UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO

LEONARDO EMERICK GEROSA

REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO DE
EFLUENTE URBANO EM REATOR DE LEITO FLUIDIFICADO EM ESCALA
PILOTO

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos - SP

2017

LEONARDO EMERICK GEROSA

REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO DE
EFLUENTE URBANO EM REATOR DE LEITO FLUIDIFICADO EM ESCALA
PILOTO

Dissertação apresentada à
Escola de Engenharia de São Carlos
da Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Ciências:
Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientadora: Profa. Assoc.. Maria Bernadete Amâncio Varesche

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos - SP

2017

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

G377r

Gerosa, Leonardo Emerick

Remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado
de efluente urbano em reator de leito fluidificado em
escala piloto / Leonardo Emerick Gerosa; orientadora Maria
Bernadete Amâncio Varesche. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração
em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Esgoto sanitário. 2. LAS. 3. Compostos
recalcitrantes. 4. Areia. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: **LEONARDO EMERICK GEROSA**

Título da dissertação: "Remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado de efluente urbano em reator de leito fluidificado em escala piloto".

Data da defesa: 26/09/2017

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profª. Associada **Maria Bernadete Amâncio Varesche**
(Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Arnaldo Sarti**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP- Araraquara)

Aprovado

Prof. Dr. **Ariovaldo José da Silva**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiando**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

Agradecimento

À toda minha família, em especial aos meus Pais e Irmã que sempre torceram por mim, e a minha companheira Sofia que esteve presente em todos os momentos.

À minha orientadora Prof.^a Maria Bernadete pela oportunidade de realizar este trabalho, pelos seus ensinamentos transmitidos e principalmente pelo seu extremo comprometimento. Ao Professor Edson Luiz Silva pela ajuda no planejamento experimental, dimensionamento do reator e dicas de operação.

Aos pesquisadores do LPB que de alguma forma ajudaram na minha pesquisa, com dicas de análises de monitoramento do reator, preparo dos reagentes e organização do laboratório, em especial ao grupo de pesquisa do LAS, o qual foi muito importante para a realização desse trabalho, pelos conselhos, ajuda em cálculos e análises cromatográficas.

Agradeço especialmente aos professores do SHS e a toda equipe técnica do LPB, especialmente a Janja, Carol, Elô e Isabel.

A minha colega de pesquisa Carol Granatto pelo seu companheirismo em todas as fases da pesquisa, dividindo tarefas e afazeres.

Aos meus novos amigos aqui de São Carlos que ajudaram a tornar esse período mais prazeroso.

Aos meus colegas de trabalho que me incentivaram a continuar os estudos e fizeram parte do processo preparatório ao ingresso do mestrado.

A Leila por ter apoiado e concedido espaço na ETE Monjolinho.

À Escola de Engenharia de São Carlos (USP) e SHS pelo apoio e a Fundação CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

GEROSA, L. E. (2017). **Remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado de efluente urbano em reator de leito fluidificado em escala piloto.** 2017. 72f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2017.

Neste trabalho foi estudada a remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em esgoto sanitário afluente da Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho do município de São Carlos-SP. Para isso, foi utilizado reator anaeróbico de leito fluidificado (RALF) em escala piloto com areia como material suporte. O reator foi operado durante 220 dias em TDH de $18 \pm 1,96$ h e temperatura mesófila. Foram realizadas análises físico-químicas e cromatográficas, tanto de caracterização do esgoto sanitário afluente, quanto no monitoramento do reator. Em relação ao esgoto sanitário observou-se $653,50 \pm 169,30$ mg.L⁻¹ e $6,19 \pm 3,25$ mg.L⁻¹ para DQO bruta e LAS, respectivamente. Em relação aos metais potencialmente tóxicos foram observados cádmio, chumbo, manganês, níquel e zinco, além de traços de ferro. Em relação aos compostos recalcitrantes foram observados no esgoto sanitário butil benzeno sulfonamida, ácido hexadecanóico, limoneno, terpineno, fenol, álcool feniletílico, indolizina, cafeína e isobutil octadecil ftalato. Durante o período de operação do RALF em fluxo contínuo observou-se $503,84 \pm 187,06$ mg.L⁻¹ e $210,53 \pm 78,37$ mg.L⁻¹ de DQO bruta afluente e efluente, respectivamente, e eficiência de remoção de $56 \pm 14\%$. Em relação ao LAS foi observado $7,77 \pm 3,06$ mg.L⁻¹ e $5,67 \pm 2,84$ mg.L⁻¹ para o afluente e efluente, respectivamente, e eficiência de remoção de $28 \pm 27\%$. Por meio do balanço de massa foi verificado que apenas 0,1% dessa remoção foi por adsorção. Observou-se pH efluente de $7,40 \pm 0,32$, alcalinidade total efluente de $233,40 \pm 40,75$ mgCaCO₃ L⁻¹, e ácidos orgânicos voláteis efluente de $57,64 \pm 48,08$ mg L⁻¹.

Palavras-chave: esgoto sanitário, LAS, compostos recalcitrantes, areia.

ABSTRACT

GEROSA, L. E. (2017). **Removal and degradation of sulfonated linear alkylbenzene from urban effluent in pilot scale fluidized bed reactor**. 2017. 72f. Dissertation (Master) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

In this work, it was studied the removal and degradation of linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in a sanitary sewage effluent from the Monjolinho Sewage Treatment Station of the city of São Carlos-SP. For such, it was used a pilot scale anaerobic fluidized bed reactor (AFBR), filled with sand as support material. The reactor was operated with 18 hours of TDH and mesophilic temperature. Physicochemical and chromatographic analyzes were performed both in the characterization of the sewage inflow and in the monitoring of the reactor. The variation in concentration of COD and LAS were of $653,50 \pm 169,30 \text{ mg L}^{-1}$ and $6,189 \pm 3,25 \text{ mg L}^{-1}$, respectively. Regarding potentially toxic metals, cadmium, lead, manganese, nickel and zinc were observed, traces of Iron were also found. Regarding recalcitrant compounds was observed in sanitary sewage, butyl benzenesulfonamide, hexadecanoic acid, limonene, terpinene, phenol, phenylethyl alcohol, indolizine, caffeine and isobutyl octadecyl phthalate were observed. The AFBR was operated in a continuous stream during 220 days. During this period the COD concentration was $503.84 \pm 187.06 \text{ mg L}^{-1}$ and $210.53 \pm 78.37 \text{ mg L}^{-1}$, affluent and effluent, respectively, with a removal efficiency of $56 \pm 14\%$. In regard to the surfactant LAS, was observed $7.77 \pm 3.06 \text{ mg L}^{-1}$ and $5.67 \pm 2.84 \text{ mg L}^{-1}$ a ffluent and effluent respectively, being the efficiency of removal of $28 \pm 27\%$. When the mass balance was perform, it was possible to verify that only 0.1% of this LAS removal was by adsorption. The effluent pH remained stable, close to neutrality 7.40 ± 0.32 , the total effluent alkalinity was $233.40 \pm 40.75 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ and volatile organic acids $57.64 \pm 48.08 \text{ mg L}^{-1}$.

Keywords: sanitary sewage, LAS, recalcitrant compounds, sand

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Surfactante Aniônico, Catiônico, Não Iônico e Anfótero.....	4
Figura 2.2. Representação dos isômeros do surfactante LAS.....	5
Figura 2.3. Degradação Anaeróbia do LAS.....	8
Figura 4.1 Fluxograma experimental.....	18
Figura 4.2: Esquema do reator RALF: (a) Separador de fases; (b) pontos de coleta de amostra; (c) distribuidor de fluxo; (d) bomba de alimentação; (e) bomba de recirculação. Medidas em metro.....	19
Figura 4.3 – Detalhes do experimento: (a) reator RALF em escala piloto; (b) abrigo de alvenaria; (c) tanque de alimentação; (d) bomba de captação do afluente pós tratamento preliminar; (e) bomba de recirculação.....	20
Figura 5.1 Variação Temporal de LAS em 12 Horas de Caracterização do Esgoto Sanitário.....	28
Figura 5.2 Variação Temporal de LAS do Esgoto Sanitário.....	29
Figura 5.3 Variação Temporal de DQO do Esgoto Sanitário.....	30
Figura 5.4 <i>Box Plot</i> da Concentrações de DQO Bruta e Filtrada do Esgoto Sanitário em 31 dias de caracterização de esgoto sanitário.....	30
Figura 5.5 – Concentração de sólidos suspensos totais do esgoto sanitário.....	35
Figura 5.6 - Box Plot Boxplot da eficiência de remoção de DQO bruta e filtrada observado no período de 220 dias de operação do reator.....	39
Figura 5.7 - Box Plot Boxplot Boxplot da concentração de DQO bruta e filtrada observado no período de 220 dias de operação do reator.....	39
Figura 5.8: Variação temporal de DQO Bruta e eficiência de remoção.....	40
Figura 5.9 Variação temporal do LAS afluente, efluente e eficiência de remoção.....	41

Figura 5.10 - Balança de massa de LAS.....44

Figura 5.11 Boxplot dos valores de Sulfato Afluente e Efluente durante os 220 dias.....46

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Estudos realizados em reator RALF para remoção e degradação de LAS.....	10
Tabela 2.2 Principais gêneros relacionados com a degradação do LAS.....	14
Tabela 4.1: Análises Físico-químicas de Caracterização do Esgoto Sanitário.....	17
Tabela 4.2: Análises Físico-químicas de monitoramento do reator.....	23
Tabela 4.3 Condições cromatográficas para quantificação do LAS.....	23
Tabela 4.4 Metais avaliados e os respectivos métodos utilizados.....	25
Tabela 5.1 Caracterização Físico-química do Esgoto Sanitário.....	27
Tabela 5.2 Metais do Esgoto Sanitário.....	32
Tabela 5.3 – Compostos Recalcitrantes Detectados por Análise de <i>Headspace</i> presentes do Esgoto Sanitário de São Carlos – SP.....	33
Tabela 5.4 Compostos Recalcitrantes Detectados no Esgoto Sanitário de São Carlos - SP.	33
Tabela 5.5 - Série de Sólidos do Esgoto Sanitário de São Carlos – SP.....	35
Tabela 5.6: Síntese do monitoramento de DQO do reator anaeróbio de leito fluidificado	38
Tabela 5.7. Valores Médios de LAS do reator de leito fluidificado.....	41
Tabela 5.8. Valores de pH, Alcalinidade e AOV.....	45
Tabela 5.9 Sulfato e Sulfeto monitorado no reator RALF.....	46
Tabela 5.10 - Valores médios de sólidos do efluente do RALF.....	47

Tabela 5.11 – Compostos Recalcitrantes Detectados por Análise de Headspace do Esgoto Sanitário de São Carlos - SP.....	47
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	Standard Methods for Examination of Water and Wastewater
BCF	Fator de Bioconcentração
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CG/MS	Gas Chromatography – Mass Spectrometry
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CMC	Concentração Micelar Crítica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSTR	Continuous Stirred – Tank Reactor
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EGSB	Expanded Granular Sludge Blanket Bioreactor
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
LAS	Linear Alkylbenzene Sulfonate
LC50	Lethal Concentration
LPB	Laboratório de Processos Biológicos
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
pH	Potencial Hidrogeniônico
RHLF	Reator Horizontal de Leito Fixo
RLF	Reator de Leito Fluidificado
SAAE	Serviço Autônomo de Água e Esgoto
SPC	Sulfofenil Carboxilato
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TPS	Tetrapopilbenzeno Sulfonado
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket

LISTA DE SÍMBOLOS

#Pico	Número de pico pela ordem de eluição da coluna
%A	Porcentagem de área normalizada
<LD	Menor que o limite de detecção
±	Mais ou menos
≤	Menor ou igual
cm	Centímetro
eV	Elétron-volt
g	Grama
g L ⁻¹	Grama por Litro
IC ₅₀	Concentração Inibitória
Kg.DQO m ⁻³ d ⁻¹	Quilograma de DQO por metro cúbico por dia
L	Litro
L h ⁻¹	Litro por hora
m	Metro
m ²	Metro quadrado
m ³	Metro cúbico
mg LAS.L ⁻¹	Miligramas de LAS por litro
mgCaCO ₃ L ⁻¹	Miligramas de carbonato de cálcio por litro
mgCd L ⁻¹	Miligramas de cádmio por litro
mgCr L ⁻¹	Miligramas de cromo por litro
mgCu L ⁻¹	Miligramas de cobre por litro
mgDQO L ⁻¹	Miligramas de DQO por litro
mgFe L ⁻¹	Miligramas de ferro por litro
mgLAS m ⁻³ d ⁻¹	Miligramas de LAS por metro cúbico por dia
mgMn L ⁻¹	Miligramas de manganês por litro
mgN L ⁻¹	Miligramas de nitrogênio por litro
mgNi L ⁻¹	Miligramas de níquel por litro
mgN-NH ₄ ⁺ L ⁻¹	Miligramas de nitrogênio amoniacal por litro
mgPb L ⁻¹	Miligramas de chumbo por litro
mgS L ⁻¹	Miligramas de sulfeto por litro

