$  mg/L, respectivamente de LAS em água de lavanderia comercial. Além disso, Okada et al. (2012) coletou 16 amostras de água de lavanderia obtida do mesmo estabelecimento comercial deste trabalho e verificou entre 90 a 350 mg/L ( $216 \pm 77$  mg/L) de LAS. Essa amplitude de valores, provavelmente foi devido ao procedimento de dosagem de detergente na lavanderia (manual ou automático), à concentração utilizada em função da quantidade de roupa e a variação de produtos químicos empregados (SOSTAR-TURK et al., 2005).

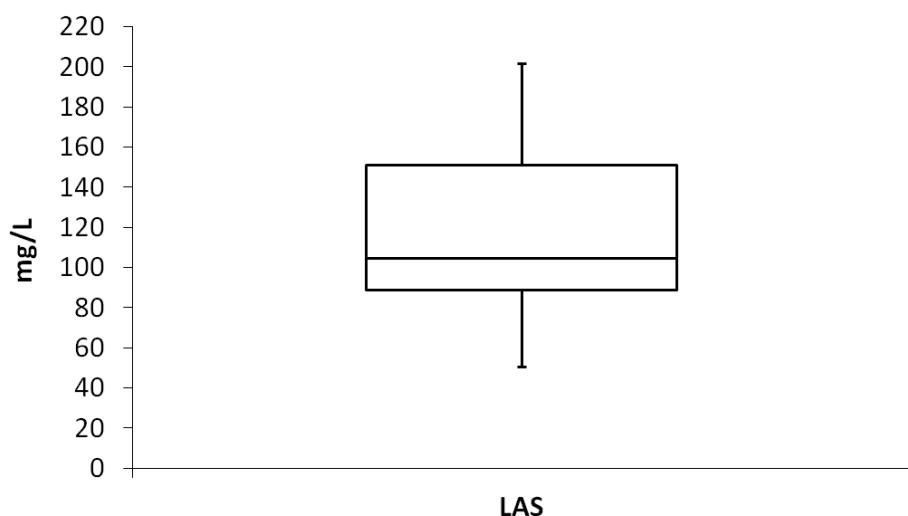


Figura 5.1 - Boxplot da concentração de LAS em água residuária de lavanderia comercial

Em relação a matéria orgânica observou-se  $1.581,7 \pm 455,0$  mg/L (Figura 5.2). Aproximadamente 28 % da matéria orgânica quantificada foi referente aos ácidos orgânicos

voláteis detectados. Seo et al. (2001), Okada et al. (2012) e Braga e Varesche (2014) observaram entre 900 a 5.200 mg/L, 488 a 2.847 mg/L e 415 a 4.474 mg/L, respectivamente. Segundo Seo et al. (2001) altos valores de DQO podem estar associados a quantidade de surfactante aniónico, branqueadores e outras substâncias derivadas de petróleo na água resíduária de lavanderia.

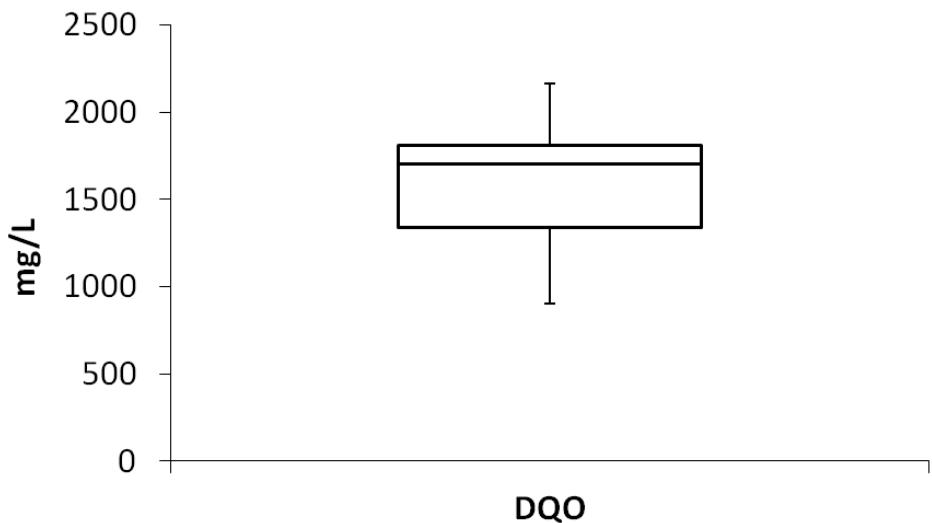


Figura 5.2 - Boxplot da concentração de matéria orgânica na água resíduária de lavanderia comercial.

Em relação ao pH verificou-se  $9,9 \pm 0,4$  (Figura 5.3). Observou-se alcalinidade parcial e total de  $258,3 \pm 106,3$  mg CaCO<sub>3</sub>/L e  $346,1 \pm 120,3$  mg CaCO<sub>3</sub>/L, respectivamente. Na composição do detergente industrial usado na lavanderia estava incluído hidróxido de sódio, o que justificou a alcalinidade da água resíduária de lavanderia. Apesar da alta alcalinidade desta água resíduária foi necessária a adição de bicarbonato de sódio à alimentação do reator (400 mg/L) para tamponar o meio.

Braga e Varesche (2011) observaram pH ácido, entre 3,3 e 6,9, e, consequentemente, alcalinidade parcial e total menor, inferiores a 1 mg e 82 mg CaCO<sub>3</sub>/L, respectivamente. Essa diferença de pH atribuiu-se a diferença dos produtos usados nas lavanderias comerciais, uma vez que, há opção de detergentes alcalinos e ácidos para lavagem de roupas. Além disso, alguns produtos químicos, tais como amaciante, alvejante e desinfetante podem contribuir para variação deste parâmetro (ERIKSSON, 2001).

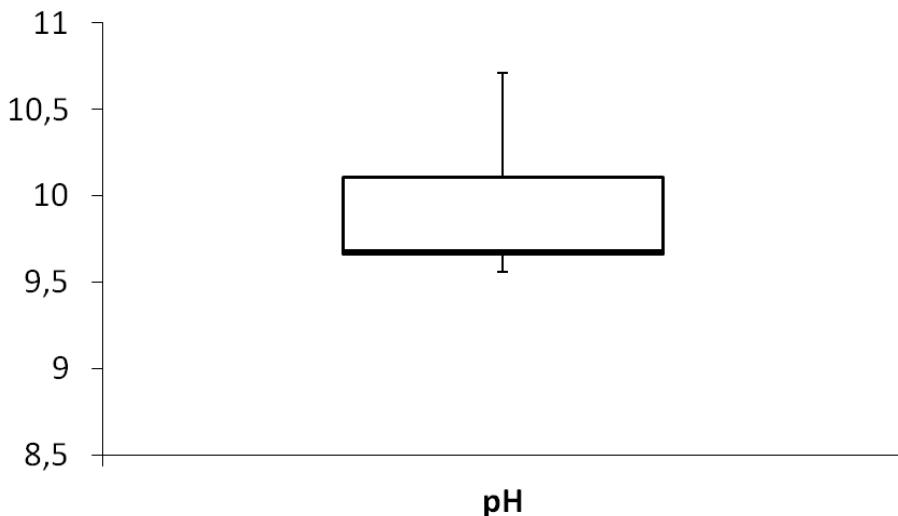


Figura 5.3 - Valores de pH na água de lavanderia comercial

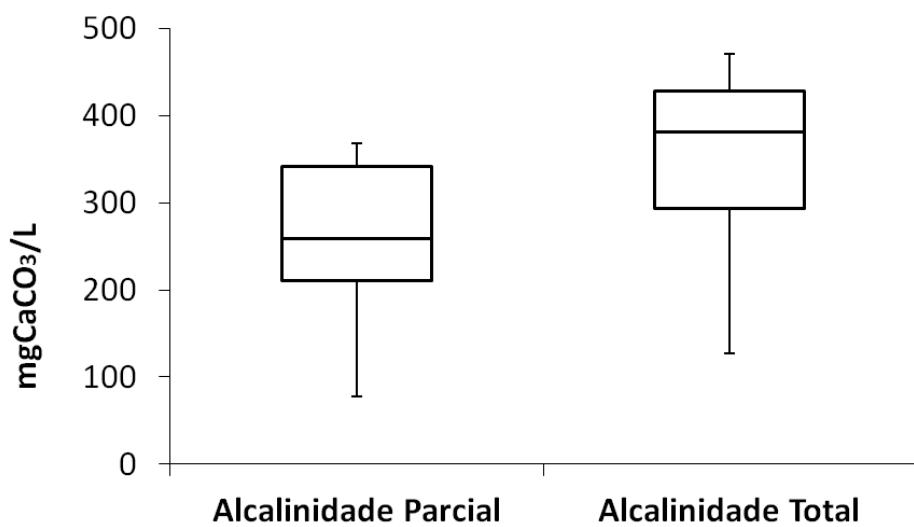


Figura 5.4 - Valores de alcalinidade na água de lavanderia

Atribuiu-se os valores de SST à presença de fibras de roupas em virtude do seu desprendimento durante o processo de lavagem e a sua baixa biodegradabilidade (ARSHAD & MURJAHID, 2011). Neste estudo observou-se  $0,21 \pm 0,19$  g/L de SST na água residiária de lavanderia (Figura 5.5). Os valores observados estão em acordo com o intervalo obtido por Seo et al. (2001) e Braga e Varesche (2014); ou seja de 0,01 a 0,857 gSST/L. Al-Jayyousi (2003) concluiu que grande parcela dos contaminantes da água cinza está dissolvida, pois a concentração de sólidos suspensos nesta água residiária é baixa. Por outro lado, neste estudo observou-se  $2,65 \pm 0,91$  g/L de ST (Figura 5.6).

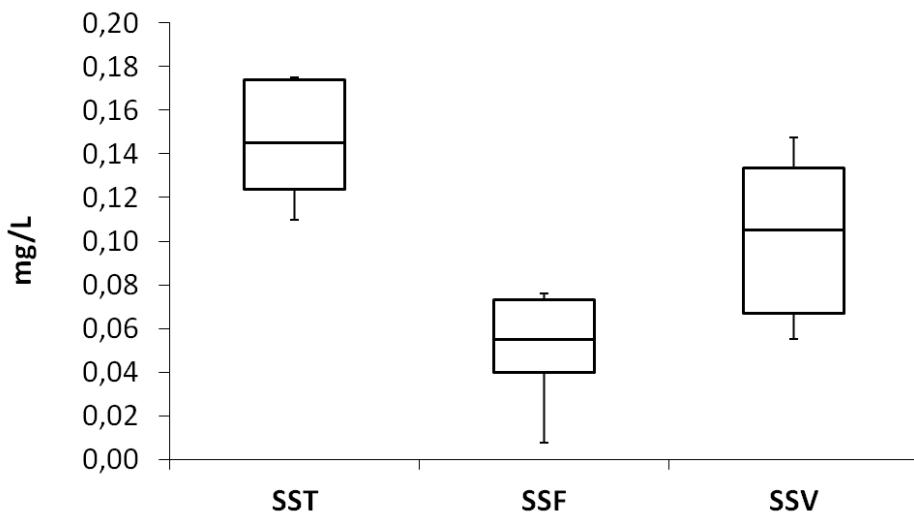


Figura 5.5 - Boxplot da concentração de Sólidos Suspensos na água residuária de lavanderia comercial.

