Lorena Lima de Oliveira

# INFLUÊNCIA DO MATERIAL SUPORTE NA DEGRADAÇÃO DE ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO (LAS) EM REATOR ANAERÓBIO

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 Hidráulica e Saneamento.

Orientadora: Profª. Drª. Maria Bernadete Amâncio Varesche Silva

São Carlos

2006

Dedico este trabalho a meus pais, Mário e Josélia,
com todo meu amor e gratidão.

# AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade da vida, pela saúde e pela fé em seguir em frente.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Bernadete Varesche, pela permanente presença e orientação, por estar sempre pronta a ensinar e ajudar. Obrigada pelo seu apoio e exemplo.

Ao Prof. Dr. Edson Luiz Silva pela confiança e colaboração.

Ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat pelo incentivo, disposição e boas sugestões dadas durante este trabalho.

À Dra. Andréia Buzzini pelas sugestões e colaboração.

Ao doador do lodo, Prof. Roberto Alves de Oliveira, muito obrigada.

À doutora Iolanda Cristina Silveira Duarte (Tininha) por seu companheirismo e dedicação na colaboração deste trabalho. Obrigada por poder fazer parte desta equipe.

À Profa. Beth e Janja pelas dicas preciosas, conselhos e orientação no laboratório. Obrigada pelo carinho e amizade.

Às queridas amigas Kátia e Kelly pela companhia diária e amizade.

A todos os amigos do laboratório, em especial, Daniele, Cristina, Júlia, Márcia, Mércia, Bruna, Joel, Leonardo, Monique, Lara, Gunther, Ana Paula, Arnaldo, Sandra, Dalva, Luana, Karina, Magdalena e Anderson.

À Isabel pela ajuda nas análises de Biologia Molecular.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Aos funcionários do SHS pelo auxílio e boa vontade.

Ao meu noivo Fábio por estar ao meu lado, me apoiando em minhas decisões e sempre disposto a me ouvir com carinho e paciência.

A meus pais Mário e Josélia, e meu irmão Matheus, por serem minha segurança e apoio de todas as horas.

À querida amiga Vádila pela companhia de todos esses anos.

A toda minha família e amigos pelo incentivo e carinho.

A todos que convivi durante a realização deste trabalho, agradeço pela compreensão, atenção, companheirismo, e pela troca de conhecimentos que foi muito importante para meu crescimento profissional e pessoal.

# RESUMO

OLIVEIRA, L. L. (2006). Influência do Material Suporte na Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) em Reator Anaeróbio. *Dissertação (Mestrado)*, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Neste trabalho foi estudada a degradação anaeróbia do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), um surfactante largamente utilizado na fabricação de detergentes e presente em águas residuárias domésticas e industriais. Para isso, foram utilizados dois reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) preenchidos com diferentes materiais suporte para imobilização da biomassa: carvão vegetal (RAHLF1) e leito misto de argila expandida e espuma de poliuretano (RAHLF2). O inóculo usado foi lodo proveniente de reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) utilizado no tratamento de águas residuárias de suinocultura. Os reatores foram alimentados, numa primeira etapa, com esgoto sintético e, posteriormente, suplementados com 14 mg/L de LAS. O tempo de detenção hidráulica (TDH) utilizado foi de 12 horas. Foi possível constatar que a presença do surfactante na alimentação não afetou a remoção de matéria orgânica (DQO), próxima a 90% em ambos os reatores para afluente com DQO de 550 mg/L. Com o balanço de massa constatou-se que os reatores foram aptos a remover LAS em 30% no RAHLF1 e 35% no RAHLF2. Desse total, 28% e 27%, respectivamente, foram degradados biologicamente, após 343 dias de operação. O restante manteve-se adsorvido nos materiais suportes. O pH no efluente dos RAHLFs manteve-se constante e próximo a 7,0. Alcalinidade foi gerada, assim como ácidos voláteis, apresentando concentrações médias de 342 e 353 mg$CaCO_3$/L e 27 e 24 mgHAc/L no RAHLF1 e RAHLF2, respectivamente, durante operação com 14 mg/L de LAS no afluente. Ácidos acético e propiônico foram observados nos reatores em concentrações de até 50 e 12 mg/L, respectivamente. Em ambos os reatores estiveram presentes microrganismos com morfologias semelhantes a *Methanosarcina* sp., *Methanosaeta* sp., bacilos, cocos e filamentos, entre outros. Utilizando-se técnicas de Biologia Molecular (PCR/DGGE) verificou-se, em ambos os reatores, ampla variedade populacional de microrganismos pertencentes aos Domínios *Bacteria*, *Archaea* e ao Grupo BRS. Os materiais suportes selecionaram o crescimento de diferentes populações microbianas. No entanto, para o RAHLF2, praticamente não ocorreu estratificação populacional para os dois suportes. No RAHLF1, algumas populações foram semelhantes às observadas no reator de leito misto e outras cresceram mais favoravelmente.

**Palavras-chave**: surfactante, detergente, reator anaeróbio, espuma de poliuretano, carvão vegetal, argila expandida.

# ABSTRACT

OLIVEIRA, L. L. (2006). Influence of Material Support in Degradation of Linear Alquilbenzene Sulphonate (LAS) in Anaerobic Reactor. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

The aim of this work was to study the anaerobic degradation of LAS (linear alquilbenzene sulphonate), which is a surfactant widely used in manufacture of detergents and commonly found in domestic and industrial wastewaters. For the experimental purpose it was used two horizontal anaerobic immobilized biomass (HAIB) reactors filled with different support materials for biomass immobilization, such as: vegetal coal (HAIB1) and a mix of expanded clay and polyurethane foam (HAIB2). The biological material used as inoculum was obtained with the sludge of an upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) treating suine wastewater. The reactors were fed, in a first stage, with synthetic sewage and, in a second, with a synthetic sewage supplemented with 14 mg/L of LAS. The applied hydraulic detention time was of 12 hours. With the chemical routine analyses it was possible to ascertain the evidence that the presence of surfactant in the feeding influent did not affect organic matter removal efficiencies (COD), which were close to 90% for both reactors treating 550 mg/L COD. The mass balance results suggested that the reactors removal efficiency of LAS were of 30% in RAHLF1 and 35% in RAHLF2. Of the total concentration of used LAS in the experiments, 28% and 27% were degraded biologically after 343 days of operating regime. The remaining LAS concentrations were adsorbed on the support materials. The pH values in the systems remained unaltered and close to 7.0. Alkalinity was generated (342 and 353 mg$CaCO_3$/L, respectively), and volatile acids were recorded at concentrations of 24 and 27 mgHAc/L in RAHLF1 and RAHLF2, respectively, both treating effluent containing 14 mg/L of LAS. Acetic and propionic acids were detected in the reactors at concentrations up to 50 and 12 mg/L, for reactors 1 and 2, respectively. In both reactors it was observed microorganisms with morphologies resembling *Methanosarcina* sp., *Methanosaeta* sp., rods, cocus, filaments and others. Techniques of Molecular Biology (PCR/DGGE) showed high diversity of *Bacteria*, *Archaea* and BRS Group in both reactors. The support material selected different microbial populations. For RAHLF2, however, microbial stratification when using the distinct support material was not observed. In RAHLF1, it was observed that some populations were similar within the reactor of mixing bed where others grew more favorably.

**Palavras-chave**: surfactant, detergent, anaerobic reactor, polyurethane foam, vegetal coal, expanded clay.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Disposição das moléculas do agente tensoativo antes de atingir a concentração micelar crítica (a); Micela de surfactante em meio aquoso (b). Fonte: Borsato et al., 1999. ..... 5
Figura 3.2: Estrutura do alquilbenzeno linear sulfonado. ..... 6
Figura 3.3: Cromatograma típico de LAS. ..... 8

Figura 4.1: Fluxograma experimental ..... 20
Figura 4.2: Esquema do reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Fonte: Modificado de Zaiat et al. (1994). ..... 21
Figura 4.3: Reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) preenchidos com materiais suportes para imobilização de biomassa ..... 22
Figura 4.4: Esquema do ensaio para cálculo de porosidade e densidade de leito. ..... 23
Figura 4.5: Fluxograma dos testes de adsorção de LAS nos materiais suportes ..... 27
Figura 4.6: Reator diferencial ..... 29
Figura 4.7: Esquema do reator diferencial. ..... 29

Figura 5.1: Adsorção de LAS nos materiais suportes em função do tempo de contato. ..... 37
Figura 5.2: Variação da relação massa de LAS adsorvida por massa de suporte em função da concentração inicial. ..... 38
Figura 5.3: Valores da concentração de LAS no efluente dos reatores diferenciais preenchidos com os diferentes materiais suportes. ..... 40
Figura 5.4: Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas no inóculo: (a) bacilos metanogênicos, (b) *Methanosaeta* sp., (c) bacilos retos, (d) bacilos curvos. ..... 41
Figura 5.5: Variação temporal da DQO filtrada afluente e efluente dos reatores. ..... 44
Figura 5.6: Variação temporal da eficiência de remoção de DQO filtrada dos reatores. 44
Figura 5.7: Variação temporal da alcalinidades parcial e total dos reatores. ..... 45
Figura 5.8: Variação temporal de ácidos voláteis totais nos reatores. ..... 46
Figura 5.9: Variação temporal da alcalinidade a bicarbonato nos reatores ..... 46
Figura 5.10: Variação temporal da concentração de LAS afluente e efluente no RAHLF1 ..... 47

Figura 5.11:Variação temporal da concentração de LAS afluente e efluente no RAHLF2.....48
Figura 5.12: Eficiência de remoção de LAS nos reatores.....48
Figura 5.13: Variação espacial de DQO filtrada ao final da Etapa I, após 31 dias de operação dos reatores alimentados somente com esgoto sintético.....51
Figura 5.14: Variação espacial da velocidade de consumo da DQO ao final da Etapa I, após 31 dias de operação dos reatores alimentados somente com esgoto sintético. .....52
Figura 5.15: Variação espacial de ácidos orgânicos ao final da Etapa I, após 31 dias de operação dos reatores alimentados somente com esgoto sintético.....53
Figura 5.16: Variação espacial de DQO filtrada durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS). .....54
Figura 5.17: Variação espacial da velocidade de consumo da DQO durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS). .....55
Figura 5.18: Variação espacial de LAS ao longo dos reatores durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).....56
Figura 5.19: Variação espacial da velocidade de consumo de LAS durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS). .....57
Figura 5.20: Variação espacial de ácidos orgânicos durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS). .....58
Figura 5.21: Variação espacial da concentração de sulfato e sulfeto durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS). .....59
Figura 5.22: Variação espacial de DQO filtrada ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS). .....60
Figura 5.23: Variação espacial da velocidade de consumo de DQO ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS). .....61

Figura 5.24: Variação espacial de LAS ao longo dos reatores ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS). ..... 63
Figura 5.25: Variação espacial da velocidade de consumo de LAS ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS). ..... 63
Figura 5.26: Variação espacial de ácidos orgânicos ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS). ..... 64
Figura 5.27: Variação espacial da concentração de sulfato e sulfeto ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS). ..... 65
Figura 5.28:Variação espacial de LAS ao longo dos reatores ao final da Etapa IV (reatores alimentados somente com LAS), após 344 dias de operação. ..... 66
Figura 5.29: Variação espacial da velocidade de consumo de LAS ao final da Etapa IV (reatores alimentados somente com LAS), após 344 dias de operação. ..... 67
Figura 5.30: Variação espacial de ácido acético ao final da Etapa IV (reatores alimentados somente com LAS), após 344 dias de operação. ..... 68
Figura 5.31: Variação espacial da concentração de sulfato e sulfeto ao final da Etapa IV (reatores alimentados somente com LAS), após 344 dias de operação. ..... 69
Figura 5.32: Exemplo de cromatograma de LAS para amostra do efluente. ..... 74
Figura 5.33: Exemplo de cromatograma de LAS para amostra extraída de material suporte. ..... 74
Figura 5.34: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no carvão vegetal (RAHLF1) na primeira etapa de operação: (a) bacilos, (b) cocos. ..... 75
Figura 5.35: Microscopia de fluorescência e contraste de fase de morfologias microbianas presentes na argila expandida (RAHLF2) na primeira etapa de operação: (a) e (b) *Methanosarcina* sp. ..... 76
Figura 5.36: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes na espuma (RAHLF2) na primeira etapa de operação: (a) *Methanosaeta* sp., (b) *Methanosarcina* sp. ..... 76

Figura 5.37: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de carvão vegetal (RAHLF1, L/D = 2) durante a primeira etapa de operação: (a) estrutura porosa do carvão vegetal, (b) cocos e filamentos. ..... 78

Figura 5.38: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de argila expandida (RAHLF2, L/D = 2) durante a primeira etapa de operação: (a) estrutura porosa da argila, (b) cocos e filamentos. ..... 78

Figura 5.39: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de espuma de poliuretano (RAHLF2, L/D = 6) durante a primeira etapa de operação: (a) estrutura porosa da espuma, (b) bacilos. ..... 79

Figura 5.40: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF1 no primeiro perfil da segunda etapa de operação: (a) *Methanosarcina* sp., (b) cocos, (c) *Methanosaeta* sp., (d) bacilos..... 80

Figura 5.41: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF2 no primeiro perfil da segunda etapa de operação: (a) *Methanosarcina* sp., (b) filamentos. ..... 80

Figura 5.42: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF1 no segundo perfil da segunda etapa de operação: (a) *Methanosarcina* sp., (b) *Methanosaeta* sp., (c) *Methanosaeta* sp., (d) bacilos curvos. ..... 82

Figura 5.43: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF2 no segundo perfil da segunda etapa de operação: (a) e (b) bacilos curvos, (c) *Methanosarcina* sp., cocos e bacilos curvos, (d) *Methanosarcina* sp. e *Methanosaeta* sp. ..... 83

Figura 5.44: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF1 após quarta etapa de operação: (a) *Methanosaeta* sp., (b) *Chromatium* sp. (c) bacilos, (d) bacilos curvos..... 85

Figura 5.45: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF2 após quarta etapa de operação: (a) *Methanosarcina* sp., (b) *Mehanosaeta* sp..... 85

Figura 5.46: Perfil das bandas padrões de DGGE para o Domínio *Bacteria* das amostras de (I) argila expandida, (II) espuma de poliuretano e (III) carvão vegetal durante segunda etapa, aos 266 dias de operação dos reatores. Controle positivo: *Rhodopseudomonas palustris* (ATCC17001). ..... 87

Figura 5.47: Perfil das bandas padrões de DGGE para o Grupo BRS das amostras de (IV) argila expandida, (V) espuma de poliuretano e (VI) carvão vegetal durante segunda etapa, aos 266 dias de operação dos reatores. Controle positivo: *Desulfotomaculum ruminis* (ATCC 23193). ..... 88

Figura 5.48: Perfil das bandas padrões de DGGE para o Domínio *Archaea* das amostras de (VII) argila expandida, (VIII) espuma de poliuretano e (IX) carvão vegetal durante segunda etapa, aos 266 dias de operação dos reatores. Controle positivo: *Methanosarcina barkeri* (ATCC 43241). ..... 89

# LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Características dos materiais suportes.....23
Tabela 4.2: Composição do esgoto sintético.....25
Tabela 4.3: Composição da solução de sais do esgoto sintético.....25
Tabela 4.4: Etapas de operação dos reatores.....26
Tabela 4.5: Condições cromatográficas para quantificação do LAS comercial. .....31
Tabela 4.6: Curva de calibração, linearidade e limite de detecção da solução padrão de LAS. .....32
Tabela 4.7: Análises de monitoramento dos reatores e das variações espaciais.....33

Tabela 5.1: Valores aproximados de porosidade do leito. .....36
Tabela 5.2: Balanço de massa para LAS nos reatores diferenciais.....40
Tabela 5.3: Parâmetros físico-químicos do afluente e efluente dos reatores durante primeira etapa de operação.....42
Tabela 5.4: Parâmetros físico-químicos do afluente e efluente do RAHLF1 e RAHLF2 durante segunda etapa de operação. .....45
Tabela 5.5: Parâmetros físico-químicos do afluente e efluente do RAHLF1 e RAHLF2 durante as terceira e quarta etapas de operação. .....50
Tabela 5.6: Constantes cinéticas obtidas para remoção de LAS nos reatores anaeróbio após quarta etapa de operação.....70
Tabela 5.7: Balanço de massa nos reatores anaeróbios.....72
Tabela 5.8: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF1 durante primeira etapa de operação.....77
Tabela 5.9: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF2 durante primeira etapa de operação.....77
Tabela 5.10: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF1 após 157 dias, durante segunda etapa de operação.....81
Tabela 5.11: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF2 após 157 dias, durante segunda etapa de operação.....81
Tabela 5.12: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF1 após 266 dias, durante segunda etapa de operação.....83

Tabela 5.13: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF2 após 266 dias, durante segunda etapa de operação.....84
Tabela 5.14: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF1 após 344 dias, durante terceira e quarta etapas de operação. .....86
Tabela 5.15: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF2 após 344 dias, durante terceira e quarta etapas de operação. .....86

Tabela A.1: Valores da concentração de LAS no esgoto sintético ao longo do tempo nos ensaios de tempo de contato.....99
Tabela A.2: Valores de LAS adsorvido nos suportes ao longo do tempo nos ensaios de tempo de contato .....99
Tabela A.3: Massas de suporte utilizadas para as diferentes concentrações de LAS nos ensaios de isoterma. .....99
Tabela A.4: Valores de LAS presente na solução e nos suportes após 12 horas de contato.....100
Tabela A.5: Massas de espuma utilizadas para as diferentes concentrações de LAS nos ensaios de isoterma. .....100
Tabela A.6: Valores de LAS no esgoto sintético e na espuma após 12 horas de contato. .....100
Tabela A.7: Concentração média de LAS no efluente dos reatores diferenciais preenchidos com os diferentes materiais suporte.....101

Tabela B.1: Valores de monitoramento de DQO do RAHLF1.....102
Tabela B.2: Valores de monitoramento de DQO do RAHLF2.....103
Tabela B.3: Valores de monitoramento de LAS dos reatores RAHLF1 e RAHLF2.....105
Tabela B.4: Valores de monitoramento de alcalinidade parcial de total dos reatores RAHLF1 e RAHLF2.....107
Tabela B.5: Valores de monitoramento de ácidos voláteis e alcalinidade a bicarbonato dos reatores RAHLF1 e RAHLF2 .....108
Tabela B.6: Valores de monitoramento de pH (potencial hidrogeniônico) dos reatores RAHLF1 e RAHLF2.....110

Tabela C.1: Valores de sulfeto e sulfato na 1ª variação espacial.....112
Tabela C.2: Valores de DQO na 1ª variação espacial.....112

Tabela C.3: Valores de ácidos orgânicos na 1ª variação espacial. ..... 112
Tabela C.4: Valores de sulfeto e sulfato na 2ª variação espacial. ..... 113
Tabela C.5: Valores de DQO e LAS na 2ª variação espacial ..... 113
Tabela C.6: Valores de ácidos orgânicos na 2ª variação espacial. ..... 113
Tabela C.7: Valores de sulfeto e sulfato na 3ª variação espacial. ..... 114
Tabela C.8: Valores de DQO e LAS na 3ª variação espacial ..... 114
Tabela C.9: Valores de ácidos orgânicos na 3ª variação espacial. ..... 114
Tabela C.10: Valores de sulfeto e sulfato na 4ª variação espacial. ..... 115
Tabela C.11: Valores de DQO e LAS na 4ª variação espacial ..... 115
Tabela C.12: Valores de ácido acético na 4ª variação espacial ..... 115

Tabela D.1: Parâmetros de calibração para determinação de LAS. ..... 116
Tabela D.2: Curvas de calibração para determinação do LAS. ..... 116

# LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|---|---|
| AB | alcalinidade a bicarbonato |
| AGV | ácidos graxos voláteis |
| AVT | ácidos voláteis totais |
| BRS | bactérias redutoras de sulfato |
| BTEX | benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos |
| Ce | concentração de equilíbrio |
| CMC | concentração micelar crítica |
| CTAB | brometo de cetil trimetil amônio |
| DGGE | eletroforese em gel de gradiente desnaturante |
| DNA | ácido desoxirribonucléico |
| DQO | demanda química de oxigênio |
| EFPE | Universidade Federal de Pernambuco |
| ETE | estação de tratamento de esgoto |
| GC | cromatografia gasosa |
| HPLC | cromatografia líquida de alta pressão |
| LAS | alquilbenzeno linear sulfonado |
| LC | cromatografia líquida |
| LPB | Laboratório de Processos Biológicos |
| MEV | microscopia eletrônica de varredura |
| MS | espectrometria de massas |
| P | ponto de amostragem |
| PCP | pentaclorofenol |
| PCR | reação em cadeia da polimerase |
| RAHLF | reator anaeróbio horizontal de leito fixo |
| TDH | tempo de detenção hidráulica |
| UASB | reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (upflow anaerobic sludge blanket) |
| UNESP | Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” |

# LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---|---|
| Ce | concentração de equilíbrio |
| D | diâmetro |
| HAc | ácido acético |
| L | comprimento |
| M | massa |
| t | tempo |
| V | volume |
| ε | porosidade |

# SUMÁRIO

RESUMO ..... iv

ABSTRACT ..... v

LISTA DE FIGURAS ..... vi

LISTA DE TABELAS ..... xi

LISTA DE ABREVIATURAS ..... xiv

LISTA DE SÍMBOLOS ..... xv

1. INTRODUÇÃO ..... 1

2. OBJETIVOS ..... 3

2.1. Objetivo Geral ..... 3

2.2. Objetivos Específicos ..... 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 4

3.1. Considerações Gerais ..... 4

3.2. Surfactantes ..... 4

3.2.1. Métodos de Determinação de LAS ..... 6

3.3. Biodegradação do LAS ..... 8

3.4. Técnicas de Remoção de LAS de Águas Residuárias ..... 9

3.4.1. Inibição Microbiana por Surfactantes ..... 12

3.4.2. Adsorção em Solos ..... 13

3.5. Importância do Material Suporte na Imobilização da Biomassa em Reatores Anaeróbios ..... 14

3.6. Considerações Finais ..... 18

4. MATERIAL E MÉTODOS ..... 19

4.1. Descrição do RAHLF ..... 21

4.2. Suportes para Imobilização do Lodo Anaeróbio ..... 22

4.3. Inóculo ..... 24

4.4. Composição do Esgoto Sintético ..... 24
4.5. Etapas de Operação dos Reatores ..... 26
4.6. Adsorção do LAS nos Materiais Suportes ..... 26
4.6.1. Tempo de Contato ..... 27
4.6.2. Isotermas ..... 28
4.6.3. Curva de Exaustão ..... 28
4.7. Extração do LAS Adsorvido no Material Suporte por Ultra-som ..... 29
4.7.1. Purificação da Amostra Contendo LAS em Coluna de Troca Iônica ..... 30
4.7.2. Concentração do LAS em Coluna de Fase Sólida ..... 30
4.8. Análises Cromatográficas ..... 31
4.9.1. Limite de Detecção ..... 32
4.9. Análises Físico-Químicas ..... 33
4.10. Exame da Diversidade Microbiana ..... 34
4.10.1. Exames Microscópicos ..... 34
4.10.2. Extração do Ácido Nucleico e Amplificação por PCR ..... 34
4.10.3. Eletroforese em Gel de Gradiente Desnaturante (DGGE). ..... 34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 36
5.1. Porosidade do Leito dos Materiais Suporte ..... 36
5.2. Adsorção de LAS nos Materiais Suportes ..... 36
5.2.1. Tempo de Contato ..... 36
5.2.2. Isotermas ..... 37
5.2.3. Curvas de Exaustão ..... 39
5.3. Operação e Monitoramento dos Reatores Anaeróbios de Leito Fixo ..... 41
5.3.1. Primeira Etapa de Operação dos Reatores ..... 42
5.3.2. Segunda Etapa de Operação dos Reatores ..... 43
5.3.3. Terceira e Quarta Etapas de Operação dos Reatores ..... 49
5.3.4. Variações espaciais realizadas durante a operação dos reatores ..... 50
5.3.4.1. Primeira Variação Espacial ..... 51
5.3.4.2. Segunda Variação Espacial ..... 53
5.3.4.3. Terceira Variação Espacial ..... 60
5.3.4.4. Quarta Variação Espacial ..... 65

5.3.4.5. Cinética de consumo de LAS durante as Variações Espaciais ..... 69
5.3.5. Balanço de Massa para LAS ..... 70
5.3.6. Análise da Diversidade Microbiana ..... 75
6. CONCLUSÕES ..... 90
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ..... 92
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 93
APÊNDICE A – ENSAIOS DE ADSORÇÃO ..... 99
APÊNDICE B – ANÁLISES DE MONITORAMENTO ..... 102
APÊNDICE C – VARIAÇÕES ESPACIAIS ..... 112
APÊNDICE D – CURVAS DE CALIBRAÇÃO ..... 116

# 1. INTRODUÇÃO

Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) é o surfactante aniônico mais utilizado mundialmente na formulação de detergentes e encontra-se presente em águas residuárias domésticas e industriais. Sua presença em estações de tratamento de esgoto pode gerar problemas como formação de espuma e inibição dos microrganismos responsáveis pelo processo de tratamento biológico.

A degradação do LAS em sistemas de tratamento aeróbio vem sendo bastante estudada e eficiências de remoção de até 97% foram observadas em estações de tratamento de esgoto que utilizaram sistemas de lodos ativados. Essa remoção de LAS deve-se provavelmente aos fenômenos de degradação e adsorção no lodo biológico.

O LAS comercial é formado por uma mistura de vários homólogos (moléculas lineares com diferentes números de carbono). Sua molécula apresenta uma parte hidrofílica (com afinidade à água) e outra hidrofóbica. Tal fato interfere no processo de adsorção uma vez que quanto maior a cadeia alquílica do surfactante, maior a hidrofobicidade e a capacidade de adsorver.

São ainda poucos os estudos sobre a degradação do LAS em condições anaeróbias. Entre as diferentes configurações de biorreatores usados no tratamento de efluentes, o reator UASB em escala de bancada foi o mais aplicado no tratamento anaeróbio do LAS. No entanto, reatores anaeróbios com biomassa imobilizada em material suporte vêm sendo usados com sucesso no tratamento de diversas águas residuárias como, por exemplo, as contaminadas com fenol, formaldeído, pentaclorofenol e BTEX.

No Brasil, pesquisa recente foi realizada por Duarte (2006) em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) alimentado com esgoto sintético e LAS. Neste caso, os reatores foram preenchidos com espuma de poliuretano como material suporte para imobilização de diferentes biomassas provenientes de reatores UASB utilizados no

tratamento de esgoto sanitário e tratamento de águas residuárias de suinocultura. Com os resultados verificou-se que aproximadamente 35% de todo LAS adicionado aos reatores foi removido por degradação biológica para concentração afluente de 14 mg/L, após 313 dias de operação e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 horas. No entanto, na espuma de poliuretano, foi observada formação de material gelatinoso esbranquiçado produzido pelos microrganismos. O excesso desse material causou entupimento do leito, o que dificultou o escoamento.

Modificações no meio suporte dos reatores anaeróbios podem, então, ser realizadas para avaliar e comparar a remoção do LAS presente no esgoto sintético, bem como comparar as modificações na diversidade microbiana responsável por tal degradação.

Com essas informações, neste trabalho pretendeu-se comparar a eficiência de remoção do LAS em RAHLFs preenchidos com carvão vegetal, argila expandida e espuma de poliuretano inoculados com lodo anaeróbio proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de águas residuárias de suinocultura.

Desse modo, a aplicação de diferentes materiais suportes no leito de imobilização da biomassa pode determinar qual o mais adequado para a remoção de LAS. Além disso, tal aplicação pode, também, ser estudada visando possível seleção, em relação àquele de fácil obtenção, a custos reduzidos, quando da aplicação em escala real.

# 2. OBJETIVOS

## 2.1. Objetivo Geral

O principal objetivo desse trabalho foi avaliar a remoção do LAS em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) preenchidos com diferentes materiais suportes.

## 2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

♦ quantificar a adsorção de LAS em carvão vegetal, argila expandida e espuma de poliuretano, utilizando reatores diferenciais;

♦ comparar o desempenho e operacionalidade dos RAHLFs com diferentes suportes de imobilização de biomassa na remoção de LAS;

♦ avaliar a comunidade microbiana nos diferentes materiais suportes dos RAHLFs por meio de métodos tradicionais e de biologia molecular;

♦ obter a quantidade de LAS degradada biologicamente por meio de ensaios de extração e cálculos de balanço de massa.

# 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 3.1. Considerações Gerais

A possível contaminação do ambiente por surfactantes devido ao uso muito difundido de detergentes tem sido objeto de vários estudos.

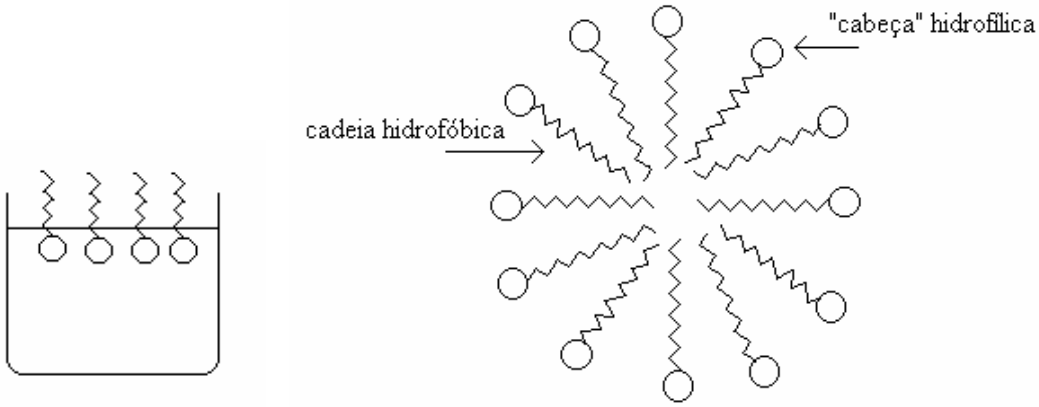
O LAS passa por estações de tratamento de águas residuárias onde é parcialmente degradado aerobiamente e parcialmente adsorvido no lodo que poderá ser disposto no solo. Sua biodegradação em sistemas de tratamento de águas residuárias e posterior descarga em águas naturais, além da aplicação do lodo resultante no solo, são linhas de pesquisas atualmente estudadas com a finalidade de buscar esclarecimentos adequados sob tais práticas de utilização.

## 3.2. Surfactantes

Detergentes são substâncias que possuem propriedades de limpeza ou solubilização. De acordo com Borsato et al. (1999), o sabão, existente desde o século XXV a.C., foi o primeiro detergente utilizado.

Na composição dos detergentes estão presentes agentes tensoativos que alteram as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas. Todos os agentes tensoativos têm uma característica em comum, possuem uma parte da molécula com afinidade à água (hidrofílica) e outra parte avessa a esta (hidrofóbica). Quando um agente tensoativo entra em contato com a água, tende a ocupar a superfície do sistema. A parte hidrofílica fica voltada para a solução e a parte hidrofóbica para o ar, conforme está mostrado na Figura 3.1a. Esta disposição provoca diminuição da tensão superficial

da água. Aumentando-se a concentração do agente tensoativo na água, este tende a ocupar a parte interna da solução formando inicialmente dímeros, trímeros, tetrâmeros, até que em determinada concentração, formam micelas. Esta concentração é denominada concentração micelar crítica (CMC), característica de cada agente tensoativo e dependente da temperatura e da composição da solução aquosa (Figura 3.1b). A partir da concentração micelar crítica manifesta-se a ação detergente (BORSATO et al., 1999).




(a) (b)

Figura 3.1: Disposição das moléculas do agente tensoativo antes de atingir a concentração micelar crítica (a); Micela de surfactante em meio aquoso (b). Fonte: Borsato et al., 1999.

Os agentes tensoativos, também chamados surfactantes, podem ser classificados quanto aos radicais hidrofílicos em *aniônicos* – apresentam em sua constituição carga negativa; *catiônicos* – possuem carga positiva; *não-iônicos* – não apresentam nenhuma carga em suas moléculas e *anfóteros* – possuem em sua estrutura um átomo de nitrogênio com carga positiva (BORSATO et al., 1999).

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é o surfactante mais consumido no mundo tanto nas indústrias quanto para uso doméstico. Estima-se que seu consumo mundial em 2000 foi em torno de 2,5 milhões de toneladas (SANZ et al., 2003).

O LAS comercial é geralmente composto por uma mistura de vários homólogos (cadeias carbônicas de diferentes comprimentos – $C_{10}$-$C_{14}$). Cada homólogo contém um anel aromático sulfonado na posição *–para* ligado à cadeia alquil linear em qualquer posição, exceto nos carbonos terminais, como está mostrado na Figura 3.2 (MATTHIJS & DE HENAU, 1987).

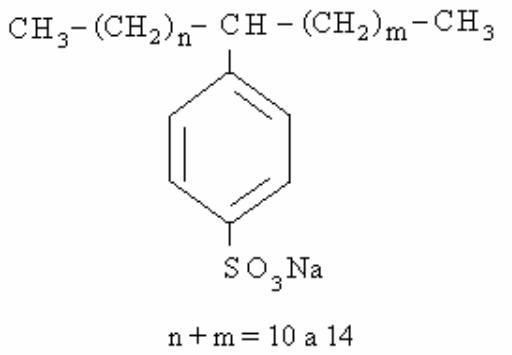



Figura 3.2: Estrutura do alquilbenzeno linear sulfonado.

O alquilbenzeno linear sulfonado é um surfactante aniônico que foi introduzido no mercado em 1964 com a finalidade de substituir o tetrapropilbenzeno sulfonado que apresenta longa cadeia carbônica com ramificações.

Atualmente, o LAS representa mais de 40% de todo o surfactante utilizado no mundo, portanto, especial atenção deve ser dada a sua ocorrência e destino no ambiente. Esse surfactante é geralmente considerado biodegradável e sua remoção de águas residuárias tem se restringido a tratamentos biológicos convencionais. A presença de LAS em águas residuárias é proveniente de atividades domésticas e pode variar de acordo com seu uso em processos industriais (MANOUSAKI et al., 2004).

### 3.2.1. Métodos de Determinação de LAS

Processos de biodegradação ou adsorção removem surfactantes de águas residuárias em maior ou menor quantidade, dependendo da natureza particular da molécula de surfactante.

Métodos analíticos simples e mais elaborados são requeridos pelas indústrias de detergentes para caracterizar misturas complexas de surfactantes e produtos relacionados a fim de fornecer dados para estudos de biodegradação em laboratório.

A complexidade química dos surfactantes, que são freqüentemente uma mistura de homólogos e isômeros, tem deixado para trás o desenvolvimento de simples e inexpressivos métodos de determinação de substâncias baseados em gravimetria e colorimetria, por exemplo. Esses métodos são aproximados, não têm elevada sensibilidade e ainda sofrem influência de outros compostos combinados aos

surfactantes. Além disso, tais métodos não são hábeis para distinguir cada tipo de surfactante separadamente nem mesmo seus produtos intermediários na degradação.

Métodos mais sofisticados, como infravermelho e ressonância magnética nuclear, fornecem informação para a identificação do surfactante. No entanto, ainda são limitados em virtude da sua ineficiência em separar e quantificar homólogos (DI CORCIA, 1998).

O método mais utilizado para determinação quantitativa de LAS em amostras aquosas refere-se à utilização do azul de metileno. Essa análise colorimétrica é sensível, simples e relativamente econômica. É usada extensivamente em monitoramento de rotina. No entanto, não é seletiva para LAS e quantifica também outros surfactantes aniônicos. Além disso, o método não possibilita nenhuma informação sobre homólogos individuais do LAS (MATTHIJS & DE HENAU, 1987).

Espectrometria de massa é uma técnica analítica poderosa usada para identificar compostos desconhecidos, quantificar compostos conhecidos e elucidar a estrutura e as propriedades químicas de moléculas. A detecção de compostos pode ser efetuada com quantidades muito pequenas de amostras. A cromatografia gasosa seguida por espectrometria de massa (GC-MS) é uma técnica bastante utilizada para determinação e quantificação de compostos complexos (moléculas grandes) ou ainda compostos desconhecidos de uma degradação. Com esse método é possível determinar os homólogos e isômeros dos surfactantes, individualmente, com elevada especificidade e sensibilidade. No entanto, como surfactantes são, invariavelmente, espécies de baixa volatilidade, faz-se necessário intensivo pré-tratamento da amostra e a conversão do surfactante em derivados voláteis, o que dificulta o uso dessa técnica.

A análise cromatográfica de surfactantes é um problema geralmente resolvido pelo uso da cromatografia líquida (LC). Vários trabalhos são desenvolvidos nessa área com o intuito de qualificar e quantificar surfactantes como o LAS e os intermediários de sua degradação (SARRAZIN et al., 1997; WANGKARN et al., 2005).

Outro método mais conveniente para a determinação da distribuição da cadeia alquílica refere-se à utilização da cromatografia líquida de alta pressão (High pressure liquid chromatography – HPLC). Nakae et al. (1981) descreveram separação eficiente dos isômeros do LAS e a determinação da distribuição da cadeia alquílica utilizando Hitachi Gel 3053 como fase estacionária e solução aquosa de acetonitrila como fase móvel. Na Figura 3.3 está mostrado o cromatograma típico de LAS. Os picos foram

identificados usando amostras preparadas previamente com um único homólogo de LAS.

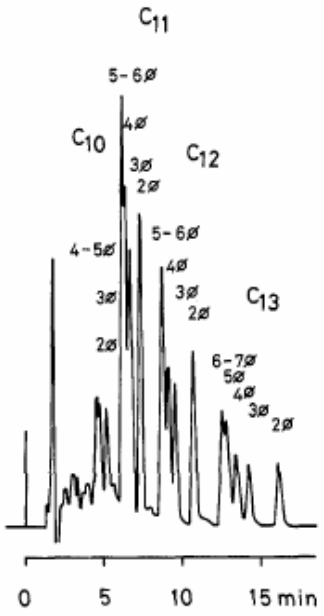



Figura 3.3: Cromatograma típico de LAS.
Fonte: Nakae et al. (1981).

**3.3. Biodegradação do LAS**

Dentre as alternativas de técnicas disponíveis para o tratamento de águas residuárias contendo compostos orgânicos, o tratamento biológico oferece melhores condições por apresentar custo relativamente menor quando comparado ao tratamento físico-químico.

Durante o tratamento biológico ocorre a biodegradação, que pode ser definida como a transformação do composto químico pela atividade metabólica de microrganismos.

Culturas mistas de microrganismos encontradas em ambientes naturais ou em estações de tratamento podem degradar o LAS (SCHÖBERL, 1989) em etapas definidas como biodegradação primária e final (SCOTT & JONES, 2000). Na biodegradação primária a estrutura do composto muda o suficiente para a molécula perder suas propriedades surfactantes enquanto na biodegradação final, ocorre a formação de gás carbônico ($CO_2$), água ($H_2O$), sais minerais e biomassa.