$\text{mgSO}_4 \text{ L}^{-1}$	Miligrama de sulfato por litro
mgZn L^{-1}	Miligrama de zinco por litro
min	Minuto
mL	Mililitro
mL.min^{-1}	Milímetro por minuto
mm	Milímetro
ng	Nano grama
$\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$	Nano grama por microlitro
nº	Número
RALF	Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado
RLF	Reator Leito Fluidificado
Seg	scan-1 Segundo por escaneamento
TR	Tempo de retenção do composto na coluna
β	Beta
μL	Microlitro
μm	Micrômetro
ω	Ômega
°C	Grau Celsius

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	Revisão Bibliográfica	3
2.1.	Surfactantes	3
2.2.	Impacto do LAS no ambiente.....	5
2.3.	Biodegradabilidade do LAS.....	6
2.4.	Reator de Leito Fluidificado	8
2.5.	Diversidade microbiana.....	12
3.	Objetivos	15
3.1.	Objetivo principal.....	15
3.2.	Objetivos específicos	15
4.	Material e Métodos	16
4.1.	Caracterização do Esgoto Sanitário	16
4.2.	Fluxograma experimental.....	18
4.3.	Reator de Leito Fluidificado	18
4.4.	Material suporte.....	20
4.5.	Vazão de recirculação.....	21
4.6.	Etapas de Operação	21
4.7.	Inóculo	21
4.8.	Alimentação.....	22
4.9.	Análises físico-químicas e cromatográficas de monitoramento	22
4.10.	Compostos xenobióticos	24
4.11.	Metais	24
4.12.	Adsorção de LAS	25
5.	Resultados e Discussão	27
5.1.	Caracterização do Esgoto Sanitário.	27
5.2.	Monitoramento do Reator de Leito Fluidificado.	38

5.2.1. Remoção de DQO.....	38
5.2.2. Remoção de LAS	41
5.2.3. Balanço de Massa de LAS.	43
5.2.4. pH, Alcalinidade e Ácidos Orgânicos Voláteis	44
5.2.5. Sulfato e Sulfeto.	45
5.2.6. Sólidos.	46
5.2.7. Compostos Recalcitrantes.	47
6. CONCLUSÕES	48

1. INTRODUÇÃO

O lançamento inadequado de esgoto sanitário no ambiente pode acarretar em diversos problemas, como a contaminação de solos e corpos hídricos, afetando negativamente a fauna e flora. Mesmo com a autodepuração, algumas moléculas orgânicas e inorgânicas, presentes em despejos sanitários, persistem no ambiente, como por exemplo os surfactantes. Tais compostos em condições de turbulência nos corpos hídricos, levam a formação de espumas, que reduzem a capacidade de troca gasosa na interface água e ar, inviabilizam a penetração de luz solar afetando negativamente os organismos fotossintéticos, além de serem potencialmente tóxicos aos organismos aquáticos.

Um dos principais surfactantes observados em esgoto doméstico é o alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), devido principalmente a contribuição dos despejos de lavanderias, bem como a sua ampla utilização no ambiente doméstico. As concentrações de LAS em estações de tratamento de esgoto e cursos d'água, estão entre 1 mg L^{-1} a 18 mg L^{-1} (MUNGRAY; KUMAR, 2009; CAMACHO-MUÑOZ et al., 2014), ao passo que na água residuária de lavanderia bruta, foi observado entre $12,20 \text{ mg L}^{-1}$ a $1.023,70 \text{ mg L}^{-1}$ (Braga & Varesche, 2014).

Os impactos ambientais causados pelo surfactante LAS começam já em sua produção, devido ao consumo de matérias primas, sendo que para cada tonelada de LAS manufaturada consome-se 841 kg de óleo não refinado, 100 kg de enxofre e 99 kg de cloreto de sódio (usado na produção de NaOH), além do consumo energético de 61 GJ (PENTEADO; EL SEOUD; CARVALHO, 2006)

Neste contexto, em função dos efeitos potencialmente tóxicos e das dificuldades técnicas para o tratamento do LAS em sistemas tradicionais de tratamento de esgotos, novas tecnologias foram exploradas visando maior eficiência de sua remoção. Alguns trabalhos se concentraram na remoção do LAS por vias oxidativas complexas, dificultando substancialmente a sua aplicação. Todavia, tem-se outra alternativa por meio da aplicação de sistemas biológicos aeróbios e anaeróbios.

No Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da Escola de Engenharia de São Carlos – USP, os pesquisadores estudaram diversas alternativas para obtenção

de maior remoção em reatores anaeróbios, com foco na degradabilidade de surfactantes como o LAS.

Algumas configurações de reatores, tais como, reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) (OLIVEIRA et al. 2010a), reator anaeróbio de leito fluidificado (MACEDO et al., 2015; reator de leito granular expandido (EGSB) (Delforno et al., 2012), além do reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) (Okada et al., 2013a) foram avaliadas em escala de bancada para a remoção e degradação de LAS. No entanto, as maiores eficiências de remoção e degradação do LAS foram observadas nos reatores de leito fluidificado (RALF) (CAROSIA et al., 2014; MOTTERAN et al., 2014; BRAGA et al., 2015; MACEDO et al., 2015a).

Destaca-se como ponto positivo do reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF), a possibilidade de utilização de meio suporte associado ao meio reacional, o que favorece a formação de biofilme, promovendo maior concentração de biomassa, maior contato entre biomassa e substrato, aumentando assim a transferência de massa. Com isso é possível utilizar menor tempo de detenção hidráulica (TDH) (RITTMAN e MCCARTY, 2001). Outro aspecto positivo desse sistema é devido à recirculação para fluidificação do leito, que leva a diluição do afluente ao reator, conferindo ao RALF maior estabilidade às variações de cargas orgânicas repentinas de possíveis compostos tóxicos (HIDALGO e GARCIA, 2005). Porém, até o momento, em nenhum estudo foi avaliado o funcionamento do RALF em escala piloto para a remoção e degradação de LAS; uma vez que foram avaliados LAS padrão ou sabão em pó, e água residuária de lavanderia comercial em sistema em escala de bancada.

Neste contexto, buscou-se avaliar a remoção e degradação de LAS do esgoto sanitário da cidade de São Carlos-SP em reator RALF. Para tal foi utilizado reator em escala piloto, com volume total de 128 L, sendo este operado em TDH de $18 \pm 1,96$ horas, e instalado na área da ETE Monjolinho da cidade de São Carlos - SP, a fim de facilitar a alimentação realizada com o esgoto coletado após o gradeamento e caixa de areia. Não houve suplementação de LAS, pois o reator foi operado com a concentração já existente no esgoto sanitário.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Surfactantes

Os tensoativos também denominados de surfactantes são substâncias que alteram as propriedades superficiais da água. A produção desses compostos iniciou-se na década de 40, sendo o alquilbenzeno sulfonato (ABS) obtido a partir de derivados do petróleo, um dos principais surfactantes produzidos na época, devido a boa qualidade, quando comparado com outros sabões. Entretanto, o ABS causava problemas na estação de tratamento de esgoto por lodos ativados, uma vez que ocorria a formação de camada de espuma na parte superior do reator, o que dificultava a aeração do efluente (SAOUTER; PITTINGER; FEIJTEL, 2001). Além disso, foi verificada que a reduzida degradabilidade do ABS era devido principalmente ao carbono quaternário presente na sua cadeia hidrofóbica (PENTEADO; EL SEOUD; CARVALHO, 2006).

As moléculas dos surfactantes, assim como o LAS, possuem estrutura anfipática, ou seja, dispõem de uma região polar, sendo esta hidrofóbica (insolúvel em água, porém solúvel em lipídios e solventes orgânicos) e outra região apolar sendo hidrofílica (solúvel em água) (MUNGRAY; KUMAR, 2008)

Róz et al., (2012) descreveram que a classificação dos tensoativos se dá em função da parcela hidrofílica da molécula, podendo ser catiônica (possuem carga positiva), aniônica (possuem carga negativa), não iônica (não apresentam nenhuma carga) e anfótero (possuem em sua estrutura os grupamento ácido (positivo) e básico (negativo), em função do pH, e podem apresentar comportamento catiônico ou aniônico) (Figura 2.1).

Figura 2.1. Surfactante Aniônico, Catiônico, Não Iônico e Anfótero

Aniônico	<p>Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)</p>
Catiônico	<p>Brometo de Cetiltrimetil Amônio (CTAB)</p>
Não Iônica	<p>Polietileno Glicol (PEG)</p>
Anfótero	<p>Dipalmitoilfosfatidil Colina (DPPC)</p>

Fonte: Adaptado de Róz et al., (2012)

O LAS possui em sua cadeia alquílica de 10 a 13 átomos de carbonos denominados homólogos, que corresponde a parte hidrofóbica. Já a região hidrofílica é composta por um anel aromático sulfonado, a exceção dos carbonos terminais, os quais podem estar ligados em qualquer átomo da cadeia alquílica, denominado de isômeros (Figura 2.2).

Figura 2.2. Representação dos isômeros do surfactante LAS

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

2.2. Impacto do LAS no ambiente

O fator de bioconcentração (BCF) é o método mais utilizado para se avaliar o risco de uma substância química se acumular em organismos aquáticos (DYER et al., 2009). A região hidrofóbica dos surfactantes foi identificada como um fator importante na relação de bioconcentração; ou seja, o composto se torna mais bioacumulativo quanto maior a cadeia alquílica (JENSEN, 1999).

Tolls; Haller; Sijm, (1999) verificaram que o LAS é adsorvido nas guelras dos peixes (*Pimephales promelas*), onde existe grande fluxo de água e distribuído para os demais órgãos por meio do sangue.

Em experimento realizado por Jorgensen e Christoffersen, (2000) no lago Castelo na Dinamarca foram adicionados concentrações nominais de 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 50,0 mg LAS.L⁻¹. Foram coletadas amostras no início dos experimentos e após 12 h, 36 h, 60 h e 108 h. Os autores verificaram com exceção do

compartimento com $0,1 \text{ mg.LAS.L}^{-1}$, diminuição da abundância de organismos heterotróficos nanoflagelados em 50% nas primeiras 36 horas. Em relação aos organismos ciliados esta diminuição foi notada nas primeiras 12 horas. Os autores concluíram que o LAS foi tóxico para estes organismos em seu habitat natural e em concentrações consideradas baixas como $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Tanaka e Nakanishi, (2001), realizaram teste de toxicidade do LAS com *Daphnia galeat*. Exemplares recém-nascidos (menos de 24h de vida) foram submetidos a soluções de 200mL de água de torneira (sem cloro) com as seguintes concentrações de LAS_{12} : 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 mg.L^{-1} . Após 48h de exposição foram realizadas análises de mobilidade sendo avaliada a capacidade da *Daphnia* se afastar após estímulo de objeto (no caso uma pipeta). Constatou-se que a IC_{50} foi de $4,6 \text{ mg.LAS.L}^{-1}$.

Andrade et al (2017) submeteram macroinvertebrados *Chironomus xanthus* ao afluente e efluente de dois reatores de leito fluidificado (RLF) de 1,2L, operados em TDH de 8h (RLF1) e 12h (RLF2), ambos alimentados com $18,1 \pm 4,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS de água residuária de lavanderia. Após 96 horas de exposição ao afluente, não foi observado organismos vivos. Em relação ao efluente dos reatores, os autores verificaram 90% e 70% de mortalidade para o efluente do RLF1 e RLF2, respectivamente.

O surfactante LAS é tóxico para alguns micro-organismos aquáticos, como por exemplo, *Daphnia magna*, sensível a $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS, o qual poderá causar toxicidade aguda (VERGE; MORENO, 2000).

2.3. Biodegradabilidade do LAS

Segundo Doan e Saidi (2008), a remoção do LAS pode ser efetuada por diferentes possibilidades, tais como, biológica, coagulação e floculação, adsorção e oxidação avançada. Tanto, na adsorção, quanto na coagulação e floculação, o LAS não é degradado, sendo gerado nesses processos lodo com concentrações mais elevadas em relação ao afluente, gerando novo impasse ambiental. Já em sistemas de tratamento, o LAS é removido, por meio da oxidação avançada ou degradação biológica. (BONFIM, 2006; GARDINGO e TEIXEIRA, 2012)

Existem diversos fatores que podem interferir na biodegradabilidade do LAS, além da própria característica da molécula. Fatores externos também influenciam a

remoção de LAS, tais como, o tipo de tratamento biológico (aeróbio ou anaeróbio), tempo de detenção hidráulica (TDH), consórcio de bactérias, bem como o meio suporte, presença de co-substratos, carga do LAS e estabilidade do processo (baixa concentração de ácidos orgânicos voláteis). (DENTEL et al., 1993; MUAYAD et al., 1995; PENTEADO, 2005; OLIVEIRA et al., 2010a; OKADA et al., 2013a; BRAGA et al., 2015).

Segundo Penteado (2005), o tamanho da cadeia linear está diretamente relacionado com a capacidade de degradação; ou seja, quanto maior a cadeia alquílica maior será a dificuldade em degradar o composto. Outro aspecto refere-se a posição do radical fenila na cadeia alquílica linear, uma vez que, os isômeros internos são menos degradáveis em relação aos isômeros externos.

A degradação aeróbia do surfactante ocorre em duas etapas; primária e final. A etapa primária ocorre quando a estrutura da molécula foi suficientemente degradada a ponto do surfactante perder sua propriedade tensoativa. A etapa final ocorre quando a molécula do surfactante foi degradada até o ponto de restarem apenas compostos mais simples, como CO₂, água, sais minerais e biomassa. A cadeia alquílica é degradada por β e ω -oxidação, seguida pela remoção do grupo sulfonado (SCOTT; JONES, 2000).