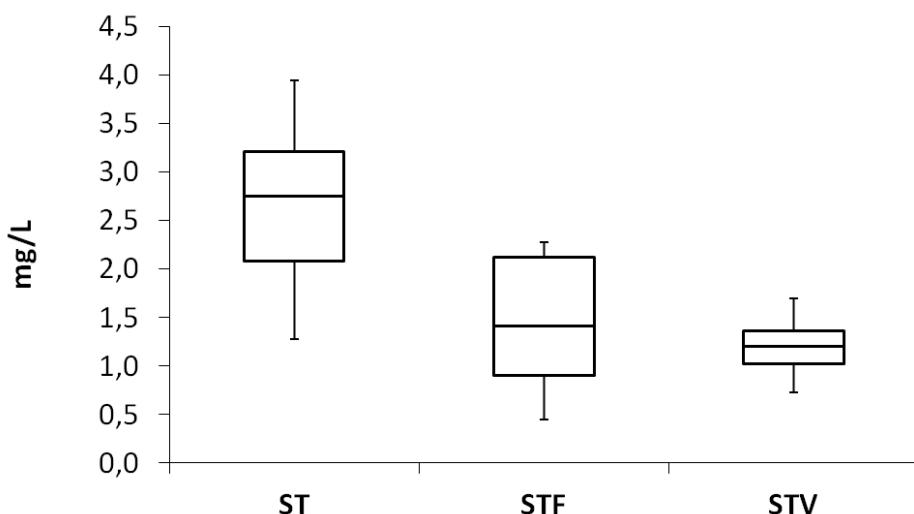


Figura 5.6 - Boxplot da concentração de Sólidos Totais na água residuária de lavanderia comercial.

Segundo Grey e Becker (2002), a água cinza contribui com apenas 7,7% da carga de nitrogênio total e com 2,3 % da carga de amônia de uma residência. Em relação ao Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) observou-se  $50,3 \pm 18,9$  mgN/L. Valor próximo aos observados por Okada (2012) e Braga e Varesche (2014) de  $40 \pm 21$  mgN/L e  $32 \pm 26$  mgN/L.

Dentre os principais íons detectados por meio da cromatografia iônica destaca-se o sulfato cuja concentração observada foi de  $614,7 \pm 312,1$  mg /L. Relativamente maior do que aquela observada por Okada et al. (2012); ou seja de  $280 \pm 110$  mg/L, enquanto Braga e Varesche (2014) obtiveram  $21 \pm 19,1$  mg/L.

Em relação aos ácidos orgânicos voláteis observou-se  $386,0 \pm 485,5$  mgHAc/L. Valores semelhantes foram obtidos por Okada (2012), ou seja, de 60-680 mgHAc/L. Destaca-se a participação majoritária dos ácidos láctico ( $168,6 \pm 174,8$  mg/L), mágico ( $153,6 \pm 322,7$

mg/L) e cítrico ( $20,6 \pm 22,4$  mg/L) (Figura 5.7). Okada (2012) observou ácidos láctico ( $144 \pm 88$  mg/L), cítrico (0-120 mg/L), isovalérico (0-100 mg/L), málico (0-271 mg/L) e propiônico (0-67 mg/L). Enquanto, Braga e Varesche (2011), observaram butírico ( $122 \pm 140$  mg/L), capróico ( $97 \pm 122$  mg/L), lático ( $92 \pm 103$  mg/L) e succínico ( $63 \pm 83$  mg/L) como ácidos predominantes. Narayananet al. (2014) observaram a presença de ácido láctico na composição de alguns detergentes, o que explica sua presença constante nas caracterizações físico-químicas de água residiária de lavanderia.

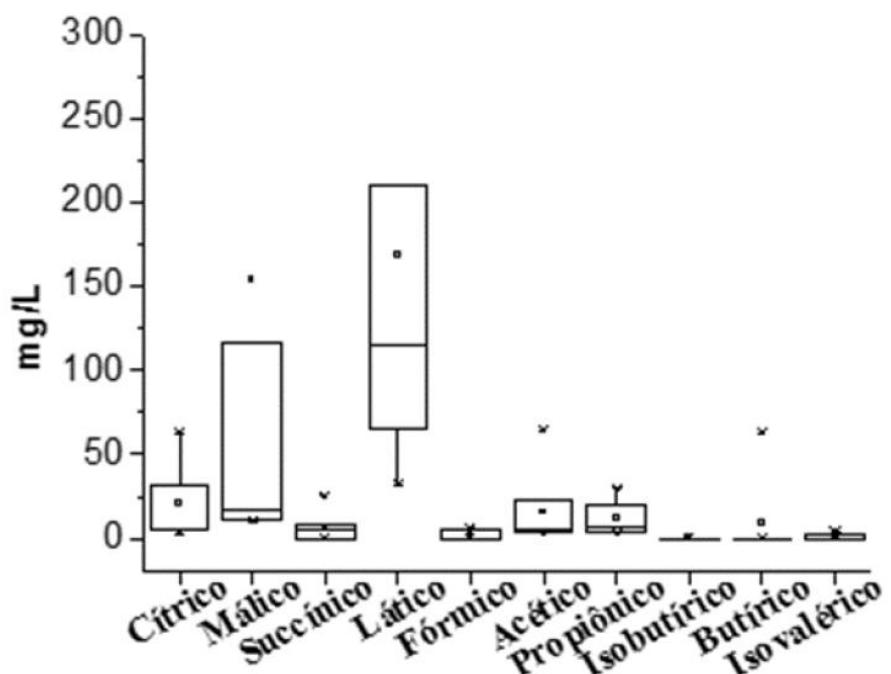


Figura 5.7 - Boxplot das concentrações médias de ácidos orgânicos voláteis na água residiária de lavanderia

Observou-se na caracterização da água residiária de lavanderia que a variação de alguns parâmetros (pH, alcalinidade e sulfeto) dependeu da formulação dos produtos de limpeza usados. Em relação à carga orgânica e de nitrogênio, observou-se pouca diferença entre os valores de DQO e NTK do presente estudo e aquelas realizadas em caracterizações anteriores (OKADA, 2012; BRAGA & VARESCHE, 2011). Atribuiu-se a pouca diferença entre DQO e NTK à similaridade de suas fontes, que constituíram, principalmente, de células mortas agregadas às roupas. Em relação às concentrações de LAS, um aspecto que reduziu consideravelmente a variação foi o controle da dosagem de produtos de limpeza, além do menor desperdício na lavanderia comercial.

No total, foram realizadas 7 coletas de água de lavanderia e os parâmetros médios de suas caracterizações encontram-se resumidos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Caracterização da Água de Lavanderia Comercial

| Parâmetro                                     | Valores      |
|---|--------------|
| Diluição                                      | 8,0±3,6      |
| LAS (mg/L)                                    | 119,5±53,4   |
| DQO (mg/L)                                    | 1581,7±455,0 |
| Ácidos Orgânicos Voláteis<br>(mg Hac/L)       | 386,0±485,5  |
| Ac. Málico (mg/L)                             | 153,6±326,7  |
| Ac. Lático (mg/L)                             | 168,6±174,8  |
| Ac. Cítrico (mg/L)                            | 20,6±22,4    |
| Alcalinidade Parcial (mgCaCO <sub>3</sub> /L) | 258,3±106,3  |
| Alcalinidade Total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)   | 346,1±120,3  |
| pH  | 9,9±0,4      |
| Cloreto (mg/L)                                | 118,0±129,5  |
| Fluoreto (mg/L)                               | 18,0±14,7    |
| NTK (mg N/L)                                  | 50,3±18,9    |
| Amonia (mg/L)                                 | 1,8±2,0      |
| Sulfato (mg/L)                                | 614,7±312,1  |
| Sólidos Suspensos Totais (g/L)                | 0,21±0,19    |
| Sólidos Suspensos Fixos (g/L)                 | 0,09 ± 0,11  |
| Sólidos suspensos Voláteis (g/L)              | 0,12 ± 0,09  |
| Sólidos Totais (g/L)                          | 2,65±0,91    |
| Sólidos Totais Fixos (g/L)                    | 1,45±0,76    |
| Sólidos Totais Voláteis (g/L)                 | 1,20±0,31    |

## 5.2 Monitoramento do Reator EGSB

### 5.2.1 Remoção de Matéria Orgânica

Durante a operação do reator as fontes de carbono foram extrato de levedura, etanol e metanol na etapa de adaptação. Nas etapas seguintes utilizou-se matéria orgânica disponível na água de lavanderia comercial. As fontes utilizadas na etapa de adaptação foram substratos facilmente assimiláveis e necessários para reativação dos microrganismos responsáveis pela degradação do LAS, presentes no lodo granulado.

Não adicionou-se cosubstratos nas Etapas II e III, como objetivo de analisar se a matéria orgânica disponível na água de lavanderia era suficiente para manter remoção satisfatória de LAS. Na água de lavanderia comercial, os surfactantes são as principais fontes de carbono, porém não são as únicas.

A porcentagem de remoção de matéria orgânica foi de  $89 \pm 19\%$  na etapa de adaptação, para  $755 \pm 277\text{mg/L}$  de DQO afluente. Enquanto, nas etapas II e III obteve-se  $61 \pm 15\%$  e  $48 \pm 19\%$  para  $221 \pm 81\text{ mg/L}$  e  $237 \pm 114\text{ mg/L}$  de DQO afluente, respectivamente (Tabela 5.2). Ao diminuir a matéria orgânica disponível era esperada a diminuição na porcentagem de sua remoção. Além disso, a matéria orgânica disponível nas etapas II e III não era tão facilmente degradável, quanto na etapa de adaptação, principalmente devido a presença dos tensoativos, o que justificou a elevada diferença dos intervalos de DQO afluente e DQO efluente na etapa de adaptação, quando comparada as etapas seguintes (Figura 5.8).

Delforno (2011) operou reator EGSB alimentado com meio mineral e co-substratos. O sistema foi operado em condição mesofílica em 4 etapas: (I), (II) e (IV), com TDH de 32 horas, e (III) com TDH de 26 horas. Em todas as etapas foi aplicado  $14,0 \pm 1,7\text{ mg/L}$  de LAS afluente, com exceção da primeira, a qual foi restringida à adaptação da biomassa. O referido autor obteve 97,6%; 96,3%; 96,7% e 94,2% de remoção de DQO nas etapas I, II, III e IV, respectivamente.

A remoção de matéria orgânica obtida na etapa de adaptação, quando alimentou-se o reator com co-substratos, foi próxima aos valores de remoção obtidos por Delforno (2011) em todas suas etapas de operação. Porém, a remoção de DQO reduziu significativamente nas etapas seguintes (II e III), provavelmente, pela disponibilidade apenas de fontes de carbono não tão facilmente degradáveis quanto comparadas aos co-substratos.

Além disso, é importante ressaltar que em trabalhos anteriores, inclusive com EGSB, foi observado que a remoção de DQO não foi afetada pela adição do surfactante aniônico na alimentação (OLIVEIRA et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2010; DUARTE et al., 2010; DELFORNO et al., 2012). Sendo assim, provavelmente não foi a adição de LAS que diminui as porcentagens de remoção observadas nas etapas II e III, em relação à etapa de adaptação.