Em determinadas condições, o LAS poderá manter-se na água mesmo após o tratamento biológico, principalmente devido à presença do anel aromático que é

resistente à degradação. No entanto, porcentagens elevadas de biodegradação (acima de 97%) foram obtidas em alguns sistemas de tratamento de águas residuárias utilizando processos aeróbios (BRUNNER et al., 1988).

Sob condições aeróbias, a mineralização do LAS pode ser realizada nos seguintes estágios: (1) degradação da cadeia alquílica; (2) degradação do grupo sulfonado e (3) degradação do anel benzênico.

No primeiro estágio ocorre a oxidação do grupo metila terminal (ω-oxidação) a ácidos carboxílicos. Poderá então ocorrer a β-oxidação dos ácidos carboxílicos. Nesse momento é importante considerar a extensão da cadeia alquílica: caso seja longa, provavelmente não ocorrerá a β-oxidação pela ação dos microrganismos e, conseqüentemente, poderá ser degradada perdendo um átomo de carbono por vez (α-oxidação).

Para o segundo estágio, três mecanismos foram propostos: (1) dessulfonação hidroxidativa, (2) catálise monooxigenase sob condições ácidas e (3) dessulfonação redutiva.

A velocidade de degradação é mais rápida para homólogos de LAS com maior cadeia alquílica (por exemplo, 14 carbonos) e, dentre esses, mais lenta para isômeros que apresentam o grupo sulfofenil no meio da cadeia (SCOTT & JONES, 2000). Os autores sugeriram ainda a necessidade de relações sintróficas dos microrganismos aeróbios para degradação do surfactante. Provavelmente, alguns microrganismos oxidam a cadeia alquílica e outros participam da mineralização do anel aromático.

Deve-se destacar, contudo, que o mecanismo de degradação anaeróbia do LAS ainda não é bem conhecido. Shcherbakova et al. (1999) propuseram um mecanismo hipotético de clivagem do anel aromático sob tais condições. Neste caso, ocorre a formação de compostos aromáticos e cíclicos que poderão inibir alguns estágios da produção de metano.

### 3.4. Técnicas de Remoção de LAS de Águas Residuárias

Atualmente, existem várias técnicas para remoção de surfactantes de águas residuárias. Uma delas consiste em utilizar carvão ativado como adsorvente para remover o surfactante.

Basar et al. (2004) estudaram a remoção de surfactantes em água residuária sintética através da adsorção por carvão ativado com área superficial de 465 $m^2/g$ e tamanho de partícula de 30 μm seguida de micro-filtração para separação de partículas. Foram estudados os seguintes surfactantes: (1) LAS (aniônico) e (2) CTAB, brometo de cetil trimetil amônio (catiônico) em processo contínuo com recirculação em concentrações de 2 mM. O uso da microfiltração resultou em maior remoção de ambos os surfactantes quando comparada à remoção somente por adsorção. Durante a filtração formou-se uma segunda camada sobre a membrana que melhorou seu desempenho. Vários fatores foram analisados, tais como concentração do surfactante, pressão na membrana e tamanho dos poros da membrana. Os autores concluíram que as micelas do surfactante, com tamanho menor que 20 nm, também foram retidas na microfiltração devido à formação de uma camada sobre a membrana constituída pelo próprio surfactante. Variações na temperatura, entre 20 e 40ºC não causaram alterações na eficiência da microfiltração.

Até poucos anos atrás, acreditava-se que o LAS não podia ser degradado por processos biológicos anaeróbios. No entanto, vários estudos recentes têm mostrado que tal biodegradação é possível.

Almendariz et al. (2001) estudaram a degradação do LAS em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) operado em dois estágios, um acidogênico e outro metanogênico. No reator acidogênico foi adicionado *Pseudomonas aeruginosa* que, sob condições aeróbias utiliza LAS como fonte de carbono. Com os resultados foi observado, para concentração de LAS de 20 mg/L, eficiência de remoção de 41%, que ocorreu, principalmente no primeiro estágio, pela atividade das bactérias acidogênicas. Embora o surfactante tenha sido adsorvido no lodo, não inibiu os microrganismos e a produção de ácido acético. No entanto, no reator metanogênico, os microrganismos foram inibidos pela presença de LAS (cerca de 11,8 mg/L), porém recuperados quando o surfactante foi retirado da alimentação.

Sanz et al. (2003) também estudaram a biodegradação anaeróbia do LAS em reator UASB utilizando como inóculo lodo granular proveniente de reator UASB de indústria de açúcar. Foram utilizadas as seguintes condições de alimentação: (1) substratos facilmente degradáveis (acetato, propionato, butirato, lactato, metanol, etanol e sacarose) e solução de LAS comercial durante período de três meses, (2) solução comercial de LAS, porém sem co-substratos. Ambos os reatores foram operados com taxa de carregamento orgânico entre 4 e 5 mg LAS/L.dia e TDH de 24 horas. O LAS foi

analisado no afluente e efluente do reator, assim como sua concentração no lodo. Com os resultados verificou-se remoção relacionada a biodegradação primária de 64% para o primeiro caso e 85% na segunda condição de alimentação. Notou-se que a biodegradação foi mais elevada na ausência de co-substratos do que na presença de fontes adicionais de carbono, o que indicou que o LAS pode ser utilizado como fonte de carbono e energia pelos microrganismos anaeróbios.

A utilização de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para degradação de LAS também tem sido estudada. Duarte (2006) utilizou dois reatores, inoculados com lodos de diferentes origens, preenchidos com espuma de poliuretano como material suporte. Um dos reatores (R1) foi inoculado com lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) e o outro (R2) com lodo proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de águas residuárias de suinocultura. Os reatores foram alimentados com esgoto sintético modificado e LAS em duas concentrações, com tempo de detenção hidráulica de 12 horas. Na primeira etapa foram adicionados 7 mg/L de LAS ao esgoto e na segunda 14 mg/L de LAS, nos dois reatores. Uma terceira etapa foi realizada no reator inoculado com lodo de suinocultura (R2), na qual as fontes orgânicas foram retiradas do esgoto sintético restando na alimentação apenas o LAS como fonte de carbono para os microrganismos. Com os resultados verificou-se que a presença de LAS na alimentação não influenciou a remoção de matéria orgânica (em torno de 80% para ambos os reatores) e que os inóculos, apesar de possuírem origens distintas, foram capazes de degradar o LAS. Com o balanço de massa observou-se que os reatores inoculados com lodo de ETE e de suinocultura degradaram 35% e 34% do LAS adicionado, respectivamente, após 313 dias de operação. Na ausência de outras fontes de carbono no R2, como por exemplo, sacarose, a eficiência de remoção do surfactante foi consideravelmente maior, atingindo 91%, neste período de operação. Com o uso de técnicas de PCR/DGGE e de identificação celular, usando sequenciamento do DNAr 16S, revelou-se a presença de microrganismos do grupo BRS e *Clostridium* sp., respectivamente. Tais células estiveram presentes em ambos os reatores mesmo em baixas concentrações de sulfato. Provavelmente, esses grupos de microrganismos estejam envolvidos na degradação do surfactante utilizando a molécula como fonte de carbono e enxofre para manutenção de seu metabolismo.

### 3.4.1. Inibição Microbiana por Surfactantes

Elevados níveis de remoção de LAS, entre 97% e 99%, foram obtidos em estações de tratamento de águas residuárias que utilizaram processos de lodos ativados para concentração afluente média de surfactante de 10 mg/L (SCOTT & JONES, 2000; MANOUSAKI et al., 2004). No entanto, para concentrações relativamente elevadas de LAS, entre 20 e 50 mg/L, a biodegradação não foi realizada com sucesso devido ao efeito inibitório causado por este surfactante.

Garcia-Morales et al. (2001) estudaram o efeito inibitório do LAS na comunidade microbiana constituída por bactérias acidogênicas e arquéias metanogênicas envolvidas na digestão anaeróbia. Os autores utilizaram reator em batelada contendo lodo anaeróbio proveniente do tratamento de vinhaça. A velocidade de degradação foi avaliada indiretamente determinando-se o consumo de substrato (glicose ou acetato) ou geração de produto (metano) e os valores foram ajustados ao modelo por regressão não-linear. Com os resultados observou-se que as arquéias metanogênicas, de forma geral, foram mais sensíveis a mudanças ambientais e a presença de compostos tóxicos ou inibitórios, em relação às bactérias acidogênicas. Segundo os autores, a população acidogênica poderá ser inibida pela acumulação do produto final, como por exemplo, ácidos graxos voláteis ou hidrogênio. Esses produtos são substratos em potencial para as arquéias metanogênicas. Por esse motivo, a inibição da população metanogênica produz, em curto período de tempo, inibição na população acidogênica e desequilíbrio no processo.

Mösche & Meyer (2002) avaliaram a inibição causada pelo LAS na digestão anaeróbia de acetato (entre 3 e 10 mmol/L) e propionato (entre 1 e 2,5 mmol/L) em reatores em batelada. Os microrganismos utilizados foram previamente adaptados em reator de leito fluidificado com pedra-pome como suporte de imobilização. O substrato utilizado foi água residuária sintética contendo ácidos orgânicos e outros surfactantes. Na primeira fase observou-se redução da atividade microbiana, obtida indiretamente por meio das medidas de concentração de acetato e propionato, mesmo sem adição do surfactante. Com alimentação de LAS (concentração entre 11 e 545 mg/L em vários ensaios), inibição imediata foi detectada. Posteriormente, a velocidade de degradação continuou a diminuir com o aumento do tempo de exposição. No entanto, para baixas concentrações de surfactante (<3 mg/L) o sistema comportou-se de maneira diferente.

Nesse caso, estímulo insignificante da atividade microbiana foi observado. Isso pode ser explicado pela adsorção do surfactante na biomassa.

Constatou-se que a concentração do surfactante influenciou na inibição da atividade microbiana. Inibição imediata de 50% na degradação do acetato foi observada para concentração de surfactante de 14 mg/L, enquanto que, na degradação de propionato, 27 mg/L de surfactante causou inibição de 50%.

Gavala & Ahring (2002) realizaram experimentos em batelada utilizando como inóculo lodo anaeróbio adaptado ao LAS por período de mais de um ano. As células foram mantidas suspensas no reator, com temperatura de 37$^{o}$C e TDH de 15 dias. Além disso, diferentes quantidades de LAS (90, 134 e 142 mg/L) foram utilizadas para estudo da inibição da degradação de acetato e propionato a concentrações de aproximadamente 2 g/L. Neste caso, constatou-se que as bactérias que utilizam propionato foram mais sensíveis à presença de LAS do que as metanogênicas acetoclásticas.

Os modelos de inibição de Andrews e não-competitivos são os mais comumente aplicados em processos anaeróbios. No entanto, nenhum desses modelos se aplica à cinética de inibição provocada pelo LAS. Provavelmente, a inibição que esse surfactante causa é devido à sua interação com a membrana microbiana. Isso impede o transporte de nutrientes e substrato para o interior da célula.

Segundo Lee (1970), os surfactantes adsorvidos na superfície celular causam reduções na absorção de nutrientes essenciais, no consumo de oxigênio e na liberação de produtos metabólicos tóxicos, podendo provocar a morte celular. Além dos processos fisiológicos, podem alterar a pigmentação e a morfologia dos microrganismos.

Os surfactantes podem ainda, ativar ou inibir enzimas, dependendo da concentração e do tamanho da cadeia alquílica. Podem também alterar a estrutura da cadeia polipeptídica e mudar a carga superficial da molécula (HOUSAINDOKH et al., 1993).

### 3.4.2. Adsorção em Solos

Surfactantes podem entrar em contato com solos e plantas através de várias maneiras como, por exemplo, irrigação do solo com água contaminada ou aplicação do lodo proveniente de estações de tratamento de águas residuárias em solos. O comportamento e o destino do LAS são determinados pela sua interação com as

partículas do solo e com a água. O coeficiente de adsorção do LAS entre as fases sólida e aquosa é um parâmetro indispensável para a determinação de modelos matemáticos que tentam descrever tal comportamento (House & Farr, 1989).

Ou et al. (1996) estudaram o comportamento e mecanismo da adsorção de LAS em solos. Para isso, amostras de 5 diferentes solos foram mantidas em contato com soluções de concentrações diferentes do surfactante ( de 10 a 150 mg/L) e amostras do sobrenadante foram retiradas periodicamente e analisadas por HPLC. Com os resultados observou-se que a adsorção de LAS nos solos ocorreu rapidamente e o equilíbrio foi estabelecido em 40 minutos, provavelmente devido ao movimento mecânico de agitação empregado. Com as isotermas de adsorção verificou-se que a adsorção do LAS nos solos estudados pode ser dividida em dois estágios. No primeiro estágio ocorre adsorção linear, na qual a quantidade de LAS adsorvida no solo aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de equilíbrio da solução (estágio descrito pela equação de Freundlich). No segundo estágio, a quantidade de LAS adsorvida aumenta exponencialmente com o aumento da concentração de LAS na solução.

Fytianos et al. (1998) estudaram a adsorção de LAS (10 mg/L) em sedimentos marinhos de três diferentes regiões da Grécia. Os sedimentos foram coletados em áreas relativamente não poluídas usadas para pesca e recreação, áreas em que os resíduos domésticos municipais eram descartados sem tratamento e áreas nas quais efluentes industriais parcialmente tratados eram descartados. Foram realizados experimentos para determinação de tempo de contato e isotermas de adsorção. Com os resultados observou-se que a adsorção do LAS foi um fenômeno rápido sob as condições dos experimentos, uma vez que todos os sistemas atingiram o equilíbrio após 4 horas de contato adsorvendo cerca de 55% do surfactante. Nos experimentos com diferentes concentrações de LAS verificou-se que sua adsorção em sedimentos marinhos pode ser descrita satisfatoriamente pela isoterma de Freundlich.

## 3.5. Importância do Material Suporte na Imobilização da Biomassa em Reatores Anaeróbios

Uma das maneiras de obter-se elevados níveis de biomassa no reator é por meio da utilização de material suporte (HUYSMAN et al., 1983). Ampla variedade desses materiais tem sido usada tanto em escala de laboratório quanto industrial em reatores

anaeróbios de filme fixo. Entre as vantagens do crescimento aderido encontra-se a obtenção de elevados tempos de retenção de sólidos para relativamente baixos tempos de detenção hidráulica, além do regime hidráulico próximo a *plug-flow* (fluxo pistonado) que permite rápida passagem dos tóxicos (PARKIN & SPEECE, 1983).

Karube et al. (1980) estudaram a imobilização de população metanogênica em três diferentes suportes: gel de ágar, gel de policrilamida e membrana de colágeno. Os autores compararam a atividade metanogênica das células imobilizadas com células planctônicas. Os resultados mostraram que o gel de ágar foi o suporte que apresentou maior atividade quando comparado aos outros suportes e às células suspensas.

Outra comparação entre o aumento da biomassa anaeróbia imobilizada e células planctônicas foi realizada quando os microrganismos foram submetidos a substâncias tóxicas em reatores de mistura completa (CSTR) e *plug-flow* (PARKIN & SPEECE, 1983). Foi avaliada a produção de biogás nos reatores anterior e posteriormente a exposição aos tóxicos cianeto, clorofórmio, formaldeído, amônio, níquel e sulfeto. Não há dúvidas de que a presença de substâncias tóxicas pode inibir e, em alguns casos, parar a produção de metano. Nestes experimentos, lodo de uma estação de tratamento de esgoto foi usado em ambos os reatores alimentados com 1000 mg/L de ácido acético como única fonte de carbono. Após exposição aos tóxicos por 1 hora, 1 dia e 4 dias, foi observado que o reator com biomassa imobilizada apresentou menor diminuição na produção de metano e foi rapidamente recuperado após a retirada do tóxico. Isso foi possível, uma vez que reatores com crescimento aderido apresentam capacidade adequada de retenção de sólidos, minimizando as perdas e garantindo elevadas concentrações de biomassa.

Os fatores que afetam a velocidade de colonização dos suportes são a rugosidade da superfície, porosidade total, além do tamanho dos poros. Filtros anaeróbios contendo suportes com elevada porosidade apresentam melhores eficiências que reatores preenchidos com suportes não porosos. A eficiência na remoção de matéria orgânica em reatores de leito fixo está diretamente relacionada com as características do material suporte usado para a imobilização dos microrganismos anaeróbios (YANG et al., 2004).

A espuma de poliuretano tem se mostrado excelente matriz de colonização (FYNN & WHITMORE, 1984; CALZADA et al., 1984), como verificaram Huysman et al. (1983) ao estudar materiais porosos e não porosos no preenchimento de reator de fluxo ascendente alimentado com etanol e acetato como fontes de carbono e inoculado com lodo de reator em batelada tratando a mesma água residuária. Por meio das análises

de produção de biogás, foi possível constatar que materiais não porosos apresentaram velocidade de colonização baixa ou nula e que a espuma de poliuretano foi colonizada rápida e densamente. Observaram também que a porosidade foi de primordial importância bem como o tamanho dos cubos. Em cubos maiores, a difusão de gases e nutrientes na matriz não ocorreu de forma suficiente. Concluíram ainda que a biomassa metanogênica não foi aderida eletrostaticamente, mas mecanicamente retida na forma de microcolônias no material poroso.

Também foram realizadas pesquisas, em condições anaeróbias, a respeito da adesão de arquéias metanogênicas em superfícies poliméricas com diferentes hidrofobicidades (VERRIER et al., 1987). Com os resultados verificou-se que a hidrodinâmica do sistema foi importante durante o estabelecimento da primeira camada microbiana e que a adesão de arquéias metanogênicas a suportes inertes foi influenciada pela superfície bacteriana e pelas características dos suportes.

O Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada foi desenvolvido por Zaiat et al. (1994) e foi concebido para ser preenchido com biomassa imobilizada em matrizes cúbicas de poliuretano de 3 a 5 mm de aresta e proporcionar escoamento predominantemente pistonado. Essa configuração foi utilizada inicialmente por Foresti et al. (1995) para o tratamento de água residuária de indústria de papel reciclado. O inóculo utilizado foi lodo anaeróbio proveniente de reator UASB tratando efluente da indústria de papel reciclado, imobilizado em espuma de poliuretano. O reator foi operado a temperatura ambiente (média de 23°C) durante 26 dias, com TDH constante de 23 horas e carga orgânica de 2,0 kgDQO/$m^3$.d. Depois de 8 dias de operação, a concentração de ácidos voláteis efluente foi próxima de zero. A remoção de DQO foi de 86% no décimo dia de operação, demonstrando rápida adaptação e crescimento da biomassa.

Posteriormente, diversos trabalhos foram desenvolvidos no tratamento de águas residuárias e compostos tóxicos utilizando RAHLF e biomassa imobilizada em espuma de poliuretano (DAMIANOVIC, 1997; TELH, 2001; DE NARDI, 2002; DUARTE, 2006). No entanto, problemas com entupimento do leito do reator foram comuns quando utilizou-se tal suporte devido à formação de polímeros extracelulares em excesso elevando a perda de carga no interior do reator e, conseqüentemente, dificultando o fluxo da alimentação. Na tentativa de minimizar esse problema, a espuma de poliuretano, ou parte dela, pode ser substituída por argila expandida (cinasita) como suporte de imobilização da biomassa.

Mensah & Forster (2003) estudaram a degradação de surfactante em filtro anaeróbio, com tempo de detenção hidráulica de 18 horas e carvão ativado como suporte de imobilização da biomassa. Os autores utilizaram mistura constituída por surfactante aniônico, catiônico, não-iônico e anfótero. A vantagem de usar-se carvão ativado foi relacionada com a adsorção e, conseqüente controle da inibição. Além disso, o LAS adsorvido pode também ser degradado regenerando os sítios ativos do carvão. Os autores verificaram que a capacidade de adsorção no carvão ativado foi excedida (conforme ensaios de adsorção realizados previamente) depois de se adicionar a mistura de surfactantes na concentração de 4 mL/L. A remoção do surfactante continuou a ocorrer mesmo depois desse ponto. Isso mostrou que ambas, sorção e degradação, estavam ocorrendo simultaneamente. O experimento durou cerca de 90 dias e após 65 dias do início da operação o carvão estava totalmente saturado.

Yang et al. (2004) estudaram quatro materiais suporte com porosidades similares (maior que 90%), porém com diferentes características, para imobilização de microrganismos. Dois suportes apresentavam poros ("loofah sponge" e espuma de poliuretano) e os outros dois possuíam fibras (fibras de carbono e lã de rocha). Foram utilizados reatores de leito fluidizado inoculados com lodo de estação de tratamento de esgoto, operados de modo semicontínuo com TDH de 12 dias e alimentados com ácido acético (5 g/L) como único substrato orgânico. A produção de biogás foi monitorada diariamente. Os materiais suporte e as principais morfologias celulares presentes no biofilme foram observados através de microscópio eletrônico de varredura. Com os resultados verificou-se que o melhor rendimento de metano (maior produção em volume) foi obtido no reator preenchido com "loofah". A estrutura porosa da espuma e da "loofah" revelou melhor desempenho que a estrutura fibrosa do carbono e da lã, sob as condições experimentais adotadas. Com os exames microscópicos verificou-se que as características diferentes do material suporte podem influenciar na aderência de microrganismos distintos.

Leite (2005) utilizou reator anaeróbio horizontal de leito fixo preenchido com argila expandida e alimentado com substrato sintético à base de glicose para produção de ácidos graxos voláteis (AGVs). Foram testadas alimentações com concentração de glicose de 2 g/L e 4 g/L e tempos de detenção hidráulica (TDH) de 2 horas e 0,5 hora. Com os resultados verificou-se que a argila expandida foi adequada como suporte de imobilização de biomassa para o sistema estudado, o qual não foi inoculado. A argila expandida permitiu boa aderência da biomassa anaeróbia, principalmente para menores

tempos de detenção hidráulica. Quanto à produção de ácidos orgânicos, foi verificado que os ácidos acético e butírico predominaram no efluente do reator, seguidos pelo ácido propiônico.

Assim, o estudo de diferentes materiais suportes para imobilização de biomassa faz-se importante no tratamento de matéria orgânica e mesmo de compostos tóxicos. No entanto, tais estudos devem sempre estar associados às características do reator, inóculo e água residuária.

### 3.6. Considerações Finais

Por meio dos estudos apresentados anteriormente, verifica-se como o LAS é largamente utilizado mundialmente e, por isso, especial atenção deve ser dada a seu destino no ambiente.

Diversas são as pesquisas que se preocupam em desenvolver técnicas para quantificar o LAS presente nas águas residuárias domésticas e industriais, assim como utilizar microrganismos tanto aeróbios quanto anaeróbios capazes de degradá-lo. Porém, ainda devem ser realizadas pesquisas para entender-se melhor e aperfeiçoarem-se os diversos fatores que interferem em sua degradação como o processo empregado, a presença de determinados microrganismos, sua quantificação na solução e no lodo, os produtos intermediários de sua degradação, a inibição que pode causar aos microrganismos, entre outros.

Nesse sentido, com este trabalho pretendeu-se avaliar a degradação anaeróbia do LAS em reator RAHLF preenchido com biomassa imobilizada em diferentes suportes a fim de se comparar a diversidade microbiana responsável por tal processo levando em consideração sua capacidade de adsorver nos materiais suporte.

# 4. MATERIAL E MÉTODOS

Na Figura 4.1 está apresentado o fluxograma experimental do trabalho realizado.

Para avaliar a adsorção do LAS foram utilizados dois reatores preenchidos com diferentes materiais suportes. Os materiais foram testados quanto a sua saturação por meio de ensaios de tempo de contato realizados em reatores em batelada. Isotermas de adsorção foram também testadas em ensaios semelhantes aos de tempo de contato (reatores em batelada). A capacidade de adsorção do LAS presente no esgoto sintético nos materiais suportes foi avaliada em reatores diferenciais na ausência de biomassa. Os reatores de leito fixo (RAHLF) foram inoculados com biomassa anaeróbia proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de águas residuárias de suinocultura e mantidos em câmara com temperatura controlada a 30±3°C. No reator denominado RAHLF1 o leito foi preenchido com carvão vegetal ao longo de toda a sua extensão. O reator denominado RAHLF2 teve cerca de 20% do seu volume preenchido com argila expandida e 80% restantes com espuma de poliuretano. O tempo de detenção hidráulica aplicado em ambos os reatores foi de 12 horas. No entanto, devido às diferentes características dos materiais suportes, as vazões necessárias foram de 88 mL/h para o RALHF1 e 135 mL/h para o RAHLF2. Diferentes composições do esgoto sintético definiram as quatro etapas de operação dos reatores. Foram analisadas amostras do afluente, efluente e ao longo do reator, periodicamente, durante os 345 dias de operação.

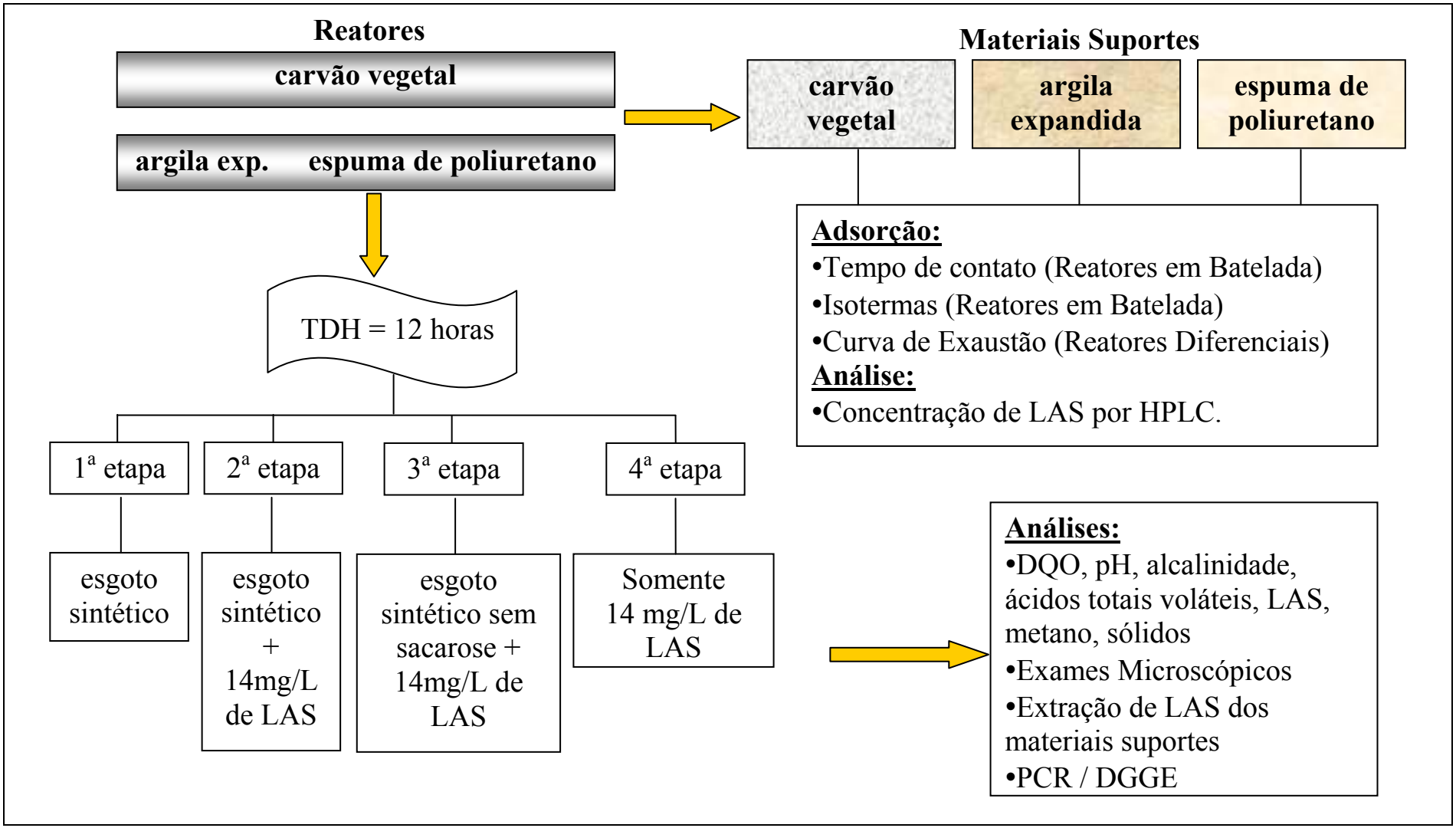



Figura 4.1: Fluxograma experimental

## 4.1. Descrição do RAHLF

Os reatores utilizados neste trabalho foram confeccionados em vidro borossilicato com 100 cm de comprimento (L) e 5 cm de diâmetro interno (D), com relação comprimento por diâmetro (L/D) de 20 e volume total de 2000 mL cada. Na parte superior foram colocadas tomadas para coleta e saída de gases. Ao longo do comprimento dos reatores foram instalados 5 pontos de coleta para retirada de amostras líquida e sólida em posições correspondentes a L/D iguais a 2, 4, 8, 12 e 16, conforme esquema apresentado na Figura 4.2. O tempo de detenção hidráulica (TDH) aplicado aos reatores foi de 12 horas, baseado em seu volume útil (aproximadamente 1,06 L em RAHLF1 e 1,6 L em RAHLF2). As vazões efluentes foram de 88 mL/h para o RAHLF1 e 135 mL/h para o RAHLF2, e medidas diariamente para garantir o TDH.

Os reatores anaeróbios foram instalados no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) em câmara de madeira equipada com controladores de temperatura para 30±3°C.

Na Figura 4.3 estão mostrados os reatores instalados na câmara climatizada.

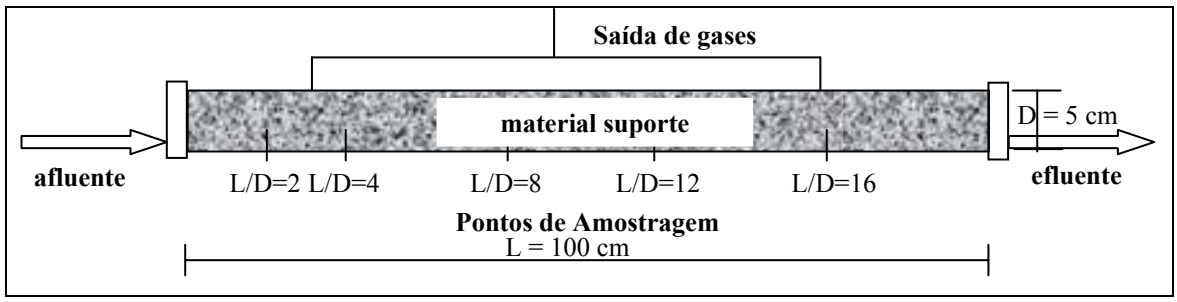



Figura 4.2: Esquema do reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Fonte: Modificado de Zaiat et al. (1994).

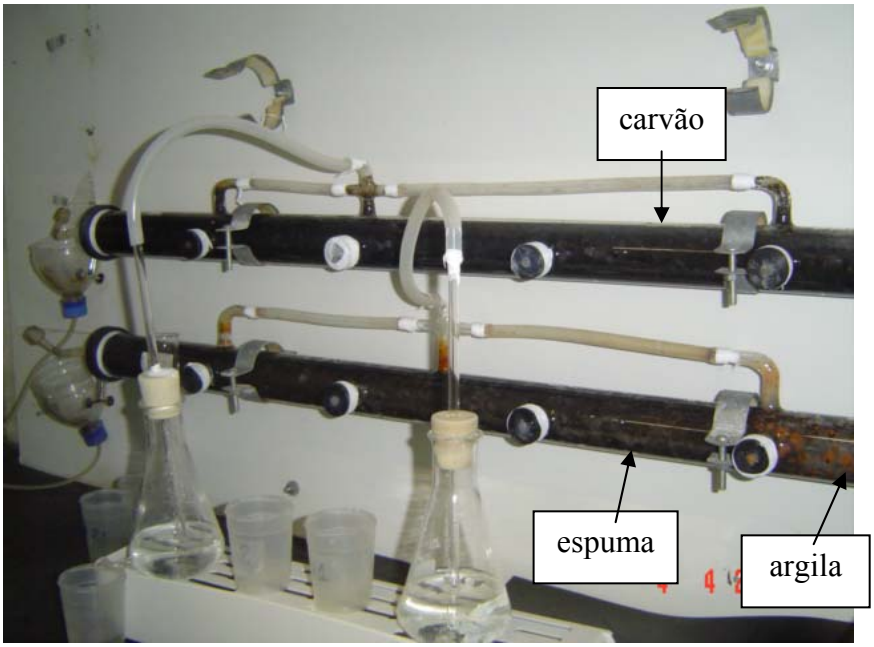



Figura 4.3: Reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) preenchidos com materiais suportes para imobilização de biomassa.

## 4.2. Suportes para Imobilização do Lodo Anaeróbio

Para a imobilização dos microrganismos foram utilizados três suportes diferentes. O primeiro reator (RAHLF1) foi preenchido com carvão vegetal quebrado manualmente em pedaços de cerca de 5 mm de lado. O segundo reator (RAHLF2) possuía leito de argila expandida com aproximadamente 10 mm de diâmetro ocupando cerca de 20% de seu volume (L/D de 0 a 4) e espuma de poliuretano cortada em cubos de cerca de 5 mm de aresta (80% do volume do reator, L/D de 4 a 20). Tal combinação de suportes foi realizada na tentativa de favorecer o crescimento de microrganismos acidogênicos e bactérias redutoras de sulfato na parte inicial do reator e assim, aumentar a remoção de LAS.

Na Tabela 4.1 são apresentas as características dos materiais suportes utilizados.

Tabela 4.1: Características dos materiais suportes

| | **Carvão vegetal** | **Argila expandida** | **Espuma de poliuretano** |
|---|---|---|---|
| Forma | *Pellet* irregular | Esférica | Cúbica |
| Densidade aparente (g/mL) | 0,51 | - | 0,023 |
| Diâmetro equivalente (cm) | 0,5 | - | 0,6 |
| Porosidade | 0,43 | - | 0,92 |
| Área superficial ($m^2/g$) | 3,51 | 1,08 | 43,8 |

Fonte: CCDM – Depto. de Engenharia de Materiais – UFSCar.
Certificado AMP05-000129.

Para a determinação da vazão aplicada aos reatores, fez-se necessário conhecer a porosidade do leito formado por cada material suporte. Assim, foram realizados ensaios em proveta de 1,0 L nos quais foram medidos: o volume ocupado pelo suporte e o volume de água necessário para cobrir o leito de suporte, conforme esquema apresentado na Figura 4.4.

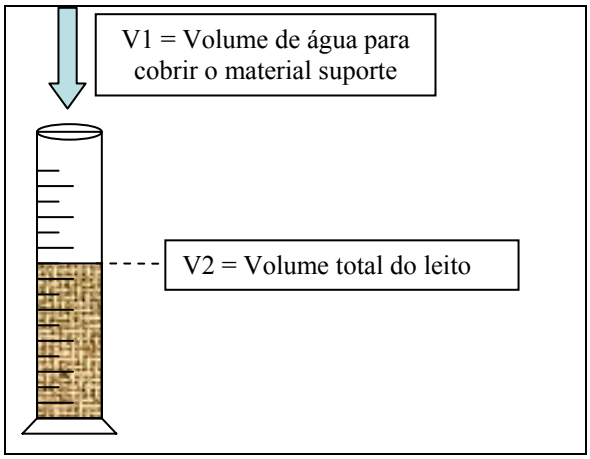



Figura 4.4: Esquema do ensaio para cálculo de porosidade e densidade de leito.

Com a equação 4.1 foi possível obter o valor aproximado para a porosidade (ε) do leito:

$$\varepsilon = \frac{V1}{V2}$$ Equação 4.1

### 4.3. Inóculo

Ambos os reatores foram inoculados com lodo proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de águas residuárias de suinocultura, fornecido pelo Departamento de Engenharia Rural da Universidade Estadual Paulista (Unesp), Câmpus de Jaboticabal – SP.

A imobilização da biomassa nos materiais suporte foi realizada de acordo com metodologia desenvolvida por Zaiat et al. (1994).

O lodo utilizado neste trabalho foi submetido à determinação da quantidade de sólidos totais, sólidos totais voláteis e fixos de acordo com metodologia descrita em APHA (1998).

### 4.4. Composição do Esgoto Sintético

O surfactante utilizado neste trabalho foi o dodecilbenzeno sulfonado de sódio (Sigma) também conhecido como LAS comercial, com pureza de 80%. O restante (20%) corresponde a sulfato de sódio (15%) e impurezas orgânicas (5%) provenientes da fabricação (HOUSE & FARR, 1989).

Para a alimentação dos reatores, o surfactante foi utilizado em concentração de 14 mg/L. Este valor foi escolhido por ser próximo ao observado para águas residuárias domésticas e também, para que os resultados desse trabalho pudessem ser comparados com o trabalho de Duarte (2006).

Esgoto sintético formulado por Torres (1992) foi utilizado como base para a elaboração do meio nutricional. Algumas modificações foram necessárias, como por exemplo, a não inclusão de óleo e detergente de cozinha, uma vez que, a presença dos mesmos poderia prejudicar as análises de LAS. Nesta nova composição também não foram adicionados amido e celulose para evitar a excessiva formação de polímeros extracelulares e, dessa forma, evitar a colmatação do leito. Além disso, o extrato de carne foi substituído pelo extrato de levedura, em virtude deste último ser rico em vitaminas do complexo B e ter sido usado com sucesso nos processos de degradação anaeróbia de compostos tóxicos (MAINTINGUER, 2004).

Os reatores foram então alimentados com esgoto sintético modificado conforme apresentado na Tabela 4.2. Na Tabela 4.3 está descrita a composição da solução de sais usada no esgoto sintético.

Tabela 4.2: Composição do esgoto sintético

| **Nutrientes** | **Quantidade (g/L)** |
|---|---|
| Extrato de levedura | 0,23 |
| Sacarose | 0,41 |
| Bicarbonato de sódio | 0,40 |
| Solução de sais (Tabela 4.3) | 5,0 mL |

Fonte: modificado de Torres (1992)

Tabela 4.3: Composição da solução de sais do esgoto sintético

| **Sais Inorgânicos** | **Quantidades (g/L)** |
|---|---|
| NaCl | 50,0 |
| $MgCl_2.6H_2O$ | 1,4 |
| $CaCl_2.\ 2H_2O$ | 0,9 |

Fonte: Torres (1992)

O esgoto sintético foi preparado da seguinte maneira:

a- A solução de sais (Tabela 4.3) foi preparada previamente e mantida em frasco âmbar de 1,0 L sob refrigeração;

b- Os demais componentes do substrato foram preparados semanalmente e mantidos em frascos tampados sem umidade;

c- A sacarose e o extrato de levedura foram dissolvidos em água da rede pública de abastecimento e submetidos a aquecimento até fervura ou até a solução tornar-se transparente;

d- A solução estoque de LAS na concentração de 3 g/L foi mantida sob refrigeração;

e- Com a adaptação de bexiga de borracha no frasco de alimentação foi possível manter a anaerobiose nos frascos com atmosfera preenchida com $N_2$ (100%).