Segundo Schöberl, (1989) a degradação aeróbia do LAS ocorre através das seguintes etapas: (1) conversão oxidativa de um ou dois grupos metila da cadeia alquílica a um grupo carboxila (ω -oxidação); (2) oxidação da cadeia alquílica (β -oxidação); (3) oxidação do anel aromático; (4) quebra da ligação C-S, liberando sulfato (dessulfonação)

A rota de degradação do LAS em meio anaeróbio ainda não é totalmente compreendida. A teoria mais atual é descrita por Lara-Martín et al., (2010). A degradação ocorre com a formação dos ácidos dicarboxílicos por adição de fumarato ao átomo de carbono subterminal (C-2) da cadeia alquílica do LAS. Então ocorre um rearranjo da molécula; ou seja, o grupo carboxila migra do C-3 para C-2, e com isso ocorre a descarboxilação subsequente devido a liberação do grupo carboxila em C-1, resultando na formação de ácidos sulfofenil carboxílicos metilados (SPC). Os produtos resultantes passam por sucessiva β -oxidação, gerando dois SPC metilados. Nesta sequência de reações, uma unidade C-3 é liberada, e pode ser utilizada para a regeneração do fumarato (Figura 2.3)

Figura 2.3. Degradação Anaeróbia do LAS

Fonte: Lara-Martín et al., 2010

2.4. Reator de Leito Fluidificado

Dentre as tecnologias disponíveis para o tratamento de esgoto sanitário, as mais utilizadas estão relacionadas a remoção biológica. Dentre essas opções, o reator de leito fluidificado com biofilme aderido ao meio suporte (CORREIA; GEBARA; CIVIL, 2014) pode ser uma alternativa de uso. Tal configuração foi amplamente empregada na remoção e degradação de LAS em escala de bancada (OLIVEIRA et al., 2010a; CAROSIA et al., 2014; MACEDO, 2015). Sistema de

tratamento de efluentes com meio suporte para a imobilização microbiana dispõem da possibilidade de operar com concentrações elevadas de micro-organismos. (RYHINER et al., 1992; WEBER, 2006; FERREIRA, 2012).

A característica principal do reator de leito fluidificado é baseada na relação de perda de carga e velocidade ascensional do líquido. O reator é considerado de leito fluidificado, a partir do ponto em que mesmo, aumentando a velocidade ascensional do líquido, a perda de carga continuará constante. Nesse ponto, o peso de uma partícula do leito se iguala à força de arraste devido à velocidade ascensional e o seu movimento é considerado livre em relação às demais (CAMPOS et al., 1999; WEBER, 2006)

Buffiere et al., (1995) e Oliveira et al., (2010b) descreveram as seguintes vantagens do reator de leito fluidificado: (1) maior contato entre o efluente e a biomassa do meio de suporte; (2) menores problemas de empacotamento do leito e surgimento de caminhos preferenciais; (3) a espessura do biofilme formado no meio suporte é controlada em função do cisalhamento das partículas em movimento; (4) melhor eficiência na remoção de matéria orgânica; (5) suporta a remoção de alta concentração de matéria orgânica.

Na Tabela 2.1 estão relacionados os trabalhos da literatura sobre a utilização de reator RALF na remoção de LAS.

Tabela 2.1. Estudos realizados em reator RALF para remoção e degradação de LAS

Composição substrato	Fonte de LAS	LAS inicial (mg.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	DQO Afluente (mg.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	TDH (h)	Referência
EXL e SC	LAS Padrão	8,2±1,3	88±11	632±42	86±7	18	Oliveira et al. (2010a)
EXL e SC	LAS Padrão	24,4±3,7	96±5	665±50	91±3	18	Oliveira et al. (2010a)
EXL e SC	LAS Padrão	30,8±4,5	93±2	608±45	93±6	18	Oliveira et al. (2010a)
EXL e SC	LAS Padrão	38±5,7	93±3	639±30	93±2	18	Oliveira et al. (2010a)
EXL, SC e ETA	LAS Padrão	45±3,6	93±2	632±42	91±2	18	Oliveira et al. (2010a)
EXL, SC e ETA	Sabão em pó	3,0±2,5	33±12,1	615,6±99,1	84,7±6,3	16	Ferreira, (2012)
EXL, SC e ETA	Sabão em pó	14±4,6	39±15,8	598,5±7,4	78,5±7,4	16	Ferreira, (2012)
EXL e SC	Sabão em pó	16±2,39	41±13,5	581,9±80,5	77,7±6,8	5	Ferreira, (2012)
EXL e ETA	Sabão em pó	14±3,7	48±10,0	532 ± 69	87,2±5,4	15	Carosia et al., (2014)
EXL e SC	ARL	23±2,7	52 ±12,3	691±103	90,9±3,3	23	Braga et al., (2015)
EXL	ARL	28±4,9	39±15,3	666±161	95±2,4	18	Braga et al., (2015)
ETA	ARL	18±2,8	81 ±8,9	625±59	89%±6	8	Andrade, et al. (2015)
ETA	ARL	19±2,3	98±1,3	650±40	95%±3	12	Andrade, et al. (2015)
-	ARL	22±2,0	80±6,2	559±53	86±15	18	Macedo, et al. (2015)

*C=Fonte de Carbono; N=Fonte de Nitrogênio; EXL=Extrato de Levedura; SC=Sacarose; ETA=Etanol; ARL=Água Residuária de Lavanderia

Oliveira et al., (2010a) utilizaram Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado (RALF) com volume útil de 1,27 L, biomassa imobilizada em areia com diâmetro médio de 1,55 mm, TDH de 18 horas, vazão de recirculação e alimentação de 77,0 L.h⁻¹ e 0,07 L.h⁻¹, respectivamente. O afluente sintético foi composto por extrato de levedura (500 mg.L⁻¹), sacarose (80 mg.L⁻¹), bicarbonato de sódio (400 mg.L⁻¹), e solução salina. No primeiro estágio os autores adicionaram apenas substrato sintético, enquanto, no segundo estágio, que durou 28 dias, foi adicionado 8,2±1,3 mg.L⁻¹ de LAS padrão Sigma, sendo obtida eficiência de remoção de 88%. Em relação a DQO afluente de 632±42 mg.L⁻¹, os autores verificaram 88±11% de remoção. Já para o terceiro estágio a remoção de LAS foi de 96±5% para 24,4±3,7 mg.L⁻¹ afluente e 91±3% para DQO afluente de 665±50 mg.L⁻¹. A concentração máxima de LAS utilizado neste experimento foi de 45,8±5,4 mg.L⁻¹, sendo obtida eficiência de remoção de 93±3%.

Carosia et al., (2014) utilizaram reator RALF de 981 ml, com areia de diâmetro médio de 1,55 mm como material suporte, TDH de 15 horas para o tratamento de água residuária sintética acrescida de LAS (14 ± 3 mg.L⁻¹) oriundo da diluição de sabão em pó comercial, com 103 mg L⁻¹ de etanol como co-substrato e DQO de 532 ± 69 mg.L⁻¹. A eficiência de remoção de DQO foi de 87,2±5,4%. Em relação ao LAS, os autores observaram 42% de remoção, que foi atrelado, principalmente aos compostos existentes no sabão em pó, como enzimas, agentes clareadores, agentes de enchimento (*fillers*) e ingrediente inibidor de transferência de corantes.

Braga et al. (2015) avaliaram a interferência do TDH e sacarose como co-substrato em reator RALF. O experimento foi dividido em 2 fases. Na fase I o afluente foi composto de 23,6 ± 10 mg.L⁻¹ de LAS e sacarose como co-substrato, em TDH de 18 h e 691±103 mg.L⁻¹ de DQO. A eficiência de remoção de LAS e DQO na fase I foi de 52,8±16% e 95±2,4%, respectivamente. Já na fase II o reator foi operado em TDH de 28 horas com 28 mg.LAS.L⁻¹ afluente, 666 ± 161 mg.L⁻¹ de DQO afluente, sem adição de sacarose. Sob tais condições, os autores observaram menor remoção de LAS e DQO; ou seja, de 39,3 ± 20,6% e 88±5%, respectivamente.

Macedo et al., (2015a), utilizaram apenas água residuária de lavanderia e bicarbonato de sódio, sem co-substrato como afluente do reator RALF, que foi operado em TDH de 18 horas visando a degradação biológica do LAS (24 mg.L⁻¹). Neste experimento, os autores observaram 80±11% de remoção do LAS, e 86±15%

para 559 ± 53 mg.L⁻¹ de DQO afluente, comprovando a viabilidade desta tecnologia no tratamento de água de lavanderia.

Como descrito por Gambetta (2011) uma das principais barreiras a serem vencidas na utilização de plantas piloto são os custos envolvidos, geralmente acima dos investimentos necessários na montagem de uma unidade de bancada. Entretanto, muito inferior a tentativa frustrada de construir planta industrial com base em premissas equivocadas ou em informações obtidas em escala de bancada. Até o presente momento as pesquisas realizadas no LPB da EESC USP com RALF e remoção de LAS, tanto em meio sintético, como em água residuária de lavanderia foram realizadas em escala de bancada, com volume reacional máximo de 1,250L (OLIVEIRA et al., 2010a; CAROSIA et al., 2014; BRAGA et al., 2015; MACEDO et al., 2015). Os resultados obtidos pelos autores têm sido favoráveis na remoção e degradação do LAS, o que sustenta a proposta pioneira desta pesquisa em utilizar reator em escala piloto alimentado com esgoto sanitário.

2.5. Diversidade microbiana

Efluentes urbanos são constituídos por diversos compostos como proteínas, carboidratos, lipídeos, nutrientes como nitrogênio e fósforo, além de tóxicos como o surfactante LAS. Para a degradação destes compostos são necessários interações como protocooperação entre os diferentes micro-organismos. Em reatores biológicos, vários fatores podem interferir na comunidade microbiana, como oxigênio dissolvido, pH, temperatura, alcalinidade, ácidos orgânicos, TDH, dentre outros, o que acaba influenciando na eficiência de degradação dos compostos.

Oliveira et al., (2010b) verificaram para reatores RALF em TDH de 18 horas, para $18,8 \pm 4,2$ mg.L⁻¹ de LAS afluente e com diferentes materiais suporte (carvão ativado, argila expandida, perolas de vidro e areia) elevada diversidade microbiana. Os autores identificaram bactérias pertencentes ao filo Bacteroidetes (25%), Proteobacteria (25%), Actinobacteria (12%), Deinococcus-Thermus (12%), Firmicutes (5%), Acidobacteria (3%), Anaerolineae (2%), Gemmatimonadetes (2%), Nitrospira (2%). Os autores, entretanto, identificaram *Anaerolinea* e *Acidobacteria* apenas no reator que continha areia como material de suporte.

DUARTE et al., (2010) utilizaram reator operado em bateladas sequenciais de 5 litros e identificaram bactérias pertencentes a 9 filos: Bacteroidetes,

Proteobacteria, Verrucomicrobia, Fibrobacteres, Acidobacteria, Chlorobi, Firmicutes, Actinobacteria e Chloroflexi. O inóculo utilizado foi proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de dejetos de suinocultura. O reator foi mantido em condição mesofílica ($30\pm 1^\circ\text{C}$), alimentado com afluente sintético composto de extrato de levedura, amido, sacarose, bicarbonato de sódio e solução salina. Ao todo foram 5 fases de operação, sendo que na 2ª foi adicionado LAS padrão e na 4ª LAS de detergente comercial; em ambas as fases foi adicionado 22 mg/L de LAS. As eficiências de remoção de LAS foram de 37% e 24%, respectivos a 2ª e 4ª fases.

BRAGA et al., (2015) utilizaram o pirosequenciamento 454 para avaliar a comunidade microbiana formada em reator de leite fluidificado, alimentado com efluente de lavanderia comercial diluído para manter a concentração de LAS em torno de 25mg/L. Ao todo foram identificados bactérias pertencentes a 17 Filos, tais como, Gemmatimonadetes, Bacteroidetes, Chloroflexy, Gemmatimonadetes, Bacteroides, Verrucomicrobia e Proteobacteria, sendo esses relacionados com a degradação de LAS.

Na Tabela 2.2 estão listados os principais gêneros relacionados com a degradação do LAS identificados nos reatores RALF. Vale ressaltar que a fonte de LAS no afluente foi distinta; ou seja, Oliveira et al. (2010b) utilizaram LAS padrão Sigma, Carosia et al. (2014) utilizaram sabão em pó; enquanto Braga et al. (2014) e Macedo et al., (2015) utilizaram água residuária de lavanderia comercial com adição de co-substratos, sacarose e etanol, respectivamente.