Tabela 5.2 - Concentração de Matéria Orgânica durante as etapas de operação do EGSB

| <b>DQO</b>                                 | <b>Etapa I (adaptação)</b> | <b>Etapa II</b> | <b>Etapa III</b> |
|--|----------------------------|-----------------|------------------|
| Afluente (mg/L)                            | $755 \pm 277$              | $221 \pm 81$    | $237 \pm 114$    |
| Efluente (mg/L)                            | $90 \pm 40$                | $81 \pm 30$     | $123 \pm 76$     |
| Remoção (%)                                | $89 \pm 19$                | $61 \pm 15$     | $48 \pm 19$      |
| Carga Orgânica Específica<br>(mgDQO/gSV.d) | $69 \pm 9$                 | $21 \pm 9$      | $21 \pm 11$      |
| Carga Orgânica Volumétrica<br>(mgDQO/L.d)  | $341 \pm 46$               | $100 \pm 44$    | $105 \pm 54$     |

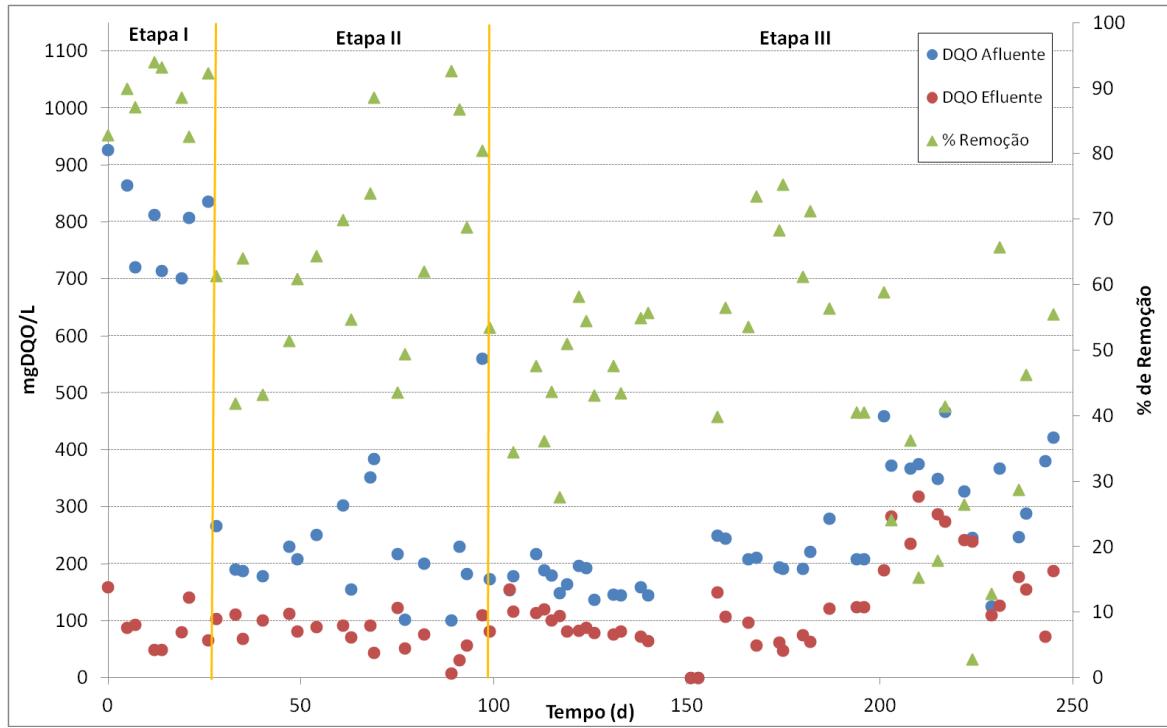


Figura 5.8 - Variação temporal da remoção de DQO

### 5.2.2 Alcalinidade e pH

A alcalinidade e pH são parâmetros importantes e foram analisados semanalmente, pois os microrganismos se desenvolvem melhor para relação alcalinidade total/alcalinidade parcial (AI/AP) próxima a 0,3 e em pH próximo a neutralidade (RIPLEY et al., 1986). Sendo assim, a remoção será maior nestas condições. Além disso, pH muito baixo ou muito alto pode levar a morte ou inibição dos microrganismos comprometendo a eficiência do reator (HIDALGO & GARCÍA-ENSINA, 2002). Os valores médios obtidos e a variação temporal encontram-se na Tabela 5.3 e Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente.

A média AI/AP, tanto para o afluente, como para o efluente foi de 0,35. Observou-se pH próximo a neutralidade, portanto, estabilidade do reator em relação a este parâmetro. É importante ressaltar que valores de pH próximos a neutralidade também foram obtidos por Delforno (2011), mantendo-se entre 7,16 e 7,67 em todas as etapas, tanto no afluente, como no efluente. Além disso, apesar da alcalinidade ser gerada no processo, adicionou-se bicarbonato de sódio na alimentação, para caso desta alcalinidade não ser suficiente (SPEECE, 1983).

O pH observado na primeira etapa ( $6,9 \pm 0,2$ ) foi relativamente menor do que aquele observado nas etapas seguintes ( $7,7 \pm 0,4$  - Etapa II e  $7,8 \pm 0,4$  - Etapa III). Provavelmente, a

maior carga orgânica aplicada na adaptação resultou em maior produção de ácidos orgânicos voláteis, e consequentemente, menores valores de pH.

Tabela 5.3 - Valores de Alcalinidade e pH

| Etapas | Amostra  | Alcalinidade Parcial<br>(mg CaCO <sub>3</sub> /L) | Alcalinidade Total<br>(mg CaCO <sub>3</sub> /L) | pH        |
|--------|----------|---|---|-----------|
| I      | Afluente | 282 ± 22  | 376 ± 34  | 7,5 ± 0,1 |
|        | Efluente | 246 ± 63  | 339 ± 82  | 6,9 ± 0,2 |
| II     | Afluente | 210 ± 56  | 285 ± 73  | 7,7 ± 0,2 |
|        | Efluente | 250 ± 70  | 340 ± 97  | 7,6 ± 0,4 |
| III    | Afluente | 264 ± 53  | 356 ± 68  | 8,1 ± 0,4 |
|        | Efluente | 349 ± 87  | 468 ± 114                                       | 7,8 ± 0,3 |

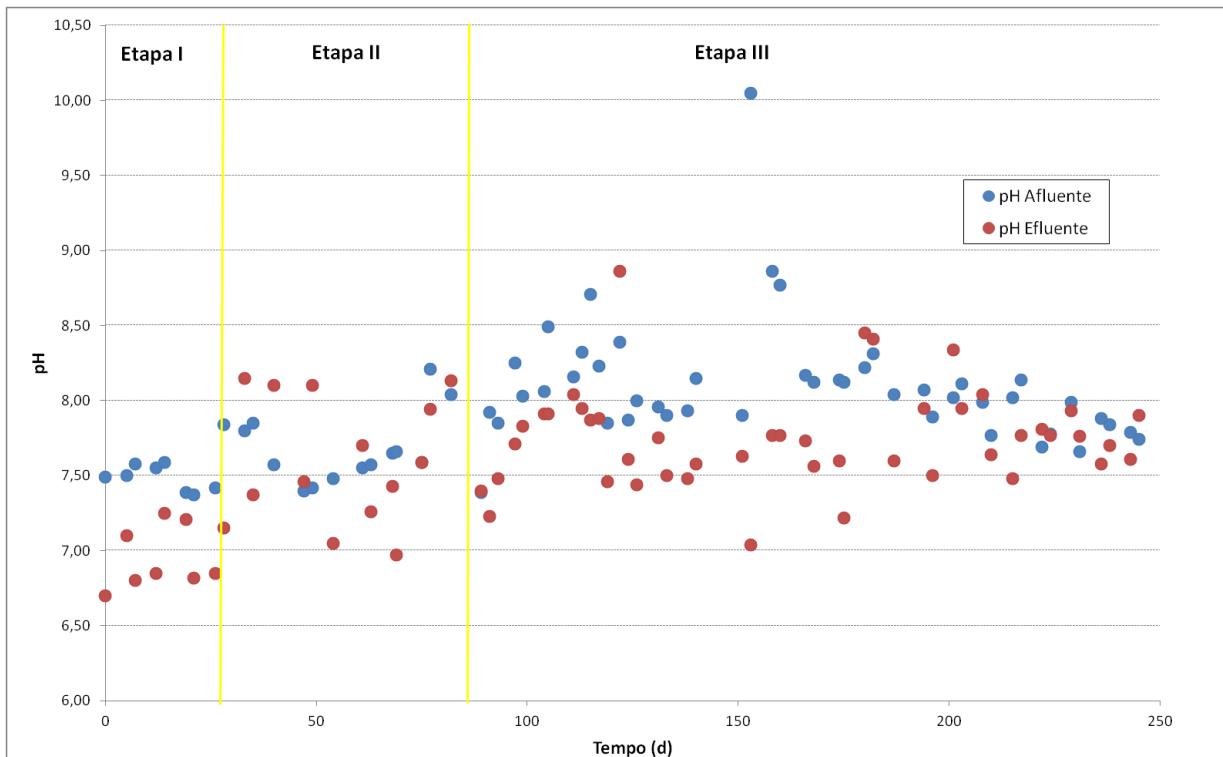


Figura 5.9 - Variação temporal dos valores de pH afluente e efluente

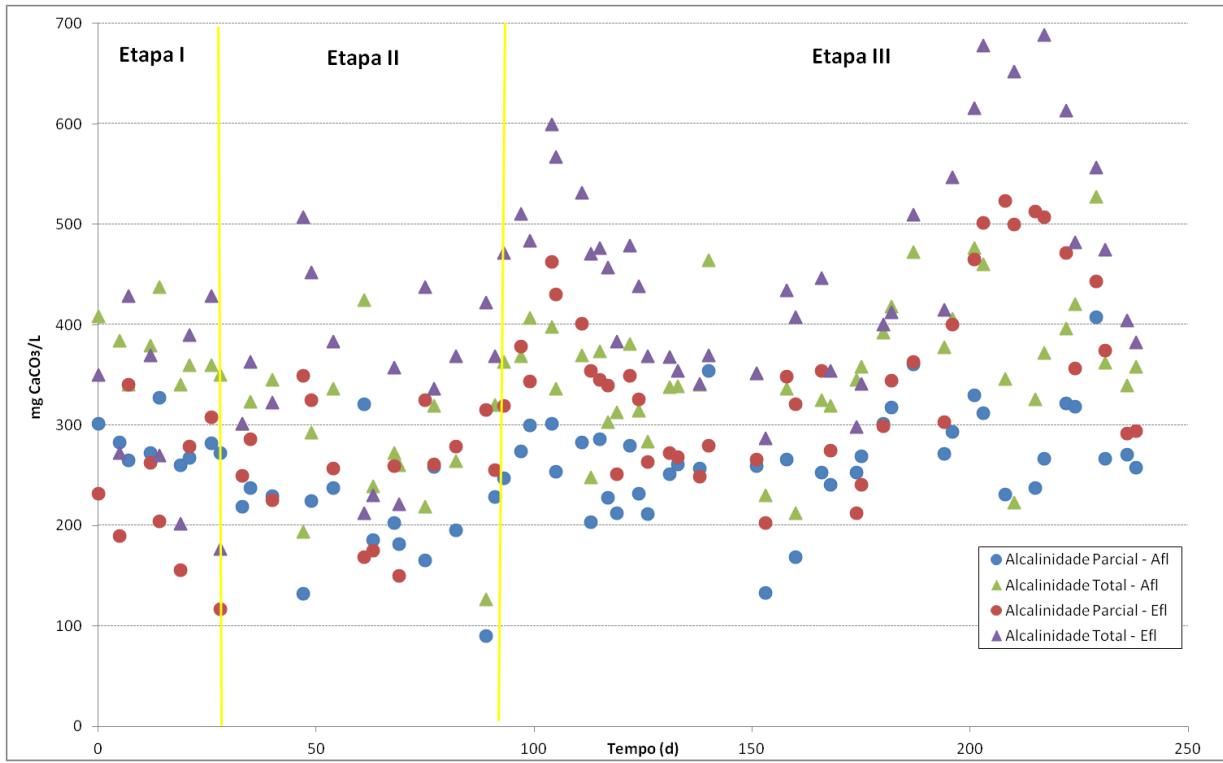


Figura 5.10 - Variação temporal dos valores de alcalinidade parcial e total

### 5.2.3 Sulfetogênese

No tratamento de resíduos orgânicos, a presença do sulfato provoca uma série de alterações em reatores biológicos, uma vez que é estabelecida competição pelo mesmo substrato por parte de bactérias redutoras de sulfato e arqueias metanogênicas, dando origem a dois produtos finais, sulfeto e metano (DENTER & COOK, 1999).