Para armazenar o substrato durante a alimentação dos reatores utilizou-se frasco de Duran de 5,0 L para cada reator, que foram mantidos sob refrigeração.

## 4.5. Etapas de Operação dos Reatores

Os reatores foram operados nas seguintes condições: (1) alimentação com esgoto sintético modificado, sem LAS, por 32 dias; (2) alimentação com esgoto sintético modificado e 14 mg/L de LAS por 276 dias; (3) alimentação com esgoto sintético modificado (sem sacarose) e LAS (14 mg/L) por 7 dias; (4) alimentação com esgoto sintético modificado (sem sacarose e extrato de levedura) e LAS (14 mg/L) por 30 dias.

Durante a operação, foram analisadas amostras retiradas dos pontos de amostragem dos reatores. Com os resultados obtidos foi possível determinar a concentração de LAS, DQO, sulfato, sulfeto e ácidos orgânicos ao longo de toda a extensão dos reatores, podendo-se assim, estabelecer a variação espacial. Tais variações foram realizadas após 31, 157, 266 e 344 dias de operação do reator, conforme apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Etapas de operação dos reatores.

| Etapa | Alimentação | Duração (dias) | Variação espacial (dia) |
|---|---|---|---|
| I | esgoto sintético | 32 | 31° |
| II | esgoto sintético + LAS | 276 | 157°, 266° |
| III | esgoto sintético sem sacarose + LAS | 7 | - |
| IV | esgoto sintético sem sacarose e extrato de levedura + LAS | 30 | 344° |

## 4.6. Adsorção do LAS nos Materiais Suportes

Os testes de adsorção realizados seguiram as etapas apresentadas no fluxograma da Figura 4.5. A seguir encontram-se as explicações para cada ensaio de adsorção.

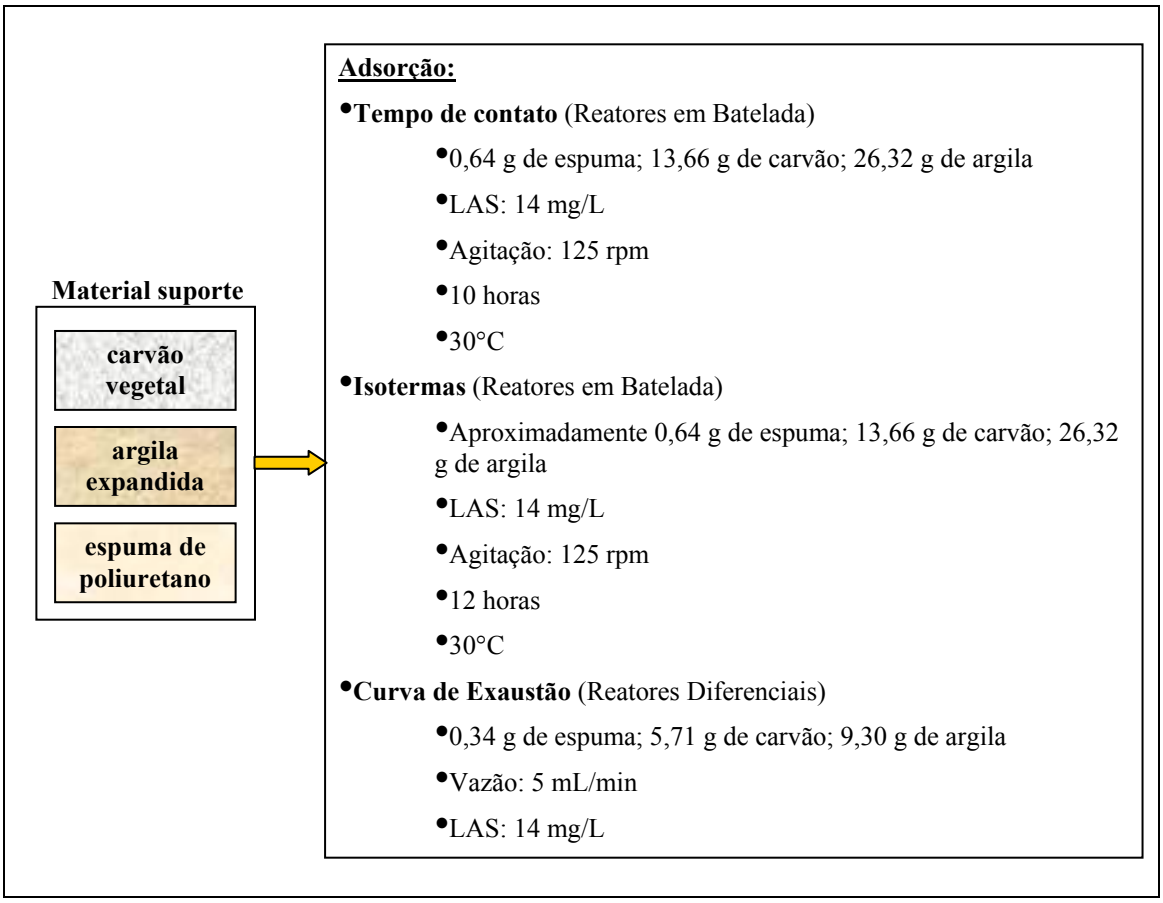



Figura 4.5: Fluxograma dos testes de adsorção de LAS nos materiais suportes.

### 4.6.1. Tempo de Contato

Foram realizados experimentos de adsorção para cada um dos três suportes utilizados nos reatores (espuma de poliuretano, carvão vegetal e argila expandida) com a finalidade de acompanhar a quantidade de LAS adsorvida em função do tempo e determinar a saturação do suporte quando livre de biomassa.

Para isso, cerca de 100 mL de cada suporte foram colocados em frascos de Duran de 500 mL (aproximadamente 0,64 g de espuma; 13,66 g de carvão vegetal e 26,32 g de argila expandida) e mantidos em contato com 200 mL de solução contendo sacarose, extrato de levedura, bicarbonato de sódio, sais e LAS (14 mg/L) nas mesmas concentrações encontradas no esgoto sintético preparado para alimentar os reatores.

Nos ensaios foram analisadas as concentrações de LAS no esgoto sintético inicial, e imediatamente após entrar em contato com o suporte (t = 0). Os frascos foram

mantidos sob agitação constante de 125 rpm a 30°C e amostras da solução foram coletadas após 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2,5 horas, 5 horas e 10 horas.

Com o resultado das análises de concentração de LAS na solução inicial e durante o experimento, foi possível calcular a quantidade de LAS adsorvida em cada suporte ao longo do tempo e assim estimar o tempo de contato necessário para a total saturação dos suportes.

### 4.6.2. Isotermas

Com a finalidade de avaliar a saturação dos suportes com a variação da concentração de LAS na solução, novos experimentos de adsorção foram realizados após os ensaios de tempo de contato. Neste caso, a mesma massa de suporte foi colocada em contato com esgoto sintético que apresentava diferentes concentrações de surfactante. Foram utilizadas concentrações aproximadas de 14, 21, 35 e 37 mg/L de LAS.

Neste novo ensaio, as mesmas massas de suportes utilizadas nos ensaios de tempo de contato foram pesadas e colocadas em frascos de Duran de 500 mL. Após a adição de 200 mL do esgoto sintético aos frascos, estes foram mantidos sob agitação de 125 rpm a temperatura de 30°C.

Os ensaios de tempo de contato mostraram que após 10 horas os suportes já haviam atingido a saturação. Assim, nos ensaios para diferentes concentrações de LAS, amostras da solução foram coletadas após 12 horas de experimento para se garantir a saturação dos suportes.

### 4.6.3. Curva de Exaustão

Os testes em reatores diferenciais foram realizados com a finalidade de determinar a adsorção do LAS em reatores operados com alimentação contínua e preenchidos com os materiais suportes sem biomassa imobilizada. Para isso foram utilizados reatores diferenciais como os mostrados nas Figuras 4.6 e 4.7. Os reatores foram confeccionados em vidro de borossilicato, com diâmetro interno de 2,9 cm e preenchido com o suporte a ser testado. O volume total do reator foi de 15,8 $cm^3$.

Os reatores foram alimentados constantemente com esgoto sintético contendo LAS em concentração de 14 mg/L e mantidos a 30±3°C. A vazão empregada foi de 5 mL/min. Amostras do efluente dos reatores foram coletadas em intervalos regulares de tempo durante as 24 horas de operação dos sistemas e analisadas por HPLC para determinação da concentração de LAS.

Figura 4.6: Reator diferencial

.

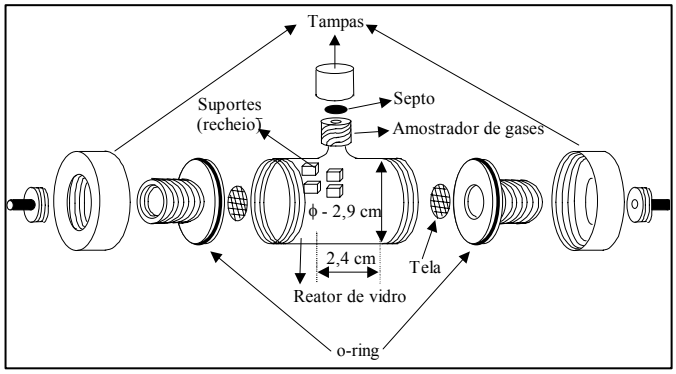



Figura 4.7: Esquema do reator diferencial.
Fonte: Ribeiro (2001)

## 4.7. Extração do LAS Adsorvido no Material Suporte por Ultra-som

Os protocolos de extração de LAS adsorvido em solo, sedimentos e lodos desenvolvidos pela Petroquímica espanhola Petresa estão sendo utilizados pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) para quantificar o surfactante presente nesses sólidos. O mesmo método foi utilizado neste trabalho com o objetivo de medir a concentração de LAS adsorvido nos materiais suportes utilizados nos reatores.

Para isso, as amostras de suportes foram mantidas em estufa a 110°C por 24 horas (sempre em duplicata) para posteriormente ser realizado o processo de extração que consistiu nas seguintes etapas:

a- O suporte, previamente seco, foi pesado e anotada a sua massa;

b- Ao suporte, adicionaram-se 50 mL de metanol puro;

c- Suporte mais metanol foram levados a ultra-som durante 30 minutos a temperatura de aproximadamente 50°C;

d- Espremeu-se o suporte, coletando a fase líquida;

e- As etapas b, c e d foram repetidas mais duas vezes;

f- Ao suporte adicionaram-se 20 mL de água destilada;

g- As etapas c e d foram repetidas;

h- A solução formada pelo metanol coletado em cada etapa mais a água foi filtrada em membrana de 0,2 μm;

i- Evaporou-se o extrato metanólico em placa aquecida (60°C) até o volume ser reduzido a 20 mL;

j- A solução resultante foi transferida para uma coluna de troca iônica (SAX).

### 4.7.1. Purificação da Amostra Contendo LAS em Coluna de Troca Iônica

*Condicionamento da coluna*

As colunas de troca iônica (SAX) foram condicionadas com 5 mL de hexano, 5 mL de metanol puro e 5 mL de água ultra purificada.

*Limpeza da amostra*

A solução proveniente da extração por ultra-som foi transferida para a coluna SAX condicionada. A coluna foi então lavada com 5 mL de solução metanol/água na proporção 35:65 (v/v) e essa fração foi desprezada. O surfactante foi eluído com 5 mL de HCl a 4 N em metanol, e em seguida, com 1 mL de metanol. Coletaram-se essas frações em balão de 50 mL e 1 gota de fenolftaleína (solução 1% em metanol) foi adicionada para posterior neutralização com NaOH 4 N. Adicionaram-se cerca de 25 mL de água ultra purificada para completar o volume do balão volumétrico e transferiu-se esse volume para a coluna de fase sólida C18.

### 4.7.2. Concentração do LAS em Coluna de Fase Sólida

*Condicionamento da coluna*

As colunas C18 foram condicionadas passando-se 5 mL de metanol e em seguida 5 mL de água ultra purificada.

*Concentração da amostra*

A amostra proveniente da coluna SAX, livre de impureza indesejável e neutralizada, foi transferida para a coluna C18 previamente condicionada. O LAS retido nessa coluna foi extraído com 5 mL de metanol. Essa fração foi coletada em balão volumétrico de 10 mL aferido com água ultra purificada.

A amostra foi filtrada em membrana de 0,22 μm para análise em HPLC.

## 4.8. Análises Cromatográficas

O LAS foi determinado por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) baseado em metodologia desenvolvida por Duarte (2006). As condições cromatográficas empregadas estão descritas na Tabela 4.5.

Determinações da composição do biogás foram feitas por cromatografia gasosa utilizando cromatógrafo a gás, Gow-Mac série 150. A coluna utilizada foi Porapak-Q (comprimento de 2 metros e diâmetro interno de ¼"– 80 a 100 mesh), detector de condutividade térmica. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio super seco (White Martins), e o integrador HP 3396 série II. As condições de operação dos aparelhos foram: vazão do gás de arraste de 60 mL/min; temperatura do detector, coluna e injetor, 55ºC; corrente 150 mA; volume de injeção de 1,0 mL.

Foram realizadas também determinações de ácidos voláteis por cromatografia gasosa utilizando-se a metodologia descrita por Moraes *et al*. (2000) nas análises dos pontos de amostragem dos reatores durante a relização das variações espaciais.

Tabela 4.5: Condições cromatográficas para quantificação do LAS comercial.

| **Coluna** | **C-8 Supelco, 5μm, 15cm x 4,6mm** |
|---|---|
| Solvente A | solução de $NaClO_4$ 0,075 M em água ultra purificada |
| Solvente B | MeOH puro |
| Fluxo | 0,5 mL/min |
| Detector | fluorescência, com λexcitação 225 nm e λemissão 290 nm |
| Forno | 35 ºC |

No Apêndice D estão apresentados exemplos de curvas de calibração utilizadas para a quantificação do LAS nas amostras retiradas dos reatores durante as análises de monitoramento e variações espaciais. Tais curvas foram feitas com soluções de LAS em concentrações conhecidas preparadas em água ultra purificada.

Soluções com concentração de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 15 mg/L de LAS foram injetadas no HPLC e, com os seus cromatogramas foi possível ajustar curva para cada pico dos homólogos de LAS.

### 4.9.1. Limite de Detecção

O limite de detecção foi estabelecido para cada pico através das curvas de calibração desenvolvida por Miller & Miller (1984), como está descrito na equação 4.2.

$$LD = \frac{(3.SE_b) + b}{m} \qquad \text{Equação 4.2}$$

Sendo:

$SE_b$ = erro padrão do intercepto,

b = coeficiente linear,

m = coeficiente angular.

Na Tabela 4.6 estão sumarizados exemplos de dados de regressão linear para as curvas de calibração e cálculo do limite de detecção para os quatro picos. As curvas de calibração foram lineares. Todas as curvas de calibração dos picos apresentaram coeficiente de correlação maiores que 0,98.

Tabela 4.6: Curva de calibração, linearidade e limite de detecção da solução padrão de LAS.

| **Picos** | **Regressão Linear** | **$R^2$** | **Variação de Concentração (mg/L)** | **Limite de Detecção (mg/L)** |
|---|---|---|---|---|
| 1 | y = 128790x + 18492 | 0,9848 | 0,09 – 2,89 | 0,43 |
| 2 | y = 137009x + 1862,4 | 0,9976 | 0,23 – 5,74 | 0,01 |
| 3 | y = 136430x + 2988,3 | 0,9969 | 0,23 – 4,46 | 0,02 |
| 4 | y = 135326x + 4774,7 | 0,9966 | 0,23 – 2,89 | 0,03 |

y: área do pico;

x: concentração de LAS.

## 4.9. Análises Físico-Químicas

Amostras do afluente e efluente dos reatores foram analisadas seguindo a freqüência e parâmetros apresentados na Tabela 4.5. As variações espaciais foram realizadas anteriormente à mudança nas condições operacionais bem como durante as etapas de operação dos reatores. As amostras foram coletadas do afluente, efluente e nos pontos de amostragem do reator (L/D iguais a 2, 4, 8, 12 e 16). Foram feitas análises de pH, DQO, sulfato e sulfeto (APHA, 1998). A determinação de ácidos voláteis foi realizada utilizando-se metodologia descrita por Dillalo & Albertson (1961), enquanto que, a alcalinidade foi determinada por metodologia desenvolvida por Dillalo & Albertson (1961) e modificada por Ripley *et al*. (1986).

A eficiência de remoção de DQO foi calculada através da equação 4.3.

$$efic = \frac{\left(DQO_{afluente} - DQO_{efluente}\right)}{DQO_{afluente}}.100 \qquad \text{equação 4.3}$$

Tabela 4.7: Análises de monitoramento dos reatores e das variações espaciais.

| Parâmetro | Método | Freqüência das análises | Referência |
|---|---|---|---|
| pH (unidade) | Potenciométrico | 2 vezes por semana | APHA (1998) |
| DQO bruta e filtrada (mg/L) | Espectrofotométrico | 2 vezes por semana / variação espacial | |
| Metano (μmol/L) | Cromatográfico | 2 vezes por semana | - |
| Ácidos voláteis totais (mg HAc/L) | Titulométrico | 2 vezes por semana | DILLALO & ALBERTSON (1961) |
| Alcalinidade (mg $CaCO_3$/L) | Titulométrico | 2 vezes por semana | RIPLEY et al. (1986) |
| LAS (mg/L) | Cromatográfico | 2 vezes por semana / variação espacial | DUARTE (2006) |
| Sulfato (mg/L) | Espectrofotométrico | variação espacial | APHA (1998) |
| Sulfeto (mg/L) | Espectrofotométrico | variação espacial | APHA (1998) |
| Composição de Ácidos Voláteis (mg/L) | Cromatográfico | variação espacial | MORAES et al. (2001) |
| Vazão (mL/h) | Volumétrico | diariamente | - |

## 4.10. Exame da Diversidade Microbiana

### 4.10.1. Exames Microscópicos

Amostras microbianas dos reatores foram retiradas em cada variação espacial e examinadas em microscópio Leica de contraste de fase e fluorescência, acoplado à câmera Optronics com captura de imagem e software Image Pro Plus. Para isso, em lâminas de vidro previamente limpas com álcool, foi colocada fina camada de ágar (2%). Após a solidificação do ágar, uma gota de amostra foi adicionada e recoberta com a lamínula.

Exames em microscópio eletrônico de varredura também foram realizados de acordo com metodologia desenvolvida por Araújo (1994) para biofilmes.

### 4.10.2. Extração do Ácido Nucleico e Amplificação por PCR

A extração do DNAr foi realizada com *glass beads*, fenol equilibrado com Tris, clorofórmio. Na fase de precipitação do ácido nucleico foi utilizado etanol 100% (-20°C) segundo protocolo descrito por Griffiths et al. (2000).

Na reação de polimerização em cadeia (PCR) foram utilizados três *sets* de *primers* 968FGC-1392R para o Domínio *Bacteria* (NIELSEN et al., 1999); 1100FGC-1400R para o Domínio *Archaea* (KUDO et al., 1997) e 341FGC-907R para o grupo BRS (NAKAGAWA et al., 2002).

O termociclador utilizado foi o "Gene Amp. PCR System 2400" (Perkin-Elmer Cetus, Norwalk, Conn). As condições usadas na amplificação do fragmento de DNAr 16S para os Domínios *Bacteria*, *Archaea* e o grupo BRS foram de acordo com Nielsen et al., (1999), Kudo et al., (1997) e Nakagawa et al., (2002) respectivamente.

### 4.10.3. Eletroforese em Gel de Gradiente Desnaturante (DGGE).

A solução do gel gradiente desnaturante (40% de gel acrilamida/Bis; solução 50 x TAE; formamida e uréia) foi usada nas concentrações de 30% - 60% para o Domínio *Archaea* e para o grupo BRS e 40% - 65% para o Domínio *Bacteria* (MUYZER et al.

1993). Na “corrida” foi utilizada a temperatura constante de 600°C, voltagem de 130V e tempo de 360 minutos. A solução fluorescente foi solução de Vistra green (diluída 10.000 vezes). O aparelho utilizado para leitura dos padrões de bandas obtidas no DGGE, foi o Eagle Eye TM III (Stratagene) sob exposição a 254 nm UV, acoplada ao computador e o software Eagle Sight.

# 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1. Porosidade do Leito dos Materiais Suporte

De acordo com a equação 4.1 foi obtido valor aproximado de porosidade (ε) dos leitos de argila expandida, carvão vegetal e espuma de poliuretano, conforme mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores aproximados de porosidade do leito.

| Unidade | Espuma de Poliuretano | Argila Expandida | Carvão Vegetal |
|---|---|---|---|
| ε (%) | 40 | 45 | 49 |

Conhecendo-se o volume útil dos reatores e os valores de porosidade dos leitos, foi possível calcular as vazões aplicadas a cada reator para manter o tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 horas.

Para o RAHLF1, preenchido com carvão vegetal, a vazão obtida foi de aproximadamente 88 mL/h, enquanto que, para o RAHLF2, cujo leito possuía trecho inicial de argila expandida (L/D de 0 a 4, TDH = 2 horas) e complementação com espuma de poliuretano (L/D de 4 a 20, TDH = 10 horas), a vazão obtida foi de 135 mL/h.

## 5.2. Adsorção de LAS nos Materiais Suportes

### 5.2.1. Tempo de Contato

Para os ensaios de tempo de contato foram utilizados cerca de 100 mL de materiais suportes com massas de 0,64 g de espuma de poliuretano; 13,66 g de carvão

vegetal e 26,32 g de argila expandida. A solução inicial (esgoto sintético) continha 14 mg/L de LAS.

Nas Tabelas A.1 e A.2 são apresentdos os valores de LAS presentes na solução e a massa adsorvida nos suportes ao longo do tempo.

Na Figura 5.1 verifica-se que, no início do experimento, houve adsorção do LAS aos suportes seguida de dessorção e posterior equilíbrio. Após 10 horas de contato, a massa de LAS adsorvida nos suportes permaneceu constante indicando que os sistemas atingiram a saturação. Considerando-se as massas utilizadas de cada suporte, o material com maior capacidade de adsorção de LAS foi a espuma de poliuretano, seguida pelo carvão vegetal e argila expandida, respectivamente.

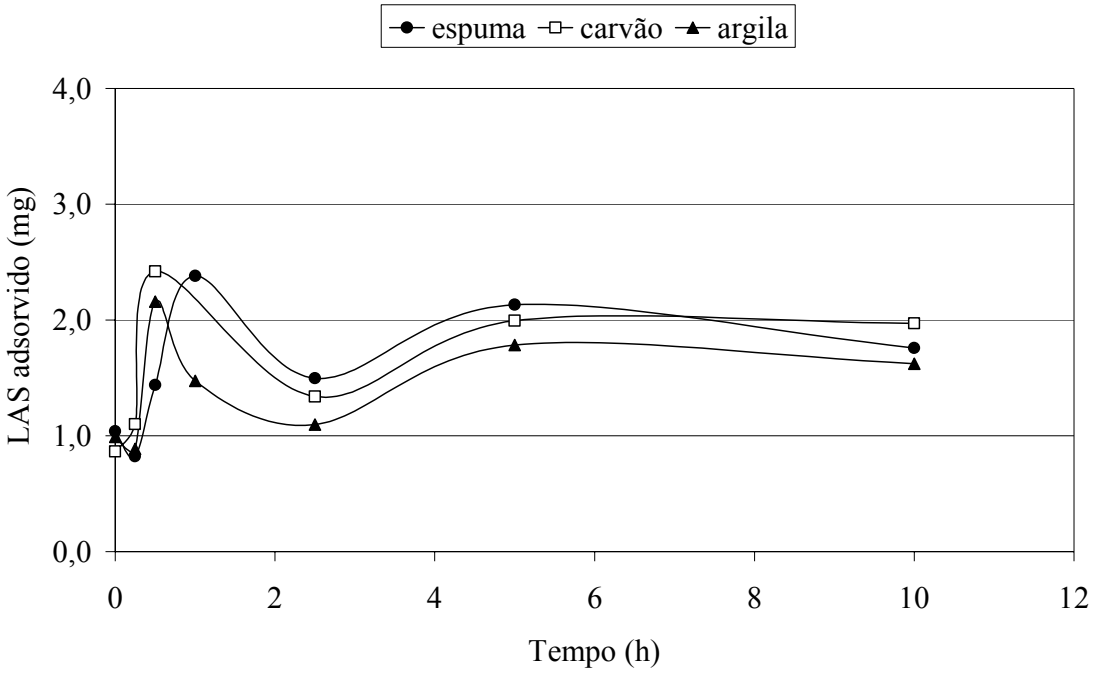



Figura 5.1: Adsorção de LAS nos materiais suportes em função do tempo de contato.

### 5.2.2. Isotermas

Nas investigações sobre o processo de adsorção, experimentos com isotermas vêm sendo realizados para definir a relação de equilíbrio entre a adsorção e a dessorção do LAS em superfícies sólidas. Segundo Lawrence et al. (2000), o conhecimento das

características de adsorção e dessorção de um poluente é necessário para predizer sua mobilidade e destino no ecossistema aquático.

Após a determinação do tempo de contato necessário para a saturação dos materiais suportes foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar a saturação com a variação da relação massa de LAS adsorvida / massa de suporte. Para isso, uma mesma massa de suporte foi colocada em contato com soluções de concentrações diferentes de LAS. Tais valores estão apresentados no Apêndice A.

Após 12 horas de experimento, amostras das soluções foram coletadas e as concentrações de LAS no equilíbrio (Ce) foram medidas. Dessa maneira, foi possível calcular, por diferença, a quantidade de LAS adsorvida nos suportes em função de sua concentração inicial na solução, conforme apresentado na Figura 5.2 e nas Tabelas A.3 a A.6.

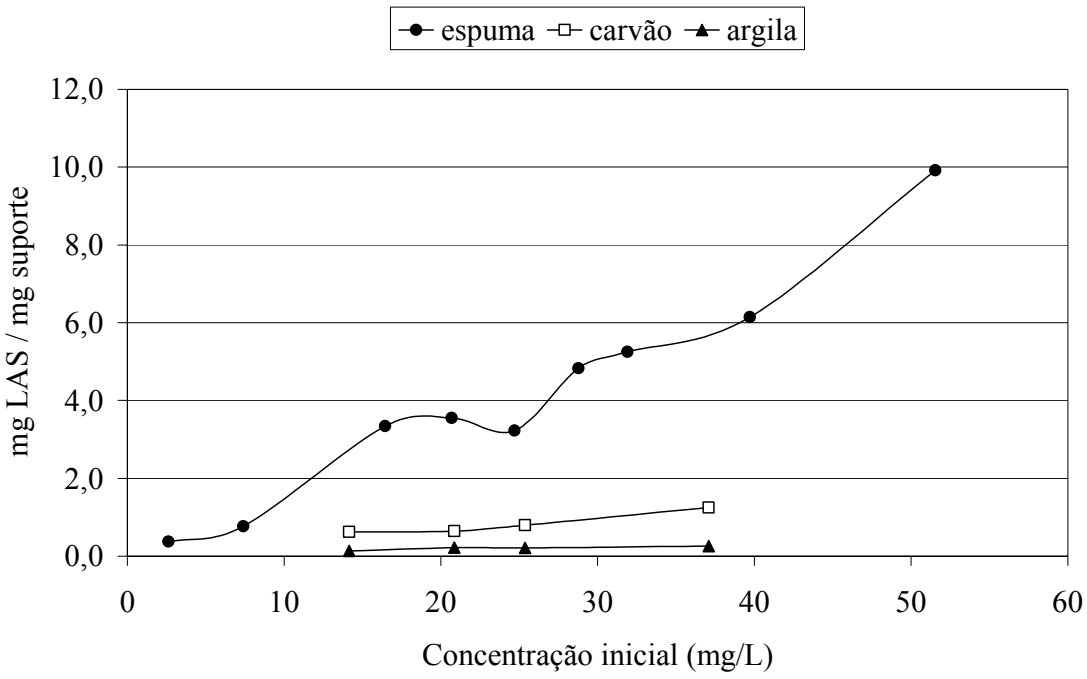



Figura 5.2: Variação da relação massa de LAS adsorvida por massa de suporte em função da concentração inicial.

Com os resultados observou-se que para o carvão vegetal e para a argila expandida, a quantidade de LAS adsorvida praticamente não variou com a concentração inicial de surfactante na solução, e que os valores foram relativamente baixos quando comparados à adsorção que ocorreu na espuma. Neste caso, de maneira geral, a quantidade de LAS adsorvida na espuma tendeu a aumentar com o aumento da concentração inicial de LAS na solução.

Para a espuma foram testadas as isotermas de Freudlich e de Langmuir como fizeram Ou et al. (1996) e Fytianos et al. (1998). Porém, nenhuma delas se ajustou de maneira adequada aos dados experimentais e o melhor ajuste encontrado foi com a isoterma de adsorção linear proposta por Giles et al. (1960). A linearidade demonstra que quanto maior a concentração de LAS, maior a quantidade de espuma necessária para a sua adsorção. Isoterma de adsorção linear foi observada por Brucha et al. (2005) utilizando PCP (pentaclorofenol) em espumas de poliuretano como material suporte.

### 5.2.3. Curvas de Exaustão

Ensaios de adsorção em reatores diferenciais, sem biomassa anaeróbia, foram realizados em duplicata para cada suporte separadamente. Assim, cerca de 0,34 g de espuma; 5,71 g de carvão vegetal e 9,30 g de argila expandida foram usados para preencher os reatores que foram alimentados com esgoto sintético acrescido de LAS na concentração de, aproximadamente, 13 mg/L (alimentação próxima a dos reatores anaeróbios utilizados neste trabalho para degradação do surfactante).

Os valores de LAS medidos no afluente dos reatores preenchidos com espuma de poliuretano, carvão vegetal e argila expandida foram de 12,7 mg/L, 12,5 mg/L e 13,0 mg/L, respectivamente.

A concentração de LAS na saída dos reatores foi monitorada por 24 horas em intervalos regulares de tempo e os resultados estão apresentados na Tabela A.7.

Na Figura 5.3 estão representados os valores calculados e observou-se que os três materiais apresentaram comportamento semelhante. O efluente dos reatores atingiu a concentração do afluente após a saturação dos suportes que ocorreu aproximadamente após 5 horas de experimento.

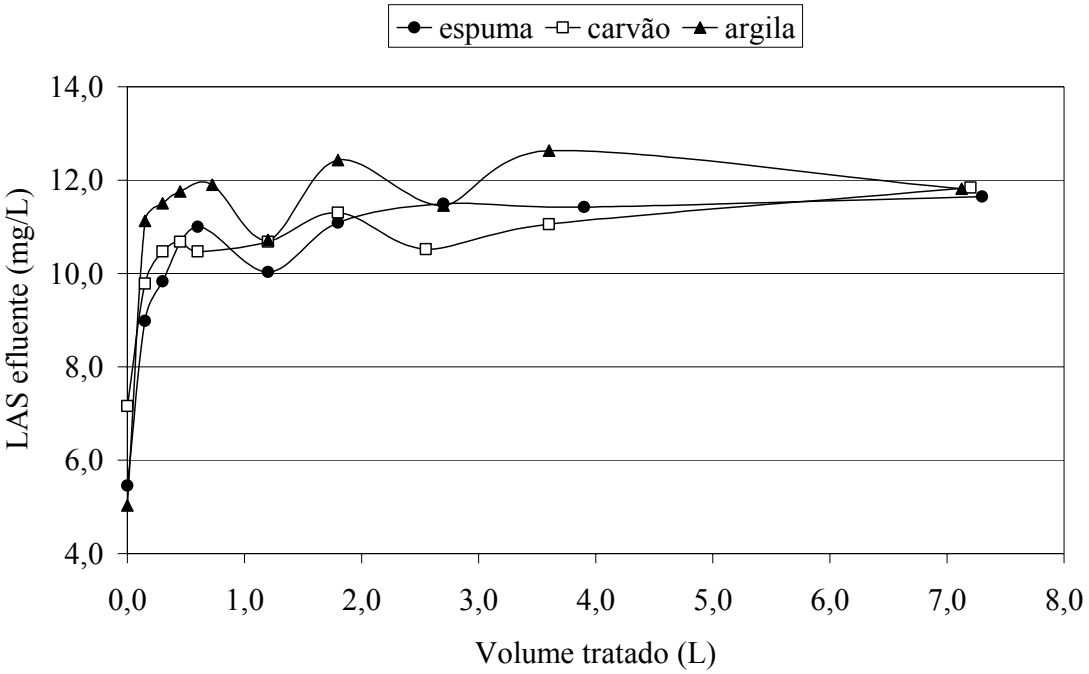



Figura 5.3: Valores da concentração de LAS no efluente dos reatores diferenciais preenchidos com os diferentes materiais suportes.

A massa de LAS adsorvida durante os ensaios foi calculada através de balanço de massa, o que tornou possível estabelecer relação entre a quantidade de LAS adsorvida por massa de material suporte (Tabela 5.2). Os valores encontrados foram os seguintes: cerca de 10,8 mg de LAS ficaram adsorvidos na espuma, resultando em 31,82 mg de LAS / g espuma; cerca de 10,6 mg de LAS ficaram adsorvidos no carvão vegetal, resultando em 1,86 mg de LAS / g carvão; cerca de 8,0 mg de LAS ficaram adsorvidos na argila expandida, resultando em 0,86 mg de LAS / g argila. Novamente, a espuma de poliuretano foi o material suporte que apresentou maior capacidade de adsorção, seguida pelo carvão vegetal e argila expandida.

Tabela 5.2: Balanço de massa para LAS nos reatores diferenciais.

| | **Espuma de poliuretano** | **Carvão vegetal** | **Argila expandida** |
|---|---|---|---|
| Massa de suporte (mg) | 0,34 | 5,71 | 9,30 |
| LAS no Afluente (mg) | 92,7 | 90,2 | 92,9 |
| LAS no Efluente (mg) | 81,9 | 79,6 | 84,9 |
| LAS adsorvido (mg) | 10,8 | 10,6 | 8,0 |
| mg LAS / g suporte | 31,82 | 1,86 | 0,86 |

## 5.3. Operação e Monitoramento dos Reatores Anaeróbios de Leito Fixo

O inóculo utilizado para ambos os reatores foi lodo anaeróbio proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de águas residuárias de suinocultura na qual observaram-se valores médios de aproximadamente 72 g/L de sólidos totais, 51,9 g/L de sólidos totais voláteis e 20,1 g/L de sólidos totais fixos. Nesse lodo verificou-se variedade morfológica, com presença de *Methanosaeta* sp., bacilos fluorescentes, bacilos curvos, cocos entre outros. (Figura 5.4).

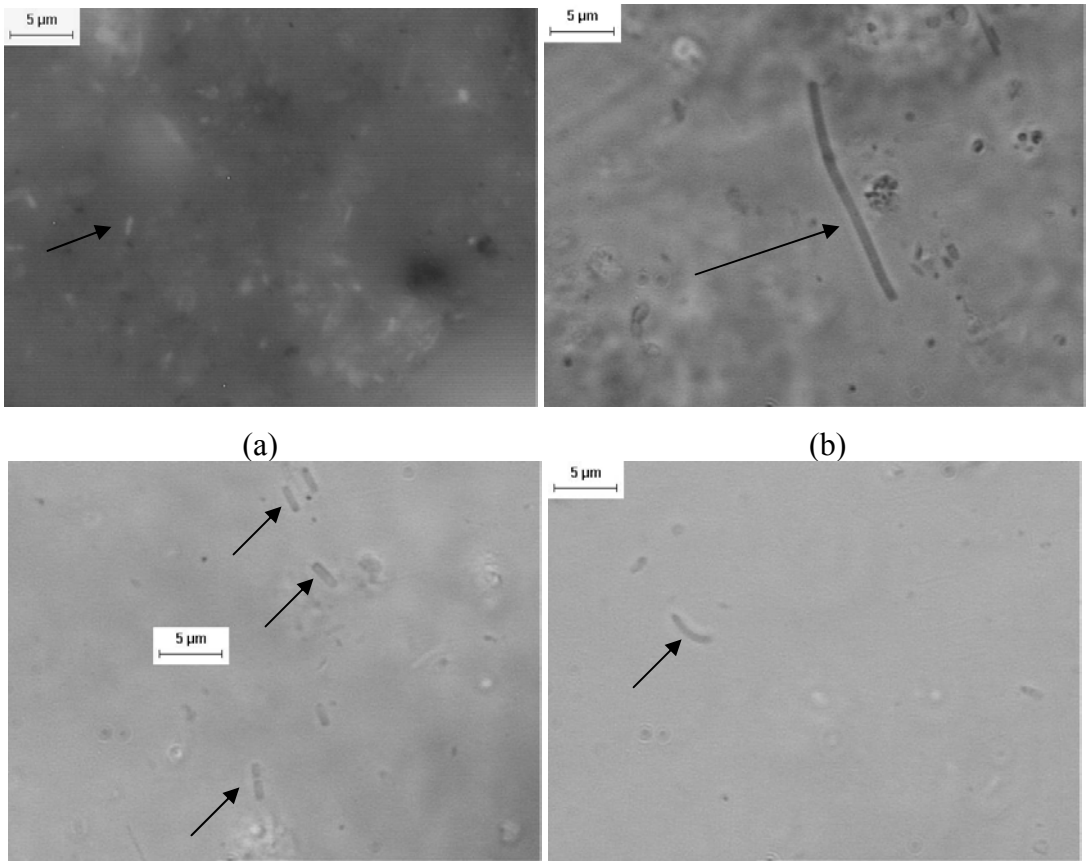



Figura 5.4: Microscopia óptica de contraste de fase das morfologias observadas no inóculo: (a) bacilos metanogênicos, (b) *Methanosaeta* sp., (c) bacilos retos, (d) bacilos curvos.

As etapas de operação dos reatores foram determinadas pela composição do esgoto sintético conforme mostrado anteriormente na Tabela 4.4

### 5.3.1. Primeira Etapa de Operação dos Reatores

Nessa etapa observou-se eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO filtrada), após 32 dias de operação, em torno de 95% para ambos os reatores, conforme pode ser observado nas Figuras 5.5 e 5.6. Como os valores de DQO bruta e filtrada foram próximos (conforme mostrado nas Tabelas B.1 e B.2), as figuras citadas apresentam somente os valores de DQO filtrada.