Tabela 2.2 Principais gêneros relacionados com a degradação do LAS

Gênero	Oliveira et al. (2010b)	Carosia et al. (2014)	Braga et al. (2014)	Macedo (2015)
<i>Achromobacter</i>				X
<i>Acinetobacter</i>		X		X
<i>Aeromonas</i>	X			X
<i>Azoarcus</i>				X
<i>Bdellovibrio</i>			X	X
<i>Brevundimonas</i>	X			X
<i>Clostridium III</i>	X	X	X	X
<i>Delftia</i>	X			X
<i>Desulfobulbus</i>			X	
<i>Desulfomonile</i>				X
<i>Desulfosporomusa</i>			X	
<i>Desulfovibrio</i>		X	X	X
<i>Enterococcus</i>				X
<i>Ferruginibacter</i>			X	
<i>Gemmatimonas</i>	X		X	X
<i>Geobacter</i>		X	X	X
<i>Georgfuchsia</i>				X
<i>Holophaga</i>		X	X	X
<i>Hydrogenophaga</i>				X
<i>Magnetospirillum</i>	X		X	X
<i>Nitrosomonas</i>			X	
<i>Nitrospira</i>	X		X	X
<i>Paracoccus</i>				X
<i>Phenylobacterium</i>			X	X
<i>Pigmentiphaga</i>	X			X
<i>Propionivibrio</i>			X	X
<i>Pseudomonas</i>	X			X
<i>Rhodanobacter</i>			X	X
<i>Schlesneria</i>			X	
<i>Sedimentibacter</i>			X	X
<i>Shinella</i>			X	
<i>Sphingobium</i>			X	
<i>Sphingopyxis</i>			X	
<i>Sporomusa</i>	X	X	X	X
<i>Stenotrophomonas</i>	X			X
<i>Sulfuritalea</i>			X	
<i>Synergistes</i>			X	
<i>Syntrophomonas</i>				X
<i>Syntrophorhabdus</i>			X	
<i>Variovorax</i>				X
<i>Zoogloea</i>			X	X

3. Objetivos

3.1. Objetivo principal

Avaliar a eficiência de remoção e degradação do surfactante alquilbenzeno linear sulfonado em efluente urbano do município de São Carlos, em reator de leito fluidificado em escala piloto.

3.2. Objetivos específicos

Avaliar o esgoto sanitário da ETE por meio de caracterização físico-química;

Avaliar a remoção de LAS e matéria orgânica em função do tempo de operação;

Avaliar o LAS adsorvido na biomassa aderida ao meio suporte;

4. Material e Métodos

4.1. Caracterização do Esgoto Sanitário

A caracterização do esgoto sanitário foi realizada em 2 etapas, sendo na primeira campanha efetuada amostragem ao longo do dia, entre 8:00h e 20:00h. Nesse período foram coletadas amostras a cada duas horas, com a finalidade de determinar qual a maior concentração de LAS do período. A partir disso, foi realizada a segunda campanha com 30 coletas, uma vez ao dia.

O local escolhido para a coleta do esgoto sanitário foi após o sistema preliminar da Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário do município de São Carlos-SP, local este que também foi utilizado para a instalação do reator de leito fluidificado.

Duas amostras, contendo as maiores concentrações de LAS ($11,54 \text{ mg L}^{-1}$ e $10,57 \text{ mg L}^{-1}$) dos 30 dias de caracterização, foram selecionadas e enviadas para análise em Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC/MS) na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (SP) para caracterização analítica de outros compostos recalcitrantes. Para análise por *Headspace* – GC/MS a amostra foi aquecida a 80°C por 5 minutos e os vapores gerados foram analisados por GC-MS. Para análise por injeção direta–GC/MS efetuou-se a extração líquido-líquido da amostra com diclorometano. O extrato obtido foi concentrado e analisado por GC-MS. Ambas as análises foram efetuadas nas seguintes condições:

Amostra: Volume injetado: $1,0 \mu\text{L}$ (líquido) e $300 \mu\text{L}$ (gás).

Coluna: HP-5MS, 5% difenil, 95% dimetil polisiloxano ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$; $0,25 \mu\text{m}$).

Gás de arraste: He (99,99999); $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$.

Injetor: 280°C , modo Split (1:10).

Forno: 70°C (2 min) $\rightarrow 230^\circ\text{C}$ ($20^\circ\text{C min}^{-1}$); 230°C (50 min). Tempo total de corrida 60 min.

Detector: Espectrômetro de massas tipo quadruplo linear. Fonte de ionização: Impacto de elétrons (70 eV). Modo de varredura ($0,5 \text{ seg scan}^{-1}$). Faixa de massas: 45-550 daltons.

Linha de transferência: 280°C .

Equipamento: 5975C Agilent.

Para a identificação dos compostos detectados nos cromatogramas foram utilizadas a base de dados de espectros de massas NIST11 e o programa AMDIS (*Automated Mass Spectral Deconvolution mass & Identification Sytem*).

As análises físico-químicas realizadas nas duas campanhas estão listadas na Tabela 4.1, bem como, o método utilizado e referência bibliográfica.

Tabela 4.1 Análises Físico-químicas de Caracterização do Esgoto Sanitário

Parâmetro	Método	Referência Bibliográfica
Ácidos orgânicos voláteis	CLAE - Cromatografia Líquida de alta eficiência	PENTEADO et al., (2013)
Alcalinidade	Titulométrico	Ripley et al., (1986)
DQO bruta e filtrada	Espectrofotométrico	APHA (2005)
Fosfato	Cromatografia de íons	APHA (2005)
LAS	CLAE – Cromatografia Líquida de alta eficiência	DUARTE et al., (2006)
Metais potencialmente tóxicos	Absorção Atômica	APHA (2005)
Nitrato	Espectrofotométrico	APHA (2005)
Nitrito	Espectrofotométrico	APHA (2005)
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	Titulométrico	APHA (2005)
pH	Potenciométrico	APHA (2005)
SST; STV; SSF	Gravimétrico	APHA (2005)
Sulfato	Turbidimétrico	APHA (2005)
Sulfeto	Espectrofotométrico	APHA (2005)

SST=Sólidos Suspensos Totais;
STV=Sólidos Suspensos Voláteis;
SSF=Sólidos Suspensos Fixos

4.2. Fluxograma experimental

Neste trabalho objetivou-se avaliar a eficiência de remoção do surfactante alquilbenzeno linear sulfonado e matéria orgânica em reator RALF, bem como os ácidos orgânicos voláteis, e adsorção do LAS na biomassa aderida nos grãos de areia. As etapas experimentais e análises realizadas durante o monitoramento do reator de leito fluidificado estão detalhadas na Figura 4.1.

Figura 4.1 Fluxograma experimental.

4.3. Reator de Leito Fluidificado

O reator RALF (Figura 4.2) foi confeccionado em PVC e acrílico com 4,10 m de altura, 0,20 m de diâmetro e volume total de 0,128m³. Foi operado em TDH de 18±1,96 horas e vazão de alimentação de 6,91±0,60 L.h⁻¹. Na parte inferior do reator (Figura 4.2) foi adicionado areia com diâmetro médio de 1,55 mm, que serviu de meio suporte para adesão do consórcio de micro-organismos. O reator foi operado

com velocidade ascensional de $1,2 \text{ cm.s}^{-1}$. Ao longo do corpo do reator foram alocados pontos de amostragem, por onde foi possível realizar a coleta do efluente para análise.

Figura 4.2 Esquema do reator RALF: (a) Separador de fases; (b) pontos de coleta de amostra; (c) distribuidor de fluxo; (d) bomba de alimentação; (e) bomba de recirculação. Medidas em metro.

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

Foi construído um abrigo de alvenaria onde durante a operação o reator foi mantido protegido de intemperes como sol e chuva, em temperatura ambiente, o que proporcionava condição mesofílica. Para alimentação do reator foi instalado uma bomba centrífuga, pós-tratamento preliminar, para captação do efluente e recalque até uma caixa de armazenamento de 500L, para alimentação do reator por meio de bomba dosadora.

Figura 4.3 Detalhes do experimento: (a) reator RALF em escala piloto; (b) abrigo de alvenaria; (c) tanque de alimentação; (d) bomba de captação do afluente pós tratamento preliminar; (e) bomba de recirculação

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

4.4. Material suporte

O material suporte escolhido foi a areia, com diâmetro dos grãos entre 1,41 e 1,68mm. Para a seleção da areia foram utilizadas peneiras de 12 e 14 *mesh*, em separação manual. O material foi lavado em água corrente, seco e pesado, totalizando 26,78 kg. Para a remoção de impurezas e criação de rugosidades na superfície dos grãos de areia, com a finalidade de facilitar a adesão da biomassa, o material foi submerso em solução de ácido fluorídrico (HF) em água destilada, 20%

em volume (1:4), durante 20 minutos, sendo revolvidos em intervalos regulares de tempo com auxílio de bastão de PVC (SILVA, 1985).

4.5. Vazão de recirculação.

A vazão de recirculação foi determinada a partir da velocidade mínima de fluidificação pela Equação (01), utilizando os valores propostos por We & Yu (1966), para partículas finas, onde o K_1 é de 33,7 e o K_2 é 0,0408.

$$Re_{p,mf} = [(k_1)^2 + k_2 \cdot AR]^{1/2} - k_1 \quad (01)$$

Também, foi realizado experimento utilizando reator de leito fluidificado construído em acrílico com 5,0 cm de diâmetro. O reator foi preenchido com a mesma areia utilizada no RALF. Após anotado a altura do leito empacotado, a bomba de recirculação foi acionada, conforme aumentava-se gradativamente a vazão de recirculação, foram monitorados, a altura do leito, o diferencial de pressão e vazão.

A velocidade ascensional empregada no experimento foi de 2,40 cm.s⁻¹, como recomendado por Silva (1985), ou seja, 30 % superior a velocidade mínima de fluidificação. A vazão de recirculação de 2.723,61 L.h⁻¹ foi calculada em função do diâmetro do RALF.

A partir da vazão de alimentação de 7,16 L.h⁻¹ foi possível determinar a razão de recirculação de 380 vezes.

4.6. Etapas de Operação

A parte experimental foi realizada em 2 etapas, sendo a 1ª parte referente a inoculação e partida do reator que durou 16 dias. A 2ª etapa consistiu na abertura do sistema em fluxo contínuo e operação em TDH de 18±1,96 horas.

4.7. Inóculo

Lodo granulado proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de água residuária de abatedouro avícola “Abatedouro Ideal LTDA” localizado no município

de Pereiras-SP com $32,52 \text{ g.L}^{-1}$ de sólidos totais, $3,67 \text{ g.L}^{-1}$ de sólidos totais fixos e $28,75 \text{ g.L}^{-1}$ de sólidos totais voláteis foi utilizado como inóculo do reator RALF.

Utilizou-se 4 litros de lodo granulado para inoculação do reator de leito fluidificado, perfazendo aproximadamente 3% do volume total do reator. Os grânulos foram desestruturados em liquidificador doméstico, adicionado ao reator e seu volume foi completado com esgoto sanitário. No período de 14 dias não houve alimentação continua, após 24 horas operando em circuito fechado (operado em batelada), a bomba de recirculação era desligada e em torno de 50% do volume do reator era drenado para então ser adicionado esgoto fresco.

Após a inoculação o sistema foi aberto (sistema contínuo) e o reator foi alimentado com esgoto sanitário.

4.8. Alimentação

A alimentação foi feita com esgoto sanitário oriundo da ETE Monjolinho de São Carlos – SP (SAAE – Serviço Autônomo de Água e Esgoto).

Ao chegar na ETE o efluente passava pelo tratamento preliminar da própria estação, com etapas de gradeamento, remoção de areia e gordura para então ser coletado e transferido para o tanque de homogeneização. A princípio a alimentação do tanque era feita automaticamente, em função do nível, uma bomba era acionada e o tanque abastecido, porém notou-se que o efluente noturno era muito diluído, com DQO e LAS abaixo do esperado, com concentrações menores que 200 mg.L^{-1} e 3 mg.L^{-1} respectivamente.

O sistema automático foi desligado e diariamente próximo de 12:00h a bomba era acionada manualmente e tanque de homogeneização abastecido.

4.9. Análises físico-químicas e cromatográficas de monitoramento

Foram realizadas análises de monitoramento temporal do afluente e efluente do reator RALF. Conforme listado na Tabela 4.2, as análises de ácidos orgânicos voláteis, alcalinidade, DQO, LAS, pH (potencial hidrogeniônico), sulfato e sulfeto foram realizadas 2 vezes na semana, enquanto sólidos totais voláteis era realizado semanalmente.

Tabela 4.2 Análises Físico-químicas de monitoramento do reator.

Parâmetro	Método	Periodicidade	Referência
Ácidos Orgânicos Voláteis (mg.L ⁻¹)	Titulométrico	2 vezes semanais	DILLALO & ALBERTSON (1961)
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulométrico	2 vezes semanais	RIPLEY et al., (1986)
DQO bruta e filtrada (mg.L ⁻¹)	Espectrofotométrico	2 vezes semanais	APHA (2005)
LAS (mg.L ⁻¹)	CLAE	2 vezes semanais	(DUARTE et al., 2006)
pH	Potenciométrico	2 vezes semanais	APHA (2005)
Sólidos Totais Voláteis	Gravimétrico	1 vez semanal	APHA (2005)
Sulfato (mg.L ⁻¹)	Turbidimétrico	2 vezes semanais	APHA (2005)
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	Turbidimétrico	2 vezes semanais	APHA (2005)

A concentração de LAS foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) baseado em metodologia desenvolvida e validada por Duarte et al., (2006). As amostras foram previamente filtradas em membrana de 0,2 µm para boa utilização e conservação do equipamento. As condições cromatográficas estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Condições cromatográficas para quantificação do LAS

Coluna	C-8 Supelco, 5µm, 15cm X 4,6 mm
Solvente A	MeOH puro
Solvente B	Solução de NaClO ₄ 0,075 M em água ultrapurificada
Fluxo	0,5 mL.min ⁻¹
Detector	Fluorescência com λ excitação 225nm e λ emissão 290 nm
Forno	35°C

4.10. Compostos xenobióticos

Para caracterização dos compostos xenobióticos foram realizadas coletas do afluente e efluente do reator e analisadas em CG/MS. Essa caracterização foi terceirizada e realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, SP. O tipo do espectrômetro utilizado foi quádruplo linear QP-5000 Shimadzu.