As bactérias redutoras de sulfato foram relacionadas como participantes do processo de degradação do LAS (KERTESZ, 1994). Por meio das análises de sulfato afluente ( $614,7 \pm 312,1$  mg/L) e sulfeto  $1,69 \pm 2,51$  mg/L (etapa II) e  $22,0 \pm 28,8$  mg/L (etapa III) efluente do reator pode-se inferir sobre a possível ocorrência da atividade sulfetogênica. Além disso, foi possível verificar que a produção de sulfeto foi bem maior na última etapa, quando as concentrações de LAS afluente também eram maiores. A variação temporal das concentrações de sulfeto e sulfato encontra-se nas Figuras 5.11 e 5.12, respectivamente, e resumidas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4- Concentrações médias de sulfeto e sulfato

| Parâmetros              | Etapa II        | Etapa III        |
|-------------------------|-----------------|------------------|
| Sulfeto efluente (mg/L) | $1,69 \pm 2,51$ | $22,0 \pm 28,8$  |
| Sulfato afluente (mg/L) | $74,5 \pm 31,2$ | $131,4 \pm 59,2$ |
| Sulfato efluente (mg/L) | $61,3 \pm 60,2$ | $84,8 \pm 51,3$  |
| Remoção de sulfato      | $63 \pm 31 \%$  | $58 \pm 26 \%$   |

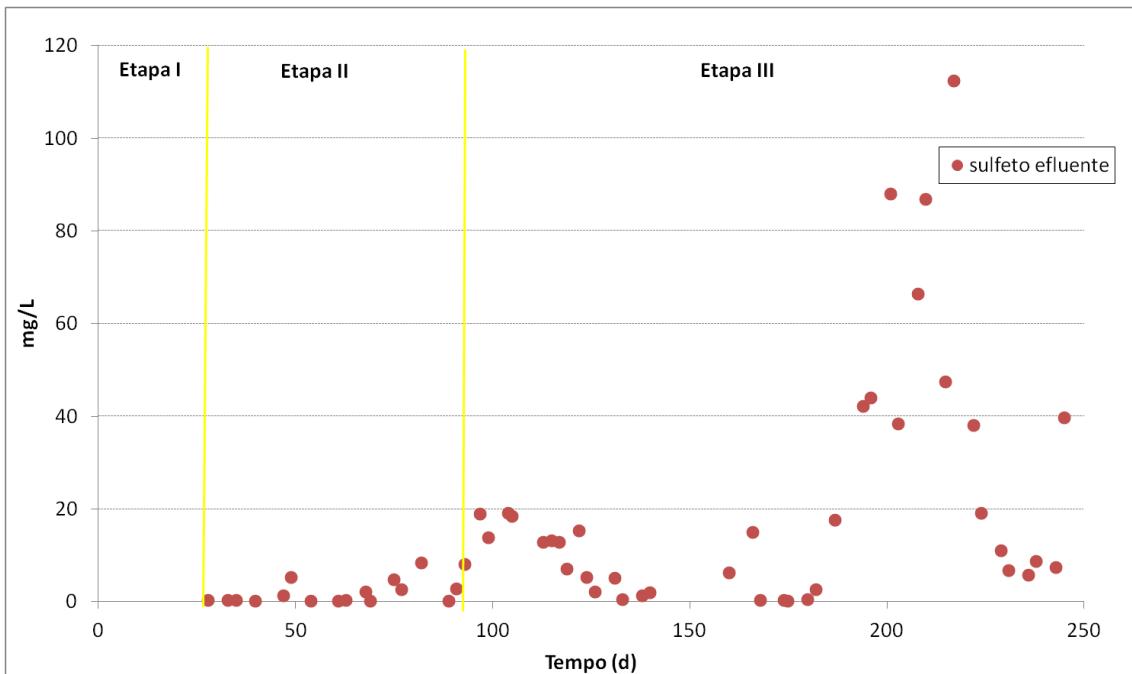


Figura 5.11 - Variação temporal das concentrações de sulfeto no efluente

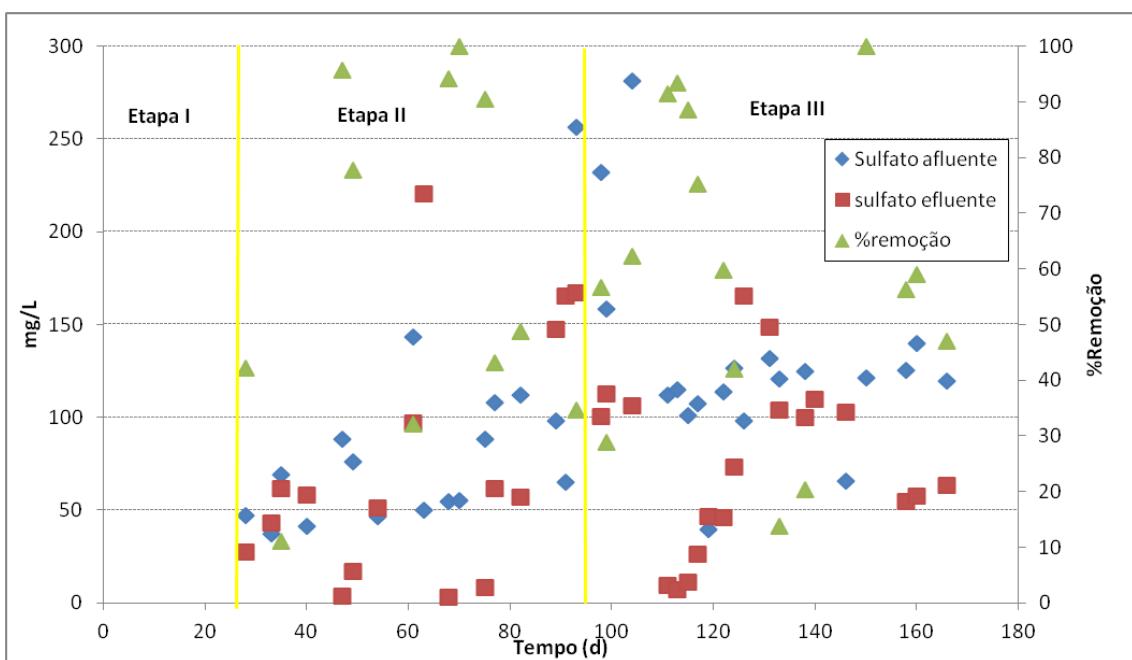


Figura 5.12 - Variação temporal das concentrações de sulfato afluente e efluente e da porcentagem de remoção

### 5.2.4 Ácidos Orgânicos Voláteis

A estabilidade do processo anaeróbio, ou seja, a produção de ácidos orgânicos voláteis é um parâmetro importante na degradação de LAS (LOBNER et al., 2005). Esses autores verificaram para reator UASB com TDH de 48 horas e 10 mg/L de LAS afluente, maior remoção de LAS para concentração de ácidos orgânicos voláteis abaixo de 50mgHAc/L. Cook et al. (1998) afirmaram que o ácido láctico pode atuar como cosubstrato para microrganismos que participam da dessulfatação da molécula de LAS. No presente trabalho a concentração média afluente deste ácido orgânico observada foi de  $6,1 \pm 8,7$  mg/L e  $7,5 \pm 12,3$  mg/L para as etapas II e III, respectivamente.

Verificou-se maiores concentrações de ácido acético, tanto no afluente ( $11,3 \pm 13,6$  mg/L), quanto no efluente ( $5,6 \pm 12,2$  mg/L). Além disso, a concentração de ácido fórmico afluente na etapa II também foi significativa ( $30,4 \pm 5,4$  mg/L). É importante ressaltar que os ácidos isobutírico e isovalérico podem ser recalcitrantes na presença de LAS (JIANG et al., 2007 e ZHANG et al., 2009). As concentrações médias, valores máximos e mínimos das concentrações de ácidos orgânicos voláteis observados no afluente e no efluente encontram-se nas Figuras 5.13 e 5.14, respectivamente.

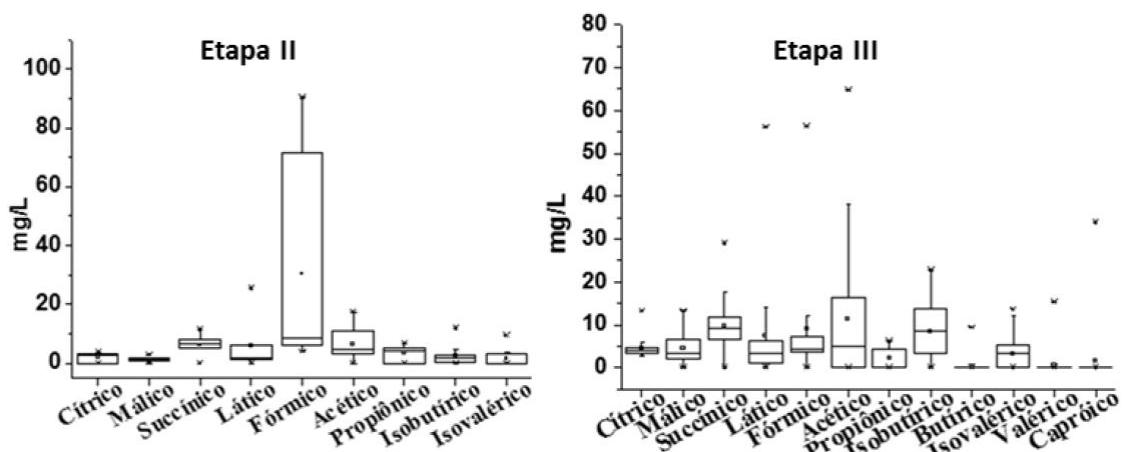


Figura 5.13 - Boxplot da concentração afluente de ácidos orgânicos voláteis nas Etapas II e III