Os demais dados de monitoramento e análises físico-químicas realizadas nessa etapa de operação podem ser vistos na Tabela 5.3 e no Apêndice B. Os valores de pH de ambos os reatores mantiveram-se próximos ao neutro apresentando valor mínimo de 6,7 no afluente do RAHLF1 e máximo de 7,9 no efluente do RAHLF2. Os sistemas foram capazes de gerar alcalinidade (em média 345 mg $CaCO_3$/L no RAHLF1 e 352 mg $CaCO_3$/L no RAHLF2), apresentada como alcalinidade a bicarbonato. A concentração de ácidos voláteis totais (AVT) no efluente dos reatores esteve entre 20 e 28 mg HAc/L no RAHLF1 e entre 26 e 31 mg HAc/L no RAHLF2. No reator preenchido com carvão vegetal, as alcalinidades parcial e total apresentaram média de 135 e 213 mg$CaCO_3$/L no afluente, e 277 e 362 mg$CaCO_3$/L no efluente, respectivamente. Durante a primeira etapa de operação, o reator de leito misto apresentou alcalinidade parcial de 149 e 283 mg$CaCO_3$/L no afluente e efluente, respectivamente, e alcalinidade total de 226 na alimentação e 372 mg$CaCO_3$/L no efluente do reator.

**Tabela 5.3: Parâmetros físico-químicos do afluente e efluente dos reatores durante primeira etapa de operação.**

| Parâmetros | RAHLF1 | | | | RAHLF2 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Afluente | | Efluente | | Afluente | | Efluente | |
| | Máx. | Mín. | Máx. | Mín. | Máx. | Mín. | Máx. | Mín. |
| pH | 7,8 | 6,7 | 7,8 | 7,7 | 7,6 | 7,2 | 7,9 | 7,6 |
| Alcal. Parcial (mg$CaCO_3$/L) | 165 | 87 | 305 | 247 | 161 | 137 | 293 | 278 |
| Alcal. Total (mg$CaCO_3$/L) | 236 | 186 | 409 | 312 | 234 | 222 | 380 | 357 |
| AVT (mg HAc/L) | - | - | 28 | 20 | - | - | 31 | 26 |
| AB (mg$CaCO_3$/L) | - | - | 389 | 294 | - | - | 360 | 336 |

Ambos os reatores produziram metano durante os 32 dias de início de operação. A concentração foi em média de 9,13 μmol/L no RAHLF1 e 10,42 μmol/L no RAHF2.

O reator R2 de Duarte (2006), preenchido com espuma de poliuretano e inoculado com lodo de reator UASB utilizado no tratamento de dejetos de suinocultura, atingiu equilíbrio dinâmico aparente após, aproximadamente, 20 dias de operação. As condições de alimentação foram semelhantes à primeira etapa deste trabalho e a eficiência de remoção de DQO manteve-se acima de 90%. Houve geração de alcalinidade (323 mg$CaCO_3$/L) e ácidos voláteis (17 mgHAc/L) e produção de metano (13 μmol/L). No entanto, foi observada formação de material gelatinoso esbranquiçado, que começou acumular-se no primeiro trecho do reator, provavelmente devido a presença de amido na alimentação.

### 5.3.2. Segunda Etapa de Operação dos Reatores

Após esse período, deu-se início a segunda fase de operação dos reatores com presença de LAS no esgoto sintético na concentração de 14 mg/L.

Os elevados valores obtidos para remoção de DQO filtrada nesta nova etapa, acima de 85%, mostraram que o LAS não interferiu na degradação da matéria orgânica (Figuras 5.5 e 5.6) em ambos os reatores. No entanto, nos primeiros dias de alimentação com LAS (36° dia), houve ligeira diminuição na eficiência de remoção de matéria orgânica (74%) no RAHLF1 que foi novamente estabilizada por volta do 52° dia. Esse comportamento não foi observado no RAHLF2, que se mostrou mais robusto na sensibilidade ao LAS, provavelmente em virtude de ser preenchido pelo suporte com maior capacidade de adsorção (espuma de poliuretano). Nos primeiros dias da alimentação com LAS, durante o período de adaptação, acredita-se que o surfactante foi adsorvido nos primeiros trechos do reator (argila expandida e espuma de poliuretano), assim, os microrganismos presentes no final do leito (espuma de poliuretano) não sentiram a presença de LAS e continuaram a degradar a matéria orgânica normalmente. Os valores dos parâmetros de monitoramento estão apresentados no Apêndice B.

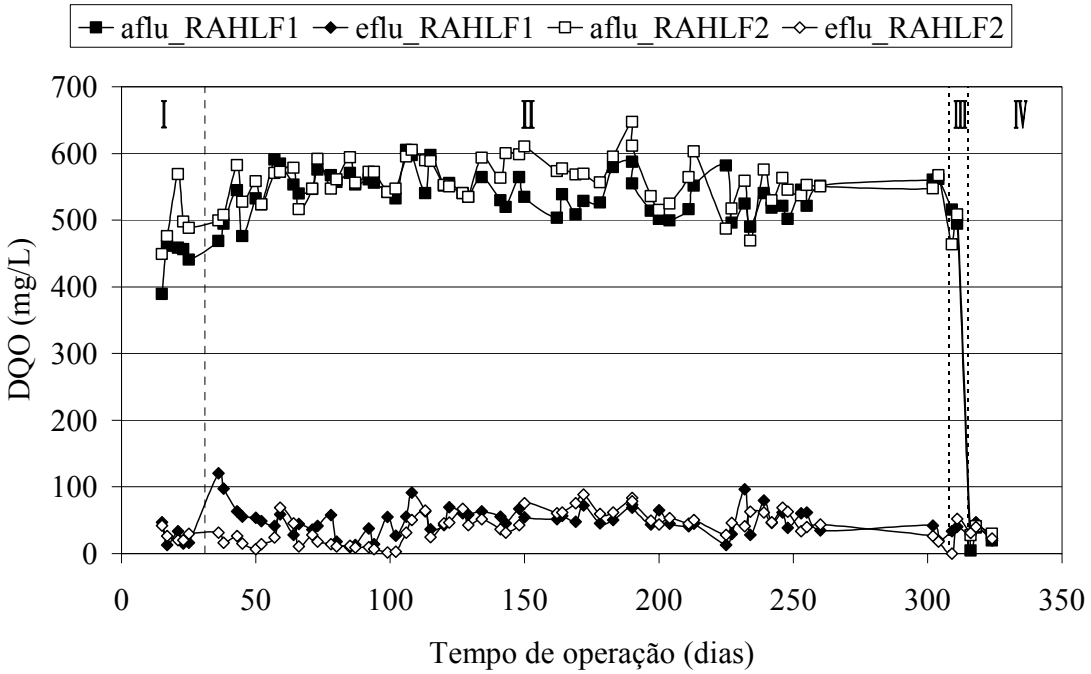



Figura 5.5: Variação temporal da DQO filtrada afluente e efluente dos reatores.

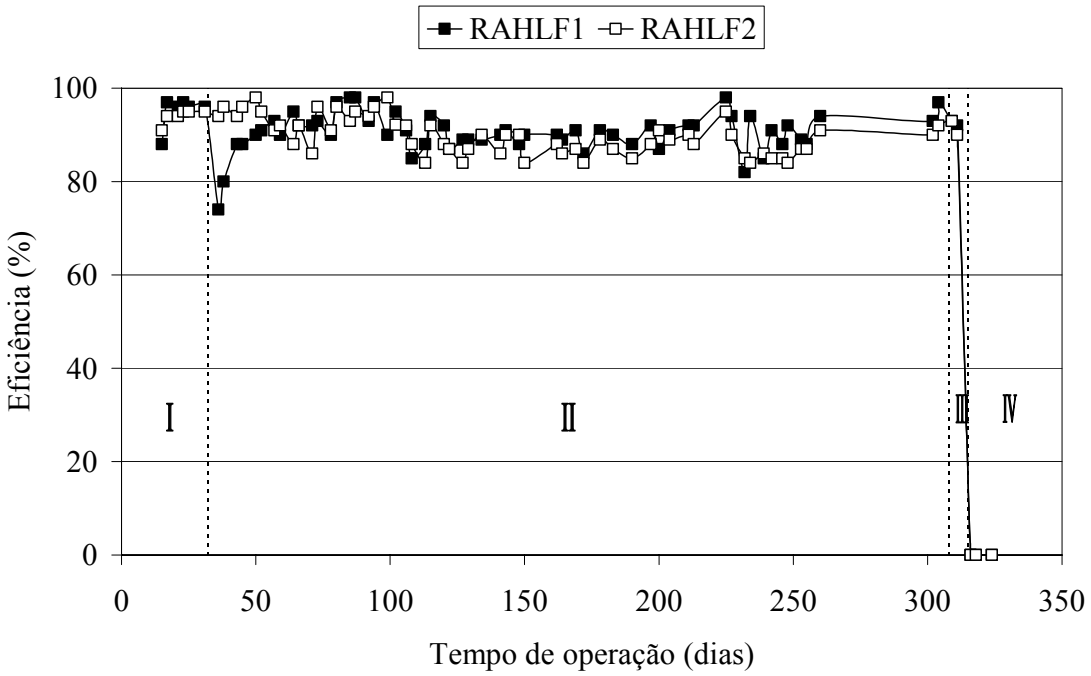



Figura 5.6: Variação temporal da eficiência de remoção de DQO filtrada dos reatores.

Na Tabela 5.4 estão apresentados os valores máximos e mínimos das análises de monitoramento de rotina obtidos durante a segunda etapa de operação dos reatores com duração de 276 dias. Ao comparar tais dados com os da Tabela 5.3, pode ser observado que os valores de pH afluente e efluente, ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a

bicarbonato (AB), bem como de sua alcalinidade parcial e total não foram significativamente afetados pela presença de LAS na alimentação.

Tabela 5.4: Parâmetros físico-químicos do afluente e efluente do RAHLF1 e RAHLF2 durante segunda etapa de operação.

| **Parâmetros** | **RAHLF1** | | | | **RAHLF2** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Afluente** | | **Efluente** | | **Afluente** | | **Efluente** | |
| | **Máx.** | **Mín.** | **Máx.** | **Mín.** | **Máx.** | **Mín.** | **Máx.** | **Mín.** |
| pH | 7,8 | 6,6 | 7,8 | 6,8 | 7,7 | 6,6 | 7,8 | 6,7 |
| Alcal. Parcial ($mgCaCO_3/L$) | 182 | 87 | 305 | 188 | 183 | 103 | 310 | 223 |
| Alcal. Total ($mgCaCO_3/L$) | 261 | 162 | 409 | 300 | 261 | 193 | 414 | 324 |
| AVT (mg HAc/L) | - | - | 81 | 14 | - | - | 74 | 11 |
| AB ($mgCaCO_3/L$) | - | - | 389 | 283 | - | - | 396 | 310 |

Nas Figuras 5.7, 5.8. e 5.9 estão apresentados os resultados de monitoramento de rotina durante toda a operação dos reatores quanto às alcalinidades parcial, total, a bicarbonato e a ácidos voláteis totais.

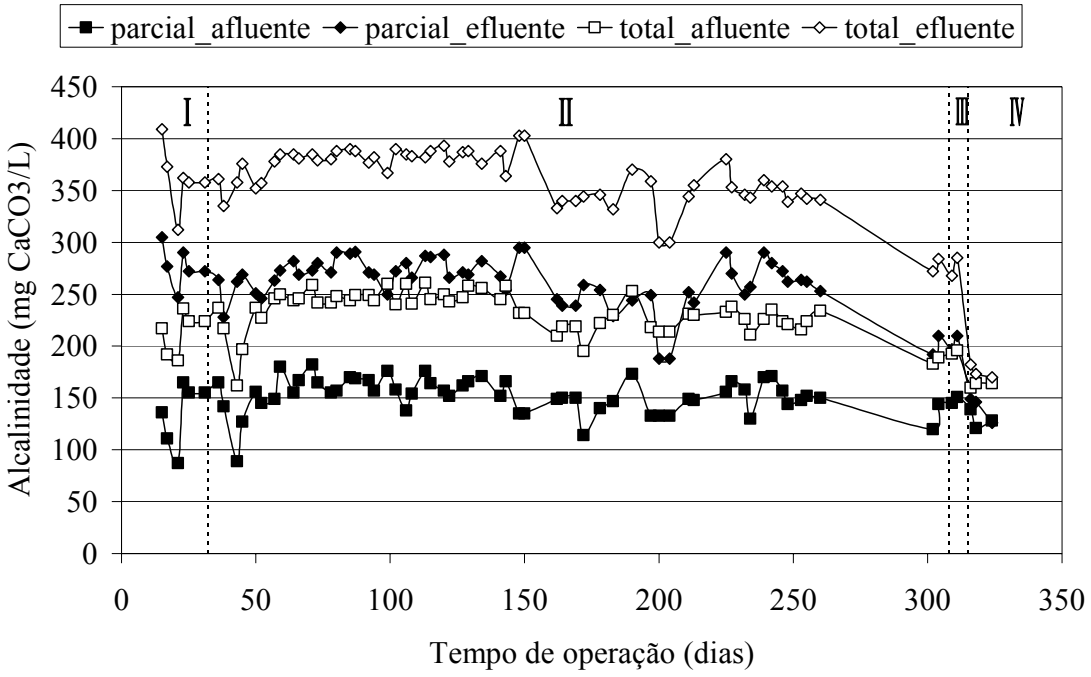



Figura 5.7: Variação temporal da alcalinidades parcial e total dos reatores.

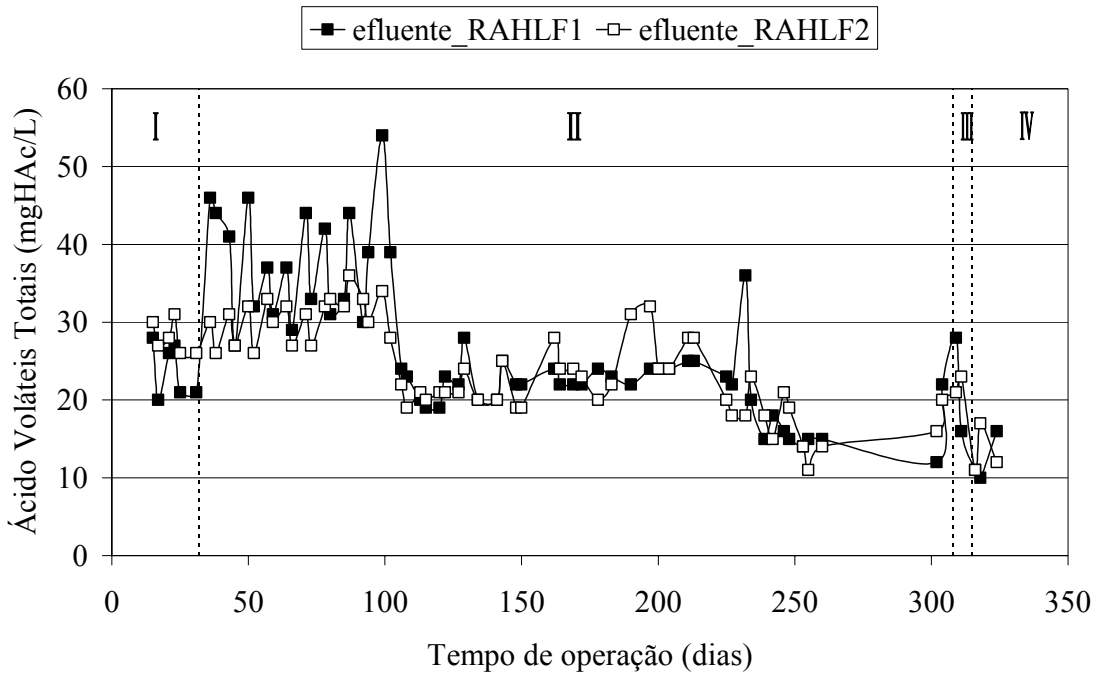



Figura 5.8: Variação temporal de ácidos voláteis totais nos reatores.

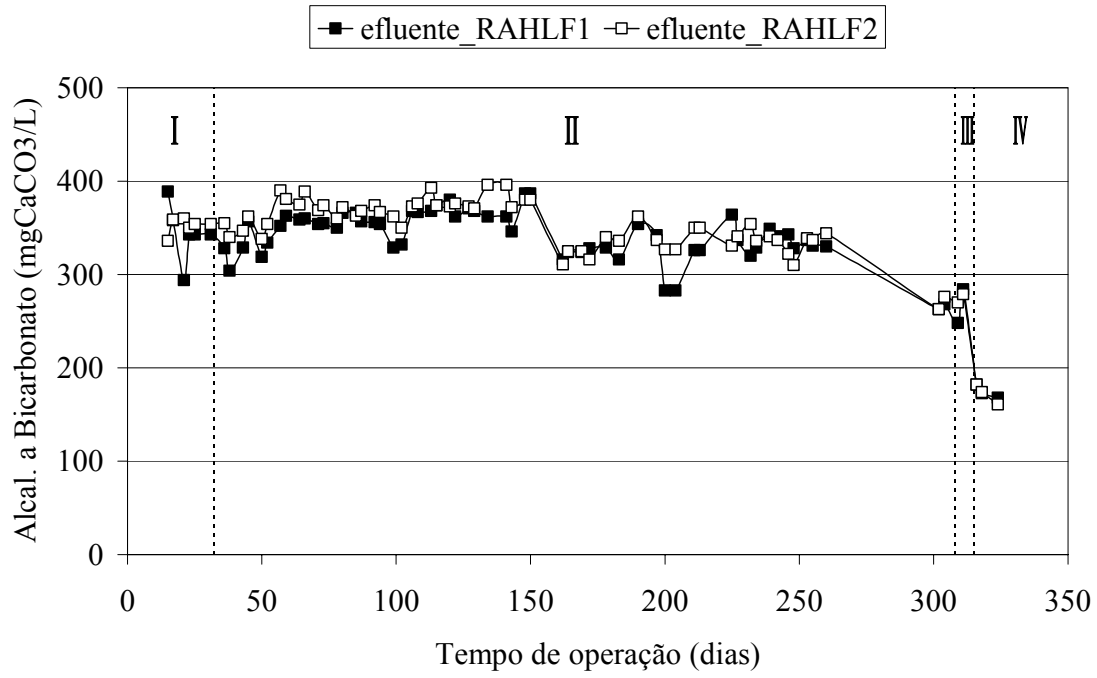



Figura 5.9: Variação temporal da alcalinidade a bicarbonato nos reatores.

Nesta fase os reatores continuaram a produzir metano permanecendo, de modo geral, na mesma faixa de concentração observada na etapa anterior, porém alcançando valores de até 22 μmol/L.

Nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 são apresentadas as concentrações de LAS no afluente e efluente dos reatores, assim como os valores de eficiência de remoção do surfactante, durante as segunda, terceira e quarta etapas de operação.

Durante a segunda etapa de operação, ambos os reatores apresentaram comportamento semelhante quanto à concentração de LAS no afluente e efluente, próximos a 14 e 8 mg/L, respectivamente. No entanto, pode ser observado que no início da operação do RAHLF2 (reator de leito misto) com LAS foram obtidos valores mais elevados de eficiência de remoção (70%). No entanto, tal remoção deve ter ocorrido devido ao fenômeno de adsorção do surfactante ao suporte e à biomassa, visto que este reator foi preenchido com argila expandida e espuma de poliuretano. Conforme resultados de ensaios de adsorção mostrados no item 5.2, a espuma de poliuretano apresentou maior capacidade de adsorção.

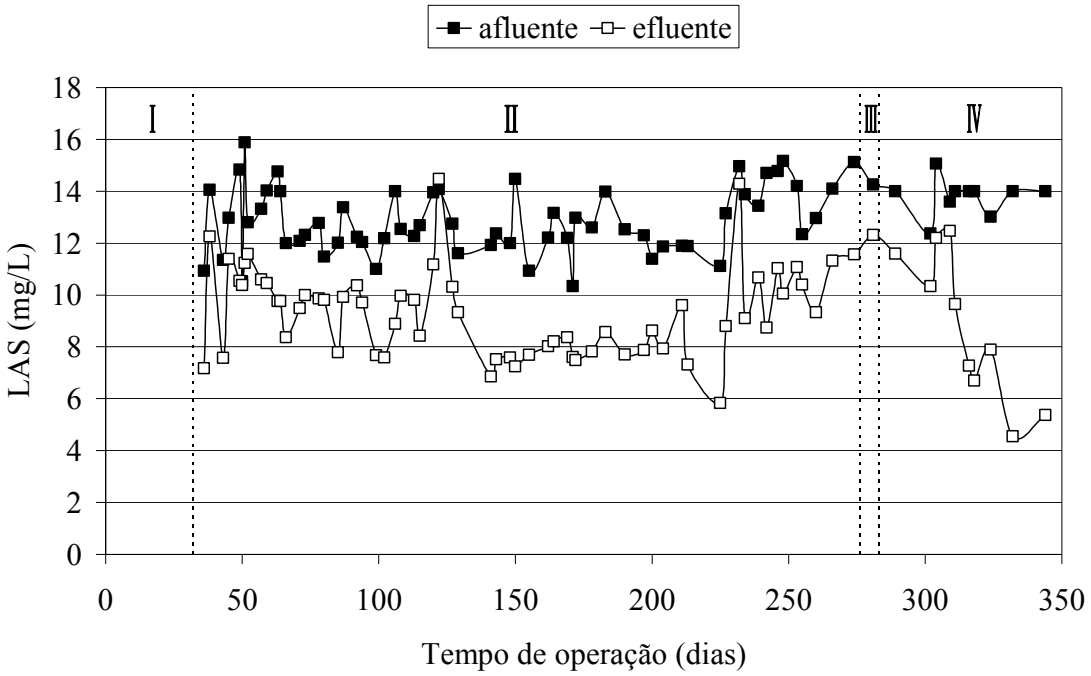



Figura 5.10: Variação temporal da concentração de LAS afluente e efluente no RAHLF1.

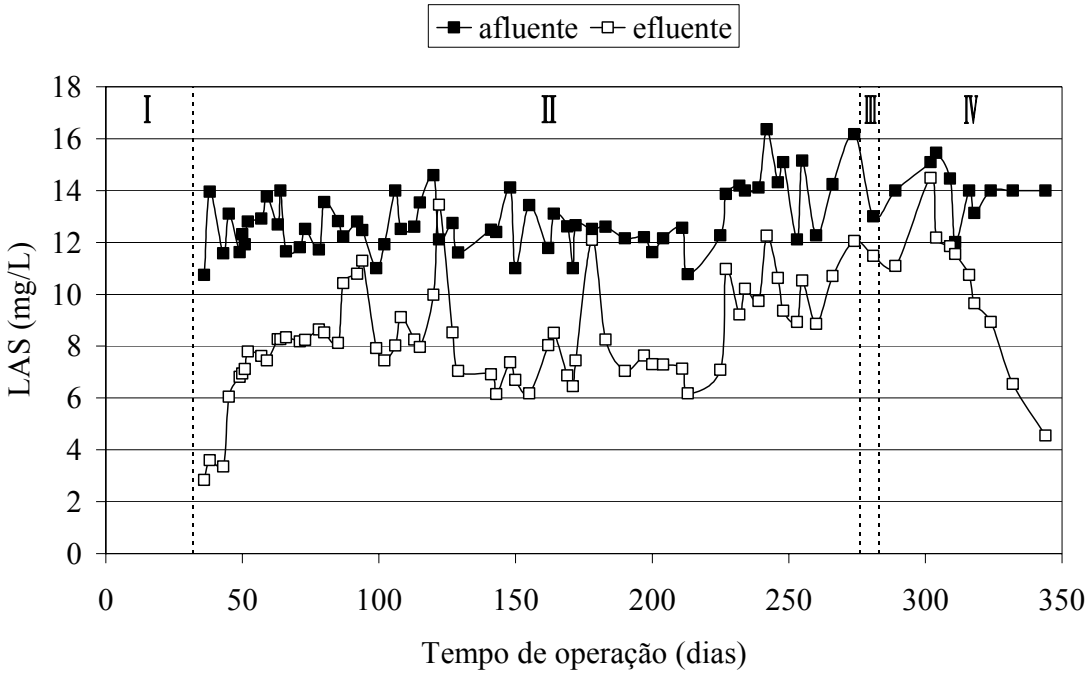



Figura 5.11:Variação temporal da concentração de LAS afluente e efluente no RAHLF2.

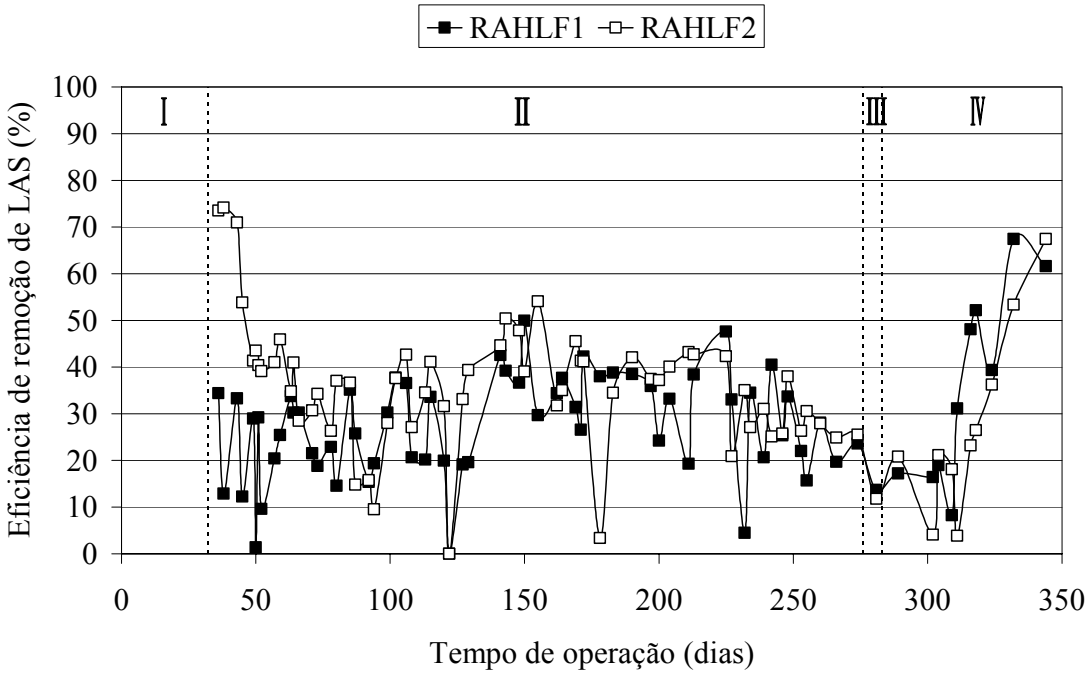



Figura 5.12: Eficiência de remoção de LAS nos reatores.

Duarte (2006) também operou os reatores em diversas etapas de acordo com a composição do esgoto sintético. A segunda etapa foi marcada pela presença de LAS na concentração de 7 mg/L seguida pela terceira e quarta etapas, na qual o esgoto sintético possuía 14 mg/L de LAS. Na terceira etapa o esgoto sintético possuía amido, que foi

retirado na quarta etapa. Durante a segunda etapa e início da terceira ocorreu desequilíbrio nos reatores provocado pelo acúmulo de material gelatinoso produzido pelos microrganismos. Tal acúmulo causou entupimento do leito e variações nas concentrações de ácidos, alcalinidade e DQO. Quanto à remoção de LAS, durante as terceira e quarta etapas, os valores mantiveram-se entre 10% e 50% para o reator inoculado com lodo de suinocultura, apresentando comportamento semelhante ao encontrado na segunda etapa de operação dos reatores deste trabalho, cujos valores estiveram entre as mesmas porcentagens (Figura 5.12).

### 5.3.3. Terceira e Quarta Etapas de Operação dos Reatores

Durante a terceira etapa de operação dos reatores, com duração de apenas sete dias, os reatores foram alimentados com 14 mg/L de LAS e esgoto sintético modificado, sem sacarose. Da mesma maneira que Sanz et al. (2003), pretendeu-se retirar da alimentação as fontes de carbono, restando somente o LAS para ser utilizado pelas células como fonte de carbono e energia.

Após esse período, retirou-se também o extrato de levedura da alimentação (quarta etapa). Os reatores foram então alimentados somente com solução de sais, bicarbonato de sódio e LAS.

Durante essa etapa, a produção de metano diminuiu bruscamente dificultando a amostragem e análise de sua concentração que se apresentou abaixo do limite de detecção do aparelho.

A DQO afluente e efluente dos reatores mantiveram-se muito próximas, tornando impreciso o cálculo da eficiência de sua remoção, conforme pode-se observar nas Figuras 5.5 e 5.6.

Na Tabela 5.5 estão apresentados os resultados das análises de monitoramento de rotina obtidos durante as terceira e quarta etapas de operação dos reatores. Pode ser observado que os valores de pH afluente e efluente mantiveram-se próximos aos encontrados nas etapas anteriores. Porém, os valores médios de alcalinidade parcial e total, assim como de ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) diminuíram, conforme pode ser visto nas Figuras 5.7, 5.8. e 5.9.

Os valores médios de ácidos voláteis totais efluente passaram de 27 para 13 mg HAc/L no RAHLF1 e de 25 para 16 mg HAc/L no RAHLF2, enquanto a

alcalinidade a bicarbonato passou de 341 para 202 mg $CaCO_3$/L no RAHLF1 e de 351 para 199 mg $CaCO_3$ no RAHLF2.

Tabela 5.5: Parâmetros físico-químicos do afluente e efluente do RAHLF1 e RAHLF2 durante as terceira e quarta etapas de operação.

| Parâmetros | R1 | | | | R2 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Afluente | | Efluente | | Afluente | | Efluente | |
| | Máx. | Mín. | Máx. | Mín. | Máx. | Mín. | Máx. | Mín. |
| pH | 8,0 | 7,4 | 7,5 | 7,2 | 8,0 | 7,4 | 7,7 | 7,1 |
| Alcal. Parcial (mg$CaCO_3$/L) | 151 | 121 | 210 | 126 | 142 | 115 | 224 | 124 |
| Alcal. Total (mg$CaCO_3$/L) | 196 | 160 | 285 | 170 | 189 | 158 | 285 | 162 |
| AVT (mg HAc/L) | - | - | 28 | 10 | - | - | 23 | 11 |
| AB (mg$CaCO_3$/L) | - | - | 284 | 168 | - | - | 279 | 162 |

As variações nos valores dos parâmetros de monitoramento ocorridas nestas etapas estão de acordo com Duarte (2006), que também operou o reator R2 na ausência de co-substratos, somente com 14 mg/L de LAS como fonte de carbono na alimentação. Os valores de DQO mantiveram-se abaixo de 50 mg/L e não foi possível detectar a produção de metano.

Quanto à remoção de LAS, nas Figuras 5.10 e 5.11 observa-se a significativa redução na quantidade de LAS presente no efluente dos reatores, passando de cerca de 12 para até 4 mg/L. Durante estas etapas, na ausência de outras fontes de carbono, acredita-se que os microrganismos presentes nos materiais suportes consumiram o LAS do afluente bem como o adsorvido. Na Figura 5.12 observa-se aumento significativo na eficiência de remoção do surfactante em ambos os reatores atingindo valores próximos a 70%.

Em reator preenchido com espuma de poliuretano e inoculado com lodo de reator UASB tratando dejetos de suinocultura, Duarte (2006) obteve até 90% de remoção de LAS na ausência de outras fontes de carbono.

### 5.3.4. Variações espaciais realizadas durante a operação dos reatores

Conforme apresentado na Tabela 4.4, foram realizadas quatro variações espaciais (análises das amostras coletadas ao longo do comprimento dos reatores) no RAHLF1 e RAHLF2 durante os 345 dias de operação. Os valores obtidos em todas as análises estão apresentados no Apêndice C.

5.3.4.1. Primeira Variação Espacial

Ao final da primeira etapa (alimentação somente com esgoto sintético), no 31° dia de operação, amostras da fase líquida foram coletadas ao longo dos reatores (L/D iguais a 2, 4, 8, 12 e 16). O afluente foi considerado L/D igual a 0, e o efluente, L/D igual a 20.

Os reatores apresentaram consumo contínuo de matéria orgânica. Para o primeiro reator, praticamente toda a matéria orgânica, cerca de 95%, já havia sido degradada no ponto L/D igual a 4, enquanto que no segundo reator, tal situação ocorreu no ponto L/D igual a 8, conforme pode ser visto na Figura 5.13. A remoção total no RAHLF1 e RAHLF2 foi de 97%, valor ligeiramente maior que os 94% encontrados por Duarte (2006) em RAHLF inoculado com lodo de reator UASB tratando dejetos de suinocultura e alimentado com esgoto sintético.

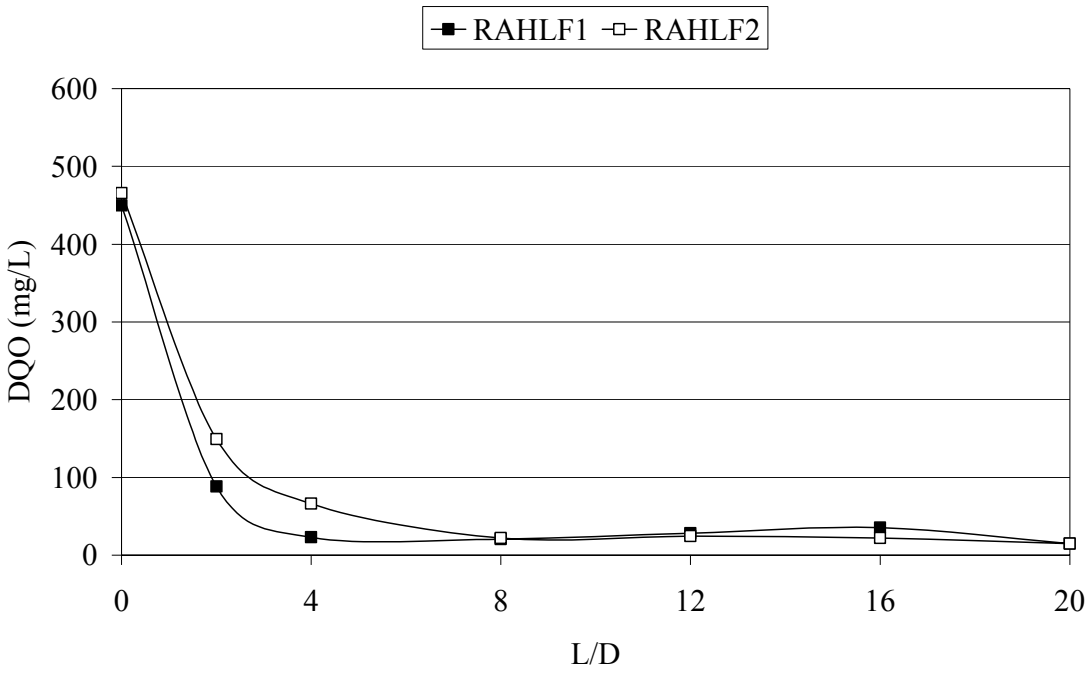



Figura 5.13: Variação espacial de DQO filtrada ao final da Etapa I, após 31 dias de operação dos reatores alimentados somente com esgoto sintético.

Na Figura 5.14 está mostrado o comportamento da velocidade de consumo da matéria orgânica à medida que esta vai percorrendo a extensão dos reatores. Os valores de velocidade de consumo de DQO foram obtidos através da derivada em cada ponto da

concentração da matéria orgânica em função do tempo de detenção hidráulica referente ao ponto.

Neste caso, as variações foram semelhantes às concentrações. No início as velocidades em ambos os reatores foram mais elevadas (300 mg/L.h no RAHLF1 e 250 mg/L.h no RAHLF2) e diminuíram à medida que reduziu a disponibilidade de matéria orgânica no reator, passando para 170 mg/L.h, aproximadamente, até permanecerem constantes e próximas a zero.

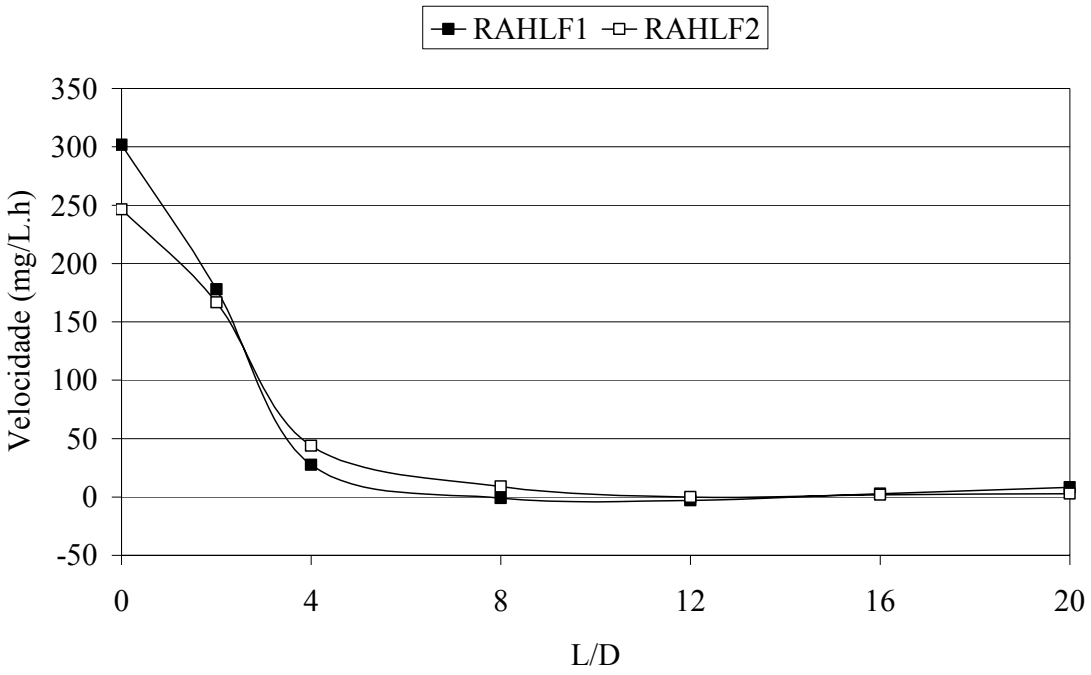



Figura 5.14: Variação espacial da velocidade de consumo da DQO ao final da Etapa I, após 31 dias de operação dos reatores alimentados somente com esgoto sintético.

Em relação aos ácidos voláteis, na Figura 5.15 observa-se que somente os ácidos acético e propiônico foram detectados ao longo dos reatores, em variação semelhante a obtida por Duarte (2006). Em ambos os reatores, o ácido propiônico não foi mais detectado a partir do ponto L/D igual a 8. O ácido acético esteve presente até o penúltimo trecho do RAHLF1 (L/D igual a 16) e, praticamente, em toda a extensão do RAHLF2. Observa-se, contudo, que as concentrações dos ácidos orgânicos foram ligeiramente maiores no RAHLF2. Provavelmente, tal produção tenha sido favorecida pela presença da argila expandida, que estimula o crescimento de bactérias produtoras de ácidos, conforme observado por Leite (2003).