As análises foram realizadas por *headspace*, para isso as amostras foram aquecidas a 70°C por cinco minutos e os vapores gerados foram analisados por CG/MS. Já para análise da porção líquida (injeção direta da amostra), a amostra foi extraída em diclorometano, concentrada e analisada por GC/MS. O equipamento empregado foi espectrômetro de massas, tipo quadropolo linear QP-5000 Shimadzu®. As condições empregadas foram as seguintes: coluna HP-5MS, 5% difenil, 95% dimetil polisiloxano (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm); Hélio (99,99%) como gás de arraste (1 mL por min.); injetor a 280°C (modo Split 1:10); forno a 70°C (2 min.), 230°C (20°C por min.) e 230°C (50 min.), tempo de corrida 60 minutos e volume de amostra líquida 1 µL e gás 300 µL.

Para a identificação dos compostos detectados nos cromatogramas das amostras foi utilizada a base de dados de espectros de massas NIST105, NIST21 e WILEY139. Os picos que apresentaram relação sinal por ruído menor do que 3 ou índice de qualidade menor que 70% não foram indicados nas tabelas de resultados.

4.11. Metais

Para a determinação de metais, duas amostras de esgoto sanitário bruto, foram enviadas para o Laboratório de Saneamento da EESC (Escola de Engenharia de São Carlos), onde foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica, por equipamento da Varian, modelo 240 FS. Na Tabela 4.4 a seguir é possível observar os metais analisados e com seus respectivos limites de detecção.

Tabela 4.4 Metais avaliados e os respectivos métodos utilizados

Metais	Limite de detecção (mg L ⁻¹)	Método
Cádmio	0,0006	SM 3111B
Cobre	0,003	SM 3111B
Cromo total	0,005	SM 3111B
Manganês	0,003	SM 3111B
Zinco	0,002	SM 3111B
Magnésio	0,001	SM 3111B

4.12. Adsorção de LAS

Para determinar a parcela que realmente foi degradada do surfactante LAS no reator, é necessário realizar o balanço de massa. O cálculo foi feito com base na somatória da massa de LAS aplicada ao reator, adsorvida e a recuperada no efluente. Parte da massa de LAS pode ter ficado aderida ao material suporte ou ao biofilme no reator. Por isso, foi necessário calcular a concentração do LAS adsorvido ao material suporte, bem como, em sua biomassa aderida.

A extração e determinação do LAS adsorvido na biomassa foi adaptado a partir do método descrito por Duarte et al., (2008). Ao final da operação foi recolhido o material de suporte e realizados as seguintes etapas:

- (a) Secagem em estufa a 110°C por 24 horas
- (b) Pesado aproximadamente 20g das amostras e anotado a massa exata.
- (c) Transferido para tubo falcon de 50ml
- (d) Adicionou-se metanol puro até a marca de 50mL
- (e) Amostra mais metanol foram transferidos para banho de ultra-som, durante 30 minutos.
- (f) Foi coletado a fase líquida e armazenado
- (g) As etapas “d”, “e” e “f” foram repetidas mais duas vezes.
- (h) Adicionou-se 20 mL de água ultrapurificada
- (i) As etapas “d” e “e” foram executadas mais uma vez

- (j) Evaporou-se o extrato metanólico em placa aquecida (60°C) até redução do volume em, aproximadamente 20 mL, anotou-se o volume exato;
- (k) Para a injeção no HPLC a amostra foi filtrada membrana de 0,22 μm ;

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização do Esgoto Sanitário.

Na Tabela 5.1 estão delineados os resultados de caracterização físico-química do esgoto sanitário coletado após o tratamento preliminar da ETE Monjolinho do município de São Carlos SP, o qual foi utilizado nesse estudo.

Tabela 5.1 Caracterização Físico-química do Esgoto Sanitário

Parâmetros	(mg L ⁻¹)			
	Mínimo	Máximo	Médio	Desvio padrão
pH*	6,9	7,5	7,24	0,13
Alcalinidade Parcial	89,2	165,6	133,2	19
Alcalinidade Total	139,6	242	215,8	21,6
DQO Bruta	386,6	1018,5	653,5	169,3
DQO Filtrada	206,6	486,4	298,3	57,6
LAS	0,94	11,54	6,189	3,25
Nitrito	0,02	0,17	0,062	0,075
Nitrato	0,2	7	1,09	1,27
Fosfato	1,2	2,7	2,1	0,35
NTK**	34,01	75,1	44,81	7,83
Sulfato	60	78,8	82	56,55
Sulfeto	0,36	2,5	1,6	0,89
SST	101,33	574,67	252,4	99,9
SSV	12	221,3	116,7	73,4
SSF	21,33	366,67	135,67	102,35

*parâmetro físico-químico adimensional

**mg.N-NH₄.L⁻¹

NTK= Nitrogênio Total Kjeldahl;

SST=Sólidos Suspensos Totais;

STV=Sólidos Suspensos Voláteis;

SSF=Sólidos Suspensos Fixos

Durante a campanha de amostragem diária foi verificado variação da concentração de LAS ao longo do período. Por exemplo, às 8:00h foi observado o menor valor; ou seja, 1,30 mg L⁻¹, enquanto, às 14:00h foi observado o maior valor da campanha, 16,40 mg L⁻¹ (Figura 5.1).

Figura 5.1 Variação Temporal de LAS em 12 Horas de Caracterização do Esgoto Sanitário

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

A partir dos resultados obtidos, foi possível definir que o horário para realização das coletas durante os 31 dias, seria feita entre 12:00 h e 14:00 h e subsequente análises de LAS, alcalinidade, pH, DQO, ácidos orgânicos voláteis, série nitrogenada (nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal), fosfatos, sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e sólidos totais voláteis, sulfato e sulfeto.

No presente estudo foi possível observar 0,94 mg L⁻¹, 6,18 mg L⁻¹ e 11,54 mg.L⁻¹ referentes, respectivamente, aos valores mínimo, médio e máximo de LAS (Figura 5.2). Morita e Santana, (2005) observaram $14 \pm 5,6$ mg.L⁻¹ de LAS em afluente da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri, São Paulo (Brasil). Mungray; Kumar, (2009) relataram entre 1 e 18 mg L⁻¹ de LAS em esgoto sanitário. Por outro lado, para água residuária de lavanderia comercial, Braga; Varesche, (2014), observaram valor máximo de 1.023,70 mg L⁻¹.

Figura 5.2 Variação Temporal de LAS do Esgoto Sanitário

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

Para a DQO bruta e filtrada foram observadas concentrações mínimas de 386,60 mg.L⁻¹ e 206,60 mg.L⁻¹, médias de 653,50 ± 169,30 mg.L⁻¹ e 298,30 ± 57,60 mg.L⁻¹ e máxima de 1.018,5 mg.L⁻¹ e 486,40 mg.L⁻¹, respectivamente (Figura 5.3 e 5.4), para os 31 dias de caracterização.

Estes valores foram inferiores aqueles observados por Foco et al., (2015), onde nesse caso, a DQO média efluente da ETE Samambaia, localizada no município de Campinas (SP), foi de 568 ± 172 mg.L⁻¹. Orssatto; Boas; Eyng, (2015) observaram entre 60 e 263 mg.L⁻¹ para o afluente de ETE localizada no município de Cascavel (Paraná). Porém, sabe-se que a variação de DQO está relacionada com a sazonalidade, disponibilidade hídrica, ligações clandestinas da rede pluvial, condições financeiras, poder aquisitivo da população, dentre outras possibilidades.

Figura 5.3 Variação Temporal de DQO Bruta e Filtrada do Esgoto Sanitário

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

Figura 5.4 Box Plot da Concentrações de DQO Bruta e Filtrada do Esgoto Sanitário em 31 dias de caracterização de esgoto sanitário.

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

Os valores de pH mensurados do esgoto sanitário foram entre 6,90 e 7,50 e médio de $7,20 \pm 0,13$. Entretanto, é importante frisar que a ETE Monjolinho, no tratamento preliminar possui sistema de correção do pH com adição de hidróxido de cálcio, com a finalidade de mantê-lo sempre na faixa de pH neutro,. Porém, a faixa de variação de pH observada por Lopes (2015) em esgoto sanitário do município de Medianeira (PR) foi 6,80 e 7,08, onde não ocorreu a adição de produtos químicos para a correção do pH.

A alcalinidade foi outro parâmetro que pode ter sido afetado pela adição de produtos químicos para a correção de pH. Os valores obtidos de alcalinidade parcial e total foram de $133,20 \pm 19,0 \text{ mg.CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ e $215,82 \pm 21,58 \text{ mg.CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, respectivamente. Segundo Bueno (2016) a alcalinidade total de afluentes de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE – Limoeiro), sob concessão da SABESP no município de Presidente Prudente foi de $217 \pm 23 \text{ mg.CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, ou seja, bem próximo ao observado para o afluente da ETE de São Carlos. A alcalinidade é um importante parâmetro a ser analisado devido a ação tamponante do pH. Segundo, Gonçalves e Souza (1997), os valores superiores a $150 \text{ mg.CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ são considerados altos.

Observou-se também no esgoto sanitário, ácido acético e ácido propiônico, em $21,40 \pm 18,90 \text{ mg.L}^{-1}$ e $2,10 \pm 3,90 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Os demais ácidos analisados, tais como ácido isobutírico, ácido butírico, ácido isovalérico, ácido valérico e ácido caprílico, foram observados abaixo do limite de detecção da curva cromatográfica.

Foram realizadas análises de metais pesados nas amostras de esgoto sanitário. Os seguintes metais foram observados: Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo total, Ferro, Manganês, Níquel e Zinco (Tabela 5.2).

Braga e Varesche (2014) observaram metais em água residuária de lavanderia comercial, como o zinco, em concentração de $0,56 \pm 0,8 \text{ mg.L}^{-1}$. O zinco está presente, tanto em esgoto sanitário, quanto em água residuária de lavanderia devido a sua alta aplicabilidade no tingimento de tecidos, indústrias de medicamentos, produção de bloqueador solar, desodorante, xampus anticaspa e etc. (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 1994).

Tabela 5.2 Metais Pesados do Esgoto Sanitário

Metais	Amostra 1 (mg.L⁻¹)	Amostra 2 (mg.L⁻¹)	Limite de Detecção
Cádmio	≤LD	0,003	0,0006
Chumbo	0,21	0,04	0,01
Cobre	≤LD	≤LD	0,003
Cromo total	≤LD	≤LD	0,005
Ferro	2,24	0,6	0,005
Manganês	0,08	0,11	0,003
Níquel	0,03	≤LD	0,008
Zinco	0,36	0,09	0,002

LD= Limite de Detecção

Apesar das concentrações de metais pesados observados no efluente serem baixas, provavelmente ficaram adsorvidos em partículas orgânicas e concentrados no lodo da estação de tratamento de esgoto (AONGHUSA; GRAY, 2002).

Silva et al. (2006) analisaram a presença de metais pesados no solo adubado com lodo proveniente de estação de tratamento de esgoto dos municípios de Barueri e Franca. Os autores observaram valores superiores de Cádmio e Chumbo em $12,8 \text{ mg kg}^{-1}$ e $364,4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, em comparação ao presente estudo.

Segundo VANZ et al., (2003) o chumbo é metal reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos químicos mais perigosos à saúde humana, por ser bio-acumulativo. A sua exposição pode levar a intoxicação crônica e gerar distúrbios gastrointestinais, neuromusculares no Sistema Nervoso Central (SNC) e afetar negativamente órgãos como o fígado e rim (PAOLIELLO & CHASIN, 2001; JACOB et al., 2002)

Duas amostras de esgoto sanitário foram analisadas para detecção de compostos recalcitrantes (Tabela 5.3 e 5.4)

Tabela 5.3 Compostos Recalcitrantes Detectados por Análise de *Headspace* do Esgoto Sanitário de São Carlos - SP.

Composto	# Pico	tR ¹	%Área ²	Qualidade ³
Butil Benzenosulfonamida	1	10,09	25,94	91
Ácido Hexadecanóico	2	10,99	74,06	93

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

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

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

Butil Benzenosulfonamida faz parte do grupo dos plastificantes. Esses compostos químicos são aditivos aplicados a composição dos materiais para suaviza-los. Esse composto reduz o grau de ligações de hidrogênio entre as moléculas poliméricas, reduzindo as forças intermoleculares e também afastando as cadeias poliméricas umas das outras (API RP, 2003; DOMINGOS et al., 2013).

O ácido hexadecanóico também denominado ácido palmítico é o ácido graxo saturado comumente encontrado, tanto em animais, como em vegetais e micro-organismos, possui fórmula química como $C_{16}H_{32}O_2$ e solubilidade em água a 20 °C de 7,19 mg.L⁻¹. O ácido hexadecanóico pode ser observado em produtos de beleza como cremes, emulsões cosméticas e cremes de barbear. Lopes (2015) detectou tal composto no Rio Piracicaba -MG, a montante de Cel Fabriciano e Timóteo.