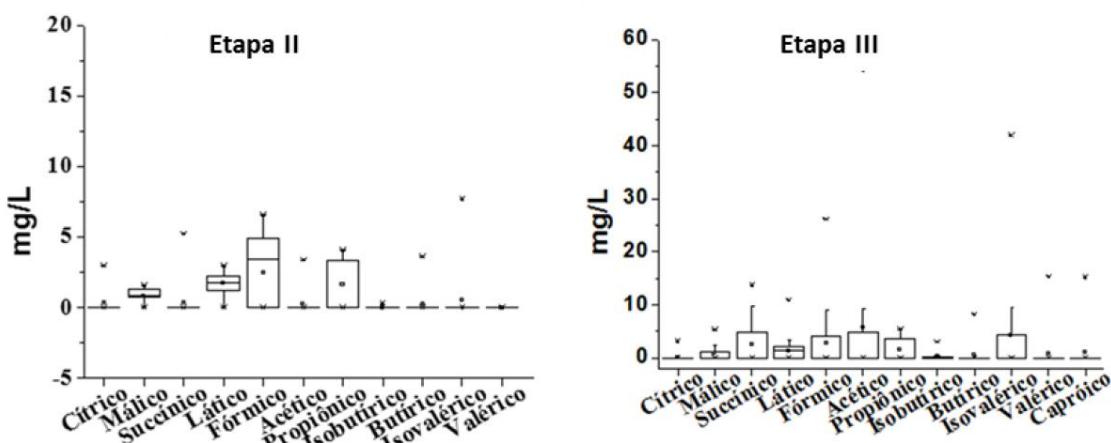


Figura 5.14- Boxplot da concentração efluente de ácidos orgânicos voláteis nas Etapas II e III

### 5.2.5 Sólidos Suspensos

Notou-se aumento considerável entre as concentrações de sólidos totais da Etapa II ( $0,0138 \pm 0,0205$  g/L) para a Etapa III ( $0,0294 \pm 0,0627$  g/L), provavelmente, devido a maior concentração de LAS e demais composto da água de lavanderia. Oliveira et al. (2010) e Delforno et al. (2012) já haviam reportado a perda de sólidos efluente em reatores de alta vazão de recirculação aplicados ao tratamento de LAS.

Neste experimento obteve-se 8,4840 gST/L para biomassa do leito do reator. É importante ressaltar que para biomassa na forma granulada, a parcela de polímeros extracelulares pode representar de 0,6 a 20% dos sólidos suspensos voláteis, enquanto, a parcela de matéria inorgânica pode corresponder de 10 a 90% da massa seca (SCHMIDT & AHRING, 1996).

Os valores médios e boxplot das concentrações de sólidos totais estão resumidos na Tabela 5.5 e Figura 5.15.

Tabela 5.5: Concentrações de Sólidos da biomassa do leito do reator

| Parâmetro                                | Sólidos na manta de lodo | Sólidos Efluente- Etapa II | Sólidos Efluente - Etapa III |
|--|--------------------------|----------------------------|------------------------------|
| <b>Sólidos Totais (ST) g/L</b>           | 8,4840                   | $0,0138 \pm 0,0205$        | $0,0294 \pm 0,0627$          |
| <b>Sólidos Totais Voláteis (STV) g/L</b> | 6,9189                   | $0,0055 \pm 0,0029$        | $0,0039 \pm 0,0021$          |

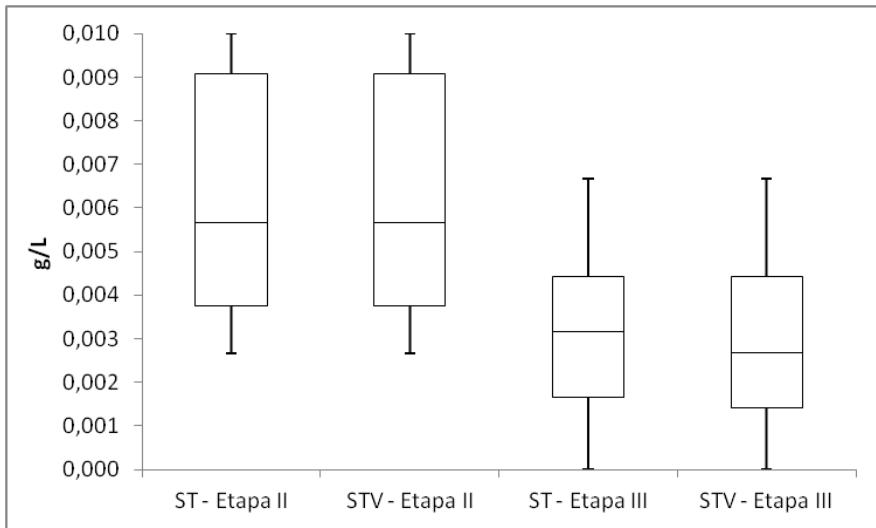


Figura 5.15 - Boxplot das concentrações de Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis no efluente.

### 5.2.6 Remoção de LAS

Na etapa II deste estudo, com  $12,0 \pm 3,0$  mg/L de LAS afluente observou-se remoção de  $92,9 \pm 10,3\%$  do surfactante. Sendo assim, obteve-se remoção elevada quando comparado a condições semelhantes, porém, com fontes adicionais de carbono, além da água residiária de lavanderia. Porém, ao aumentar a concentração de LAS afluente para  $28,8 \pm 6,4$  mg/L verificou-se diminuição expressiva na eficiência média de remoção de LAS a qual passou a ser de  $58,6 \pm 25,8\%$  (Tabela 5.6).

Braga et al. (2012) operaram reator de leito fluidificado alimentado com água residiária de lavanderia comercial e co-substratos (sacarose, extrato de levedura e solução de sais). Os autores verificaram para 10 mgLAS/L e  $637 \pm 80$  mg/L de DQO afluente remoção de  $74 \pm 14\%$  de LAS. Para alimentação com 30 mg/L de LAS e  $723 \pm 82$  mg/L de DQO a remoção do surfactante foi de  $68 \pm 17\%$ . Delforno (2011) verificou remoção de  $73,6 \pm 5,6\%$  a  $63,6 \pm 6,2\%$  para  $14,0 \pm 1,7$  mg/L de LAS afluente em reator EGSB alimentado com co-substratos para TDH de 32 horas e  $47,8 \pm 6,2\%$  para TDH de 26 horas.

Observou-se diminuição expressiva da remoção de LAS no início da etapa III (Figura 5.16). DELFORNO et al., (2014) também reportaram diminuição na eficiência de remoção ao aumentar a carga de LAS afluente em reator EGSB. Provavelmente, a diminuição na eficiência de remoção foi consequência do aumento da concentração de tóxicos na água residiária de lavanderia.

Além disso, percebeu-se uma relação entre a remoção de LAS e a concentração de sulfeto efluente. Observou-se durante a Etapa II remoção de LAS superior a 70% e valores não superiores a 10 mg/L de sulfeto efluente. Entretanto, com o início da Etapa III ( $91^\circ$  a  $150^\circ$

dia de operação) foi observado aumento de sulfeto efluente para acima de 20 mg/L e diminuição expressiva da eficiência de remoção do surfactante ( $55 \pm 14\%$ ). Porém, entre o 150° e 195° dia de operação foi observado um aumento na remoção de LAS de forma abrupta ( $90 \pm 12\%$ ) para baixa concentração de sulfeto efluente ( $5,3 \pm 7,1$  mg/L).

Possivelmente, ocorreu oxigenação do reator no separador de fases devido a problemas no selo hídrico, que resultou em aumento da remoção de LAS e diminuição do sulfeto efluente. Após o 195° dia de operação, o selo hídrico foi modificado, resultando em diminuição gradativa da porcentagem de remoção de LAS ( $36 \pm 19\%$ ) e aumento gradativo da concentração de sulfeto efluente.

Foram adicionados 4.460 mg de LAS afluente ao reator durante 249 dias de operação. Ao realizar o balanço de massa obteve-se que 52% do LAS foi removido por degradação biológica, enquanto 9 % do LAS ficaram adsorvidos, sendo 7% na manta de lodo e 2% no separador de fase, e 39% foram recuperados no efluente (Figura 5.17).

Tabela 5.6: Balanço de massa de LAS em reator EGSB

| LAS                          | Etapa II        | Etapa III       |
|------------------------------|-----------------|-----------------|
| Afluente (mg/L)              | $12,0 \pm 3,0$  | $28,8 \pm 6,4$  |
| Efluente (mg/L)              | $0,9 \pm 1,2$   | $12,2 \pm 7,7$  |
| Remoção (%)                  | $92,9 \pm 10,3$ | $58,6 \pm 25,8$ |
| Carga Específica (mg/gVS.d)  | $1,0 \pm 0,3$   | $2,7 \pm 0,7$   |
| Carga Volumétrica (mg/L.dia) | $5,1 \pm 1,2$   | $13,3 \pm 3,4$  |