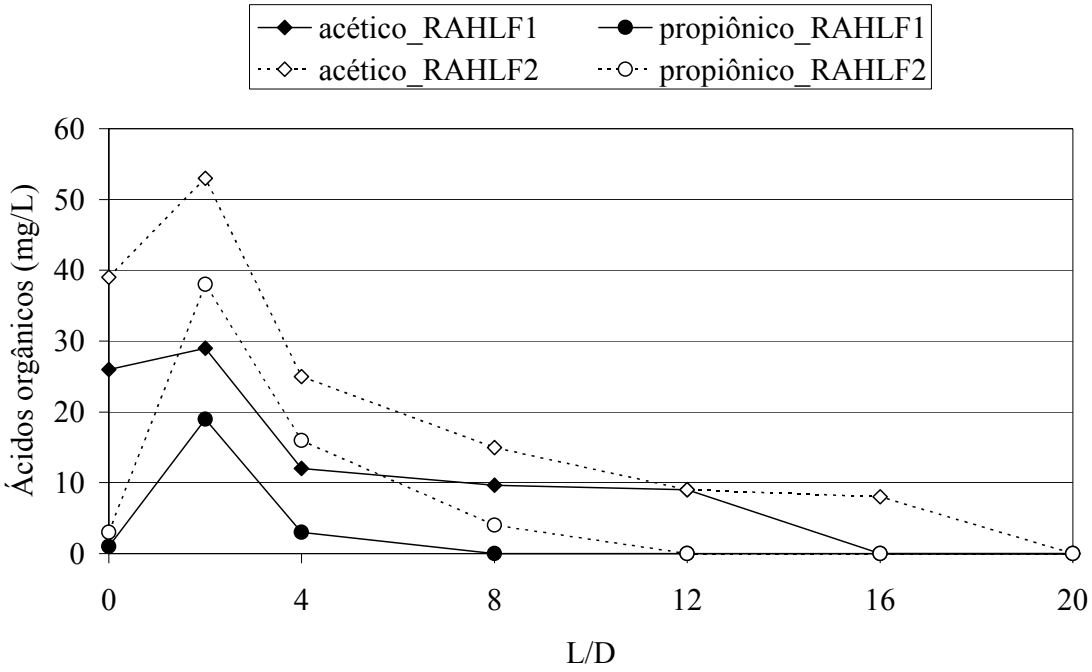



Figura 5.15: Variação espacial de ácidos orgânicos ao final da Etapa I, após 31 dias de operação dos reatores alimentados somente com esgoto sintético.

5.3.4.2. Segunda Variação Espacial

No 157° dia de operação dos reatores (125 dias de operação com LAS) foi realizada a segunda variação espacial para avaliar as concentrações de LAS, DQO filtrada, sulfato, sulfeto e ácidos ao longo dos reatores. Amostras dos materiais suportes também foram retiradas para exame das morfologias microbianas presentes nos diferentes trechos dos reatores.

Da mesma maneira que na primeira etapa, na Figura 5.16 observa-se que, nesta nova fase, houve consumo de matéria orgânica que foi degradada em 83% antes do ponto L/D igual a 4 no RAHLF1 e em 80% até o ponto L/D igual a 8 no RAHLF2. A degradação total foi de 90% e 93% no primeiro e segundo reatores, respectivamente.

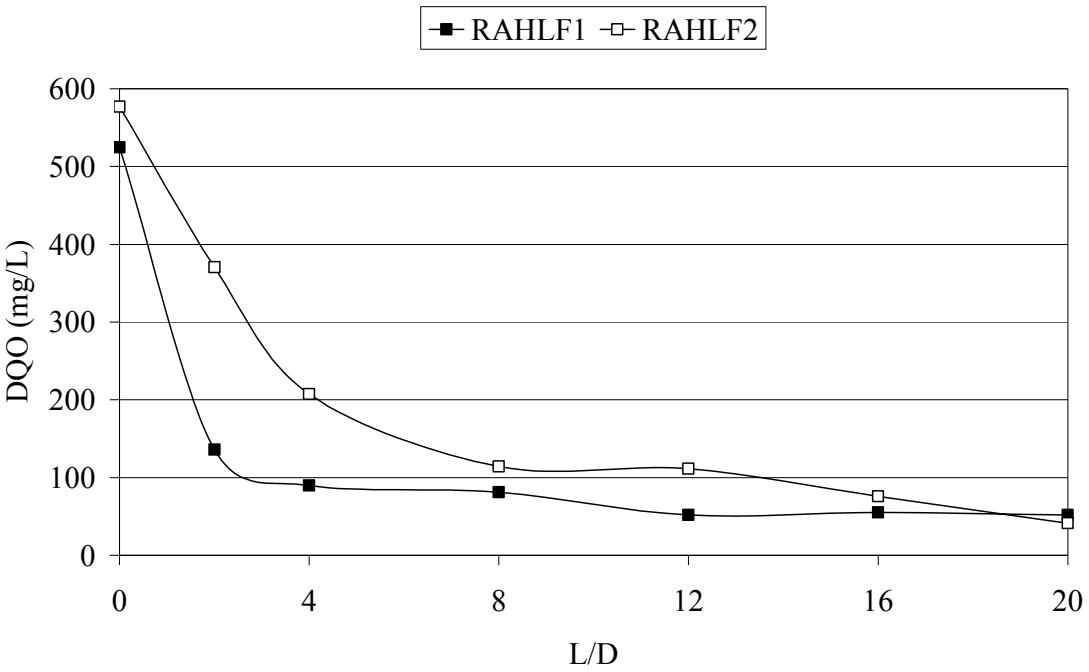



Figura 5.16: Variação espacial de DQO filtrada durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

As velocidades de degradação de matéria orgânica nesta variação espacial foram semelhantes às encontradas na variação anterior (300 e 250 mg/L.h para RAHLF1 e RAHLF2, respectivamente) quando ainda não havia presença de LAS na alimentação (Figura 5.17). No entanto, pode-se notar para o reator de leito misto (RAHLF2), que as velocidades foram menores no início (aproximadamente 150 mg/L.h) quando comparadas às velocidades no RAHLF1 (325 e 180 mg/L.h em L/D iguais a 0 e 2, respectivamente). Porém, RAHLF2 atingiu eficiência de remoção final maior que RAHLF1 por manter velocidades de degradação mais elevadas (em média, 29 mg/L.h), enquanto RAHLF1 apresentava 7 mg/L.h a partir do ponto L/D igual a 4 até o final do reator.

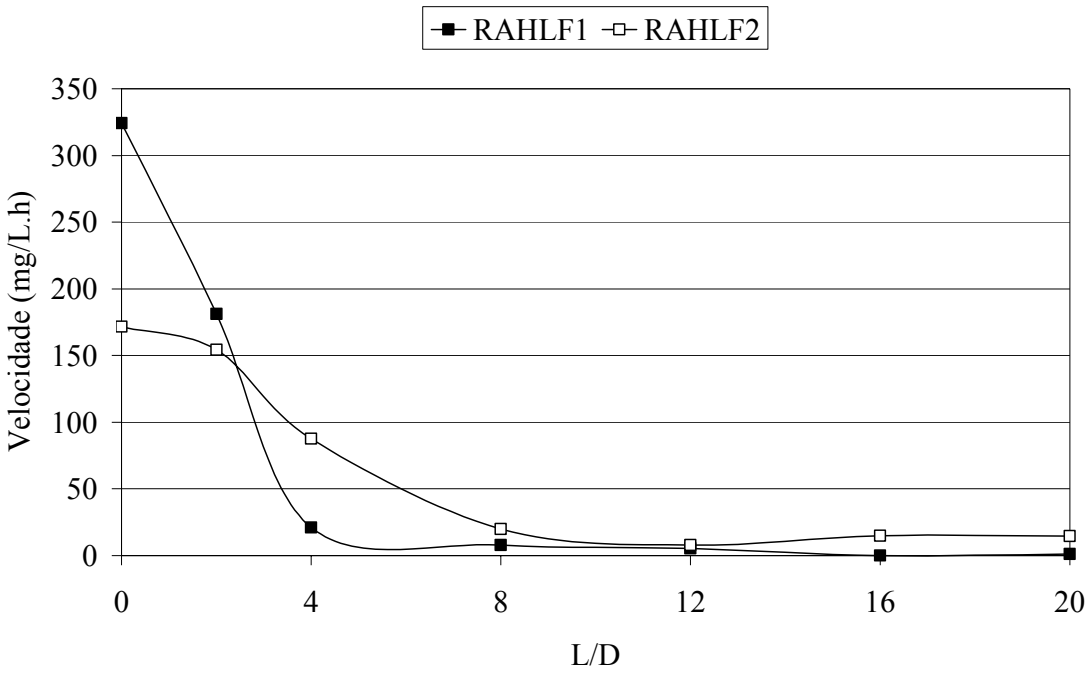



Figura 5.17: Variação espacial da velocidade de consumo da DQO durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

Nesta primeira variação espacial realizada durante a segunda etapa de operação dos reatores também foram feitas análises de cromatografia líquida para determinação da concentração de LAS em cada ponto de amostragem do reator. Os resultados estão apresentados na Figura 5.18 e pode-se verificar, para ambos os reatores, leve diminuição na concentração de LAS à medida que aumenta a distância da entrada do reator. A remoção de LAS aos 157 dias de operação foi de 35% no RAHLF1 e 41% no RAHLF2 e foi relacionada aos fenômenos de degradação biológica e adsorção no material suporte e biomassa.

A variação observada na Figura 5.18 está próxima a obtida por Duarte (2006) em condições semelhantes de alimentação e inóculo. No entanto, as eficiências de remoção foram menores que as obtidas neste trabalho, ou seja, Duarte (2006) obteve para reator preenchido com espuma de poliuretano valores de remoção de LAS nas variações espaciais de 27% e 29%.

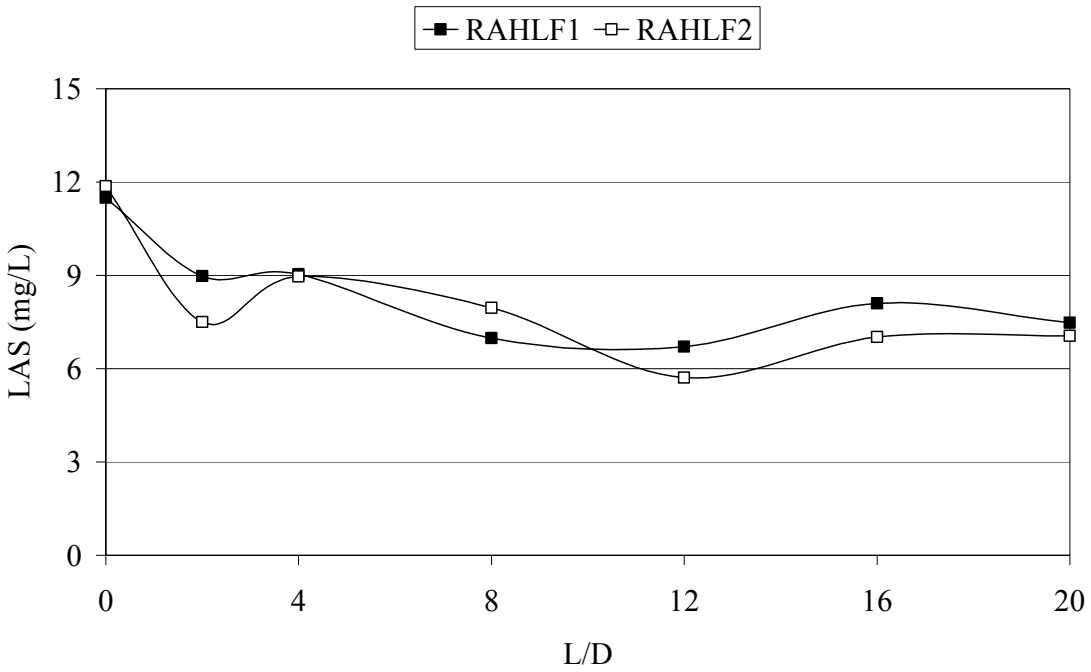



Figura 5.18: Variação espacial de LAS ao longo dos reatores durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

Na Figura 5.19 estão apresentas as velocidades de consumo de LAS ao longo dos reatores durante o 157° dia de operação. Velocidades negativas aparecem em momentos em que a concentração de LAS esteve maior que no ponto anterior.

Exceto para os pontos L/D iguais a 4, 16 e 20, a velocidade de degradação do LAS no reator de leito misto (RAHLF2) foi maior que a encontrada no RAHLF1, principalmente no início dos reatores (L/D igual a 0) quando a velocidade no RAHLF2 foi o dobro (4 mg/L.h) da velocidade no RAHLF1 (2 mg/L.h).

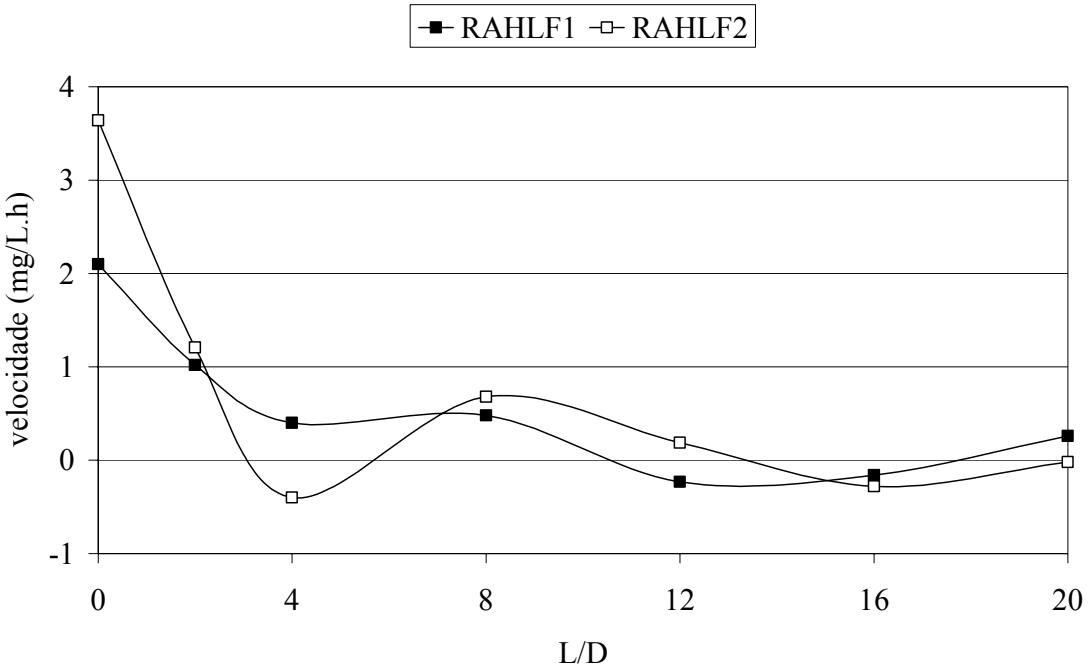



Figura 5.19: Variação espacial da velocidade de consumo de LAS durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

.

As análises cromatográficas de ácidos ao longo do reator preenchido com carvão vegetal (RAHLF1) mostraram a presença somente dos ácidos acético e propiônico em perfil semelhante ao obtido após a primeira etapa de operação. A concentração de ácido acético no início do reator era de, aproximadamente, 40 mg/L e foi diminuindo ao longo do reator até chegar a zero no ponto L/D igual a 12. Ácido propiônico esteve presente em concentrações abaixo de 10 mg/L até o ponto L/D igual a 8. No reator de leito misto (RAHLF2) detectou-se a presença do ácido isovalérico em baixas concentrações (menores que 5 mg/L), além do ácido acético, que variou de abaixo do limite de detecção até 50 mg/L, e do ácido propiônico, que atingiu até 12 mg/L, (Figura 5.20).

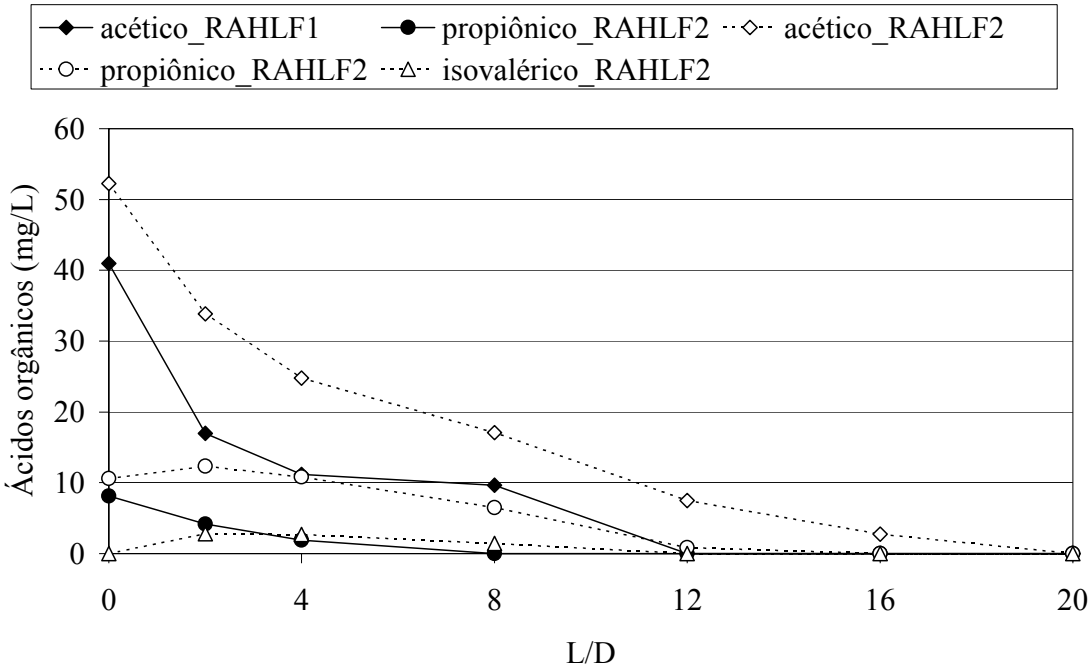



Figura 5.20: Variação espacial de ácidos orgânicos durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

Na Figura 5.21 estão apresentas as concentrações de sulfato e sulfeto encontradas ao longo dos reatores. É importante destacar que análises da solução de LAS (14 mg/L), do esgoto sintético sem surfactante e acrescido de LAS (14 mg/L), apresentaram concentrações de sulfato iguais a 1, 3 e 4 mg/L, respectivamente.

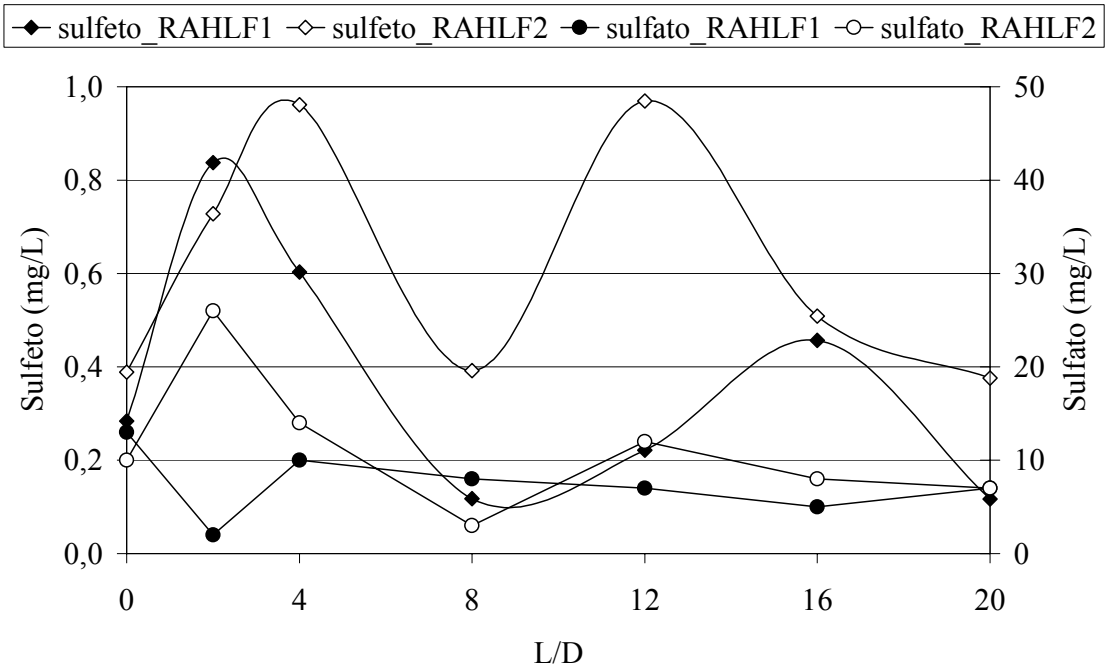



Figura 5.21: Variação espacial da concentração de sulfato e sulfeto durante Etapa II, após 157 dias de operação dos reatores (125 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

Para o RAHLF1 pode-se notar, no primeiro trecho do reator, a diminuição na concentração de sulfato ($SO_4^{2-}$) e aumento na concentração de sulfeto ($S^{2-}$). Provavelmente, os microrganismos presentes nessa região usaram o sulfato tanto para assimilação quanto para redução desassimilativa, pois sua concentração no meio foi baixa. A partir do segundo trecho houve ligeiro aumento na concentração de sulfato que se manteve praticamente constante até o final do reator. Nesta região pode estar ocorrendo liberação de sulfato existente na molécula do LAS. Quanto ao sulfeto, este deve estar sendo assimilado ou proveniente da redução do sulfato em função dos microrganismos presentes em cada trecho do reator.

No RAHLF2, sulfato e sulfeto apresentaram comportamentos semelhantes. Conforme aumentava a concentração de sulfato (possivelmente vindo do LAS), ele foi assimilado e reduzido pelos microrganismos, conseqüentemente, aumentando a concentração de sulfeto. Em baixas concentrações, o sulfato é suficiente apenas para redução assimilativa pelos microrganismos, e, portanto poderá ocorrer diminuição na concentração de sulfeto, uma vez que não será formado. Provavelmente, as variações nas concentrações de sulfato e sulfeto nos reatores justifica-se pela diversidade morfológica no biofilme.

Semelhante aos ácidos orgânicos (ácido acético e ácido propiônico) os valores observados para sulfato e sulfeto foram maiores no RHALF2 (leito misto) em relação ao RAHLF1 (carvão vegetal).

5.3.4.3. Terceira Variação Espacial

Após 266 dias de operação dos reatores (234 dias de operação com LAS) foi realizada segunda variação espacial para as mesmas condições de alimentação da variação anterior (segunda etapa: concentração de LAS igual a 14 mg/L; TDH de 12 horas).

As variações de DQO filtrada para ambos os reatores estão apresentadas na Figura 5.22, as quais mostraram comportamento semelhante ao encontrado anteriormente, com a maior parte do consumo ocorrendo no início do reator. Todavia, tanto o RAHLF1 quanto o RAHLF2 apresentaram ligeiro aumento na concentração de DQO filtrada no interior dos reatores com posterior diminuição no trecho final (L/D igual a 16). No ponto L/D igual a 8 o RAHLF1 havia consumido cerca de 93% da matéria orgânica afluente enquanto no RAHLF2 esse valor foi de 90%. A degradação total neste dia foi de 98% e 97%, respectivamente, para concentrações afluentes de, aproximadamente, 14,2 e 14,5 mg/L de LAS.

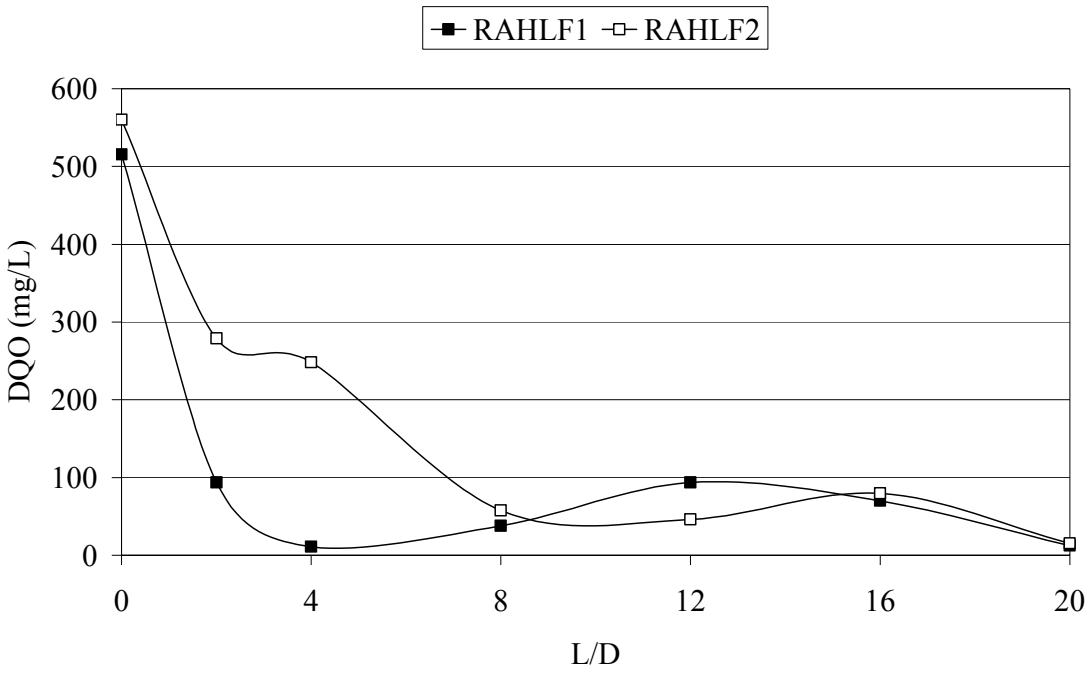



Figura 5.22: Variação espacial de DQO filtrada ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

Aos 266 dias de operação, no RAHLF1 foram observados maiores velocidades de consumo de matéria orgânica no início do reator (350 mg/L.h) do que no RAHLF2 (230 mg/L.h). No entanto, no reator de leito misto os valores foram próximos a 50 mg/L.h em L/D iguais a 4 e 8, valores estes mais elevados que os encontrados no RAHLF1 nas mesmas posições (Figura 5.23). A partir deste ponto ambos os reatores mantiveram-se com velocidades próximas a zero.

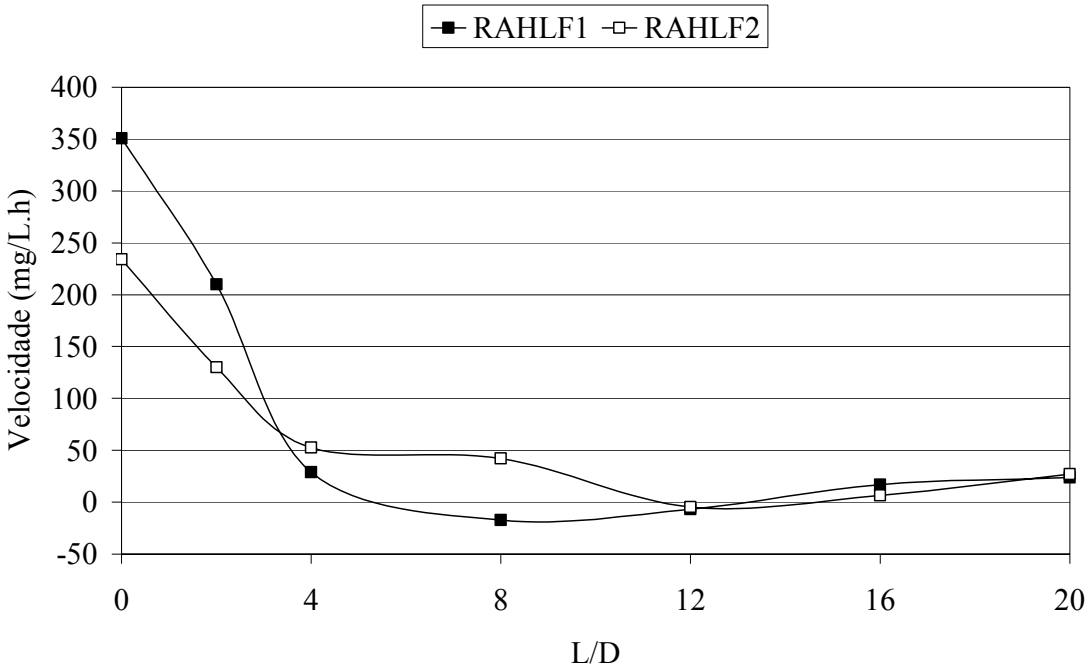



Figura 5.23: Variação espacial da velocidade de consumo de DQO ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

Com os resultados das análises das amostras coletadas ao longo dos reatores observou-se que a remoção do LAS ocorreu praticamente nos primeiros trechos do reator (L/D igual a 2 no RAHLF1 e L/D igual a 4 no RAHLF2) (Figura 5.24). No 234° dia de operação dos reatores após a adição do surfactante à alimentação, no RAHLF1 a remoção de LAS foi de aproximadamente 20%, e no RAHLF2 de 26%. Tais valores puderam ser calculados com os dados de entrada e saída obtidos durante a variação espacial dos reatores.

Pode-se notar que as eficiências obtidas nesta variação para ambos os reatores foram menores que as alcançadas na anterior (35% e 41% no RAHLF1 e RAHLF2, respectivamente), realizada após 125 dias de operação com LAS. Provavelmente, nesta

nova fase (após 234 dias da adição de LAS), os materiais suportes e a biomassa estavam saturados com o surfactante e degradaram preferencialmente o LAS adsorvido em relação àquele presente no afluente. Anteriormente, a eficiência de remoção foi maior devido à degradação e à adsorção, que deveria estar ocorrendo em velocidades mais elevadas.

Duarte (2006) encontrou, após 108 dias de operação, concentração de LAS no efluente igual à no afluente e considerou que havia ocorrido a total saturação do leito formado pela espuma de poliuretano e biomassa. A partir desse dia, as eficiências de remoção obtidas foram atribuídas à degradação biológica. No caso deste trabalho, por várias vezes afluente e efluente apresentaram as mesmas concentrações ou bastante próximas, como nos 90º e 200º dias de operação no RAHLF1 (Figura 5.10) e 146º e 270º dias no RAHLF2 (Figura 5.11). Devido à diferença entre os materiais suportes utilizados, os reatores apresentaram comportamento distinto quanto ao tempo de operação necessário para que as concentrações no afluente e efluente igualassem. Assim, torna-se difícil assumir o momento em que ocorreu total saturação do leito. Acredita-se, então, que durante todo o período de operação estava ocorrendo adsorção do LAS nos materiais suporte e biofilme. O LAS adsorvido era preferencialmente degradado em relação àquele presente na alimentação e, quando utilizados pelos microrganismos, liberava os sítios do material suporte para a adsorção de outra molécula de LAS do afluente.

As menores velocidades de consumo de LAS apresentadas na Figura 5.25 (abaixo de 3 mg/L.h) confirmam os valores reduzidos de remoção obtidos nesta variação em relação a anterior.

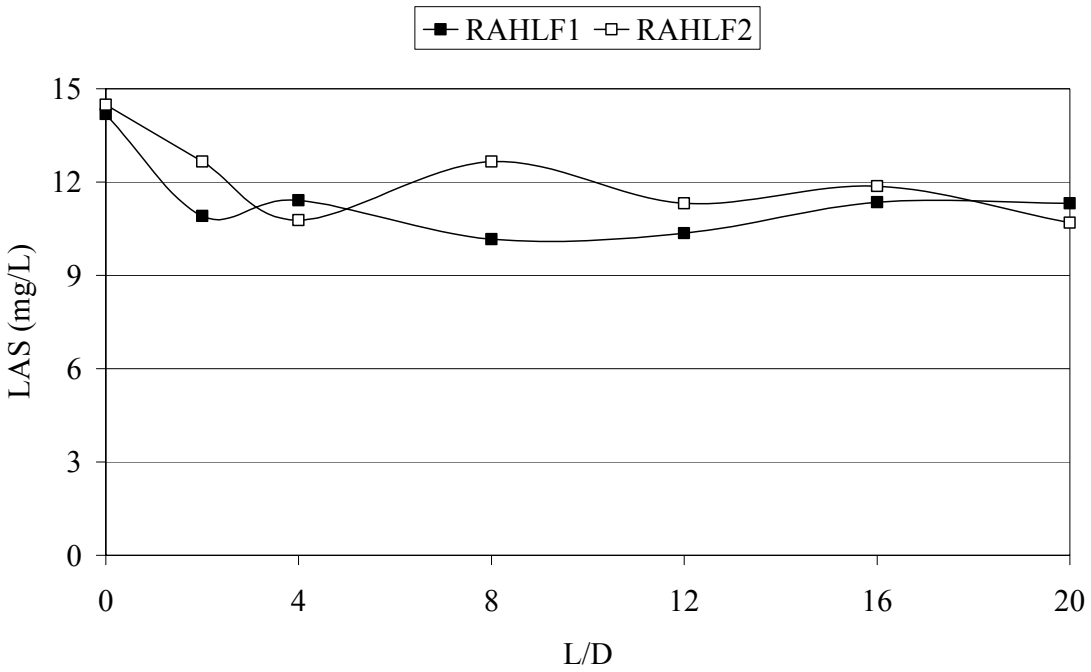



Figura 5.24: Variação espacial de LAS ao longo dos reatores ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

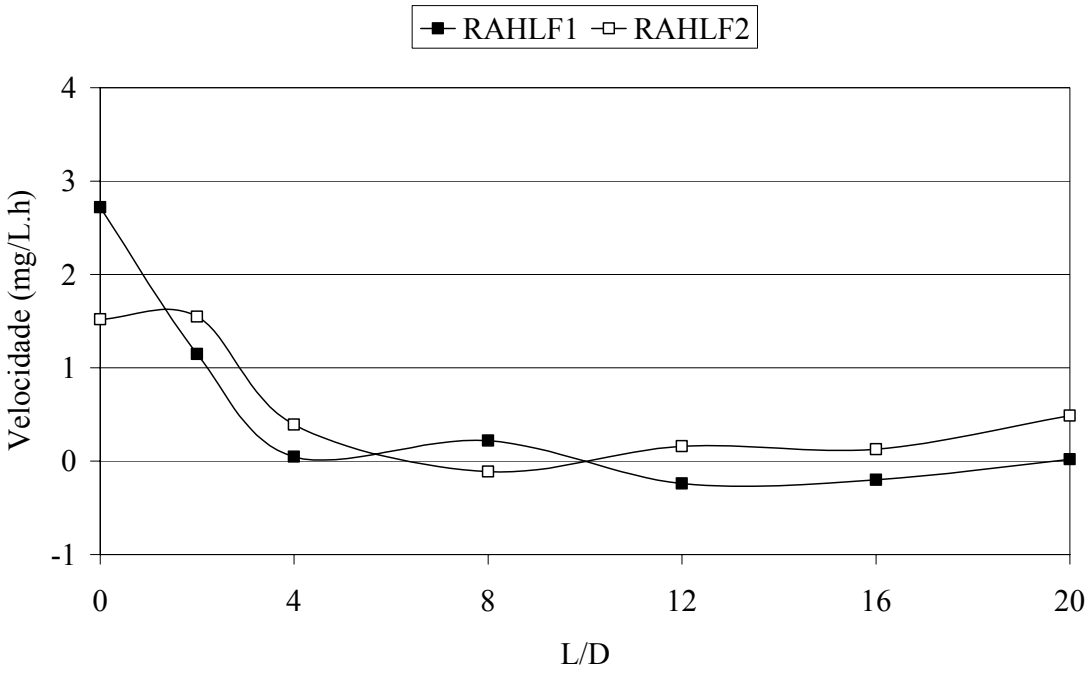



Figura 5.25: Variação espacial da velocidade de consumo de LAS ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

Da mesma maneira que na variação anterior, no RAHLF1 foi detectada a presença dos ácidos acético (menos que 10 mg/L) e propiônico, este último em menor quantidade, com concentrações próximas a zero. Porém, no RAHLF2, nos primeiros quatro pontos do reator (L/D iguais a 2, 4, 8 e 12), houve produção e consumo dos ácidos propiônico, isovalérico, butírico e isobutírico (Figura 5.26). O ácido acético foi encontrado no início do reator em concentrações de até 17 mg/L e consumido até o ponto L/D igual a 16. Essa diferença existente entre os dois reatores quanto à quantidade de ácidos, bem como suas concentrações, pode ser explicada pelos diferentes materiais suportes que formaram os leitos dos reatores. Em trabalhos realizados em RAHLF preenchidos com argila expandida mostraramverificou-se a produção de ácidos em virtude de maior imobilização de microrganismos acidogênicos neste suporte (LEITE, 2005). Além disso, quando comparada à quantidade de ácidos orgânicos encontrada na variação espacial realizada após 157 dias de operação, aos 266 dias, as concentrações foram menores, indicando que houve maior consumo pela comunidade microbiana. Assim, quanto melhor o estabelecimento da comunidade microbiana, maior a degradação da matéria orgânica e, consequentemente, maior a produção e consumo de ácidos orgânicos.

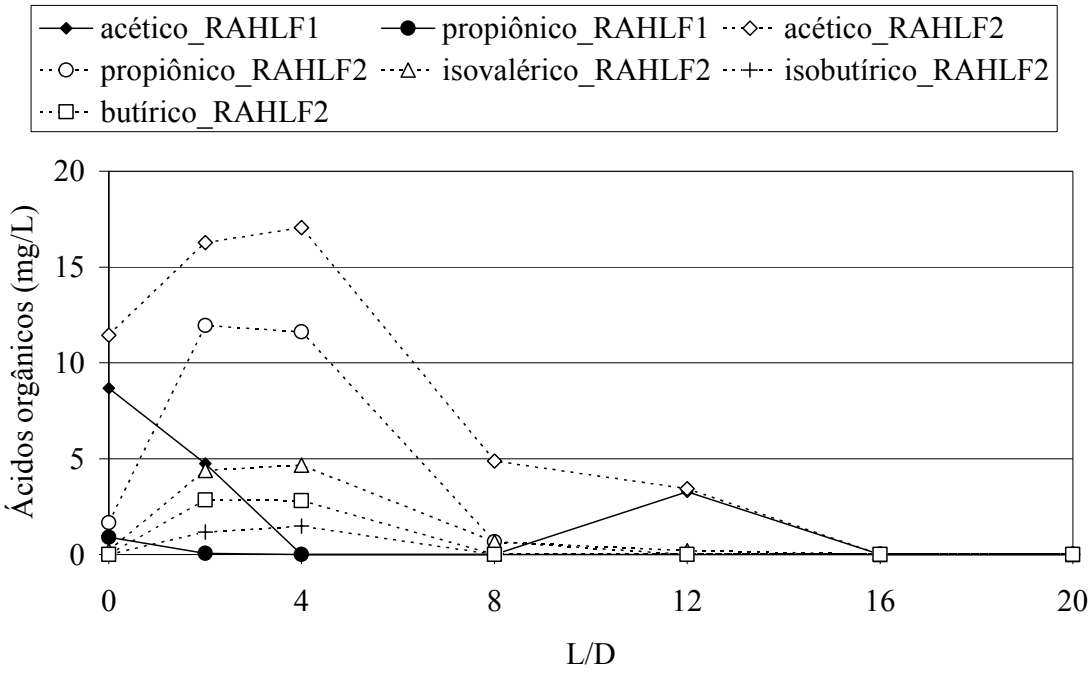



Figura 5.26: Variação espacial de ácidos orgânicos ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

As análises de sulfato e sulfeto (Figura 5.27) mostraram que suas concentrações mantiveram-se semelhantes a variação anterior, no entanto, com valores ligeiramente menores na faixa de 0,1 a 0,8 mg/L para sulfeto e cerca de 2 a 42 mg/L para sulfato. Novamente, o sulfato gerado no interior dos reatores deve ser proveniente do LAS e apresentou comportamento semelhante ao descrito anteriormente.