Os principais compostos orgânicos xenobióticos observados no esgoto sanitário foram os seguintes: Limoneno Terpineno Álcool Feniletílico, Indolizina, Cafeína e Isobutil Octadecil Ftalato (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 Compostos Recalcitrantes do Esgoto Sanitário de
São Carlos - SP.

Nome do composto	#Pico	tR ¹	%A ²	Qualidade ³
Análise por Headspace				
Limoneno	1	4,7	76,79	97
Terpineno	2	4,99	23,21	96
Análise por injeção direta				
Fenol	1	4,17	17,29	91
Limoneno	2	4,73	6,93	91
Não Determinado	3	5,004	2,89	-
Não Determinado	4	5,08	6,29	-
Álcool Feniletílico	5	5,51	1,56	74
Não Determinado	6	6,03	2,51	-
Não Determinado	7	6,18	8,17	-
Indolizina	8	6,99	24,25	90
Não Determinado	9	7,05	2,49	-
Cafeína	10	10,47	17,64	91
Isobutil Octadecil Ftalato	11	10,51	7,44	78
Não Determinado	12	10,99	2,53	-

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

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

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

Segundo Bauer; Garbe; Surburg (2001) o limoneno é o monoterpene monocíclico mais abundante na natureza, sendo o composto mais representativo no óleo de casca de laranja, com cerca de 90%. Possui toxicidade aos micro-organismos presentes nos sistemas de tratamento, como também a alguns insetos,

comumente encontrados em efluentes da indústria cítrica (Bwoen, 1975; Uribe & Pena, 1990).

PONEZI, et al. (2005) relataram que os principais compostos químicos encontrados em água residuária oriunda da indústria cítrica foi fenol, terpineol, limoneno, tetradecano, ácido benzoico e ftalato, No tratamento deste efluente industrial através de reator operado em bateladas sequenciais com ciclos de 14 horas, parte do limoneno foi transformado em terpeno secundário (α -terpineol). Entretanto, parte deste composto que não foi degradado ficou acumulado, causando distúrbios nos reatores devido a sua toxicidade aos micro-organismos .

Fenol é um composto orgânico onde existe uma hidroxila ligada ao anel benzênico. Este composto e seus derivados constituem uma parcela dos contaminantes ambientais pela sua presença em muitos efluentes industriais, como refinarias, plantas petroquímicas, siderúrgicas, indústrias de cerâmicas e de resinas fenólicas, entre outros. (Santos & Linardi; 2004).

Richardson & Gangolli, (1992) relatam que a contaminação por fenol em águas utilizadas para consumo humano pode levar ao aumento da incidência de distúrbios gastrointestinais. Apesar de ser um composto biodegradável via aeróbia ou anaeróbia, o fenol é tóxico para a maioria dos micro-organismos em concentração de apenas 10 mg L^{-1} , podendo provocar efeitos negativos em estações de tratamento de afluentes, como diminuição na remoção de DQO (Bitton, 1994; Sancinetti et al 2003).

Apesar do ponto de coleta de amostra estar após o tratamento preliminar da estação de tratamento de esgoto da ETE Monjolinho, o intuito dessa caracterização foi de analisar o que de fato seria destinado para o tratamento no reator.

Como é possível observar na Tabela 5.5, os valores médios de sólidos suspensos totais, fixos e voláteis foram de $260 \pm 98 \text{ mg.L}^{-1}$, $143 \pm 109 \text{ mg.L}^{-1}$ e $117 \pm 74 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Na Figura 5.5 é possível observar a variação temporal ao longo do período coletado.

Tabela 5.5 Série de Sólidos do Esgoto Sanitário de São Carlos - SP

Sólidos	Valores (mg.L ⁻¹)		
	Mínimo	Máximo	Média
Sólidos Suspensos Totais	101	575	260 ±98
Sólidos Suspensos Fixos	2	367	143 ±109
Sólidos Suspensos Voláteis	11	221	117 ± 74

Tais valores estão de acordo com Moura (2014) que ao analisar o esgoto sanitário proveniente dos bairros a montante do Campus II da Universidade de São Paulo no município de São Carlos observou SST de $0,166 \pm 0,052$ g.L⁻¹; SSV de $0,130 \pm 0,032$ g.L⁻¹; e SSF de $0,036 \pm 0,022$ g.L⁻¹. Hirakawa et al., (2002) observaram entre 0,045 e 0,139 g.L⁻¹ para SST e entre 0,015 e 0,106 g.L⁻¹ para SSV do esgoto doméstico afluente da estação de tratamento da SABESP no bairro de Pinheiros em São Paulo. .

Figura 5.5 Concentração de sólidos suspensos totais do esgoto sanitário.

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

Em relação ao sulfato foi observada $82,0 \pm 56,50$ mg.L⁻¹, sendo o menor valor de 60 mg.L⁻¹ e o maior de 78,80 mg.L⁻¹. Segundo a Resolução Conama 357, a

concentração máxima para sulfato nos corpos hídricos é de 250 mg.L⁻¹. Já para sulfeto as concentrações mínima, máxima e média encontradas foram de 0,36 mg.L⁻¹, 2,50 mg.L⁻¹ e 1,60 ± 0,890 mg.L⁻¹. Segundo Silva (2000) o enxofre é fundamental para o metabolismo e crescimento dos organismos representando 0,5% do peso seco de plantas e micro-organismos.

Foram observados valores de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) entre 34,01 mgN-NH₄⁺ L⁻¹ e 75,10 mgN-NH₄⁺L⁻¹ e média de 44,81 ± 7,83 mgN-NH₄⁺ L⁻¹. Os valores mínimo, máximo e médio observados para o nitrito foram de 0,02 mg L⁻¹, 0,17 mg L⁻¹ e 0,062 ± 0,075 mg L⁻¹, respectivamente. Em relação ao nitrato, foi observado concentrações mínima, máxima é média de 0,2 mg L⁻¹, 7 mg.L⁻¹ e 1,09 ± 1,27 mg L⁻¹, respectivamente.

Os principais nutrientes relacionados ao crescimento de algas são o fósforo e nitrogênio, sendo estes considerados nutrientes limitantes para o metabolismo de organismos aquáticos (CLAIR et al., 1994), que em determinada concentração e condições favorecem a ocorrência do fenômeno de eutrofização em lagos e represas.

Os valores mínimo, máximo e médio observados de fosfato foram de 1,20 mg.L⁻¹, 2,70 mg.L⁻¹ e 2,10 ± 0,35 mg.L⁻¹, respectivamente

A resolução Conama 430 não estabelece valores máximos para lançamento do fósforo em corpo hídrico, entretanto dispõem que o órgão ambiental estadual poderá definir padrões específicos para o lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias e em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público. Já para nitrogênio amoniacal, o valor máximo para lançamento é de 20 mg.L⁻¹.

O nitrogênio amoniacal em sua forma gasosa tem sido largamente citado como produto tóxico aos organismos aquáticos como algas, zooplâncton e peixes (OSTRENSKY & WASIELESKY, 1995; ALCARAZ et al., 1999; BARBIERI, 2010). Dentre as amostras analisadas o valor médio do nitrogênio amoniacal foi de 26,02 ± 3,87 mg.L⁻¹, sendo o mínimo e máximo de 19,07 e 34,37 mg.L⁻¹, respectivamente.

Calijuri et al., (2009) observaram no esgoto sanitário a montante da Unidade Experimental de Tratamento de Esgotos e Utilização de Efluentes da Violeira Viçosa (MG), 55±23 mg L⁻¹ de NTK e 33±17 mg L⁻¹ de nitrogênio amoniacal.

5.2. Monitoramento do Reator de Leito Fluidificado.

5.2.1. Remoção de DQO

O reator de leito fluidificado foi operado durante 220 dias, em TDH de $18,79 \pm 1,96$ h. Nesse período, observou-se $56,10 \pm 14,08\%$ de remoção de DQO bruta para $503,04 \pm 187,06$ mg.L⁻¹ de DQO bruta afluyente (Tabela 5.6, Figura 5.6 e 5.7).

Carosia et al., (2014) obtiveram remoção de $85,8 \pm 4,9\%$ de DQO para 607 ± 60 mg.L⁻¹ afluyente em reator de leito fluidificado, operado em TDH de 15 horas e alimentado com efluente sintético acrescido de sabão em pó com $14,4 \pm 3,5$ mg.L⁻¹ de LAS.

Pereira et al. (2000) utilizaram reator anaeróbio de leito expandido de 32m³ de volume, com vazão de 10m³.h⁻¹, para tratar o esgoto sanitário proveniente da rede coletora pública que passa no *campus I* da USP de São Carlos, SP. Os autores aplicaram TDH de 3,2h e observaram remoção de 81,0% para DQO bruta e 71,5% de DQO filtrada.

Mendonça (2002) utilizou a mesmo reator e configurações reacionais que Pereira et al. (2000) e observou menor eficiência de remoção de matéria orgânica, cujos valores médios de remoção foram 63% e 69% de DQO bruta e DQO filtrada, respectivamente, para 780 mg.L⁻¹ e 318 mg.L⁻¹.

Objetivando a degradação do surfactante LAS, parâmetros de operação do reator foram modificados em relação aos valores frequentemente utilizados para RALF no tratamento de esgoto sanitário, destaca-se o TDH elevado para 18h e a taxa de recirculação para 380 vezes.

Tabela 5.6: Síntese do monitoramento de DQO do reator anaeróbio de leito fluidificado

Parâmetros	Afluente (mg.L ⁻¹)	Efluente (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)
DQO Bruta	503,84±187,06	210,53±78,37	56±14
DQO Filtrada	266,31±188,48	135,91±73,18	73±16

Figura 5.6 - Box Plot Boxplot da eficiência de remoção de DQO bruta e filtrada observado no período de 220 dias de operação do reator.

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

Figura 5.7 - Box Plot Boxplot da concentração de DQO bruta e filtrada observado no período de 220 dias de operação do reator.

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

Reator de leito fluidificado é comumente operado com carga orgânica na faixa de 20.000 a 27.000 mg.DQO.L⁻¹.d e incluído entre os sistemas de alta taxa (ARMENANTE, 1993). A carga orgânica volumétrica aplicada proveniente do esgoto

sanitário da ETE foi de $670 \text{ mg.DQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, valor bem inferior em relação a carga suportada pelo reator, porém próximo aquela aplicada por Macedo (2015), a qual foi entre 840 e $1.200 \text{ mg.DQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Após 30 dias de operação observou-se DQO bruta afluente e efluente de $592,86 \pm 227,60 \text{ mg.L}^{-1}$ e $258,95 \pm 86,81 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente (Figura 5.8). Nesse período observou-se remoção de $56 \pm 12\%$.

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

Faria (2015) avaliou a remoção de LAS em reator EGSB com afluente composto por partes iguais de esgoto doméstico e água residuária de lavanderia, em TDH de 35 horas. A autora obteve eficiência de remoção de $60 \pm 26\%$, para DQO bruta afluente de $175 \pm 65 \text{ mg.L}^{-1}$. Nessa pesquisa com reator de leito fluidificado operado em TDH de $18,79 \pm 1,96$ horas observou-se $56 \pm 14\%$ para $503,84 \pm 187,06 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO bruta afluente.

Macedo et al., (2015b) utilizaram configuração reacional semelhante a da presente pesquisa na degradação do surfactante LAS em TDH de 18 h, com etanol como co-substrato e efluente de lavanderia comercial. Os autores observaram eficiência de remoção de $89,2 \pm 5,4 \%$ para $705 \pm 156 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO bruta afluente. Provavelmente, essa diferença em termos de remoção de matéria orgânica dessa

última condição foi devido a adição de etanol, como co-substrato. Na condição da presente pesquisa com esgoto sanitário da ETE não foi observada nenhuma contribuição desse composto e demasiadamente baixa concentração de ácidos orgânicos voláteis.

5.2.2. Remoção de LAS

Durante os 220 dias de operação do reator de leito fluidificado, a concentração de LAS afluyente foi de $7,77 \pm 3,03 \text{ mg.L}^{-1}$, com remoção de $24 \pm 27\%$. A carga de LAS aplicada nesse período foi de $10,37 \pm 4,04 \text{ mg L}^{-1}\text{d}^{-1}$. Provavelmente, essa remoção deve ter ocorrido em virtude da degradação e adsorção do surfactante na biomassa. A relação de $0,24 \pm 0,27$ foi obtida para carga removida e carga aplicada. Macedo (2015b) observaram maior remoção do LAS em relação a presente pesquisa; ou seja, $76,8 \pm 16,9\%$ para $20,4 \pm 5,8 \text{ mg. L}^{-1}$ de LAS afluyente. Entretanto, segundo os autores essa eficiência provavelmente se deveu a biomassa, a qual estava bem estabelecida e adaptada à presença do tóxico, além da adição do co-substrato metabólico (etanol) que foi favorável para ocorrência desses processos.