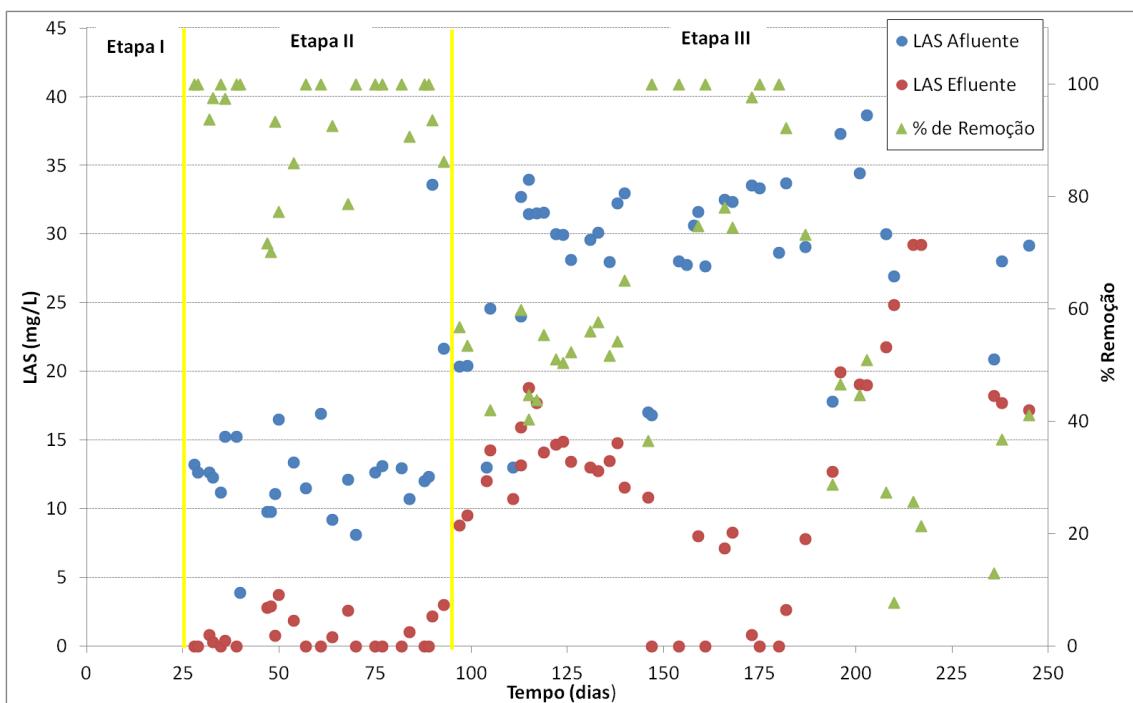


Figura 5.16 - Variação temporal da concentração de LAS

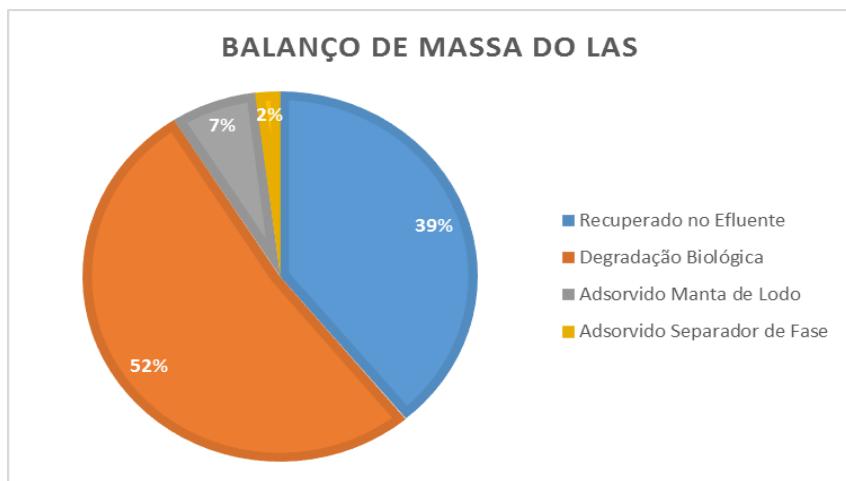


Figura 5.17 - Balanço de massa de LAS em reator EGSB

### 5.2.7 Caracterização microbiana

Em relação ao perfil de bandas do DGGE para as amostras retiradas ao longo do reator (Figura 5.19) verificou-se modificações na comunidade bacteriana em função do local de amostragem. Ressalta-se que o reator é considerado de mistura completa (alta relação vazão de recirculação/vazão de alimentação), ou seja, não há diferenciação em relação a concentração de nutrientes ao longo do reator (SEGHEZZO et al., 1998). Contudo, notou-se uma estratificação em função dos tamanhos dos grânulos.

Dessa forma, grânulos maiores e mais densos foram encontrados na base do reator e, grânulos cisalhados e com menor densidade na região mais superior. No separador de fases e distribuidor de vazão (ponto 1) foi encontrada apenas biomassa floculenta aderida ao acrílico. Desse modo foi possível notar diferentes aspectos da biomassa em locais distintos no reator (Figura 5.20)

Verificou-se para a amostra retirada do Ponto 4 coeficiente de similaridade de 78% com aquela do separador de fase; para ambas as amostras, não foi observado estrutura granular. Em relação as amostras da biomassa do Ponto 2 e Ponto 3 verificou-se coeficiente de similaridade de 73% e estrutura na forma de grânulos, bem definidos. Para esses dois grupos, estrutura granular definida (Ponto 2 e 3) e sem estrutura granular (SF Etapa III e Ponto 4) o coeficiente de similaridade foi de apenas 30%.

Notou-se os menores coeficientes quando comparados com o Inóculo (< 34%) para as amostras retiradas da região do separador de fase (SF Etapa III) e Ponto 4; ou seja, para a biomassa dessas regiões verificou-se as maiores modificações em relação a original. Segundo McHugh et al. (2003), tem-se para a biomassa granular, incluindo sua composição microbiana

e disposição no grânulo uma série de vantagens com destaque para defesa coletiva em relação a compostos tóxicos e otimização da sobrevida das populações microbianas.

Portanto, a ausência da estrutura granular resulta em maior susceptibilidade da microbiota às variações ambientais. Além disso, notou-se a dominância de populações (bandas mais intensas; setas pretas) para a biomassa sem estrutura granular definida (ML-Ponto 1, ML-Ponto 4 e SF Etapa III).

Em relação ao DGGE das amostras retiradas nas Etapas com água resíduária de lavanderia (Etapa II – 12mgLAS/L e Etapa III – 29mgLAS/L) verificou-se menor coeficiente de similaridade (20%) entre as amostra do separador de fases (SF) das Etapas II e III. O maior coeficiente de similaridade (60%) foi observado entre o Inóculo e amostra retirada na manta de lodo (ML) da Etapa II. A grande amplitude dos valores de similaridade, provavelmente, foi devido ao aumento da concentração de água de lavanderia adicionado ao reator durante a Etapa III.

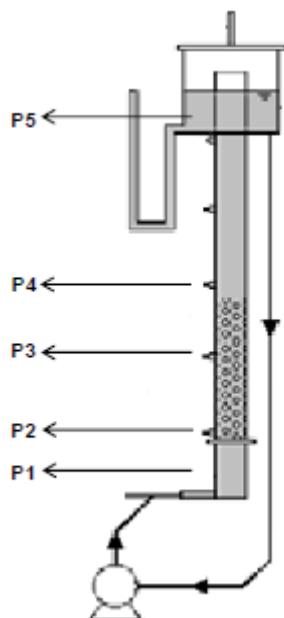


Figura 5.18 - Pontos de coleta de amostras para a PCR-DGGE

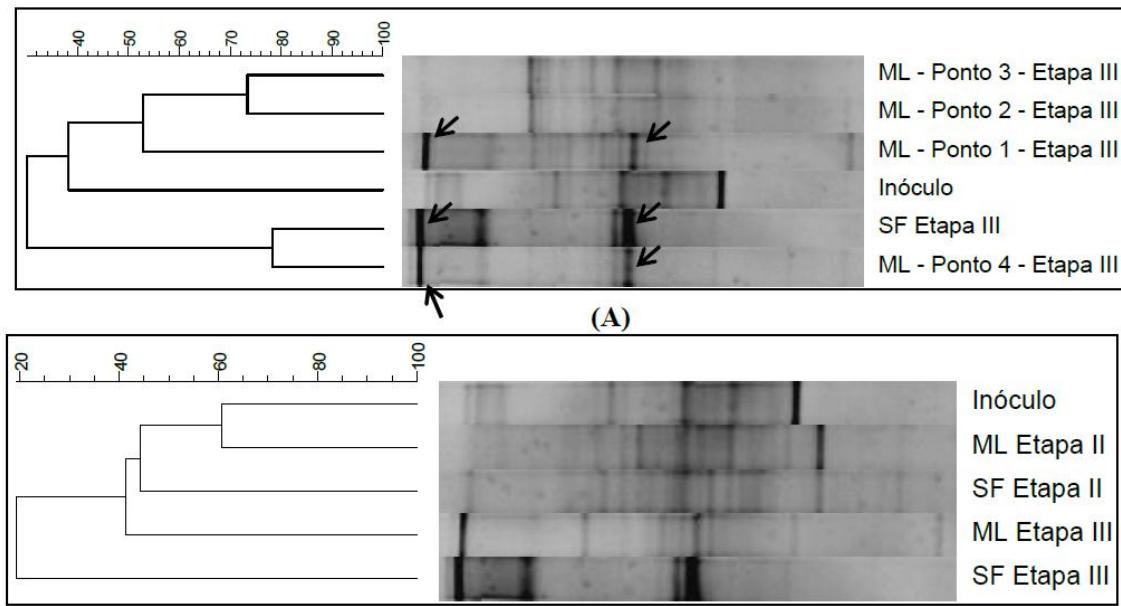


Figura 5.19 - Análise de cluster (Jaccard, UPGMA) do perfil das bandas do DGGE dos fragmentos do RNAr 16S para o domínio *Bacteria*. (A) Amostras retiradas ao longo do reator durante a Etapa III e (B) Amostras retiradas na Etapa II (12 mgLAS/L) e Etapa III (29 mgLAS/L).

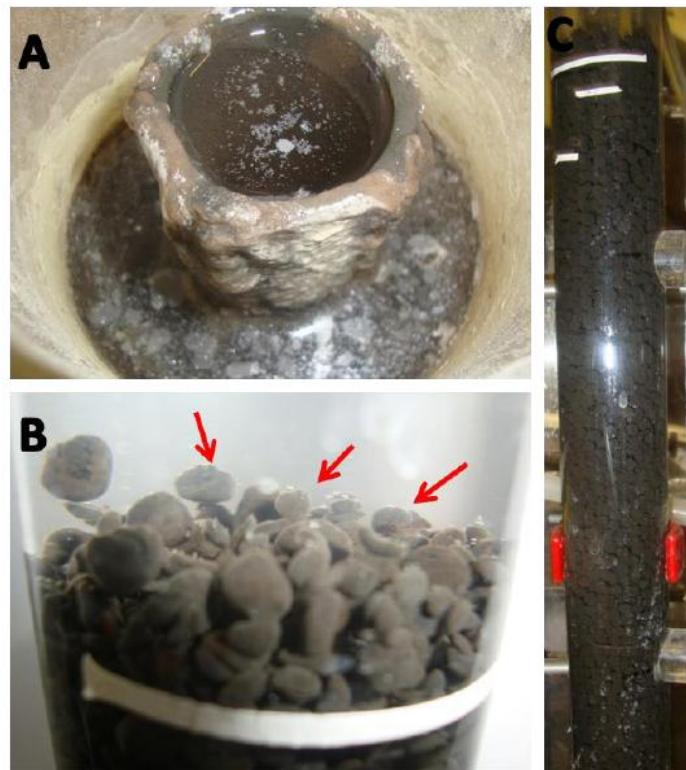


Figura 5.20 - (A) Biomassa presente no separador de Fase; (B) Região superior da manta de lodo (grânulos cisalhados) e (C) Manta de lodo completa.

## 6 CONCLUSÕES

- Não foi necessária a suplementação com meio sintético para manter a estabilidade do sistema, sendo obtida remoção satisfatória de DQO e LAS da água residuária de lavanderia comercial;
- O aumento da carga de LAS resultou em aumento da concentração de sulfeto efluente e, consequentemente, redução da remoção de LAS;
- A presença de ácidos orgânicos voláteis afluente auxiliou a estabilidade do processo anaeróbio que resultou em 61% de eficiência de remoção do LAS, sendo 52% relacionada à degradação biológica;
- Por meio do DGGE notou-se estratificação microbiana ao longo do reator, provavelmente, em função do tamanho do grânulo;

## 7 SUGESTÕES

- Avaliação da remoção de LAS de água residuária de lavanderia comercial em reator EGSB de escala ampliada;
- Avaliação de custos e construção de cenários relacionados à aplicação prática;.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

ÁLVAREZ-MUNOZ, GOMEZ-PARRA, A.; BLASCO J., SARASQUETE, c.; GONZÁLEZ-MAZO, E. Oxidative stress and histology damage related to the metabolism of dodecylbenzene sulfonate in Senegalese sole. *Chemosphere*, v. 74, p. 1216-1223, 2009.

ANDRADE NETO, C. O.; CAMPOS, J. R. Introdução. In: CAMPOS, J. R. (Ed.). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

ANGELIDAKI, I.; PETERSEN, S. P.; AHRING, B. K. Effects of lipids on thermophilic anaerobic-digestion and reduction of lipid inhibition upon addition of bentonite. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 33, n. 4, p. 469-472, 1990.

APHA-AWWA-WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. American public health association/american water works association/water environment federation, washington, dc, USA., 2005.

ARSHAD, K.; MUJAHID, M.; Biodegradation of textile materials. Dissertação (mestrado). The swedish school of textiles, Universidade de Boras, 55f., 2011.