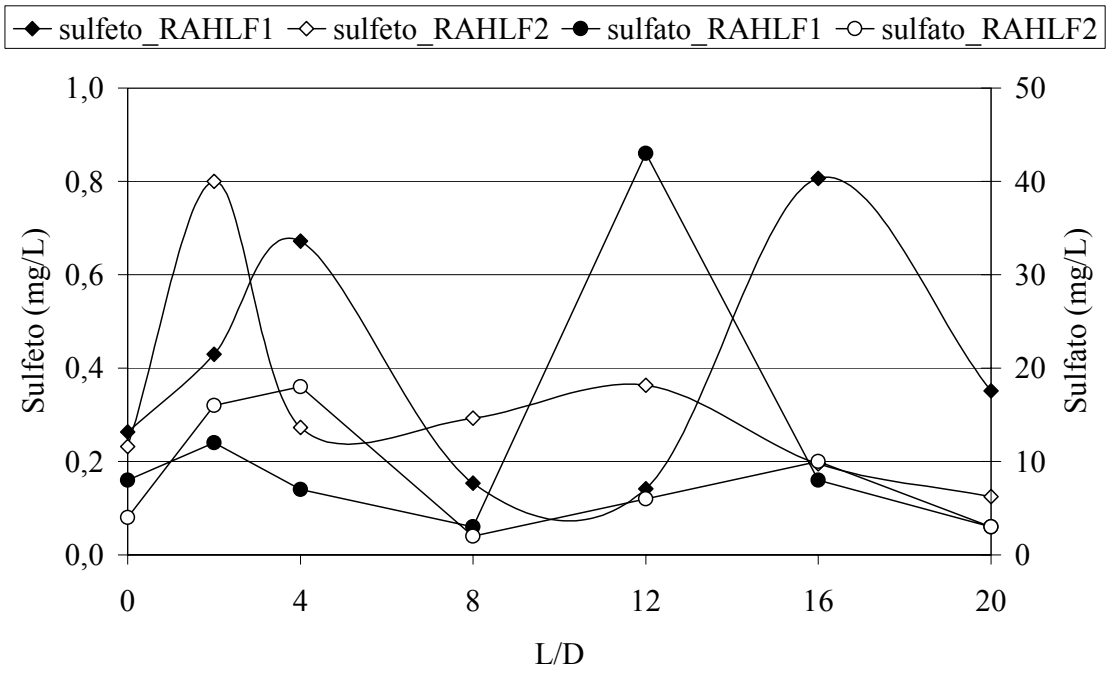



Figura 5.27: Variação espacial da concentração de sulfato e sulfeto ao final da Etapa II, após 266 dias de operação dos reatores (234 dias alimentados com esgoto sintético e LAS).

5.3.4.4. Quarta Variação Espacial

Ao final da quarta etapa (alimentação somente com LAS), após 344 dias de operação dos reatores, novas análises foram feitas com amostras retiradas dos pontos de amostragem ao longo dos reatores.

Durante a quarta etapa de operação dos reatores, os valores de DQO afluente foram menores devido à retirada das fontes de carbono da alimentação. Assim, tornou-se difícil medir e quantificar sua remoção ao longo dos reatores.

Na Figura 5.28 estão apresentados os valores da concentração de LAS ao longo dos reatores no final da operação. Da mesma maneira que anteriormente, notou-se que grande parte do LAS foi removido no primeiro trecho dos reatores (59% no RAHLF1 e

50% no RAHLF2). No reator preenchido com carvão vegetal (RAHLF1), a concentração do surfactante variou um pouco ao longo do reator chegando a remoção final de 62%, enquanto que, no reator preenchido com argila expandida e espuma de poliuretano (RAHLF2), a concentração de LAS permaneceu praticamente constante até o último trecho com remoção total de 67%.

Ao retirar as fontes de carbono do afluente do reator preenchido com espuma de poliuretano e inoculado com lodo de reator UASB tratando dejetos de suinocultura, Duarte (2006) obteve remoção de 86% de LAS em variação espacial realizada durante esta última etapa.

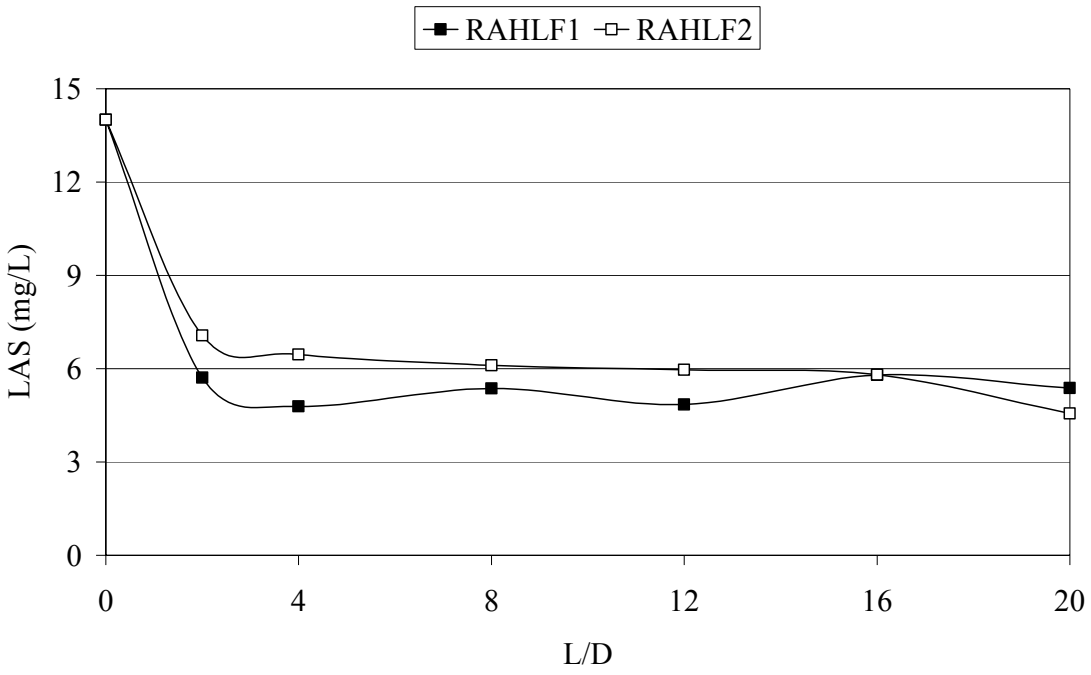



Figura 5.28:Variação espacial de LAS ao longo dos reatores ao final da Etapa IV (reatores alimentados somente com LAS), após 344 dias de operação.

Após a retirada das fontes de carbono, notou-se aumento na velocidade de consumo de LAS no primeiro trecho dos reatores (L/D igual a 2) de 1,15 para 3,84 mg/L.h no RAHLF1 e de 1,55 para 3,14 mg/L.h no RAHLF2. Na Figura 5.29 observa-se que a partir de L/D = 4 a velocidade torna-se quase nula aumentando um pouco ao final dos reatores.

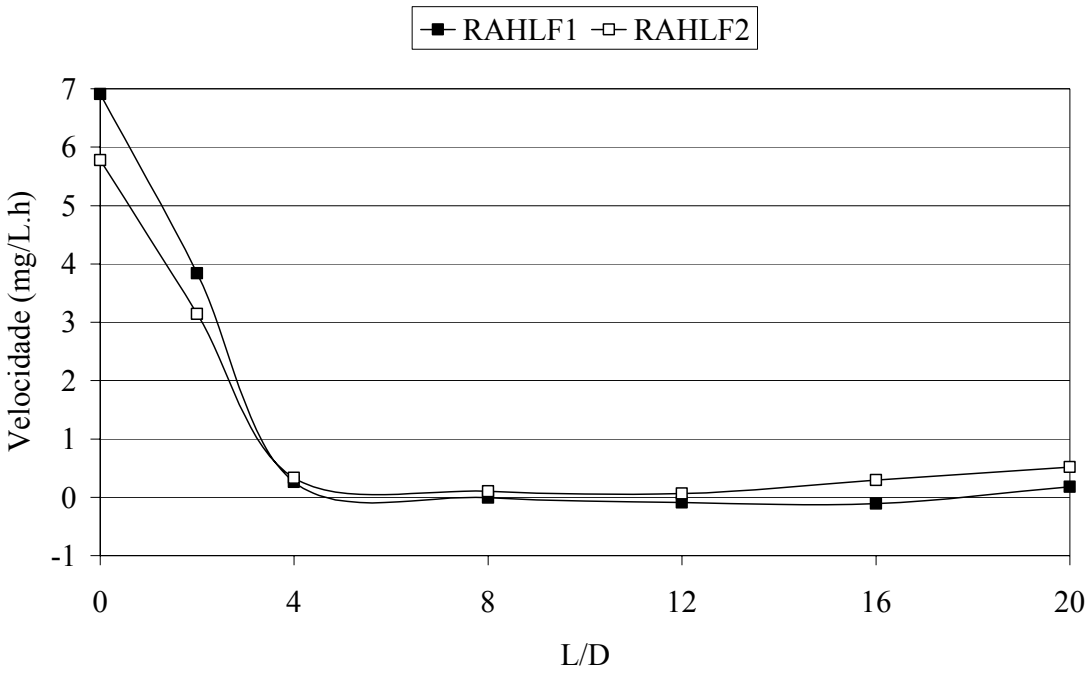



Figura 5.29: Variação espacial da velocidade de consumo de LAS ao final da Etapa IV (reatores alimentados somente com LAS), após 344 dias de operação.

Assim como observado nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12, os resultados encontrados neste perfil confirmam maior remoção de LAS após a retirada de outras fontes de carbono em ambos os reatores.

Com os resultados das análises de monitoramento observou-se que após a retirada das fontes de carbono da alimentação dos reatores, a produção de ácidos voláteis totais diminuiu significativamente. Os resultados das análises cromatográficas confirmaram esses resultados (Figura 5.30). Somente ácido acético foi detectado pelo método cromatográfico em concentrações próximas a 4 mg/L nas amostras dos pontos L/D igual a 16 no RAHLF1 e L/D iguais a 0 e 8 no RAHLF2. Nos outros pontos o ácido acético não esteve presente ou apresentou valores abaixo do limite de detecção.

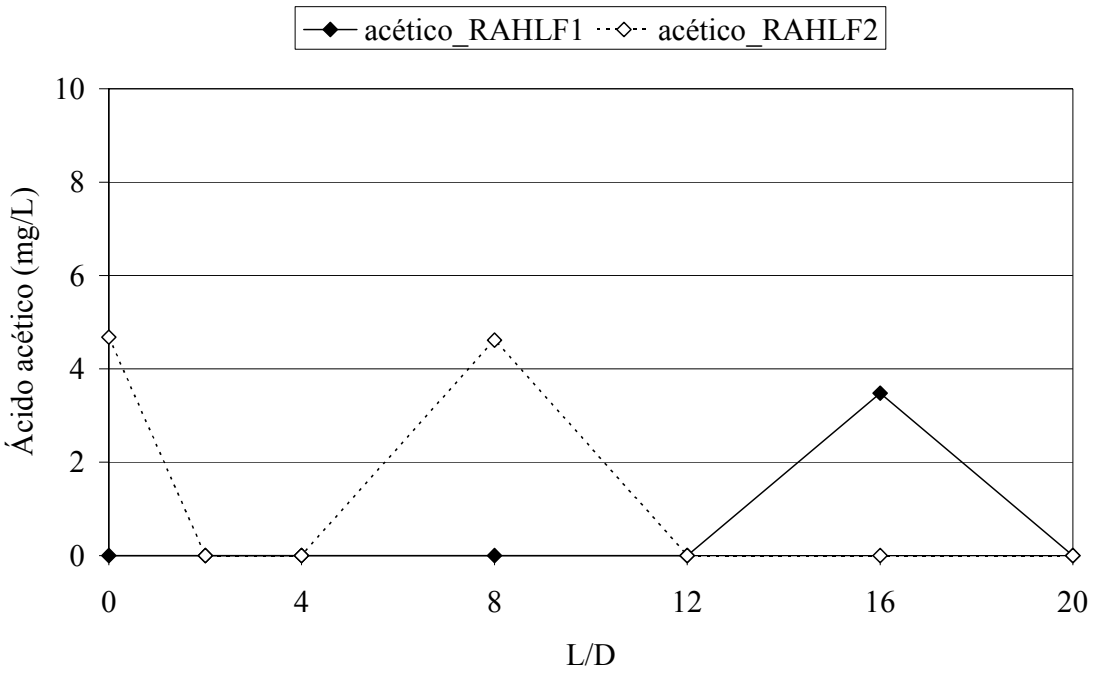



Figura 5.30: Variação espacial de ácido acético ao final da Etapa IV (reatores alimentados somente com LAS), após 344 dias de operação.

Na Figura 5.31 observa-se que as concentrações de sulfato e sulfeto estiveram abaixo das obtidas nas variações anteriores (entre 0 e 1 mg/L para sulfato e menor que 0,2 mg/L para sulfeto). Sulfato somente esteve presente no início dos reatores (L/D iguais a 0 e 1), não sendo encontrado a partir do ponto L/D igual a 4. Sulfeto esteve presente em toda a extensão do reator em variação semelhante as obtidas anteriormente, porém em concentrações muito mais baixas.

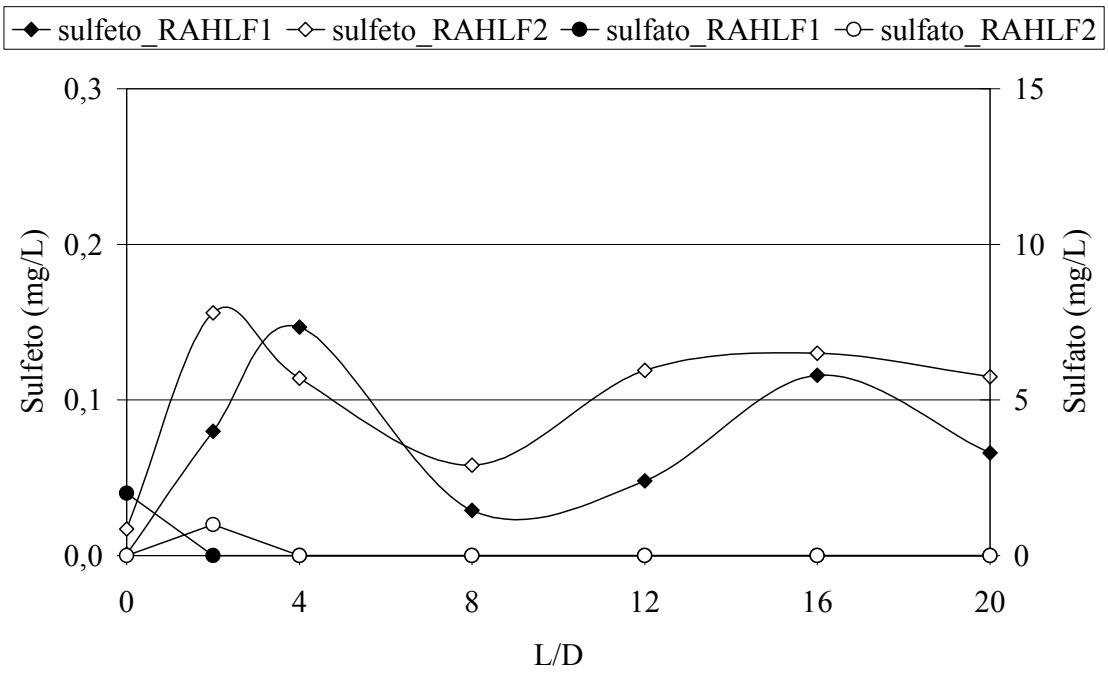



Figura 5.31: Variação espacial da concentração de sulfato e sulfeto ao final da Etapa IV (reatores alimentados somente com LAS), após 344 dias de operação.

5.3.4.5. Cinética de consumo de LAS durante as Variações Espaciais

Para avaliação cinética, foram ajustados modelos aos pontos experimentais obtidos para remoção de LAS durante a 4ª variação espacial utilizando o Software Microcal Origin 7.0® (método de Levenberg-Marquardt), para determinação dos coeficientes cinéticos aparentes. Os reatores foram considerados como tubular ideal e o TDH considerado foi calculado com base no volume líquido do reator (volume de escoamento), considerando distribuição uniforme do suporte no interior dos reatores.

Os resultados de consumo de LAS ao longo dos reatores apresentaram melhor resposta para o modelo cinético de primeira ordem modificado.

O balanço de massa considerando reator tubular ideal para cinética de primeira ordem resultou na equação 5.1.

$$C_S = C_{SR} + (C_{S0} - C_{SR}).e^{\left(-k_1^{app}.TDH\right)} \qquad \text{Equação 5.1}$$

Sendo:

$C_S$ = concentração de LAS ao longo do comprimento do reator (diferentes TDHs),

$C_{SR}$ = concentração residual de LAS,

$C_{S0}$ = concentração inicial,
TDH = tempo de detenção hidráulica teórico, com base no volume líquido,
$k_1^{app}$ = coeficiente cinético aparente de primeira ordem.

Os parâmetros cinéticos obtidos estão apresentados na Tabela 5.6 e mostram que quanto maior o $k_1^{app}$, maior a inclinação da curva formada pela concentração de LAS em função dos pontos de amostragem ao longo do reator, como foi observado na Figura 5.29. Assim, para maior $k_1^{app}$, maior a velocidade de degradação e maior o valor da remoção de LAS.

Portanto, independentemente da espuma de poliuretano apresentar elevada capacidade de adsorção, com os resultados verificou-se que o carvão vegetal, com reduzida capacidade de adsorção, pode ser usado como material suporte visando a remoção de LAS. Isso mostra alternativa viável de utilização, por exemplo, em reatores em escala real.

Tabela 5.6: Constantes cinéticas obtidas para remoção de LAS nos reatores anaeróbios após quarta etapa de operação.

| etapa | IV | |
|---|---|---|
| | **RAHLF1** | **RAHLF2** |
| $k_1^{app}$ ($h^{-1}$) | 2,52 ± 0,90 | 1,38 ± 0,38 |
| $C_{SR}$ | 5,2 | 5,8 |
| $R^2$ | 0,99 | 0,97 |

Observando o valor de $C_{SR}$ e a Figura 5.28 pode-se notar que, de acordo com o modelo cinético de primeira ordem modificado, o reator atinge a concentração residual final de LAS em um tempo de detenção hidráulica (TDH) de aproximadamente 4 horas em ambos os reatores.

### 5.3.5. Balanço de Massa para LAS

Aos 169 dias de operação dos reatores, amostras de material suporte foram retiradas dos reatores para realização da extração do LAS adsorvido nos suportes segundo metodologia descrita no item 4.7. Com o valor da massa de LAS adsorvida no

suporte e na biomassa, juntamente com o valor de sólidos totais, foi possível realizar cálculos de balanço de massa do sistema e determinar a fração de LAS degradada biologicamente.

Com os resultados observou-se que aproximadamente 3178 mg de LAS entraram no RAHLF1, 2297 mg foram coletados no efluente e 177 mg estavam adsorvidos no carvão vegetal e biomassa. Assim, pode-se concluir que houve cerca de 28% de remoção sendo que 22% de todo o LAS adicionado ao sistema durante 169 dias foi removido por degradação biológica.

Com as amostras de material suporte coletadas aos 266 dias de operação dos reatores (terceira variação espacial) também foram feitos ensaios de extração do LAS adsorvido. Os suportes foram retirados dos cinco pontos de amostragem dos reatores, misturados e separados em duas partes para realização da extração em duplicata.

Como no perfil anterior, somente foi possível calcular a quantidade de LAS removida por degradação biológica para o reator preenchido com carvão vegetal (RAHLF1). Da mesma maneira que anteriormente, os resultados da análise de sólidos totais realizados para a espuma não apresentaram valores confiáveis, provavelmente devido ao fato de ter sido usada quantidade muito pequena de suporte (cerca de 0,025 mg de espuma). Dessa maneira, os erros experimentais foram muito grandes e dificultaram os cálculos de balanço de massa.

Para RAHLF1, com os resultados verificou-se que aproximadamente 5573 mg de LAS entraram no reator, 3940 mg foram coletados no efluente e 558 mg estavam adsorvidos no carvão vegetal e biomassa. Assim, pode-se concluir que dos 29% de LAS removidos durante 266 dias de operação, cerca de 19% foram degradados biologicamente.

Ao final da operação dos reatores, todo o material suporte foi retirado para extração em triplicata do LAS adsorvido. Neste caso, alíquotas maiores puderam ser utilizadas e os cálculos de balanço de massa foram feitos com os valores totais de suporte e biomassa.

Com o balanço de massa global final verificou-se que cerca de 7548 mg de LAS foram adicionados ao RAHLF1 e 5461 mg foram coletados no efluente resultando em 30% de remoção. No entanto, cerca de 195 mg de LAS estavam adsorvidos no carvão vegetal. Dessa maneira, pode-se concluir que 28% de todo o LAS adicionado a este reator foi removido por degradação biológica.

Para RAHLF2, com os resultados observou-se que 11066 mg de LAS entraram no reator e 7221 mg saíram no efluente. Assim, houve 35% de remoção. Porém, utilizando todo o suporte presente no reator foi possível determinar que cerca de 792 mg de LAS estavam adsorvidos na espuma e 43 mg na argila. Para este reator, cerca de 27% de todo o LAS adicionado foi removido biologicamente.

Na Tabela 5.7 está apresentado o desempenho dos reatores na remoção de LAS ao longo dos períodos de operação.

Tabela 5.7: Balanço de massa nos reatores anaeróbios.

| Reator | Etapa* | Dia | Entrada (mg) | Saída (mg) | Remoção (%) | Adsorção (mg) | Degradação (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | II | 169° | 3178 | 2297 | 28 | 177 | 22 |
| RAHLF1 | II | 266° | 5573 | 3940 | 29 | 558 | 19 |
| | IV | 344° | 7854 | 5461 | 30 | 195 | 28 |
| RAHLF2 | IV | 344° | 11066 | 7221 | 35 | 835 | 27 |

*Etapa II: alimentação com esgoto sintético e LAS;
*Etapa IV: alimentação somente com LAS.

Duarte (2006), utilizando dois reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), preenchidos com espuma de poliuretano como material suporte e inoculados com lodo de estação de tratamento de esgoto (R1) e com lodo de reator UASB utilizado no tratamento de dejetos de suinocultura (R2), obteve 35% e 34%, respectivamente, de degradação biológica de LAS após 313 dias de operação. Ao R2 foram adicionados cerca de 6008 mg de LAS sendo 3771 mg recuperados no efluente. Ensaios de extração de LAS do material suporte indicaram que 177 mg de LAS ficaram adsorvidos no biofilme. Assim, o balanço de massa resultou em 37% de remoção, sendo 34% de todo LAS adicionado removido por degradação biológica.

Apesar do tempo de operação dos reatores de Duarte (2006) serem próximos ao deste trabalho, a diferença entre os valores de LAS adicionado e recuperado, deve-se ao fato das vazões utilizadas serem diferentes. Os reatores de Duarte (2006) eram preenchidos somente com espuma de poliuretano como material suporte. Assim, a vazão necessária para a obtenção de tempo de detenção hidráulica de 12 horas foi cerca de 66 mL/h. Nos reatores RAHLF1 e RAHLF2 deste trabalho, as vazões utilizadas foram de 88 mL/h e 135 mL/h, respectivamente, para o mesmo TDH.

Ao comparar o valor obtido por Duarte (2006) com o encontrado no reator que possuía espuma de poliuretano neste trabalho (RAHLF2), nota-se grande diferença que pode ser explicada pela quantidade de biomassa presente nos reatores. Ao final do trabalho, a massa total de espuma mais biomassa presente no RAHLF2 foi cerca de 56 g, enquanto, Duarte (2006) obteve aproximadamente 35 g. Neste trabalho, com maior fornecimento de matéria orgânica ao reator de leito misto, devido a maior vazão, o crescimento microbiano foi favorecido. Assim, ao final da operação, maior quantidade de LAS ficou adsorvida no suporte e biomassa. (Tabela 5.7). Todavia, os resultados de adsorção obtidos para o carvão vegetal foram 4,5 vezes menores em relação a espuma (269 e 344 dias de operação).

Almendariz et al. (2001) observaram 41% de degradação de LAS após 250 dias de operação, para concentrações iniciais de 20 e 50 mg/L, em reatores UASB operados em dois estágios, um acidogênico e outro metanogênico.

Sanz et al. (2003) observaram eficiência de degradação entre 64 e 85% de LAS, para concentrações iniciais de 4 a 5mg/L, em reatores UASB inoculados com lodo granular proveniente de reator UASB usado no tratamento de efluentes de fábrica de açúcar de beterraba. Na ausência de co-substratos as porcentagens de degradação foram maiores. Segundo os autores, o surfactante pode ter sido usado como fonte de carbono e de energia pelas bactérias.

Neste trabalho, sob condições mesofílicas (30ºC) a degradação de LAS nos reatores anaeróbios horizontais foi de 28% e 27% para o reator preenchido com carvão vegetal e leito misto de argila expandida e espuma de poliuretano, respectivamente, após 344 dias de operação, para concentração de LAS afluente de 14 mg/L.

Os cromatogramas de LAS, obtidos através de cromatografia líquida (HPLC), apresentaram quatro picos bem definidos cujas áreas foram convertidas em concentração e somadas para determinação da concentração total de LAS na amostra.

Conforme mostraram Nakae et al. (1981), acredita-se que cada pico do cromatograma seja referente a um homólogo distinto do surfactante e que o primeiro pico represente o homólogo com menor número de carbonos em sua cadeia, seguido pelos picos referentes aos homólogos com maior número de carbonos.

Para as amostras da fase líquida dos reatores (afluente e efluente), o primeiro, segundo e terceiro picos apresentaram áreas semelhantes e maiores que a do quarto pico, como pode ser observado na Figura 5.32 na qual os números 1, 3, 4 e 5 representam os picos referentes ao LAS.

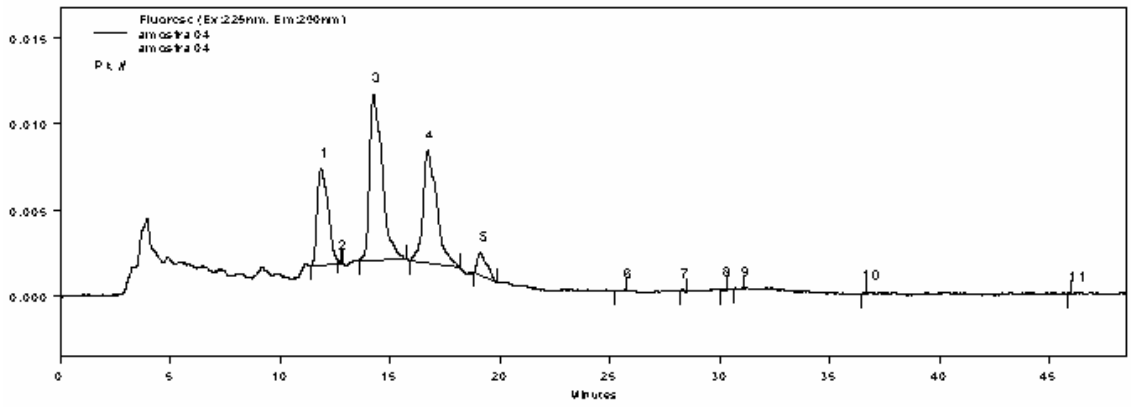



Figura 5.32: Exemplo de cromatograma de LAS para amostra do efluente.

No entanto, para as amostras extraídas dos materiais suportes, nota-se que as áreas dos homólogos de LAS com maior número de carbonos (terceiro e quarto picos, 5 e 6) foram significativamente maiores quando comparadas aos primeiro e segundo picos (Figura 5.33), o que vem a confirmar que longas cadeias alquílicas de LAS conferem maior hidrofobicidade à molécula e, conseqüentemente, maior tendência em adsorver (SCOTT & JONES, 1998). Tal comportamento foi observado tanto na espuma de poliuretano quanto na argila expandida e no carvão vegetal.

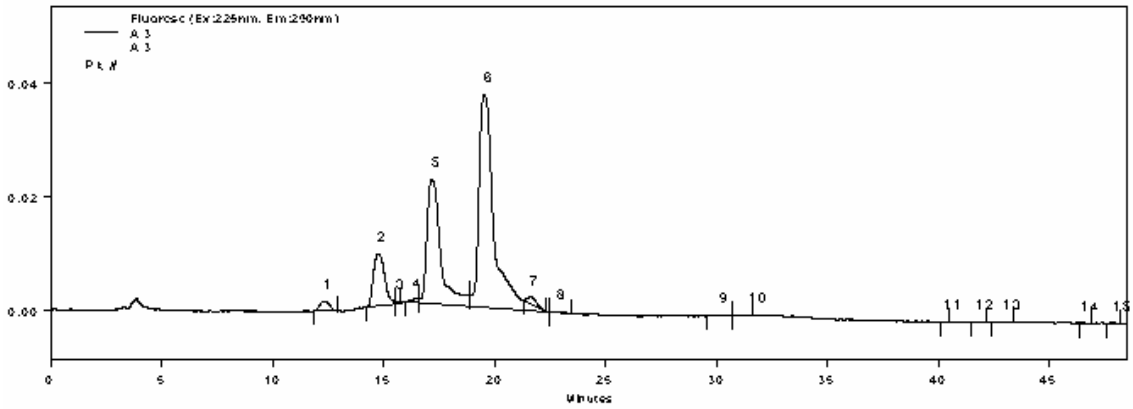


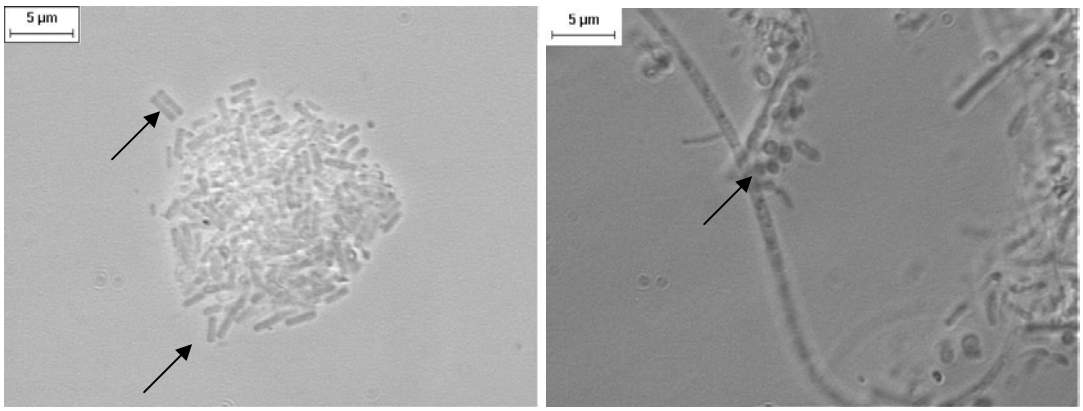

Figura 5.33: Exemplo de cromatograma de LAS para amostra extraída de material suporte.

### 5.3.6. Análise da Diversidade Microbiana

A diversidade microbiana foi monitorada por exames microscópicos e técnicas de biologia molecular (PCR/DGGE) de amostras do biofilme provenientes dos reatores RAHLF1 e RAHLF2 retiradas durante a realização das variações espaciais.

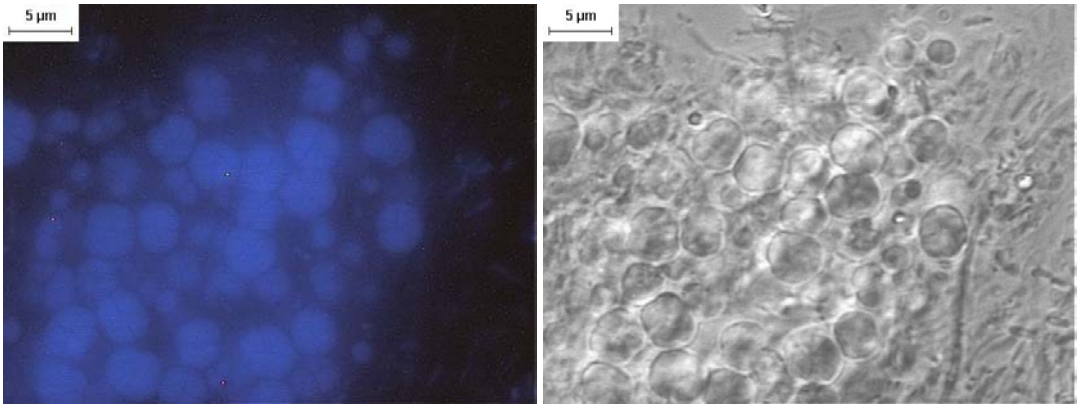
Os exames microbiológicos realizados com amostras retiradas durante a primeira variação espacial (após 31 dias de operação) revelaram a existência de diversidade morfológica ao longo do comprimento dos reatores (Figuras 5.34, 5.35, 5.36, 5.37, 5.38 e 5.39 e Tabelas 5.8 e 5.9).

Ao longo da extensão do RAHLF1 houve predomínio de bacilos retos e filamentos, além da presença de cocos e M*ethanosaeta* sp. Para o reator de leito misto (RAHLF2), as microscopias mostraram que o trecho preenchido com argila expandida apresentou predomínio de bacilos curvos, bacilos fluorescentes, cocos e M*ethanosarcina* sp., enquanto que o restante do reator, preenchido com espuma de poliuretano, apresentou bacilos retos, filamentos longos, bacilos e cocos.



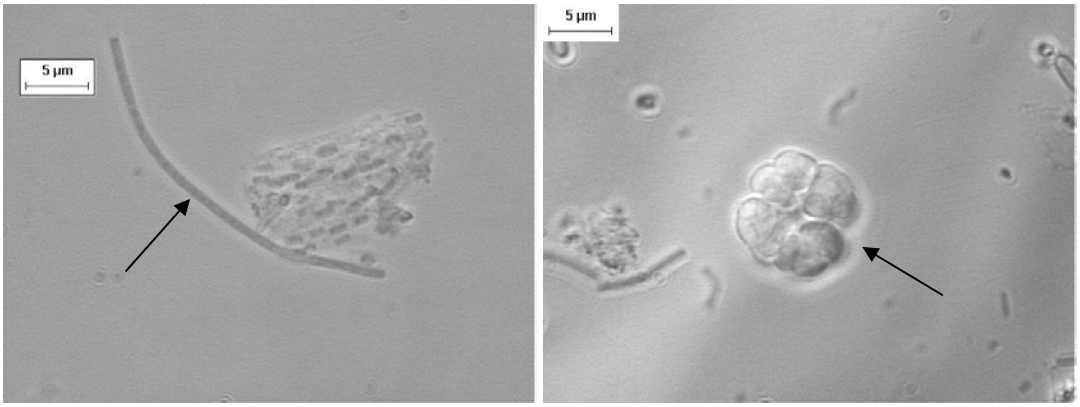

(a) (b)

Figura 5.34: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no carvão vegetal (RAHLF1) na primeira etapa de operação: (a) bacilos, (b) cocos.




(a) (b)

Figura 5.35: Microscopia de fluorescência e contraste de fase de morfologias microbianas presentes na argila expandida (RAHLF2) na primeira etapa de operação: (a) e (b) *Methanosarcina* sp.




(a) (b)

Figura 5.36: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes na espuma (RAHLF2) na primeira etapa de operação: (a) *Methanosaeta* sp., (b) *Methanosarcina* sp.

Tabela 5.8: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF1 durante primeira etapa de operação.

| Morfologias | FREQUÊNCIA L/D | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 4 | 8 | 12 | 16 |
| **BACTÉRIAS** | | | | | |
| Bacilos retos | ++++ | | ++ | | + |
| Bacilos curvos | ++ | | + | | - |
| Bacilos ovalados | + | | - | | - |
| Cocos | ++ | | ++ | | ++ |
| Filamentos | +++ | | - | | - |
| *Chromatium* sp. | - | | - | | - |
| **ARQUÉIAS METANOGÊNICAS** | | | | | |
| Bacilos fluorescentes | - | | - | | - |
| *Methanosaeta* sp. | + | | + | | + |
| *Methanosarcina* sp. | - | | - | | - |

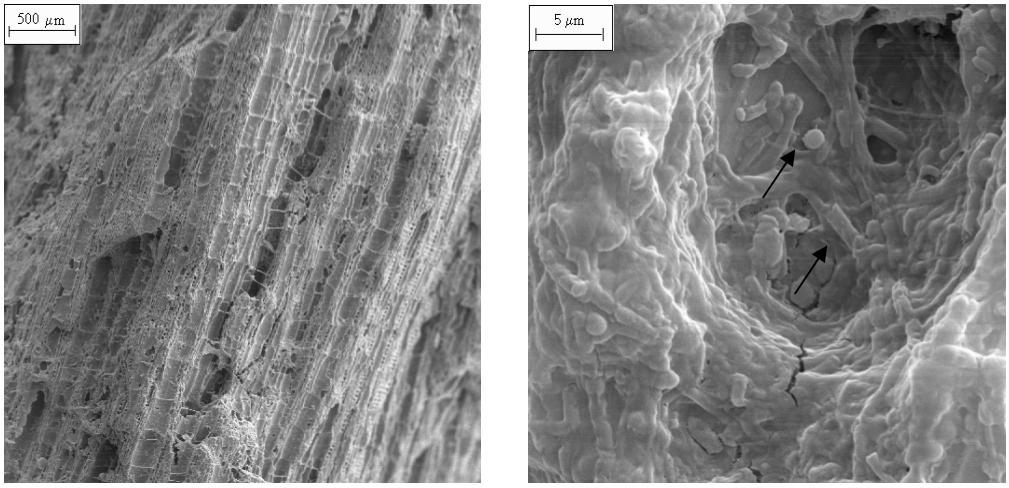
(++++) predominantes; (+++) freqüentes; (++) pouco freqüentes; (+) raros; (-) não foram observados.