Tabela 5.7. Valores Médios de LAS do reator de leito fluidificado

LAS	
Afluyente (mg.L^{-1})	$7,77 \pm 3,06$
Efluyente (mg.L^{-1})	$5,67 \pm 2,84$
Eficiência de Remoção (%)	24 ± 27
Carga de LAS aplicada ($\text{mg.LAS L}^{-1}\text{d}^{-1}$)	$10,43 \pm 4,11$
Carga de LAS Removida ($\text{mg.LAS L}^{-1}\text{d}^{-1}$)	$2,82 \pm 3,61$
Relação Carga Removida / Carga Aplicada	$0,24 \pm 0,27$

Figura 5.9 Variação temporal do LAS afluente, efluente e eficiência de remoção.

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

Abboud et al. (2007) relatam que co-substratos são necessários para os micro-organismos responsáveis pela degradação do LAS permanecerem com atividade enzimática estável. Nesse trabalho não foi feita suplementação do afluente da ETE com co-substratos, como já relatado por outros pesquisadores como benéfico para a remoção de LAS (Costa, 2009; Oliveira, 2010; Ferreira, 2012; Braga, 2014). O esgoto sanitário é um efluente complexo composto principalmente por proteínas, carboidratos e gordura, além de vários outros compostos (Metcalf & Eddy 1991), os quais podem ser usados como fonte de energia.

Faria (2015) realizou pesquisa sobre degradação de LAS proveniente de água de lavanderia, utilizando reator EGSB e TDH de 35 horas. A autora verificou que com 50% de esgoto sanitário e 50% de água residuária de lavanderia no afluente ocorreu aumento da remoção de DQO e diminuição da remoção de LAS.

No presente trabalho foi possível observar a remoção do surfactante LAS através da biodegradação em reator anaeróbio de leito fluidificado, entretanto essa remoção foi menor, comparado com a DQO, sendo $24 \pm 27\%$ e $56 \pm 14\%$ respectivamente.

5.2.3. Balanço de Massa de LAS.

Após 220 dias de operação foram coletadas amostras do material suporte e biomassa aderida, para determinação do LAS adsorvido e cálculo do balanço de massas. Ao inspecionar o separador de fases, foi possível constatar que não houve acúmulo de biomassa nessa região.

Braga (2015) utilizou configuração reacional semelhante ao do presente estudo para a degradação de LAS. A autora verificou a formação de biofilme no separador de fases. Após análises de Biologia molecular foram identificadas bactérias relacionados a degradação do LAS (BRAGA et al., 2015), tais como *Gemmatimonas*, *Geobacter*, *Holophaga*, *Rhodanobacter*, *Syntrophorhabdus* e *Zoogloea*. A não formação de aglomerados microbianos na região do separador de fase foi devido principalmente a nova configuração que foi utilizada para essa região, em comparação aos reatores operados por Okada (2012), Motteran (2013), Delforno (2014) e Braga (2015), respectivamente, UASB, RALF, EGSB e RALF.

Verificou-se que durante o período de operação do reator RALF foi aplicada carga total de 211,59 g de LAS, sendo observado 150,70 g no efluente. Okada et al., (2013) relataram que no início da operação dos reatores UASB e EGSB, parte da remoção do LAS foi devido a adsorção. A partir do balanço de massa do RALF foi possível verificar que 28,68% do LAS adicionado no reator foram removidos por degradação biológica e 0,10% ficou adsorvido no leito do reator, sendo ele composto por areia e biomassa aderida (Figura 5.10).

Braga (2015) observou para RALF usado na remoção de LAS de efluente de lavanderia, que 1,63% da remoção do composto foi devido a sua adsorção na areia, utilizada como meio suporte. Já Andrade (2016) obteve valores bem inferiores; ou seja, de 0,007% para o RLF1 operado em TDH de 8 horas e 0,005% para o RLF2 em 12 de TDH, ambos alimentados com água residuária de lavanderia acrescida de sais minerais, vitaminas e $280 \pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$ de etanol.

Figura 5.10 - Balança de massa de LAS.

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

5.2.4. pH, Alcalinidade e Ácidos Orgânicos Voláteis .

Durante a operação do reator verificou-se pH afluente e efluente de $7,16 \pm 0,26$ e $7,40 \pm 0,32$, respectivamente. Deve-se destacar que na Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho tem-se sistema automático de ajuste de pH, para a manutenção próximo da neutralidade. (Tabela 5.8). Verificou-se alcalinidade parcial afluente de $128,50 \pm 39,08 \text{ mg.CaCO}_3\text{.L}^{-1}$ e efluente de $178,09 \pm 37,49 \text{ mg.CaCO}_3\text{.L}^{-1}$, respectivamente. Em relação à alcalinidade total afluente e efluente verificou-se $200,98 \pm 54,37$ e $233,40 \pm 40,75 \text{ mg.CaCO}_3\text{.L}^{-1}$, respectivamente.

Faria (2015) observou pH de $6,9 \pm 0,2$ no esgoto sanitário proveniente dos bairros a montante do Campus II da USP São Carlos e $106,8 \pm 18,9 \text{ mg.CaCO}_3\text{.L}^{-1}$ e $187,9 \pm 34,0 \text{ mg.CaCO}_3\text{.L}^{-1}$ de alcalinidade parcial e alcalinidade total, respectivamente.

Tabela 5.8. Valores de pH, Alcalinidade e AOV

Parâmetros	Afluente	Efluente
pH	7,16±0,26	7,40±0,32
Alcalinidade Parcial (mg.CaCO ₃ .L ⁻¹)	128,50±39,08	178,09±37,49
Alcalinidade Total (mg.CaCO ₃ .L ⁻¹)	200,98±54,37	233,40±40,75
Relação AI/AP	0,59±0,21	0,33±0,16
Ácidos Orgânicos Voláteis (mg L ⁻¹)	24,22±22	57,64±48,08

A determinação da Alcalinidade Intermediária (AI) e Alcalinidade Parcial (AP) tem sua importância devido a sua relação (AI/AP) ser um indicador de estabilidade do sistema. Segundo Ripley et al. (1986), valores acima de 0,3 dessa relação indica ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia. O valor encontrado nessa pesquisa foi de 0,33±0,16. Entretanto, essa relação pode resultar em valores superiores a 0,3 e não afetar o desempenho do reator, isso devido a particularidades do efluente (Foresti, 1994; Chernicharo, 2007).

Durante o monitoramento de ácidos orgânicos voláteis (AOV) foram observados valores de 57,64±48,08 mg.L⁻¹ efluente. O monitoramento desses compostos é útil na verificação da estabilidade de degradação em reatores anaeróbios, pois a medida que os AOV são produzidos, já devem ser consumidos, evitando a acidificação do meio (AHRING; SANDBERG; ANGELIDAKI, 1995)

5.2.5. Sulfato e Sulfeto.

A concentração média de sulfato afluente, para os 220 dias de operação, foi de 48,83 ± 26,86 mg L⁻¹ (Tabela 5.9), apenas 13,29% desse composto foi reduzido a sulfeto (Figura 5.11). Granatto (2017) observou remoção de sulfato efluente, superior; ou seja, de 64,41 ± 29,55% na utilização de reator EGSB alimentado com o mesmo afluente da presente pesquisa, todavia, em TDH de 36 horas.

A formação do sulfeto está diretamente relacionada à presença de bactérias redutoras de sulfato na comunidade microbológica. Foram identificados em trabalhos com reator anaeróbio usados na degradação do surfactante aniônico LAS

a presença de bactérias redutoras de sulfato e capazes de reduzir o grupamento sulfito da molécula de LAS (DELFORNO; 2011; OKADA, 2012; MOTTERAN, 2013).

Tabela 5.9 Sulfato e Sulfeto monitorado no reator RALF

Sulfato	
Afluente (mg L^{-1})	48,83+26,86
Efluente (mg L^{-1})	42,34+29,64
Remoção (%)	13,29+10,39
Sulfeto	
Efluente (mg L^{-1})	4,50+2,35

Figura 5.11 Boxplot dos valores de Sulfato Afluente e Efluente durante os 220 dias de operação.

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017

5.2.6. Sólidos.

As concentrações observadas de sólidos suspensos totais (SST) afluente e efluente foram de $252 \pm 18 \text{ mg L}^{-1}$ e $71 \pm 8 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Em relação aos Sólidos Suspensos Fixos (SSF) afluente e efluente observou-se $145 \pm 114 \text{ mg L}^{-1}$ e $9 \pm 7 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Em relação a parcela de sólidos suspensos voláteis (SSV) foi observado $61 \pm 16 \text{ mg L}^{-1}$ afluente e $117 \pm 71 \text{ mg L}^{-1}$ efluente (Tabela 5.10).

Macedo (2015) ao verificar a influência da fonte suplementar de carbono, na degradação do surfactante LAS em RALF, obteve valores médios menores nas três

fases em que o afluente continha LAS, sendo $42 \pm 13 \text{ mg L}^{-1}$ na Fase II, $29 \pm 14 \text{ mg L}^{-1}$ na Fase III e $31 \pm 32 \text{ mg L}^{-1}$ Fase IV, nas quais foram removidas as fontes suplementares de carbono.

Tabela 5.10 - Valores médios de sólidos do efluente do RALF

Parâmetros	Afluente	Efluente
Sólidos Suspensos Totais (g L^{-1})	$0,252 \pm 0,018$	$0,071 \pm 0,008$
Sólidos Suspensos Fixos (g L^{-1})	$0,145 \pm 0,114$	$0,009 \pm 0,007$
Sólidos Suspensos Voláteis (g L^{-1})	$0,117 \pm 0,071$	$0,061 \pm 0,016$

5.2.7. Compostos Recalcitrantes.

Após análise em CG/MS do efluente do RALF, enviada a Central Analítica/Instituto de Química/UNICAMP foi observado apenas a presença do composto recalcitrante Difenil Ciclobutano, sendo um oligômero, frequentemente presente em poliestireno comercial (MOORE 1989) (Tabela 5.11).

Tabela 5.11 – Compostos Recalcitrantes Detectados por Análise de *Headspace* do Esgoto Sanitário de São Carlos - SP.

Composto	# Pico ¹	tR ²	%Área ³	Qualidade ⁴
Difenil Ciclobutano	1	9,948	100	86

1 - Número do pico pela ordem de eluição da coluna. Os picos 3,3 e 7,3 minutos são referentes à contaminantes do solvente utilizado na extração líquido-líquido.

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

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

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

6. CONCLUSÕES

- Por meio da caracterização do afluente da Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário Monjolinho localizada no Município de São Carlos foi possível identificar a variação entre 0,793 a 16,40 mg L⁻¹ do surfactante LAS ao longo do dia e do mês dentre outros parâmetros.
- Foram observados traços de Ferro, Cádmio, Chumbo, Manganês, Níquel e Zinco, além de compostos recalcitrantes, como Butil Benzenosulfonamida, Ácido Hexadecanóico, Limoneno, Terpineno, Fenol, Indolizina, Cafeína e Isobutil Octadecil Ftalato.
- A degradação da matéria orgânica ocorreu mesmo com a exposição ao LAS, a metais potencialmente tóxicos e compostos recalcitrantes.
- A maior remoção de LAS foi por degradação e parcela reduzida removida por adsorção.
- A relação da Carga de LAS Aplicada e Removida foi de 0,24±0,27, para tanto, obteve-se eficiência de remoção de LAS de 24 ± 27%, com efluente real.
- No efluente do RALF, foi identificado apenas um composto xenobiótico Difenil Ciclobutano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCARAZ, G., CHIAPPA-CARRARA, X., ESPINOZA, V., VANEGAS, C.,
Acute toxicity of ammonia and nitrite to white shrimp *Penaeus setiferus* postlarvae. J.
World **Aquacult.** Soc. 30, 90–97, 1999.

APHA, AWWA; WPCF. Standard methods for the examination of water and
wastewater. 21 ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

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

ANDRADE, M. V. F. et al. Effects of hydraulic retention time, co-substrate and
nitrogen source on laundry wastewater anionic surfactant degradation in fluidized
bed reactors. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 246–254, jan. 2017.

APHA, AWWA; WPCF. Standard methods for the examination of water and
wastewater. 21 ed. Washington, DC: **American Public Health Association**, 2005.

BAUER, K.; GARBE, D.; SURBURG, H. Common Fragrance and Flavor
Materials: Preparation, Properties and Uses. **Weinheim: Wiley - VCH**. P. 293. 2001.

BARBIERI, E. Acute toxicity of ammonia in white shrimp (*Litopenaeus*
schmitti) (Burkenroad, 1936, Crustacea) at different salinity levels. **Aquaculture**, V.
306, n 1–4, P 329-333, 2010.

BICAS, Juliano Lemos; PASTORE, Gláucia Maria. Isolation and screening of
d-limonene-resistant microorganisms. **Braz. J. Microbiol.**, São Paulo , v. 38, n.
3, p. 563-567, 2007 .

Bonfim, J. H. Remoção de surfactantes (LAS) no tratamento anaeróbio
de esgotos domésticos. 2006.112F. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal
de Pernambuco. Pernambuco, 2006.

BRAGA, J. K. Caracterização microbiana e degradação de surfactante
aniônico em reator anaeróbio de leito fluidificado com água residuária de lavanderia.
2014. 257F. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade

de São Paulo, São Carlos, 2014.

BRAGA, J. K. et al. Evaluation of bacterial community from anaerobic fluidized bed reactor for the removal of linear alkylbenzene sulfonate from laundry wastewater by 454-pyrosequence. **Ecological Engineering**, v. 82, p. 231–240, 2015.