BERNA, J. L.; FERRER, J.; MORENO, A.; PRATS, D.; BEVIA, F. R. The fate of las in the environment. *Tenside Surfactants Detergents*, v. 26, p. 101-107, 1989.

BLANCO, E. Caracterização e tratamento de água resíduária de lavanderia comercial em reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais. Trabalho de graduação - Escola de Engenharia de São Carlos, 92 p., 2012.

BOSANDER, J., WESTLUND, A. D., Operation of full-scale fluidized-bed for denitrification. *Water Science and Technology*, Vol. 41, N. 9, pp. 115-121, 2000.

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)*. Ouro Preto, MG, 2011.

BRAGA J. K., MOTERANI F., MACEDO T. Z., VARESCHE M. B. A., SILVA E. L. Anaerobic fluidized bed reactor used for linear alkylbenzene sulfonate (LAS) removal present in commercial laundry wastewater, 2012.

CAMPOS J. R., Remoção de DQO e nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série. São Paulo, Tese (Livre Doc.) Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, 295p., 1989.

CAMPOS, J. R.; PEREIRA, J. A. R. Reator anaeróbio de leito expandido/fluidizado. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo, cap.3, pp. 53-99. Projeto PROSAB FINEP. Rio de Janeiro, ABES, 1999.

CAVALLI, L.; GELLERA, A.; LANDONE, A. Las removal and biodegradation in a waste-water treatment-plant. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 12, n. 10, p. 1777-1788, 1993.

COATES, J. D.; ACHENBACH, L. A. Microbial perchlorate reduction: Rocket-fuelled metabolism. *Nature Reviews Microbiology*, v. 2, n. 7, Jul, p. 569-580, 2004.

COOPER, P. F., ATKINSON, B. Biological Fluidised Bed Treatment of water and wastewater. Water Research Center, New York, Springer, 411 p., 1981.

COSTA, R. B. Avaliação comparativa da degradação de alquilbenzeno linear sulfonado em reator de leito fluidificado. Trabalho de graduação, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo 2009.

CULLIVAN, W. T.; SWISHER, R. D. MBAS and LAS surfactants in Illinois river, 1968, Environ. Sci. Technol., 3, 481-483, 1969.

DENGER, K.; COOK, A. M. Note: Linear alkylbenzenesulphonate (LAS) bioavailable to anaerobic bacteria as a source of sulphur. *Journal of Applied Microbiology*, v. 86, n. 1, Jan, p.165-168, 1999.

DE OLIVEIRA, L. L.; COSTA, R. B.; OKADA, D. Y.; VICH, D. V.; DUARTE, I. C. S.; SILVA, E. L.; VARESCHE, M. B. A. 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.

DE 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 alkylbenzene sulfonate in anaerobic reactors. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 2, p. 1261-1268, 2009.

DELFORNO, T. P.; MOURA, A. G. L.; OKADA, D. Y.; VARESCHE, M. B. A. Effect of biomass adaptation to the degradation of anionic surfactants in laundry wastewater using EGSB reactors. *Bioresource Technology*, v. 154, p. 114-121, 2014.

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, p. 103-109, 2012.

DELFORNO, T. P.; Caracterização microbiana e remoção do alquilbenzeno linear sulfonado em reator EGSB. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.

DILLALO, R., ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. *Journal WPCF*, v. 33, p. 356-365, 1961.

DOAN, H. D.; SAIDI, M. Simultaneous removal of metal ions and linear alkylbenzene sulfonate by combined electrochemical and photocatalytic process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, p. 557-567, 2008.

DROSTE, R. L. Theory and practice of water and wastewater treatment. New York, John Wiley & Sons, 798 p, 1997.

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

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

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.

ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 169. Linear alkylbenzenesulfonates and related compounds, World Health Organisation, Geneve, 1996.

EPA. U. S. Environmental Protection Agency. The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography - Method 300.0. Cincinnati/Ohio, 1993.

ERIKSSON, E.; AUFFARTH, K.; HENZE, M.; LEDIN, A. Characteristics of grey wastewater, Urban Water, v. 4, p. 85-104, 2001.

FARIA, C. V. Remoção e Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado de Água Residuária de Lavanderia Diluída em Esgoto Sanitário.Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In: CAMPOS, J. R. (Ed.). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro:ABES, 1999.

GARCIA-BALBOA, C.; VICENTE, M. S.; BLAZQUEZ, M. L.; GONZALEZ, F.; MUÑOZ, J. A.; BALLESTER, A. Iron speciation in dissimilatory fe(iii)-reducing cultures. *Geomicrobiology Journal*, v. 28, n. 4, 2011, p. 371-379, 2011.

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

GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; SANCHEZ-LEAL, J.; RIBOSA, I. Efect of linear alkylbenzenesulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge. *Water research*, v. 40, n. 15, p.2958-2964, 2006.

GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; MARSAL, A., RIBOSA, I. Biodegradability and toxicity of sulphonate-based surfactants in aerobic and anaerobic aquatic environments. *Water Research*, v. 43, p. 295 -302, 2009.

GE, J.; QU, J.; LEI, P.; LIU, H., New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, v. 36 (1), p.33-39, 2004.

GOULD, W. D.; M., S.; LORTIE, L.; BLOWES, D. W. An mpn method for the enumeration of iron-reducing bacteria. *Proceedings of Sudbury'03, Mining and the Environment III, Laurentian University, Sudbury* p. 153–157, 2003.

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

GRIFFITHS, R. I., WHITELEY, A. S., O'DONNEL, A. G., BAILEY, M. J., 2000. Rapid method for coextraction of DNA and RNA from natural environments for analysis of ribosomal DNA- and rRNA-based microbial community composition. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 66, p.-5488-5491, 2000.

HE, W. S.; WANG, R. F.; ZHANG, C. F.; CHEN, J. J. Erythrocyte micronucleus of tadpole (*Bufo bufo andrewsi*) by synthetic detergent, powder, *Acta Scientiae Circumstantiae*, 11(3), 351-357, 1991.

HEISING, S.; RICHTER, L.; LUDWIG, W.; SCHINK, B. *Chlorobium ferrooxidans* sp nov., a phototrophic green sulfur bacterium that oxidizes ferrous iron in coculture with a "Geospirillum" Sp strain. *Archives of Microbiology*, v. 172, n. 2, Aug, p. 116-124, 1999.

HEISING, S.; SCHINK, B. Phototrophic oxidation of ferrous iron by a rhodomicrobium vannielii strain. *Microbiology-Uk*, v. 144, Aug, p. 2263-2269, 1998.

HERA. Human and environmental risk assesment on ingredients of european household cleaning products-linear alkylbenzene sulphonate, las - linear alkylbenzene sulphonate.

HIDALGO, M. G.; GARCÍA-ENSINA, P. A. Biofilm development and bed segregation in a methanogenic fluidized bed reactor. *Water Research*, v.36, p.3083-3091, 2002.

HOLST, T. C.; TRUC, A.; PUJOL, R.. Anaerobic Fluidized bed reactor: ten years of industrial experience. *Water Science and Technology*, Vol. 36, N.6-7, pp. 415-422, 1997.

HORVÁTH, I. C. Hydraulics in water and wastewater treatment technology. John Wiley and Sons, Hungary, Akadémiai Kiadó, 319 p., 1994.

HOSAKA, Y.; MINAMI, T.; NASUNO S. Fluidized bed biological nitrogen removal. *Water Environmentand Technology*, Vol. 3, N. 8, pp.48-51, 1991.

HSU, T. D.; LUX, M. F.; DRAKE, H. L. Expression of an aromatic-dependent decarboxylase which provides growth essential CO<sub>2</sub> equivalents for the acetogenic (wood) pathway of *Clostridium-thermoaceticum*. *Journal of Bacteriology*, v.172, n. 10, p. 5901-5907, 1990.

INOUE, K.; KANEKO, K.; YOSHIDA, M., Adsorption of dodecylbenzene sulfonates by soil colloids and influence of soil colloids on their degradation, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 24(1), 91-102, 1978.

JIANG, S.; CHEN, Y. G.; ZHOU, Q.; GU, G. W. Biological short-chain fatty acids (SCFAs) production from waste-activated sludge affected by surfactant. *Water Research*, v. 41, n. 14, Jul, p. 3112-3120, 2007.

JIMENEZ, L.; BREEN, A.; THOMAS, N.; FEDERLE, T. W.; SAYLER, G. S. Mineralization of linear alkylbenzene sulfonate by a 4-member aerobic bacterial consortium *Appl Environ Microbiol*, v. 57, p. 1566-1569, 1991.

KATO, M. T.; FIELD, J. A.; VERSTEEG, P.; LETTINGA, G. Feasibility of expanded granular sludge bed reactors for the anaerobic treatment of low-strength soluble wastewaters. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 44, n. 4, p. 469-479, 1994.

KOSARIC, N.; BLASZCZYK, R. Microbial aggregates in anaerobic wastewater treatment. *Biotechnology*, v. 42, 1990.

KRISTIANSEN, I. B.; DE JONGE, H.; NORNBERG, P.; MATHER-CHRISTENSEN, O.; ELSGAARD, L. Sorption of linear alkylbenzene sulfonate to soil components and effects on microbial iron reduction. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 22, n. 6, p. 1221-1228, 2003.

KUDO, Y.; NAKAJIMA, T.; MIYAKI, T.; OYAIZU, H. Methanogen flora of paddy soils in Japan. *FEMS Microbiol. Ecol.*, v. 22, p. 39-48, 1997.

KUMAR, A. G.; KIRUBAGARAN, R.; NAGESH, N.; PARRADO RUBIO J.; SEKARAN G. Influence of fermentation metabolites on redox potential in anaerobic digestion of proteinaceous solid wastes by *Synergystes* sp. *Eng Life Sci*, v. 10, p. 368-373, 2010.

LACK, J. G.; CHAUDHURI, S. K.; KELLY, S. D.; KEMNER, K. M.; O'CONNOR, S. M.; COATES, J. D. Immobilization of radionuclides and heavy metals through anaerobic bio-oxidation of fe(ii). *Applied and Environmental Microbiology*, v. 68, n. 6, Jun, p. 2704-2710, 2002.

LARA-MARTIN P. A.; GOMEZ-PARRA A.; KOCHLING T.; SANZ J. L.; AMILS R.; GONZALEZ-MAZO E. Anaerobic Degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonates in Coastal Marine Sediments. *Environmental Science & Technology*, v.41, p. 3573–3579, 2007.

LAZARO, C. Z.; HIRASAWA J. S.; VARESCHE M. B. A.; ADORNO M. A. T. Development of an hplc method for the analysis of eleven short chain organic acids in bioproduction of hydrogen. In: *XII Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO)*. Florianópolis, SC, Brazil., 2008.

LEON, V. M. et al. Removal of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates at low temperatures during activated sludge treatment. *Chemosphere*, v. 64, p.1157-1166, 2006.

LETTINGA G., VINKEN J. N. Feasibility of the upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process for the treatment of low-strength wastes. *35th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings* p. 625–634, 1980.

LOBNER, T.; TORANG, L.; BATSTONE, D. J.; SCHMIDT, J. E.; ANGELIDAKI, I. Effects of process stability on anaerobic biodegradation of las in uasb reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 89, n. 7, Mar, p. 759-765, 2005.