Tabela 5.9: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF2 durante primeira etapa de operação.

| Morfologias | FREQUÊNCIA L/D | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 4 | 8 | 12 | 16 |
| **BACTÉRIAS** | | | | | |
| Bacilos retos | ++ | | +++ | | +++ |
| Bacilos curvos | ++++ | | - | | ++ |
| Bacilos ovalados | + | | + | | - |
| Cocos | +++ | | + | | ++ |
| Filamentos | + | | ++ | | + |
| *Chromatium* sp. | - | | - | | - |
| **ARQUÉIAS METANOGÊNICAS** | | | | | |
| Bacilos fluorescentes | ++++ | | - | | - |
| *Methanosaeta* sp. | - | | + | | - |
| *Methanosarcina* sp. | +++ | | ++ | | + |

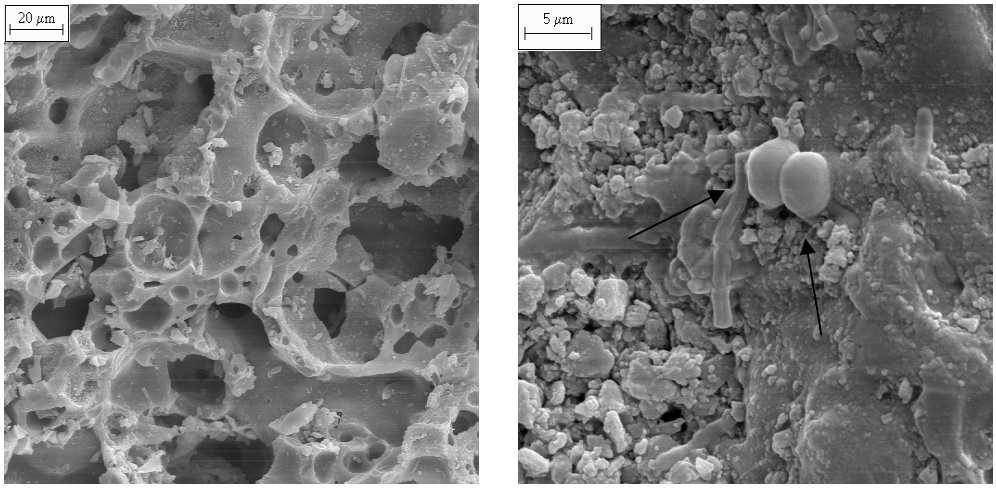
(++++) predominantes; (+++) freqüentes; (++) pouco freqüentes; (+) raros; (-) não foram observados.

Durante a primeira variação espacial também foram coletadas amostras para realização de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os pontos escolhidos foram os dos primeiros trechos de cada suporte, ou seja, L/D igual a 2 para RAHLF1 e RAHLF2 a fim de observar-se o interior do carvão vegetal e da argila expandida, respectivamente, e L/D igual a 6 para RAHLF2 com a finalidade de observação da espuma de poliuretano.



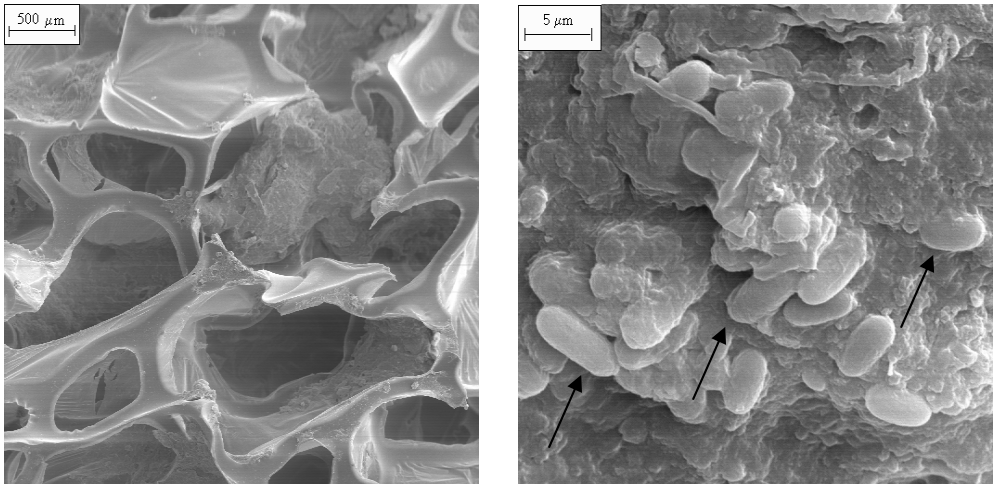

(a) (b)

Figura 5.37: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de carvão vegetal (RAHLF1, L/D = 2) durante a primeira etapa de operação: (a) estrutura porosa do carvão vegetal, (b) cocos e filamentos.




(a) (b)

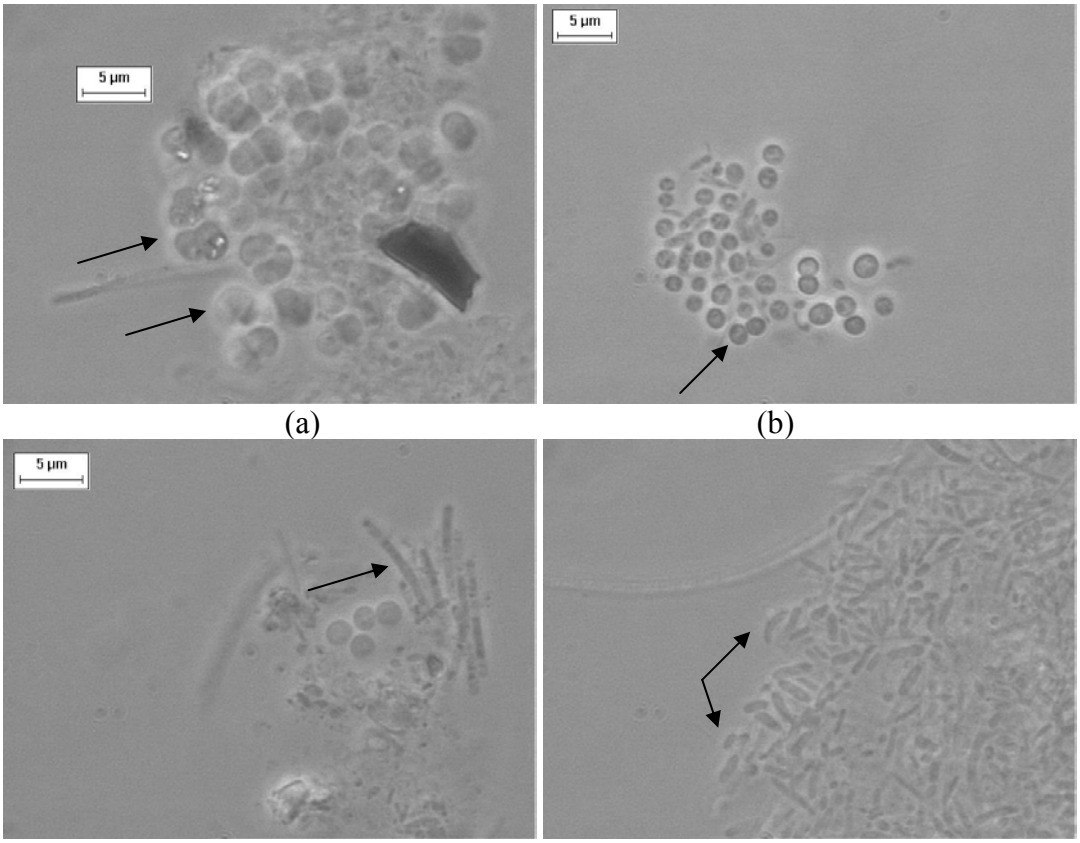
Figura 5.38: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de argila expandida (RAHLF2, L/D = 2) durante a primeira etapa de operação: (a) estrutura porosa da argila, (b) cocos e filamentos.




(a) (b)

Figura 5.39: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de espuma de poliuretano (RAHLF2, L/D = 6) durante a primeira etapa de operação: (a) estrutura porosa da espuma, (b) bacilos.

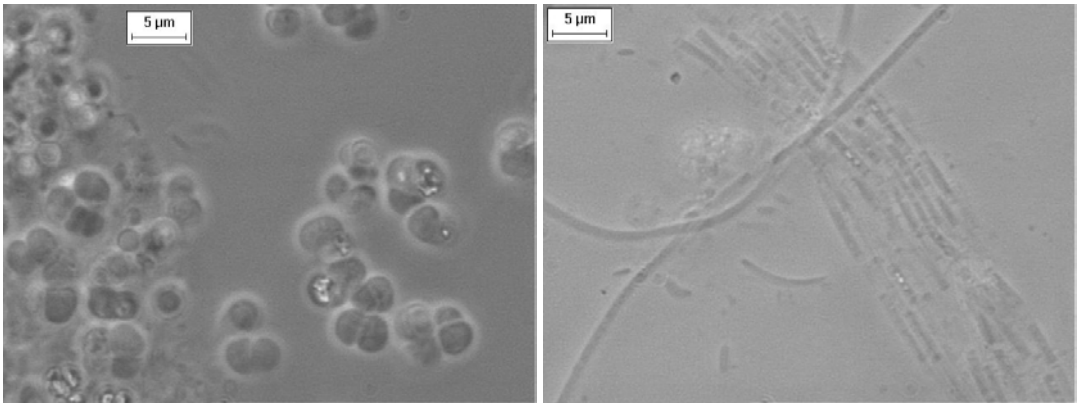
Após 157 dias de operação dos reatores, durante a segunda etapa de operação, exames de microscopia óptica realizados com amostras retiradas dos materiais suportes mostraram a presença, no RAHLF1, de M*ethanosarcina* sp., bacilos ovalados, cocos e bacilos fluorescentes, entre outros, de acordo com a Figura 5.40 e a Tabela 5.10. No RAHLF2 também foram encontradas morfologias semelhantes a M*ethanosarcina* sp., bacilos ovalados, cocos e *Methanosaeta* sp., entre outros (Figura 5.41 e Tabela 5.11). O crescimento das arquéias metangênicas acetoclásticas justifica-se pela detecção de ácido acético nos diferentes pontos dos reatores anaeróbios.




(a) (b)

(c) (d)

Figura 5.40: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF1 no primeiro perfil da segunda etapa de operação: (a) *Methanosarcina* sp., (b) cocos, (c) *Methanosaeta* sp., (d) bacilos.




(a) (b)

Figura 5.41: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF2 no primeiro perfil da segunda etapa de operação: (a) *Methanosarcina* sp., (b) filamentos.

Tabela 5.10: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF1 após 157 dias, durante segunda etapa de operação.

| Morfologias | FREQUÊNCIA L/D | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **2** | **4** | **8** | **12** | **16** |
| **BACTÉRIAS** | | | | | |
| Bacilos retos | + | - | ++ | - | - |
| Bacilos curvos | ++ | ++ | ++ | ++ | + |
| Bacilos ovalados | - | - | ++ | ++ | - |
| Cocos | +++ | +++ | - | +++ | + |
| Filamentos | +++ | + | +++ | + | + |
| *Chromatium* sp. | - | - | - | - | - |
| **ARQUÉIAS METANOGÊNICAS** | | | | | |
| Bacilos fluorescentes | ++++ | ++ | ++ | ++ | - |
| *Methanosaeta* sp. | - | ++ | ++ | ++ | - |
| *Methanosarcina* sp. | ++++ | - | - | - | + |

(++++) predominantes; (+++) freqüentes; (++) pouco freqüentes; (+) raros; (-) não foram observados.

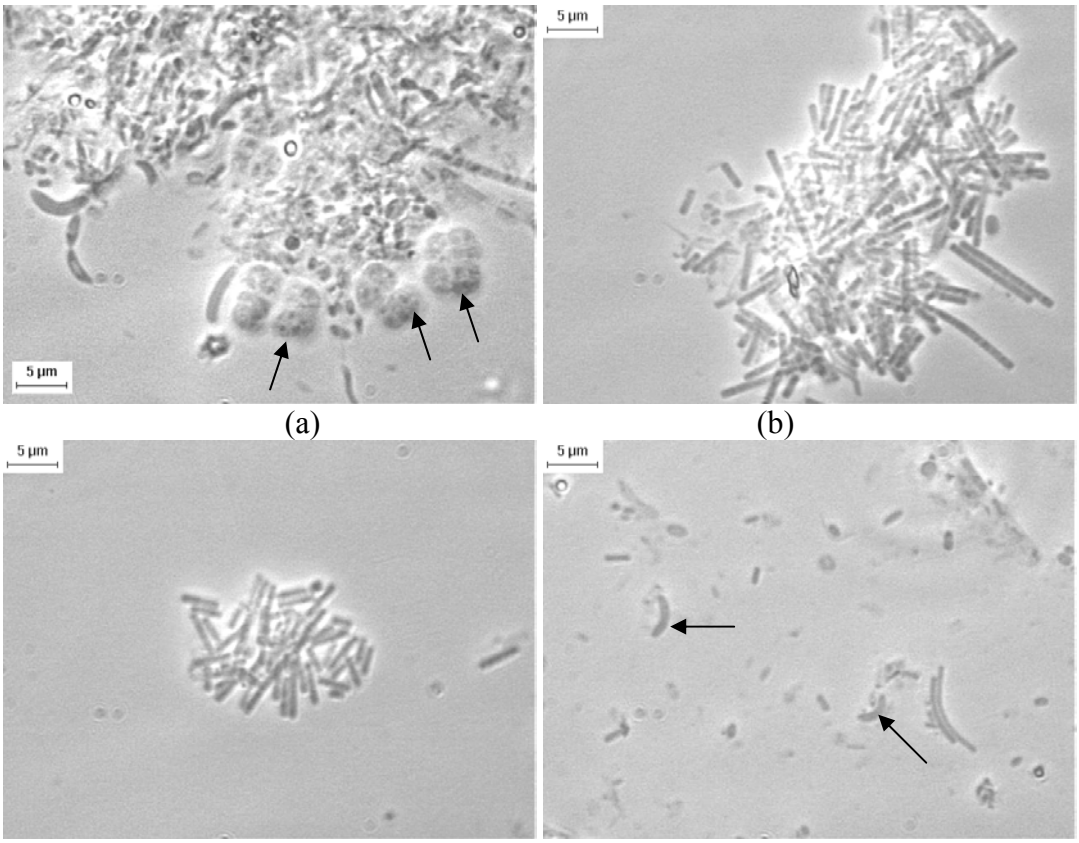
Tabela 5.11: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF2 após 157 dias, durante segunda etapa de operação.

| Morfologias | FREQUÊNCIA L/D | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **2** | **4** | **8** | **12** | **16** |
| **BACTÉRIAS** | | | | | |
| Bacilos retos | ++ | ++ | - | - | - |
| Bacilos curvos | ++++ | ++++ | +++ | ++ | ++ |
| Bacilos ovalados | - | - | - | - | - |
| Cocos | ++ | ++ | ++ | + | + |
| Diplococos | + | - | - | - | - |
| Filamentos | ++ | ++ | ++ | + | + |
| *Chromatium* sp. | - | - | - | - | - |
| **ARQUÉIAS METANOGÊNICAS** | | | | | |
| Bacilos fluorescentes | ++ | - | + | - | - |
| *Methanosaeta* sp. | +++ | +++ | ++ | + | ++ |
| *Methanosarcina* sp. | ++++ | +++ | - | - | + |

(++++) predominantes; (+++) freqüentes; (++) pouco freqüentes; (+) raros; (-) não foram observados.

Ainda na segunda etapa, após 266 dias de operação dos reatores, análises microscópicas mostraram para ambos os reatores predomínio de morfologias semelhantes a bacilos curvos, cocos, *Methanosaeta* sp. M*ethanosarcina* sp., além de bacilos retos, bacilos ovalados e filamentos (Figuras 5.42 e 5.43 e Tabelas 5.12 e 5.13). Nessa fase é importante destacar que no RAHLF2, tanto na argila expandida quanto na espuma de poliuretano, as arquéias metanogênicas acetoclásticas foram predominantes

e, provavelmente, consumiram mais favoravelmente o ácido acético presente no eito do reator (Figura 5.25). No reator preenchido com carvão vegetal (RAHLF1), a presença de tais células foi pouco freqüente. No entanto, os ácidos orgânicos provavelmente foram consumidos por bacilos curvos (predominantes nos trechos iniciais dos reatores) no processo de assimilação e desassimilação de sulfato, ou mesmo no metabolismo fermentativo.




(a) (b)

(c) (d)

Figura 5.42: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF1 no segundo perfil da segunda etapa de operação: (a) *Methanosarcina* sp., (b) *Methanosaeta* sp., (c) *Methanosaeta* sp., (d) bacilos curvos.

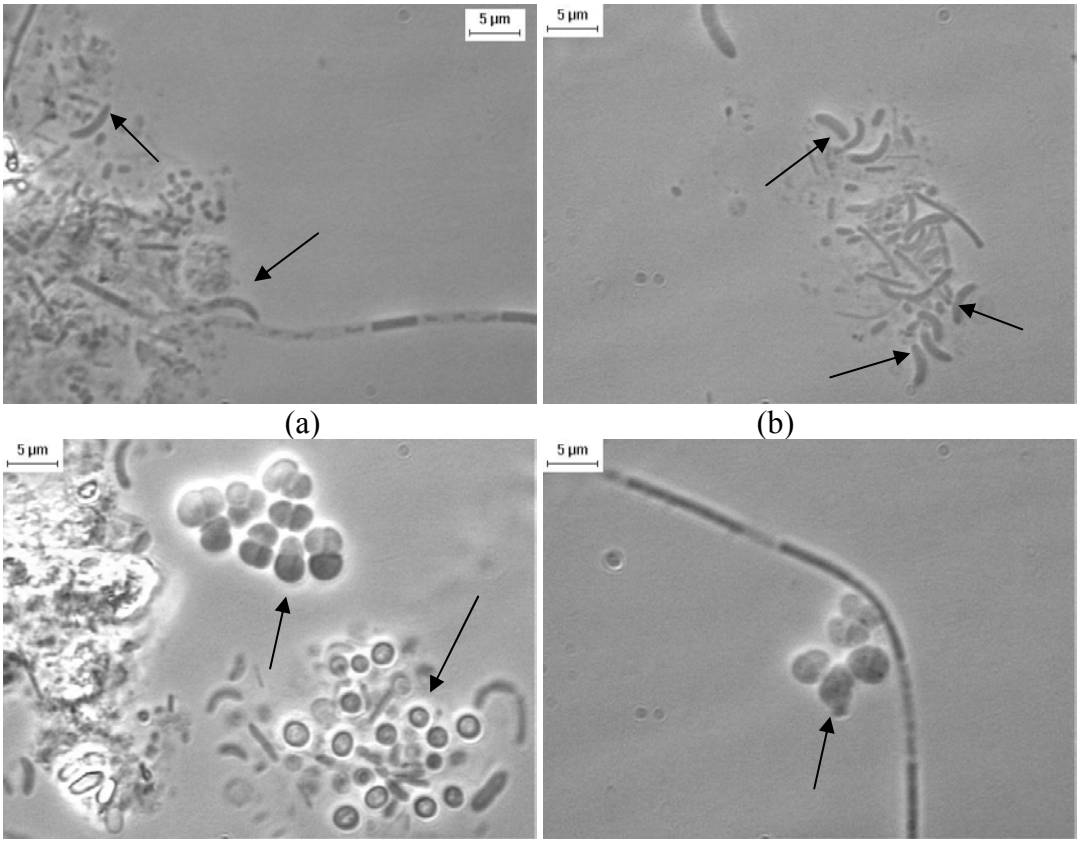



Figura 5.43: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF2 no segundo perfil da segunda etapa de operação: (a) e (b) bacilos curvos, (c) *Methanosarcina* sp., cocos e bacilos curvos, (d) *Methanosarcina* sp. e *Methanosaeta* sp.

Tabela 5.12: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF1 após 266 dias, durante segunda etapa de operação.

| **Morfologias** | **FREQUÊNCIA L/D** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **2** | **4** | **8** | **12** | **16** |
| **BACTÉRIAS** | | | | | |
| Bacilos retos | +++ | - | + | ++ | - |
| Bacilos curvos | ++++ | +++ | +++ | ++ | + |
| Bacilos ovalados | - | + | - | - | + |
| Cocos | +++ | ++ | - | + | ++ |
| Filamentos | +++ | + | ++ | ++ | - |
| *Chromatium* sp. | - | - | - | - | - |
| **ARQUÉIAS METANOGÊNICAS** | | | | | |
| Bacilos fluorescentes | - | - | - | - | - |
| *Methanosaeta* sp. | + | ++ | + | - | - |
| *Methanosarcina* sp. | ++ | - | + | + | + |

(++++) predominantes; (+++) freqüentes; (++) pouco freqüentes;
(+) raros; (-) não foram observados.

Tabela 5.13: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF2 após 266 dias, durante segunda etapa de operação.

| Morfologias | FREQUÊNCIA L/D | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **2** | **4** | **8** | **12** | **16** |
| **BACTÉRIAS** | | | | | |
| Bacilos retos | ++ | - | - | - | - |
| Bacilos curvos | +++ | +++ | ++++ | +++ | - |
| Bacilos ovalados | - | - | - | - | - |
| Cocos | - | - | +++ | + | - |
| Filamentos | ++ | ++ | ++ | + | + |
| *Chromatium* sp. | - | - | - | - | - |
| **ARQUÉIAS METANOGÊNICAS** | | | | | |
| Bacilos fluorescentes | - | - | - | - | - |
| *Methanosaeta* sp. | +++ | +++ | +++ | ++ | - |
| *Methanosarcina* sp. | ++++ | +++ | +++ | +++ | + |

(++++) predominantes; (+++) freqüentes; (++) pouco freqüentes;
(+) raros; (-) não foram observados.

Ao final da operação dos reatores, após 344 dias, amostras de material suporte foram retiradas para serem realizados exames microscópicos. Pela primeira vez foi encontrada a presença de bactérias semelhantes a *Chromatium* sp. em ambos os reatores. Tais células utilizam sulfeto de hidrogênio no crescimento fototrófico, incorporando enxofre elementar no seu interior. Neste metabolismo, sulfeto e enxofre são oxidados a sulfato. Tais bactérias realizam fotossíntese anoxigênica em condições fotoautotróficas ou fotoheterotróficas, todavia, as exigências relacionadas a quantidade e qualidade de luz são menores do que as mencionadas na literatura; uma vez que essas células são observadas constantemente em reatores anaeróbios sem luz direta incidente. Essas células provavelmente oxidaram o sulfeto proveniente da redução do sulfato da molécula de LAS.

Também estiveram presentes *Methanosaeta* sp. e bacilos curvos além de *Methanosarcina* sp., filamentos e cocos em ambos os reatores (Figuras 5.44 e 5.45 e Tabelas 5.14 e 5.15). A presença de material gelatinoso dificultou a visualização de amostra do ponto L/D = 8 do reator RAHLF2.

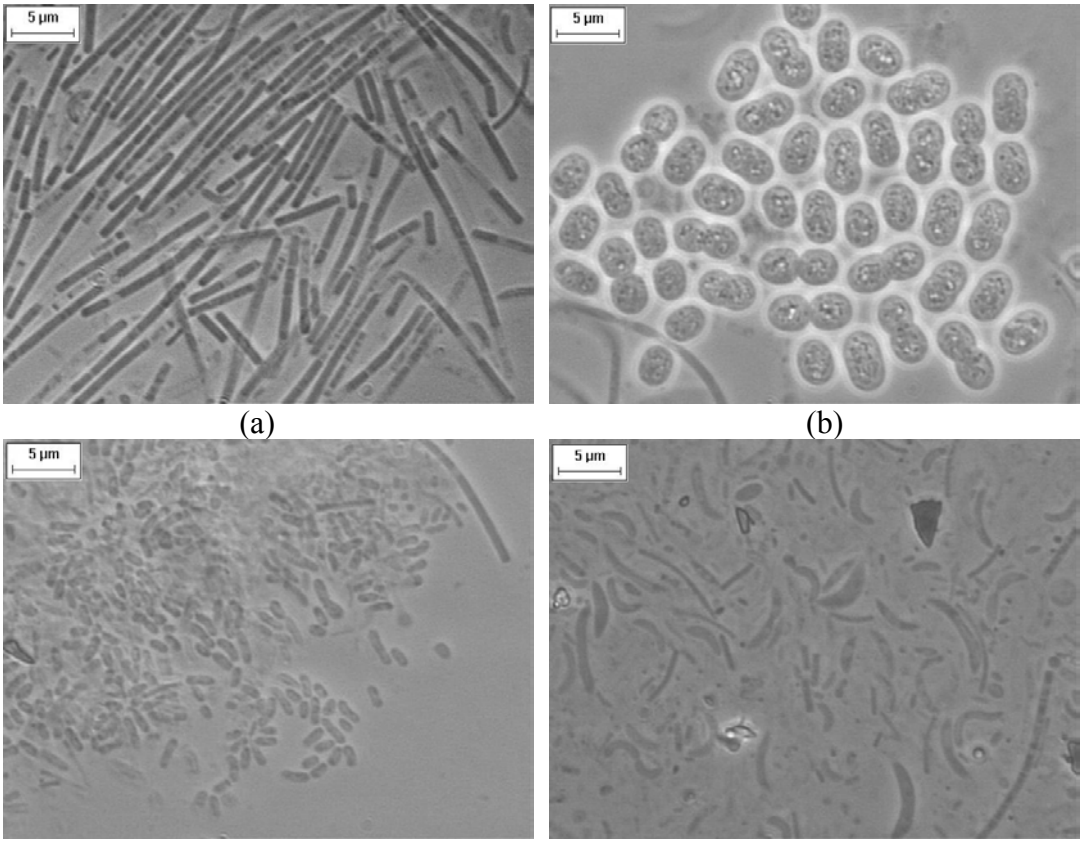



Figura 5.44: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF1 após quarta etapa de operação: (a) *Methanosaeta* sp., (b) *Chromatium* sp. (c) bacilos, (d) bacilos curvos.

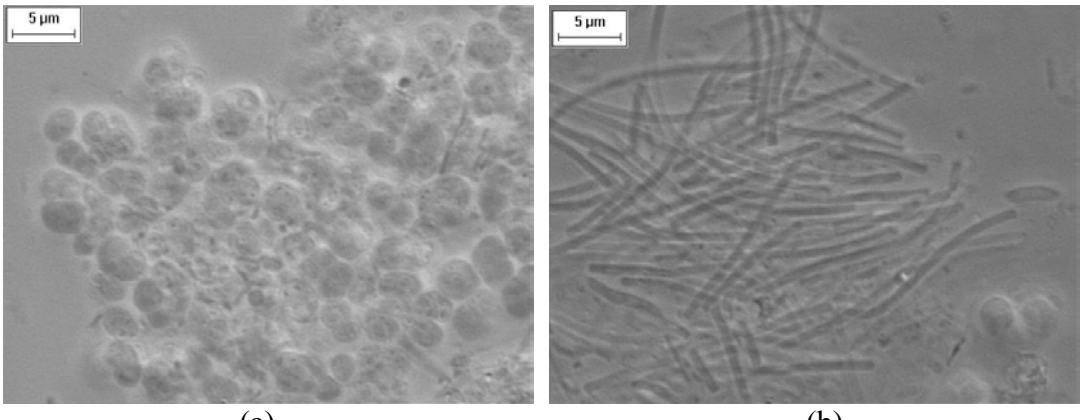



Figura 5.45: Microscopia de contraste de fase de morfologias microbianas presentes no RAHLF2 após quarta etapa de operação: (a) *Methanosarcina* sp., (b) *Mehanosaeta* sp.

Tabela 5.14: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF1 após 344 dias, durante terceira e quarta etapas de operação.

| Morfologias | FREQUÊNCIA L/D | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **2** | **4** | **8** | **12** | **16** |
| **BACTÉRIAS** | | | | | |
| Bacilos retos | +++ | ++ | + | ++ | + |
| Bacilos curvos | ++++ | ++++ | ++ | ++ | ++ |
| Bacilos ovalados | - | - | - | - | - |
| Cocos | ++ | ++ | - | - | - |
| Filamentos | ++++ | +++ | - | - | - |
| *Chromatium* sp. | ++ | ++ | + | + | ++ |
| **ARQUÉIAS METANOGÊNICAS** | | | | | |
| Bacilos fluorescentes | - | - | - | - | - |
| *Methanosaeta* sp. | ++++ | ++++ | +++ | +++ | ++ |
| *Methanosarcina* sp. | ++++ | +++ | - | ++ | + |

(++++) predominantes; (+++) freqüentes; (++) pouco freqüentes; (+) raros; (-) não foram observados.

Tabela 5.15: Caracterização morfológica da biomassa presente no RAHLF2 após 344 dias, durante terceira e quarta etapas de operação.

| Morfologias | FREQUÊNCIA L/D | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **2** | **4** | **8** | **12** | **16** |
| **BACTÉRIAS** | | | | | |
| Bacilos retos | + | + | | + | - |
| Bacilos curvos | +++ | +++ | | ++ | + |
| Bacilos ovalados | - | - | | - | - |
| Cocos | ++ | - | | + | + |
| Filamentos | + | + | | + | + |
| *Chromatium* sp. | - | ++ | | + | + |
| **ARQUÉIAS METANOGÊNICAS** | | | | | |
| Bacilos fluorescentes | + | + | | - | - |
| *Methanosaeta* sp. | + | +++ | +++ | +++ | + |
| *Methanosarcina* sp. | ++++ | ++++ | +++ | - | + |

(++++) predominantes; (+++) freqüentes; (++) pouco freqüentes; (+) raros; (-) não foram observados.

Com as análises de microscopia óptica, pode-se constatar que não ocorreu diferença significativa em relação às morfologias microbianas presentes nos reatores durante todo o período de operação. As morfologias presentes no inóculo se mantiveram em todas as etapas, apesar das variações nas condições de alimentação, exceto pelo microrganismo *Chromatium* sp., encontrado somente após a modificação do esgoto sintético com a retirada de co-substratos, restando apenas LAS como fonte de carbono.

As técnicas de Biologia Molecular (PCR/DGGE) foram empregadas em amostras retiradas de ambos os reatores durante a realização da terceira variação espacial (após 266 dias de operação). Tais análises complementaram os exames microscópicos uma vez que permitiram avaliar a estrutura da comunidade microbiana presente em cada um dos materiais suportes.

Na Figura 5.46 estão apresentadas as bandas de DGGE para o Domínio *Bacteria* dos materiais suportes argila expandida, espuma de poliuretano e carvão vegetal, respectivamente. Considerando que cada banda do gel representou uma população microbiana, pode-se notar que algumas populações foram encontradas somente no reator de leito misto (RAHLF2) e não estiveram presentes no carvão vegetal (RAHLF1), como por exemplo, a população representada pela banda A. A banda B mostra uma população comum a ambos os reatores, enquanto a banda C mostra que uma população foi mais favorecida no reator de leito misto.

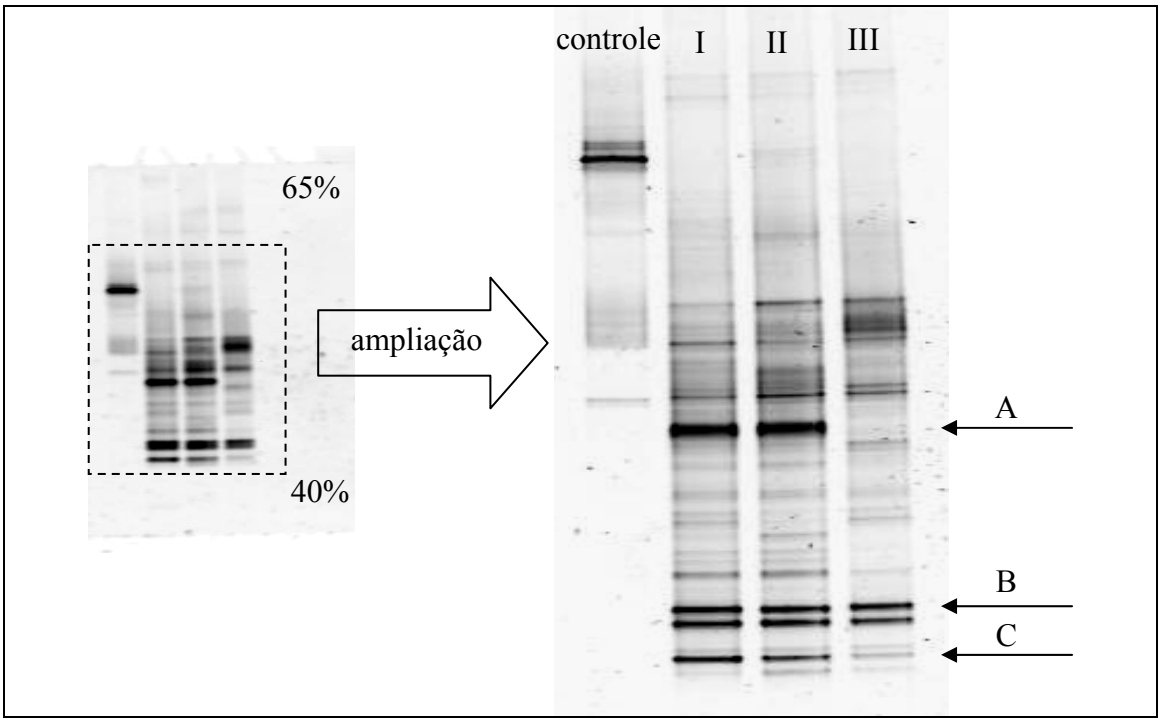



Figura 5.46: Perfil das bandas padrões de DGGE para o Domínio *Bacteria* das amostras de (I) argila expandida, (II) espuma de poliuretano e (III) carvão vegetal durante segunda etapa, aos 266 dias de operação dos reatores. Controle positivo: *Rhodopseudomonas palustris* (ATCC17001).

Na Figura 5.47 estão apresentadas as bandas de DGGE para o Grupo BRS das amostras retiradas dos reatores durante a segunda etapa de operação. Da mesma maneira que para o Domínio *Bacteria*, existiram algumas populações de BRS que estiveram

presentes somente nos suportes argila expandida e espuma de poliuretano (banda A). A banda B mostra uma população presente no carvão vegetal, enquanto a banda C representa população que esteve presente em ambos os reatores.

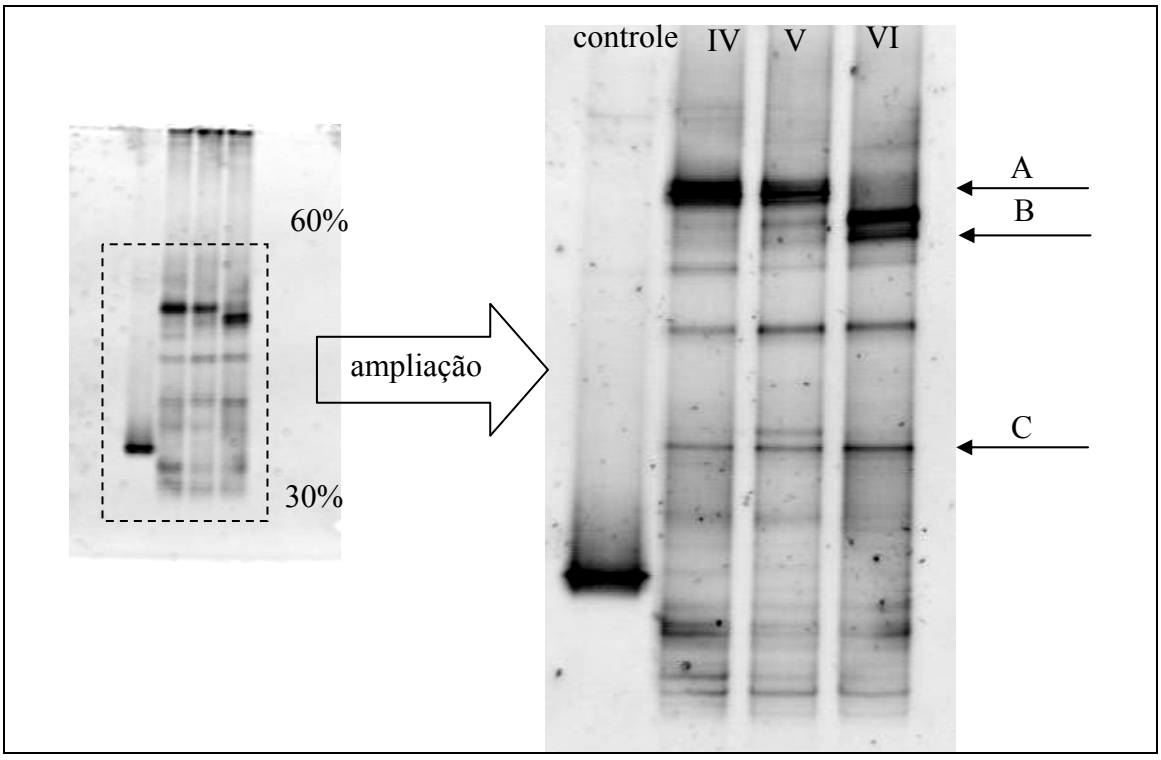



Figura 5.47: Perfil das bandas padrões de DGGE para o Grupo BRS das amostras de (IV) argila expandida, (V) espuma de poliuretano e (VI) carvão vegetal durante segunda etapa, aos 266 dias de operação dos reatores. Controle positivo: *Desulfotomaculum ruminis* (ATCC 23193).

As populações do Domínio *Archaea* estão apresentadas na Figura 5.48 e apresentam menor diversidade quando comparadas às populações do Domínio *Bacteria* ou Grupo BRS (Figuras 5.46 e 5.47, respectivamente). A banda A representa uma população que esteve presente em ambos os reatores, porém mais favorecida quando o material suporte era carvão vegetal. A banda B indica uma população de arquéias que esteve presente preferencialmente no reator de leito misto (RAHLF2), principalmente quando imobilizada em argila expandida. A banda C aponta para uma população que se mostrou apta a colonizar todos os materiais suportes utilizados.