BROSEGHINI G. B. **Exposição aguda ao cádmio reduz a atividade da enzima conversora de angiotensina I e aumenta a concentração tecidual do metal**. Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, 2015.

BOWEN, E. R., Potential by-products from microbial transformation of D-limonene. Proc. Flo. **State Hort. Sci.**, 88, 304-308, 1975

BUENO, Rodrigo de Freitas. **Avaliação na nitrificação e desnitrificação simultânea em estação de tratamento de esgoto em escala real**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

BUFFIERE, P.; MOLETTA, R.; FONADE, C. Continuous Operations of a Fluidized-Bed Bioreactor for Anaerobic-Digestion - Residence Time Effect on Degradation Kinetics. **Biotechnology Letters**, v. 17, n. 8, p. 833–838, 1995.

CAMACHO-MUÑOZ, D. et al. Occurrence of surfactants in wastewater: Hourly and seasonal variations in urban and industrial wastewaters from Seville (Southern Spain). **Science of the Total Environment**, v. 468-469, p. 977–984, 2014.

CAMPOS, J. R. et al. Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 464 p

CAROSIA, M. F. et al. Microbial characterization and degradation of linear alkylbenzene sulfonate in an anaerobic reactor treating wastewater containing soap powder. **Bioresource technology**, v. 167, p. 316–23, 2014.

CLAIR, T. A.; POLLOCK, T. L.; EHRMAN, J. M. Exports of carbon and nitrogen from river basins in Canada's Atlantic Provinces. **Global Biogeochemistry Cycles**, v. 8, n. 4, p.441-450, 1994.

CORREIA, G. T.; GEBARA, D.; CIVIL, E. Reator aeróbio de leito fluidizado com circulação interna utilizado no tratamento de esgoto doméstico. **DAE** n. 18, p. 12–19, 2014.

DELFORNO, T. P. et al. 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. et al. Effect of biomass adaptation to the degradation of anionic surfactants in laundry wastewater using EGSB reactors. **Bioresource technology**, v. 154, p. 114–21, 2014.

DELFORNO, T. P. et al. Microbial diversity and the implications of sulfide levels in an anaerobic reactor used to remove an anionic surfactant from laundry wastewater. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 37–45, 2015.

DENTEL, S. K. (1993). Effects os surfactants on sludge devt/atering and pollutant fate. **Relatório de Projeto - Water Resources Center** - University of Delaware.

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. 158, p. 557–567, 2008.

DOMINGOS, E et al . Monitorando a degradação da poliamida 11 (PA-11) via espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de fourier (FTIR). **Polímeros**, São Carlos , v. 23, n. 1, p. 37-41, 2013

DUARTE, I. C. S. et al. Evaluation of the microbial diversity in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor treating linear alkylbenzene sulfonate. **Biodegradation**, v. 19, n. 3, p. 375–85, 2008.

DYER, S. D. et al. In vitro biotransformation of surfactants in fish. Part II – Alcohol ethoxylate (C16EO8) and alcohol ethoxylate sulfate (C14EO2S) to estimate bioconcentration potential. **Chemosphere**, v. 76, n. 7, p. 989–998, 2009.

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

FOCO, M. L. R. et al . Degradação de formaldeído tratado em conjunto com esgoto sanitário em sistema combinado anaeróbio-aeróbio. **Eng. Sanitaria Ambiental**, Rio de Janeiro , v. 20, n. 1, p. 103-110, Mar. 2015

HIRAKAWA,C.; PIVELI, R. P.; ALEM SOBRINHO, P. Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator UASB – estudo em escala piloto com esgoto sanitário. 2002. In: 21º Congresso Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais...**vol. 7, nº1, p.82-94. 2002

GARDINGO, M. F.; TEIXEIRA, L. A. C. Degradation of surfactant SLS in water by singlet oxygen. *Water Science and Technology: Water Supply (Print)*, v. 1, p. 1, 2012.

HIDALGO, M. D.; GARCI, P. A. Influence of substrate feed patterns on biofilm development in anaerobic fluidized bed reactors (AFBR). **Process Biochemistry** v. 40, p. 2509–2516, 2005.

HIRAKAWA, C.; PIVELI, R.P.; SOBRINHO, P.A. Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator UASB - estudo em escala piloto com esgoto sanitário. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 1-2, p. 82-94, 2002.

ISA, Z.; GRUSENMEYER, S. AND VERSTRAETE, W. Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: technical aspects. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 51. p. 572-579. 1986

JACOB, Lilian C. B.; ALVARENGA, K. de Freitas; MORATA, T. C. Os efeitos da exposição ocupacional ao chumbo sobre o sistema auditivo: uma revisão da literatura. **Bras. Otorrinolaringol**, v.68, n.4, p.564-569. jul.-ago. 2002.

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

JORGENSEN, E.; CHRISTOFFERSEN, K. Short-term effects of linear alkylbenzene sulfonate on freshwater plankton studied under field conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 904–911, 2000.

LARA-MARTÍN, P. A et al. Anaerobic degradation pathway of linear Alkylbenzene sulfonates (LAS) in sulfate-reducing marine sediments. **Environmental science & technology**, v. 44, n. c, p. 1670–1676, 2010.

LEITE, G. S.; AFONSO, R. J. C.; AQUINO, S. F. Caracterização De Contaminantes Presentes em Sistemas de Tratamento de Esgotos, por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas *Tandem* em Alta Resolução. **Química Nova**, Vol. 33, No. 3, 734-738, 2010

LOPES JR, M. A. Síntese de polímeros supramoleculares derivados dos ácidos palmítico e mirístico com meglumina e suas caracterizações em meio aquoso. 56 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química., 2015

LOPES, T. R. **Caracterização do esgoto sanitário e lodo proveniente de reator anaeróbio e de lagoas de estabilização para avaliação da eficiência na remoção de contaminantes.** Dissertação (mestrado) 122 f, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, Paraná 2015

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

MACEDO, T. Z. et al. Treatment of laundry wastewater employing Anaerobic Fluidized Bed Reactor without feeding supplement. 2015a.

MACEDO, T. Z. et al. The comparative advantages of ethanol and sucrose as co-substrates in the degradation of an anionic surfactant: microbial community selection. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 38, n. 10, p. 1835–1844, 19 out. 2015b.

MARKLEY, K. S. Fatty acids: their chemistry and physical properties. New York: Interscience, 1947.

MELLO E.J.R. **Avaliação da estação de tratamento de esgoto do Bairro Novo Horizonte na cidade de Araguari – MG**. Uniminas, Uberlândia, Minas Gerais, 2007.

MENDONÇA, Luciana Coêlho. **Microbiologia e cinética de sistema de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido**. 2002. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

MOTTERAN, F. et al. Degradation of high concentrations of nonionic surfactant (linear alcohol ethoxylate) in an anaerobic fluidized bed reactor. **The Science of the total environment**, v. 481, p. 121–8, 2014.

Moore, E. R., ed., Styrene Polymers, **The Dow Chemical Company, Encyclopedia of Polymer and Engineering**, v. 16, p. 1-246, 2^a ed. by John Wiley & Sons, Inc., 1989.

MUAYAD M. ABBOUD, KHALED M. KHLEIFAT, M. B.; KHALED A. TARAWNEH, AHMED AL-MUSTAFA, M. A.-M. Different optimization conditions required for enhancing the biodegradation of linear alkylbenzenesulfonate and sodium dodecyl sulfate surfactants by novel consortium of *Acinetobacter calcoaceticus* and *Pantoea agglomerans*. **The Journal of biological chemistry**, v. 270, n. 45, p. 26723–26726, 1995.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Degradation of anionic surfactants during drying of UASBR sludges on sand drying beds. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 995–1002, 2008.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the

environment: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, n. 8, p. 981–987, 2009.

OKADA, D. Y. et al. Influence of co-substrates in the anaerobic degradation of an anionic surfactant. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 03, p. 499–506, 2013a.

OKADA, D. Y. et al. Optimization of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) degradation in UASB reactors by varying bioavailability of LAS, hydraulic retention time and specific organic load rate. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 125–133, 2013b.

OKADA, D. Y. et al. Influence of volatile fatty acid concentration stability on anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate. **Journal of environmental management**, v. 128, p. 169–72, 2013c.

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, 2010a.

OLIVEIRA, L. L. et al. 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. 5112–22, 2010b.

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

ORSSATTO, F; BOAS, M V; EYNG, E. Gráfico de controle da média móvel exponencialmente ponderada: aplicação na operação e monitoramento de uma estação de tratamento de esgoto. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro , v. 20, n. 4, p. 543-550, 2015

OSTRENSKY, A., WASIELESKY JR., W. Acute toxicity of ammonia to various life stages of the Sao Paulo shrimp, *Penaeus paulensis* Perez-Farfante, 1967.

Aquaculture 132, 339–347, 1995.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. **Cadernos de Referência Ambiental**. Salvador, v.3, p.144-154, 2001.

PENTEADO, J. C. P. **Título Desenvolvimento e Aplicação do Método Analítico para Determinação de LAB em Detergentes por SPME-GC / MS Title Development and Application Method for Determination of LAB in Detergents by SPME-GC / MS Abstract**. [s.l.] USP, 2005.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: Uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1038–1046, 2006.

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

PEREIRA, J. A. R.; CAMPOS, J. R.; MENDONÇA, N. M.; NICIURA, C. L.; SILVA, M. A. (2000). Reator Anaeróbico de Leito Expandido: Uma Alternativa para Tratamento de Esgoto Sanitário em Zonas Urbanas Brasileiras, in: “Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbico e Disposição Controlada no Solo – Coletânea de Trabalhos Técnicos”, José Roberto Campos (coord.), **PROSAB**, p.296-312, São Carlos, SP

PONEZI, Alexandre Nunes et al . Análise da biodegradação dos componentes do óleo cítrico por CG/EM e análise da população microbiana de um reator de lodo ativado no tratamento de água residuária de uma indústria cítrica. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro , v. 10, n. 4, p. 278-284, Dec. 2005

Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 9 p. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, 2011.

RICHARDSON, M. L. & GANGOLLI, S. **The Dictionary of Substances and their Effects**. Northamptonshire: Royal Society of Chemistry 1992.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal of water pollution control federation**, v. 58, n.5, p. 406-411. 1986.

Rittman, B. E. & McCarty, P. L. 2001 **Environmental Biotechnology: Principles and Applications**. McGraw Hill, Boston, MA.

Da Róz, A. L.; Leite, F. L.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O. N. **Nanoestruturas Princípios e Aplicações**, 1a. ed, Elsevier: Brasil, 2015.

RYHINER, O.; BIROU, B.; OROS, H. THE USE OF SUBMERGED STRUCTURED PAC KINGS IN BIOFILM REACTORS FOR WASTEWATER TREATMENT. n. 3, p. 723–731, 1992.

SANCINETTI, S. T.; FÉLIX, J. P. L.; NETO, M. A. F.; Remoção de fenóis em água residuárias em indústrias petrolíferas por fungos: influencia da adição de glicose. **Anais do XIV Simpósio Nacional de Bioprocessos**, Florianópolis, Brasil, 2003

SANTOS V.L. & LINARDI V.R., “Biodegradation of phenol by a filamentous fungi isolated from industrial effluents- identification and degradation potential”, **Process Biochemistry**, vol. 39, 2004, pp.1001-1006.

SAOUTER, E.; PITTINGER, C.; FEIJTEL, T. Aquatic Environmental Impact of Detergents: From Simple to More Sophisticated Models. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 50, n. 2, p. 153–159, 2001.

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

SILVA, S.A; ARAÚJO, A. L. C.; OLIVEIRA, R. Reservatórios Profundos Tratando Esgoto Doméstico bruto no Nordeste do Brasil: Ciclo do Enxofre. XXVII

congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais**. Porto Alegre, ABES, 2000.

SILVA, C. A. et al . Disponibilidade de metais pesados para milho cultivado em Latossolo sucessivamente tratado com lodos de esgoto. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa , v. 30, n. 2, p. 353-364, Apr. 2006

SCOTT, M. J.; JONES, M. N. The biodegradation of surfactants in the environment. **Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes**, v. 1508, n. 1-2, p. 235–251, 2000.

TANAKA, Y.; NAKANISHI, J. Effect of linear alkylbenzene sulfonate on population growth of *Daphnia galeata*: A life table evaluation. **Environmental Toxicology**, v. 16, n. 4, p. 344–348, 2001.

TOLLS, J.; HALLER, M.; SIJM, D. T. H. M. Extraction and isolation of linear alkylbenzenesulfonate and its sulfophenylcarboxylic acid metabolites from fish samples. **Analytical Chemistry**, v. 71, n. 22, p. 5242–5247, 1999.

URIBE, S & PENA, A. *Toxicity of alleopathic monoterpene suspensión on yeast, dependence on droplet size*. **Journal of chemical ecology**, v. 16, p. 1399-1408, 1990.

WEBER, M. I. **Avaliação da eficiência de um reator anaeróbio de leito fluidizado para tratamento de resíduos líquidos da indústria de refrigerantes**. Dissertação (Mestrado) em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, da Universidade Federal do Paraná. 166 p. 2006

Wen, C. J.; Yu, Y. H. A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. **AIChE Jornal**, v.12 n.3 p.610-612, 1966