LOVLEY, D. R.; GIOVANNONI, S. J.; WHITE, D. C.; CHAMPINE, J. E.; PHILLIPS, E. J. P.; GORBY, Y. A.; GOODWIN, S. Geobacter-metallireducens gen-nov sp-nov, a microorganism capable of coupling the complete oxidation of organic-compounds to the reduction of iron and other metals. *Archives of Microbiology*, v. 159, n. 4, p. 336-344, 1993.

LOVLEY, D. R.; PHILLIPS, E. J. P. Novel mode of microbial energy-metabolism - organic-carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 54, n. 6, Jun, p. 1472-1480, 1988.

LOVLEY, D. R.; STOLZ, J. F.; NORD, G. L.; PHILLIPS, E. J. P. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature*, v. 330, n. 6145, p. 252-254, 1987.

de MAN, A. W. A., GRIN, P. C., ROERSEMA, R., GROLLE, K. C. F. and LETTINGA, G. Anaerobic treatment of sewage at low-temperatures. Proceedings, *Anaerobic treatment a Grown-up Technology*. Amsterdam, The Netherlands, 451-466, 1986.

MAUFRET, A.; TEMARA, A.; BLASCO, J. Exposure of marine deposit feeder Hydrobiaulvae to sediment spiked with LAS congeners. *Water Research*, 44, p. 2831-2840, 2010.

MCAVOY, D. C., ECKHOFF, W. S. PAPAPORT, R. A., 1993. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the environment, *Environ. Toxic. Chem.*, 12, 977-987, 1993.

MCCARTY, P.L. One hundred years of Anaerobic Digestion. In: Proceedings Anaerobic Digestion. Hughes et al. Eds. Elsevier Biomedical Press. Pp. 3-22, 1981.

MCCARTY, P. L.; SMITH, D. P. Anaerobic wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 20 (12), pp 1200–1206, 1986.

MCCRADY, M. H. The numerical interpretation of fermentation-tube results. *Journal of Infectious Diseases*, v. 17, n. 1, p. 183-212, 1915.

MCHUGH, S.; O'REILLY, C.; MAHONY, T.; COLLERAN, E.; O'FLAHERTY, V. Anaerobic granular sludge bioreactor technology. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 2, n. 2-4, p. 225-245, 2003.

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

MOGENSEN, A. S.; HAAGENSEN, F.; AHRING, B. K. Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate. In: *Meeting on Organic Soil Contaminants*. Copenhagen, Denmark. Sep 02-05, p. 706-711, 2001.

MOSCHE M.; JORDENING H.-J. Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion. *Water Research* 33(11), 2545-2554, 1999.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. *International Biodegradation & Biodegradation*, v. 63, n. 8, Dec, p. 981-987, 2008.

NARAYANAN, B.; SUIDAN, M. T.; GELDERLOOS, A. B.; BRENNER, C. R. Anaerobic treatment of volatile and semivolatile organic compounds in municipal wastewater. *Water Environment Research*. Vol. 67, N.1, pp. 46-56, 1995.

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

NORTEMANN, B. Biodegradation of edta. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 51, n. 6, Jun, p. 751-759, 1999.

NUBEL, U.; ENGELEN, B.; FELSKE, A.; SNAIDR, J.; WIESHUBER, A.; AMANN, R. I.; LUDWIG, W.; BACKHAUS, H. Sequence heterogeneities of genes encoding 16S rRNAs in *Paenibacillus polymyxa* detected by temperature gradient gel electrophoresis. *J Bacteriol*, v. 178, p. 5636-5643, 1996.

OKADA, D. Y.; ESTEVES, A. S.; DELFORNO, T. P.; SAKAMOTO, I. K.; DUARTE, I. C. S.; VARESCHE, M. B. A. Effects of biomass concentration and hydraulic retention time in anaerobic degradation of las. In: *X Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion (DAAL)*, 2011.

OKADA, D. Y.; DELFORNO, T. P.; ESTEVES, A. S.; SAKAMOTO, I. K.; 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, 2012.

OKADA, D. Y.; Degradação de surfactante aniónico em reatorUASB com água residuária de lavanderia. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

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

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 alkylbenzene sulfonate in anaerobic reactors. *Journal of Environmental Management*, v. 90,n. 2, Feb, p. 1261-1268, 2009.

PAINTER, H. A.; ZABEL, T. The behavior of las in sewage treatment. *Tenside Surfactants Detergents*, v. 26, p. 108-115, 1989.

PENTEADO, E. D.; LAZARO, C. Z.; SAKAMOTO, I. K., ZAIAT, M. Influence of seed sludge and pretreatment method on hydrogen production in packed-bed anaerobic reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 6137-6145, 2013.

PENTEADO, J. C. P.; SEOUD, O. A. E.; CARVALHO, L. R. F. Linear alkylbenzene sulfonates: Chemistry, environmental impact and analysis. *Química Nova*, v. 29, n. 5, Sep-Oct, p. 1038-1046, 2006.

PEREIRA, J. A.; CAMPOS, J. R.; MENDONÇA, N. M.; NICIURA, C. L.; SILVA, M. A. Reator anaeróbio de leito expandido: uma alternativa para tratamento de esgoto sanitário em zonas urbanas brasileiras, Programa de Saneamento Básico (PROSAB), Edital 1, 296-312p., 2000.

PÉREZ, M.; ROMERO, L.; GUIROGA, J. M.; SALES, D. Effect of LAS on organic matter biodegradation. *Tenside Surfactants Detergents*, v.33, p. 476, 1996.

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. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

RITTMANN, B. E.; TULARAK, P.; LEE, K. C.; FEDERLE, T. W.; ITRICH, N. R.; KAISER, S. K.; SHI, J.; MCAVOY, D. C. How adaptation and mass transfer control the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate by activated sludge. *Biodegradation*, v. 12, n. 1, p. 31-37, 2001.

RODEN, E. E.; URRUTIA, M. M.; MANN, C. J. Bacterial reductive dissolution of crystalline fe(iii) oxide in continuous-flow column reactors. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 66, n. 3, p. 1062-1065, 2000.

RIVIÈRE, D.; DESVIGNES, V.; PELLETIER, E.; CHAUSSONNERIE, S; GUERMAZI, S; WESSEINBACH, J.; LI, T.; CAMACHO, P.; SGHIR, A. Towards the definition of a core of microrganisms involved in anaerobic digestion of sludge. *The ISME Journal*, 3, p. 700-714, 2009.

SÁEZ, M.; GOMES-PARRA, A.; GONZALEZ-MAZO E. Bioconcentration of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates in marine algae. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 371, p. 486, 2001.

SÁEZ M.; LEÓN V.M.; GONZLEZ-MAZO E. GÓMEZ-PARRA A.; Occurrence and distribution of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenylcarboxylic acids in several Iberian littoral ecosystems. *The Science of the Total Environment*, v. 288, p.215-226, 2002.

SAKAMOTO, I. K. Behavior of the microbial consortium present in a methanogenic anaerobic granular sludge subjected to increasing additions of sulphate. *Dissertation. EESC, USP, São Carlos*, 1996.

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.

SCHMIDT, J. E.; AHRING, B. K. Granular sludge formation in upflow anaerobic sledgeblanket (UASB) reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 49, n. 3, Feb, p. 229-246, 1996.

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

SCHRODER F. R., REICHENSPERGER U. Computer models as important tools for the environmental exposure analysis of surfactants. *CLER Review* 4 (1) 52–59, 1998.

SCHUGERL, K. Three phase biofluidization - application of three phase biofluidization in the biotechnology- a review. *Chemical Enginnering Science*. Vol.52, N.21/22, pp.3661-3668, 1997.

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

SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; VAN LIER, J. B.; HAMELERS, H. V. M.; LETTINGA, G. A review: The anaerobic treatment of sewage in uasb and egsb reactors. *Bioresource Technology*, v. 65, n. 3, p. 175-190, 1998.

SEO, G. T.; LEE, T. S.; MOON, B. H.; LIM, J. H. Ultrafiltration combined with ozone for domestic laundry wastewater reclamation and reuse. In: BALABAN, M.; SCHIPPERS, J. C. (Ed.). *Membranes in Drinking and Industrial Water Production II*. London: Iwa Publishing, v.1, p.387-392. (Water Science and Technology: Water Supply), 2001.

SOSTAR-TURK, S.; PETRINIC, I.; SIMONIC, M. Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration. *Resour. Conserv. Recycl.* v. 44 (2), p. 185-196, 2005.

SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Env. Sci. Technol.*, v. 17 (9), pp. 416A- 427A, 1983.

SPEECE R. E. Anaerobic biotechnology of industrial wastewaters. Nashville, Archæe Press, 393p., 1996.

STRAUB, K. L.; BENZ, M.; SCHINK, B.; WIDDEL, F. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 62, n. 4, Apr, p. 1458-1460, 1996.

STRONACH, S. M.; RUDD, T.; LESTER, J. N. Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment. Berlin Heidelberg, Springer Verlag 184 p., 1986.

STUMM, W.; SULZBERGER, B. The cycling of iron in natural environments - considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 56, n. 8, Aug, p. 3233-3257, 1992.

SUTTON, P. M.; MISHRA, P. N. Biological fluidized beds for water and wastewater treatment. *Water Environment and Technology*. Vol.3, N.8, pp. 52-56, 1991.

TOUZEL, J. P.; ALBAGNAC, G. Isolation and characterization of methanococcus-mazei strain mc3. *Fems Microbiology Letters*, v. 16, n. 2-3, p. 241-245, 1983.

VARGAS, M.; KASHEFI, K.; BLUNT-HARRIS, E. L.; LOVLEY, D. R. Microbiological evidence for fe(iii) reduction on early earth. *Nature*, v. 395, n. 6697, Sep 3, p. 65-67, 1998.

VAN DER LAST A. R.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of domestic sewage under moderate climate (Dutch) condition using upflow reactors at increased superficial velocities. *Water Science and Technology*, v. 25, p. 167-178, 1992.

VIOLIER, E.; INGLETT, P. W.; HUNTER, K.; ROYCHOUDHURY, A. N.; VAN CAPPELLEN, P. The ferrozine method revisited: Fe(ii)/fe(iii) determination in natural waters. *Applied Geochemistry*, v. 15, n. 6, Jul, p. 785-790, 2000.

WANG, Q. H.; KUNINOBU, M.; OGAWA, H. I.; KATO, Y. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. *Biomass & Bioenergy*, v. 16, n. 6, 1999, p. 407-416, 1999.

WIDDEL, F.; SCHNELL, S.; HEISING, S.; EHRENREICH, A.; ASSMUS, B.; SCHINK, B. Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Nature*, v. 362, n. 6423, Apr 29, p. 834-836, 1993.

YEDILER, A., ZHANG, Y., CAI, J.; KORTE, F. Effect of the microbial population size on the degradation of linear alkyibenzene sulfonate in lake water (Dong Hu, East Lake, Wuhan, Hubei, P. R. China), *Chemosphere*, 18, 1589-1597, 1989.

ZHANG, T.; GANNON, S. M.; NEVIN, K. P.; FRANKS, A. E.; LOVLEY, D. R. Stimulating the anaerobic degradation of aromatic hydrocarbons in contaminated sediments by providing an electrode as the electron acceptor. *Environmental Microbiology*, v. 12, n. 4, p. 1011-1020, 2010.