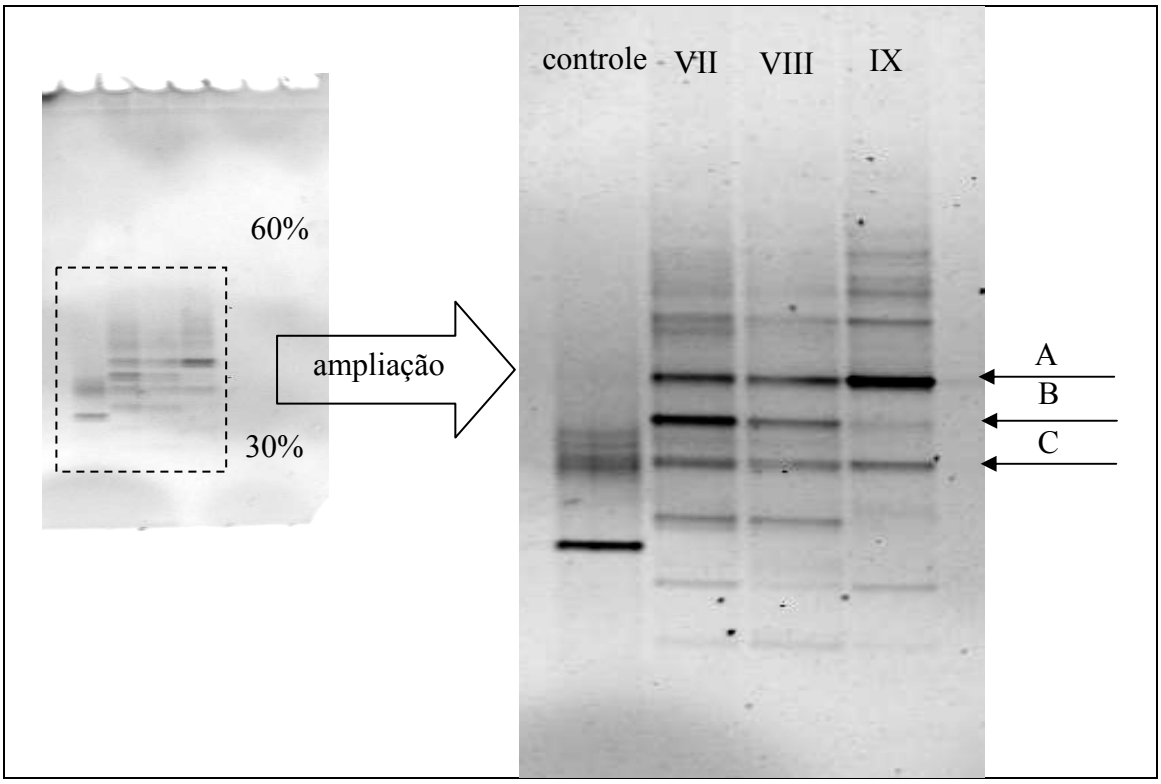



Figura 5.48: Perfil das bandas padrões de DGGE para o Domínio *Archaea* das amostras de (VII) argila expandida, (VIII) espuma de poliuretano e (IX) carvão vegetal durante segunda etapa, aos 266 dias de operação dos reatores. Controle positivo: *Methanosarcina barkeri* (ATCC 43241).

Todos os suportes avaliados permitiram o crescimento de diferentes microrganismos relacionados ao Domínio *Bacteria* e ao Grupo BRS, os quais, provavelmente, foram responsáveis pela degradação do LAS. Notadamente, a manutenção das arquéias metanogênicas presentes no inóculo foi também favorecida em todos os materiais suportes, principalmente as acetoclásticas, ou seja, *Metahnosarcina* sp. e *Methanosaeta* sp. Os bacilos fluorescentes hidrogenotróficos foram constatados principalmente no início da operação dos reatores.

# 6. CONCLUSÕES

- A espuma de poliuretano foi o material suporte com maior capacidade de adsorver o LAS. O segundo material mais adsorvente foi o carvão vegetal seguido pela argila expandida.
- Os reatores estudados apresentaram elevada eficiência na remoção de matéria orgânica, analisada em termos de DQO filtrada, e não foram influenciados pela presença de LAS. O RAHLF1 apresentou remoção média de 91% e o RAHLF2 de 93%.
- Ambos os reatores se mostraram aptos para a remoção de LAS apresentando remoção total de 30% no RAHLF1 e 35% no RAHLF2.
- Os reatores preenchidos com diferentes materiais suportes foram semelhantes quanto à degradação anaeróbia do LAS. Porcentagens de 28% e 27% de todo o LAS adicionado no RAHLF1 e RAHLF2, respectivamente, foram degradados biologicamente.
- A operacionalidade dos reatores foi satisfatória uma vez que não ocorreu colmatação do leito ou entupimento que dificultasse o escoamento da vazão.
- As constantes cinéticas obtidas para ambos os reatores após quarta etapa de operação dos reatores mostraram que o reator preenchido com carvão vegetal (RAHLF1) apresentou maior valor de $k^{app}$ indicando uma maior velocidade de degradação do surfactante.
- O reator preenchido com carvão vegetal (RAHLF1) foi mais adequado para remoção de LAS em relação aos suportes argila expandida e espuma de poliuretano, uma vez que apresentou reduzida adsorção. Desse modo, mostra-se alternativa viável para o tratamento desse composto.

- Ocorreu ampla diversidade populacional de microrganismos dos Domínios *Bacteria*, *Archaea*, e Grupo BRS em ambos os reatores. Os materiais suportes foram capazes de selecionar populações.
- O inóculo foi adequado para a imobilização nos materiais e favoreceu o crescimento de diferentes morfologias microbianas. Independente do material suporte, as arquéias metanogênicas acetoclásticas (*Methanosaeta* sp. e *Methanosarcina* sp.) mantiveram-se durante toda a operação dos reatores, favorecidas pela produção de ácido acético.
- Após a retirada de sacarose e extrato de levedura do esgoto sintético, nos reatores continuou a remoção do LAS presente no afluente, bem como do adsorvido nos materiais suporte. Nesta etapa, os valores de remoção passaram de, aproximadamente, 30% para 70%, tanto no RAHLF1 quanto no RAHLF2.

# 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base na experiência adquirida durante este trabalho, sugere-se:

- Utilização de outra configuração de reator bem como de outros materiais suportes para estudar a degradação do LAS.
- Estudo da técnica de espectrometria de massa para determinação dos intermediários da degradação anaeróbia do LAS e assim tentar estabelecer uma possível rota metabólica.
- Tratamento de afluente com concentrações mais elevadas de LAS para estudar possíveis efeitos inibitórios aos microrganismos.
- Estudo hidrodinâmico do RAHLF e otimização do tempo de detenção hidráulica.
- Estudo da aplicação do RAHLF para pós-tratamento de águas residuárias contendo LAS.

# 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

APHA/AWWA/Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 20th ed. Washington, DC, USA, 1998.

ARAÚJO, J.C. Acompanhamento da evolução do biofilme e caracterização química e biológica em reator de leito fluidificado tratando esgoto sanitário sintético. *Dissertação de Mestrado*, EESC, USP, São Carlos, 1994.

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

BORSATO, D.; GALÃO, O.F.; MOREIRA, I. Detergentes naturais e sintéticos. Londrina. Editora UEL, 1999. 131p.

BRUCHA, G.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; SAIA, F. T.; DAMASCENO, L. H. S.; VAZOLLER, R. F. Mechanisms for removing pentachlorophenol present in synthetic wastewater in anaerobic fixed bed reactors. *VIII Taller y Simposio Latino Americano sobre Digestion Anaerobia*. Punta Del Este , Uruguai, p. 561, 2005.

BRUNNER, P.H.; CAPRI, S.; MARCOMINI, A.; GIGER, W. Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Water Research*, v. 22, p. 1465-1472, 1988.

CALZADA, J.F.; DE ARRIOLA, M.C.; CASTAÑEDA, H.O.; GODOY, J.E.; ROLZ, C. Methane from coffee pulp juice: experiments using polyurethane foam reactors. *Biotechnology Letters*, v. 6, n. 6, p. 385-388, 1984.

DAMIANOVIC, M.H.R.Z. Degradação de pentaclorofenol (PCP) em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF). *Tese de Doutorado*, EESC, USP, São Carlos, 1997.

DE NARDI, I.R. Degradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF). *Tese de Doutorado*, EESC, USP, São Carlos, 2002.

DI CORCIA, A. Characterization of surfactants and their biointermediates by liquid chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A,* v. 794, p. 165-185, 1998.

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

DUARTE, I.C.S. Caracterização Microbiológica da Remoção e Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) em Reatores Anaeróbios com Biofilme e Células Planctônicas. *Tese de doutorado*, EESC, USP, São Carlos, 2006.

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; DEL NERY, V. Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) reactor for paper industry wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 12, p. 235-239, 1995.

FYNN, G.H.; WHITMORE, F.N. Retention of methanogens in colonized reticulated polyurethane foam biomass support particle. *Biotechnology Letters*, v. 6, n. 2, p. 81-86, 1984.

FYTIANOS, K., VOUDRIAS, E., MOURATIDOU, T.H. The sorption – desorption behavior of linear alkylbenzene sulfonate in marine sediments. *Chemosphere*, v.36, n. 9, 2067-2074, 1998.

GARCIA-MORALES, J.L.; NEBOT, E.; ROMERO, L.I.; SALES, D. Comparison between acidogenic and methanogenic inhibition caused by linear alkylbenzene-sulfonate (LAS). *Chem. Biochem. Eng. Q.*, v. 15, n. 1, p. 13-19, 2001.

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

GILES, C. H.; MacEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc*., 3973-3993, 1960.

GRIFFITHS, R.I.; WHITELEY, A.S.; O'DONNELL, A.G. Rapid Method for coextration of DNA from natural environments for analysis of ribossomal DNA and rRNA-based microbial community composition. *Applied and Environmental Microbiology*. v. 66, n. 12, p. 5488-5491, 2000.

HOUSAINDOKN, M. R.; MOOSAVI-MOVAHEDI, A.A.; MOGHADASI, J.; JONES, M. N. Interaction of glucose oxidase with ionic surfactants: a microcalorimetric study. *Int. J. Macromol*., v. 15, p. 337-341, 1993.

HOUSE, W.H., FARR, I.S. Adsorption of sulphonates from detergent mixtures on potassium kaolinite. *Col. Surf.*, v. 40, p. 167-180, 1989.

HUYSMAN, P.; VAN MEENEN, P.; VAN ASSCHE, P; VERSTRAETE, W. Factors affecting the colonization of non porous and porous parking materials in model upflow methane reactors. *Biotechnology Letters*, v. 5, n. 9, p. 643-648, 1983.

KARUBE, I; KURIYAMA, S; MATSUNAGA, T; SUZUKI, S. Methane production from wastewaters by immobilized methanogenic bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 22, p. 847-857, 1980.

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

LAWRENCE, M.A.M, DAVIES, N.A., EDWARDS, P.A., TAYLOR, M.G., SIMKISS, K. Can adsorption isotherms predict sediment biovailability? *Chemosphere*, v. 41, p. 1091-1100, 2000.

LEE, B. K. H. The effect of anionic and non-ionic detergents on soil microfungi. *Can J Bot*., v. 48, p. 583-589, 1970.

LEITE, J.A.C. Produção e extração de ácidos graxos voláteis por fermentação acidogênica em reator anaeróbio horizontal de leito fixo. *Tese de doutorado*, EESC, USP, São Carlos, 2005.

MAINTINGUER, S. I. Degradação anaeróbia de fenol sob diferentes condições nutricionais. *Dissertação de Mestrado*, EESC, USP, São Carlos, 2004.

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

MATTHIJS, E.; DE HENAU, H. Determination of linear alkylbenzene sulfonates in aqueous samples, sediments, sludges and soils using HPLC. *Tenside Surfactants Detergents*, v. 24, p. 193-198, 1987.

MENSAH, K.A.; FORSTER, C.F. An examination of the effects of detergents on anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, v. 90, p. 133-138, 2003.

MILLER, J. C.; MILLER, J. N. (EDS) *Statistics for analytical chemistry*. Ellis Horwood Chichester, p. 96, ch 4, (1984).

MORAES, E.M.; ADORNO, M.A.T.; ZAIAT, M. FORESTI, E. Determinação de ácidos voláteis por cromatografia gasosa em efluentes de reatores anaeróbios tratando resíduos líquidos e sólidos. In: *VI Oficina e seminário latino-Americano de Digestão Anaeróbia*, Recife, PE. Anais. Editora Universitária – UFPE, p. 2813-2823, 2000.

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

MUYZER, G.D.E.; WAAL, E.C.; UITTERLINDEN, A.G. Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16S rRNA. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 59, p.695-700, 1993.

NAKAE, A.; TSUJI, K.; YAMANAKA, M. Determination of alkyl chain distribution of alkylbenzene sulfonates by liquid chromatography. *American Chemical Society*, v. 53, p. 1818-1821, 1981.

NAKAGAWA, T.; SATO, S.; YAMAMOTO, Y.; FUKUI, F. Successive changes in community structure of an ethylbenzene-degrading sulfate-reducing consortium. *Water Research*, v. 36, p. 2813-2823, 2002.

NIELSEN, T.A.; LIU, W.E.; FILIPE, C.; GRADY, L.; MOLIN, S.; STAHL, D.A. Identification of a novel group of bacteria in sludge from a deteriorated biological phosphorous removal reactor. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 65, p. 1251-1258, 1999.

OU, Z; YEDILER, A; HE, Y; JIA, L; KETTRUP, A; SUN, T. Adsorption of Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) on Soils. *Chemosphere*, v.32, n. 5, p. 827-839, 1996.

PARKIN, G.F., SPEECE, R.E., Attached versus suspended growth anaerobic reactors: response to toxic substances. *Water Science Technology*, v. 15, p. 261-289, 1983.

RIBEIRO, R. Influência do tipo de substrato na dinâmica de formação do biofilme em matrizes de poliuretano. *Dissertação de Mestrado*, EESC, USP, São Carlos, 2001.

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

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

SARRAZIN, L.; ARNOUX, A.; REBOUILLON, P. High-performance liquid chromatographic analysis of a linear alkylbenzenesulfonate and its environmental biodegradation metabolites. *Journal of Chromatography A*, v. 760, p. 285-291, 1997.

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

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

SHCHEERBAKOVA, V.A.; LAURINAVICHIUS, K.S.; AKIMENKO, V.K. Toxic effect of surfactants and probable products of their biodegradation on methanogenesis in an anaerobic microbial community. *Chemosphere*, v.39, n.11, p. 1861-1870, 1999.

TELH, M. Avaliação do uso de reator anaeróbio horizontal de leito fixo no tratamento de vinhaça sob condições termofílicas. *Dissertação de Mestrado*, EESC, USP, São Carlos, 2001.

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

VERRIER, D.; MORTIER, B.; ALBAGNAC, G. Initial adhesion of methanogenic bacteria to polymers. *Biotechnology Letters*, v. 9, n. 10, p. 735-740, 1987.

WANGKARN, S.; SOISUNGNOEN, P.; RAYANAKORN, M.; GRUDPAN, K. Determination of linear alkylbenzene sulfonates in water samples by liquid chromatography-UV detection and confirmation by liquid chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, v. 67, p. 686-695, 2005.

YANG, Y.; TADA, C.; MIAH, M.S.; TSUKAHARA, K.; YAGISHITA, T.; SAWAYAMA, S. Influence of bed material on methanogenic characteristcs and immobilized microbes in anaerobic digester. *Materials Science & Engineering C*. v. 24, 413-419, 2004.

ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. Reator anaeróbio de leito fixo para tratamento de águas residuárias: concepção e avaliação preliminar de desempenho. *Revista Brasileira de Engenharia* – Caderno de Engenharia Química, v. 11, p. 33-42, 1994.

# APÊNDICE A – ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Tabela A.1: Valores da concentração de LAS no esgoto sintético ao longo do tempo nos ensaios de tempo de contato.

| | Concentração de LAS na solução (mg/L) | | |
|---|---|---|---|
| **Tempo (h)** | **Espuma** | **Carvão** | **Argila** |
| 0,00 | 7,8 | 8,7 | 8,0 |
| 0,25 | 8,9 | 7,5 | 8,6 |
| 0,50 | 5,8 | 0,9 | 2,2 |
| 1,00 | 1,1 | - | 5,6 |
| 2,50 | 5,5 | 6,3 | 7,5 |
| 5,00 | 2,3 | 3,0 | 4,1 |
| 10,00 | 4,2 | 3,1 | 4,9 |

Tabela A.2: Valores de LAS adsorvido nos suportes ao longo do tempo nos ensaios de tempo de contato

| **Tempo** | **Espuma** | | **Carvão** | | **Argila** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **(h)** | **mg/L** | **mg** | **mg/L** | **mg** | **mg/L** | **mg** |
| 0,00 | 5,2 | 1,0 | 4,3 | 0,9 | 5,0 | 1,0 |
| 0,25 | 4,1 | 0,8 | 5,5 | 1,1 | 4,4 | 0,9 |
| 0,50 | 7,2 | 1,4 | 12,1 | 2,4 | 10,7 | 2,2 |
| 1,00 | 11,9 | 2,4 | - | - | 7,4 | 1,5 |
| 2,50 | 7,5 | 1,5 | 6,7 | 1,3 | 5,5 | 1,1 |
| 5,00 | 10,7 | 2,1 | 10,0 | 2,0 | 8,9 | 1,8 |
| 10,00 | 8,8 | 1,8 | 9,8 | 2,0 | 8,1 | 1,6 |

Tabela A.3: Massas de suporte utilizadas para as diferentes concentrações de LAS nos ensaios de isoterma.

| **LAS na solução inicial (mg/L)** | **Espuma (mg)** | **Carvão (mg)** | **Argila (mg)** |
|---|---|---|---|
| 14,2 | 0,62 | 13,64 | 26,44 |
| 20,9 | 0,63 | 13,66 | 26,44 |
| 25,4 | 0,62 | 13,68 | 27,15 |
| 37,1 | 0,62 | 13,66 | 26,48 |

Tabela A.4: Valores de LAS presente na solução e nos suportes após 12 horas de contato

| Carvão | | | Argila | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Ce* (mg/L)** | **Suporte** (mg/L)** | **Suporte*** (mg)** | **Ce (mg/L)** | **Suporte (mg/L)** | **Suporte (mg)** |
| 5,7 | 8,5 | 1,7 | 10,6 | 3,6 | 0,7 |
| 12,1 | 8,8 | 1,8 | 15,1 | 5,8 | 1,2 |
| 14,4 | 10,9 | 2,2 | 19,6 | 5,8 | 1,2 |
| 20,0 | 17,0 | 3,4 | 30,3 | 6,8 | 1,4 |

* Concentração de equilíbrio medida na solução (esgoto sintético);
** Concentração de LAS no suporte calculada por diferença;
*** Massa de LAS no suporte referente à concentração no suporte.

Tabela A.5: Massas de espuma utilizadas para as diferentes concentrações de LAS nos ensaios de isoterma.

| **LAS na solução inicial (mg/L)** | **Espuma (mg)** |
|---|---|
| 2,6 | 0,64 |
| 7,4 | 0,64 |
| 16,4 | 0,64 |
| 20,7 | 0,65 |
| 24,7 | 0,65 |
| 28,8 | 0,64 |
| 31,9 | 0,64 |
| 39,7 | 0,64 |
| 51,6 | 0,65 |

Tabela A.6: Valores de LAS no esgoto sintético e na espuma após 12 horas de contato.

| Espuma | | |
|---|---|---|
| **Ce* (mg/L)** | **Suporte** (mg/L)** | **Suporte*** (mg)** |
| 1,4 | 1,2 | 0,2 |
| 5,0 | 2,4 | 0,5 |
| 5,8 | 10,7 | 2,1 |
| 9,1 | 11,6 | 2,3 |
| 14,2 | 10,5 | 2,1 |
| 13,3 | 15,4 | 3,1 |
| 15,1 | 16,8 | 3,4 |
| 20,0 | 19,7 | 3,9 |
| 19,3 | 32,2 | 6,4 |

* Concentração de equilíbrio medida na solução (esgoto sintético);
** Concentração de LAS no suporte calculada por diferença;
*** Massa de LAS no suporte referente à concentração no suporte.

Tabela A.7: Concentração média de LAS no efluente dos reatores diferenciais preenchidos com os diferentes materiais suporte.

| **Espuma** | | **Carvão** | | **Argila** | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Tempo (h)** | **LAS (mg/L)** | **Tempo (h)** | **LAS (mg/L)** | **Tempo (h)** | **LAS (mg/L)** |
| 0,00 | 5,4 | 0,00 | 7,2 | 0,00 | 5,0 |
| 0,50 | 9,0 | 0,50 | 9,8 | 0,50 | 11,1 |
| 1,00 | 9,8 | 1,00 | 10,5 | 1,00 | 11,5 |
| 1,50 | - | 1,50 | 10,7 | 1,50 | 11,6 |
| 2,00 | 11,0 | 2,00 | 10,5 | 2,42 | 11,9 |
| 4,00 | 10,0 | 4,00 | 10,7 | 4,00 | 10,7 |
| 6,00 | 11,1 | 6,00 | 11,3 | 6,00 | 12,4 |
| 9,00 | 11,5 | 8,50 | 10,5 | 9,00 | 11,5 |
| 13,00 | 11,4 | 12,00 | 11,1 | 12,00 | 12,6 |
| 24,33 | 11,6 | 24,00 | 11,8 | 23,75 | 11,8 |

# APÊNDICE B – ANÁLISES DE MONITORAMENTO

Tabela B.1: Valores de monitoramento de DQO do RAHLF1.

| Tempo de operação (dias) | DQO Filtrada | | | DQO Bruta | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Afluente (mg/L) | Efluente (mg/L) | Eficiência (%) | Afluente (mg/L) | Efluente (mg/L) | Eficiência (%) |
| 15 | 389 | 47 | 88 | 421 | 40 | 91 |
| 17 | 461 | 13 | 97 | 543 | 31 | 94 |
| 21 | 459 | 34 | 96 | 931 | 16 | 98 |
| 23 | 456 | 15 | 97 | 471 | 18 | 96 |
| 25 | 440 | 16 | 96 | 469 | 40 | 92 |
| 36 | 469 | 121 | 96 | 524 | 163 | 92 |
| 38 | 494 | 97 | 74 | 527 | 106 | 69 |
| 43 | 545 | 63 | 80 | 634 | 85 | 80 |
| 45 | 476 | 56 | 88 | 494 | 83 | 87 |
| 50 | 532 | 54 | 88 | 541 | 86 | 83 |
| 52 | 524 | 49 | 90 | 558 | 63 | 84 |
| 57 | 591 | 42 | 91 | 586 | 54 | 89 |
| 59 | 584 | 59 | 93 | 602 | 70 | 91 |
| 64 | 553 | 28 | 90 | 579 | 72 | 88 |
| 66 | 540 | 44 | 95 | 558 | 80 | 87 |
| 71 | 547 | 36 | 92 | 569 | 76 | 86 |
| 73 | 576 | 42 | 92 | 644 | 91 | 81 |
| 78 | 567 | 58 | 93 | 583 | 79 | 86 |
| 80 | 557 | 18 | 90 | 651 | 38 | 87 |
| 85 | 571 | 9 | 97 | 609 | 37 | 94 |
| 87 | 553 | 13 | 98 | 629 | 27 | 94 |
| 92 | 561 | 38 | 98 | 617 | 32 | 96 |
| 94 | 556 | 14 | 93 | 691 | 61 | 95 |
| 99 | 542 | 55 | 97 | 578 | 79 | 91 |
| 102 | 532 | 27 | 90 | 623 | 94 | 86 |
| 106 | 605 | 55 | 95 | 689 | 87 | 85 |
| 108 | 598 | 91 | 91 | 738 | 104 | 87 |
| 113 | 540 | 63 | 85 | 614 | 99 | 86 |
| 115 | 598 | 36 | 88 | 659 | 67 | 84 |
| 120 | 552 | 43 | 94 | 612 | 62 | 90 |
| 122 | 555 | 69 | 92 | 621 | 91 | 90 |
| 127 | 540 | 61 | 87 | 589 | 90 | 85 |
| 129 | 535 | 58 | 89 | 622 | 80 | 85 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 134 | 564 | 63 | 89 | 622 | 73 | 87 |
| 141 | 530 | 55 | 89 | 572 | 75 | 88 |
| 143 | 520 | 45 | 90 | 605 | 73 | 87 |
| 148 | 564 | 67 | 91 | 627 | 100 | 88 |
| 150 | 535 | 54 | 88 | 566 | 89 | 84 |
| 162 | 503 | 52 | 90 | 614 | 86 | 84 |
| 164 | 539 | 57 | 90 | 623 | 85 | 86 |
| 169 | 508 | 48 | 89 | 682 | 77 | 86 |
| 172 | 529 | 72 | 91 | 756 | 72 | 89 |
| 178 | 526 | 45 | 86 | 712 | 73 | 90 |
| 183 | 580 | 50 | 91 | 646 | 72 | 90 |
| 190 | 587 | 73 | 90 | 605 | 85 | 89 |
| 190 | 555 | 69 | 88 | 572 | 80 | 86 |
| 197 | 514 | 43 | 92 | 545 | 65 | 88 |
| 200 | 502 | 65 | 87 | 639 | 71 | 89 |
| 204 | 500 | 45 | 91 | 588 | 72 | 88 |
| 211 | 516 | 41 | 92 | 572 | 69 | 88 |
| 213 | 551 | 45 | 92 | 559 | 75 | 87 |
| 225 | 582 | 13 | 98 | 600 | 52 | 91 |
| 227 | 496 | 29 | 94 | 565 | 69 | 88 |
| 232 | 525 | 97 | 82 | 606 | 128 | 79 |
| 234 | 490 | 28 | 94 | 642 | 88 | 86 |
| 239 | 541 | 80 | 85 | 582 | 112 | 81 |
| 242 | 519 | 46 | 91 | 603 | 95 | 84 |
| 246 | 521 | 62 | 88 | 620 | 87 | 86 |
| 248 | 502 | 39 | 92 | 611 | 77 | 87 |
| 253 | 545 | 60 | 89 | 637 | 95 | 85 |
| 255 | 521 | 62 | 88 | 588 | 84 | 86 |
| 260 | 551 | 35 | 94 | 580 | 63 | 89 |
| 302 | 560 | 42 | 93 | 595 | 36 | 94 |
| 304 | 562 | 20 | 97 | 625 | 41 | 94 |
| 309 | 515 | 34 | 93 | 538 | 80 | 85 |
| 311 | 494 | 41 | 92 | 577 | 63 | 89 |
| 316 | 5 | 28 | 0 | 38 | 28 | 26 |
| 318 | 38 | 47 | 0 | 69 | 38 | 44 |
| 324 | 20 | 20 | 0 | 74 | 27 | 63 |

Tabela B.2: Valores de monitoramento de DQO do RAHLF2.

| **Tempo de operação (dias)** | **DQO Filtrada** | | | **DQO Bruta** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Afluente (mg/L)** | **Efluente (mg/L)** | **Eficiência (%)** | **Afluente (mg/L)** | **Efluente (mg/L)** | **Eficiência (%)** |
| 15 | 449 | 42 | 91 | 494 | 42 | 91 |
| 17 | 476 | 26 | 94 | 510 | 32 | 94 |
| 21 | 569 | 20 | 96 | 860 | 50 | 94 |
| 23 | 498 | 20 | 96 | 546 | 27 | 95 |
| 25 | 488 | 30 | 94 | 545 | 26 | 95 |
| 36 | 499 | 31 | 96 | 575 | 35 | 95 |
| 38 | 508 | 16 | 94 | 574 | 23 | 94 |
| 43 | 583 | 26 | 97 | 643 | 37 | 96 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 45 | 527 | 15 | 95 | 540 | 20 | 94 |
| 50 | 558 | 7 | 97 | 614 | 12 | 96 |
| 52 | 524 | 14 | 99 | 559 | 27 | 98 |
| 57 | 571 | 24 | 97 | 603 | 54 | 95 |
| 59 | 572 | 69 | 96 | 586 | 48 | 91 |
| 64 | 578 | 45 | 88 | 592 | 70 | 92 |
| 66 | 516 | 11 | 92 | 548 | 44 | 88 |
| 71 | 547 | 28 | 98 | 570 | 57 | 92 |
| 73 | 592 | 18 | 99 | 594 | 23 | 86 |
| 78 | 547 | 14 | 97 | 609 | 53 | 96 |
| 80 | 561 | 11 | 97 | 601 | 23 | 91 |
| 85 | 594 | 12 | 98 | 592 | 39 | 96 |
| 87 | 556 | 9 | 98 | 587 | 29 | 93 |
| 92 | 572 | 9 | 98 | 603 | 35 | 95 |
| 94 | 572 | 7 | 98 | 583 | 23 | 94 |
| 99 | 542 | 2 | 99 | 578 | 9 | 96 |
| 102 | 547 | 3 | 100 | 608 | 46 | 98 |
| 106 | 595 | 31 | 99 | 638 | 52 | 92 |
| 108 | 605 | 50 | 95 | 664 | 77 | 92 |
| 113 | 590 | 64 | 92 | 661 | 105 | 88 |
| 115 | 589 | 25 | 89 | 621 | 50 | 84 |
| 120 | 553 | 45 | 96 | 615 | 72 | 92 |
| 122 | 550 | 47 | 92 | 607 | 77 | 88 |
| 127 | 540 | 67 | 92 | 589 | 92 | 87 |
| 129 | 535 | 43 | 88 | 622 | 80 | 84 |
| 134 | 594 | 52 | 92 | 650 | 63 | 87 |
| 141 | 563 | 36 | 91 | 608 | 84 | 90 |
| 143 | 600 | 31 | 94 | 632 | 64 | 86 |
| 148 | 599 | 43 | 95 | 627 | 63 | 90 |
| 150 | 610 | 76 | 93 | 640 | 103 | 90 |
| 162 | 573 | 61 | 88 | 680 | 81 | 84 |
| 164 | 577 | 62 | 89 | 664 | 96 | 88 |
| 169 | 568 | 76 | 89 | 707 | 94 | 86 |
| 172 | 570 | 89 | 87 | 701 | 109 | 87 |
| 178 | 557 | 59 | 84 | 663 | 75 | 84 |
| 183 | 595 | 62 | 89 | 658 | 87 | 89 |
| 190 | 647 | 84 | 90 | 658 | 101 | 87 |
| 190 | 612 | 78 | 87 | 621 | 95 | 85 |
| 197 | 536 | 49 | 91 | 565 | 70 | 88 |
| 200 | 515 | 43 | 92 | 827 | 74 | 91 |
| 204 | 525 | 53 | 90 | 638 | 70 | 89 |
| 211 | 565 | 45 | 92 | 735 | 76 | 90 |
| 213 | 603 | 51 | 92 | 611 | 76 | 88 |
| 225 | 487 | 28 | 94 | 606 | 29 | 95 |
| 227 | 518 | 46 | 91 | 735 | 75 | 90 |
| 232 | 559 | 41 | 93 | 632 | 92 | 85 |
| 234 | 469 | 63 | 87 | 551 | 89 | 84 |
| 239 | 576 | 62 | 89 | 658 | 95 | 86 |
| 242 | 530 | 47 | 91 | 605 | 93 | 85 |
| 246 | 563 | 69 | 88 | 781 | 113 | 85 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 248 | 545 | 63 | 88 | 623 | 103 | 84 |
| 253 | 537 | 34 | 94 | 652 | 87 | 87 |
| 255 | 553 | 40 | 93 | 641 | 81 | 87 |
| 260 | 550 | 43 | 92 | 612 | 57 | 91 |
| 302 | 548 | 27 | 95 | 656 | 69 | 90 |
| 304 | 567 | 18 | 97 | 696 | 57 | 92 |
| 309 | 464 | 0 | 100 | 583 | 42 | 93 |
| 311 | 508 | 52 | 90 | 570 | 57 | 90 |
| 316 | 27 | 31 | 0 | 46 | 50 | 0 |
| 318 | 41 | 40 | 3 | 37 | 61 | 0 |
| 324 | 30 | 22 | 25 | 20 | 33 | 0 |

Tabela B.3: Valores de monitoramento de LAS dos reatores RAHLF1 e RAHLF2.

| **Tempo de operação (dias)** | **RAHLF1** | | | **RAHLF2** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Afluente (mg/L)** | **Efluente (mg/L)** | **Eficiência (%)** | **Afluente (mg/L)** | **Efluente (mg/L)** | **Eficiência (%)** |
| 36 | 10,93 | 7,17 | 34 | 10,74 | 2,84 | 74 |
| 38 | 14,06 | 12,25 | 13 | 13,95 | 3,60 | 74 |
| 43 | 11,35 | 7,57 | 33 | 11,58 | 3,36 | 71 |
| 45 | 12,97 | 11,39 | 12 | 13,10 | 6,05 | 54 |
| 49 | 14,83 | 10,53 | 29 | 11,62 | 6,81 | 41 |
| 50 | 10,53 | 10,39 | 1 | 12,31 | 6,95 | 44 |
| 51 | 15,88 | 11,24 | 29 | 11,93 | 7,11 | 40 |
| 52 | 12,80 | 11,57 | 10 | 12,80 | 7,79 | 39 |
| 57 | 13,32 | 10,60 | 20 | 12,92 | 7,61 | 41 |
| 59 | 14,02 | 10,45 | 25 | 13,76 | 7,44 | 46 |
| 63 | 14,76 | 9,77 | 34 | 12,69 | 8,27 | 35 |
| 64 | 14,00 | 9,77 | 30 | 14,00 | 8,27 | 41 |
| 66 | 12,00 | 8,37 | 30 | 11,65 | 8,34 | 28 |
| 71 | 12,09 | 9,49 | 22 | 11,80 | 8,17 | 31 |
| 73 | 12,31 | 10,00 | 19 | 12,51 | 8,23 | 34 |
| 78 | 12,78 | 9,86 | 23 | 11,73 | 8,64 | 26 |
| 80 | 11,48 | 9,81 | 15 | 13,55 | 8,53 | 37 |
| 85 | 12,01 | 7,79 | 35 | 12,82 | 8,12 | 37 |
| 87 | 13,37 | 9,93 | 26 | 12,23 | 10,42 | 15 |
| 92 | 12,25 | 10,36 | 15 | 12,81 | 10,78 | 16 |
| 94 | 12,03 | 9,70 | 19 | 12,47 | 11,29 | 9 |
| 99 | 11,00 | 7,67 | 30 | 11,00 | 7,92 | 28 |
| 102 | 12,19 | 7,59 | 38 | 11,92 | 7,44 | 38 |
| 106 | 14,00 | 8,88 | 37 | 14,00 | 8,03 | 43 |
| 108 | 12,55 | 9,96 | 21 | 12,51 | 9,12 | 27 |
| 113 | 12,27 | 9,80 | 20 | 12,61 | 8,25 | 35 |
| 115 | 12,69 | 8,43 | 34 | 13,53 | 7,97 | 41 |
| 120 | 13,95 | 11,17 | 20 | 14,59 | 9,98 | 32 |
| 122 | 14,08 | 14,48 | 0 | 12,11 | 13,45 | 0 |
| 127 | 12,75 | 10,31 | 19 | 12,75 | 8,52 | 33 |
| 129 | 11,61 | 9,33 | 20 | 11,61 | 7,04 | 39 |
| 141 | 11,92 | 6,85 | 43 | 12,49 | 6,92 | 45 |
| 143 | 12,37 | 7,52 | 39 | 12,39 | 6,15 | 50 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 148 | 11,99 | 7,60 | 37 | 14,12 | 7,37 | 48 |
| 150 | 14,47 | 7,25 | 50 | 11,00 | 6,70 | 39 |
| 155 | 10,93 | 7,69 | 30 | 13,43 | 6,17 | 54 |
| 162 | 12,21 | 8,01 | 34 | 11,78 | 8,04 | 32 |
| 164 | 13,16 | 8,21 | 38 | 13,11 | 8,51 | 35 |
| 169 | 12,20 | 8,36 | 31 | 12,61 | 6,87 | 46 |
| 171 | 10,35 | 7,60 | 27 | 11,00 | 6,45 | 41 |
| 172 | 12,97 | 7,49 | 42 | 12,66 | 7,44 | 41 |
| 178 | 12,61 | 7,82 | 38 | 12,51 | 12,09 | 3 |
| 183 | 13,99 | 8,56 | 39 | 12,60 | 8,26 | 34 |
| 190 | 12,53 | 7,71 | 38 | 12,15 | 7,04 | 42 |
| 197 | 12,30 | 7,88 | 36 | 12,20 | 7,63 | 37 |
| 200 | 11,39 | 8,63 | 24 | 11,62 | 7,30 | 37 |
| 204 | 11,87 | 7,93 | 33 | 12,15 | 7,28 | 40 |
| 211 | 11,90 | 9,61 | 19 | 12,56 | 7,13 | 43 |
| 213 | 11,89 | 7,32 | 38 | 10,78 | 6,17 | 43 |
| 225 | 11,11 | 5,83 | 48 | 12,28 | 7,09 | 42 |
| 227 | 13,15 | 8,80 | 33 | 13,87 | 10,98 | 21 |
| 232 | 14,96 | 14,29 | 4 | 14,19 | 9,22 | 35 |
| 234 | 13,88 | 9,10 | 34 | 14,00 | 10,21 | 27 |
| 239 | 13,44 | 10,67 | 21 | 14,12 | 9,74 | 31 |
| 242 | 14,70 | 8,75 | 40 | 16,36 | 12,25 | 25 |
| 246 | 14,78 | 11,03 | 25 | 14,32 | 10,63 | 26 |
| 248 | 15,16 | 10,05 | 34 | 15,09 | 9,36 | 38 |
| 253 | 14,19 | 11,08 | 22 | 12,11 | 8,92 | 26 |
| 255 | 12,34 | 10,40 | 16 | 15,15 | 10,53 | 31 |
| 260 | 12,97 | 9,33 | 28 | 12,28 | 8,85 | 28 |
| 266 | 14,09 | 11,31 | 20 | 14,25 | 10,70 | 25 |
| 274 | 15,13 | 11,56 | 24 | 16,17 | 12,05 | 26 |
| 281 | 14,26 | 12,32 | 14 | 13,00 | 11,47 | 12 |
| 289 | 14,00 | 11,59 | 17 | 14,00 | 11,09 | 21 |
| 302 | 12,37 | 10,34 | 16 | 15,10 | 14,48 | 4 |
| 304 | 15,06 | 12,20 | 19 | 15,45 | 12,18 | 21 |
| 309 | 13,59 | 12,47 | 8 | 14,46 | 11,85 | 18 |
| 311 | 14,00 | 9,65 | 31 | 12,00 | 11,55 | 4 |
| 316 | 14,00 | 7,27 | 48 | 14,00 | 10,75 | 23 |
| 318 | 14,00 | 6,70 | 52 | 13,13 | 9,65 | 26 |
| 324 | 13,02 | 7,90 | 39 | 14,00 | 8,93 | 36 |
| 332 | 14,00 | 4,56 | 67 | 14,00 | 6,53 | 53 |
| 344 | 14,00 | 5,37 | 62 | 14,00 | 4,56 | 67 |

Tabela B.4: Valores de monitoramento de alcalinidade parcial de total dos reatores RAHLF1 e RAHLF2

| Tempo de operação (dias) | RAHLF1 | | | | RAHLF2 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Parcial $mgCaCO_3/L$ | | Total $mgCaCO_3/L$ | | Parcial $mgCaCO_3/L$ | | Total $mgCaCO_3/L$ | |
| | Afluente | Efluente | Afluente | Efluente | Afluente | Efluente | Afluente | Efluente |
| 15 | 136 | 305 | 217 | 409 | 149 | 283 | 225 | 357 |
| 17 | 111 | 277 | 192 | 373 | 152 | 284 | 222 | 378 |
| 21 | 87 | 247 | 186 | 312 | 137 | 284 | 234 | 380 |
| 23 | 165 | 290 | 236 | 362 | 161 | 293 | 229 | 372 |
| 25 | 155 | 272 | 224 | 358 | 148 | 278 | 224 | 373 |
| 31 | 155 | 272 | 224 | 358 | 148 | 278 | 224 | 373 |
| 36 | 165 | 264 | 237 | 361 | 146 | 280 | 218 | 376 |
| 38 | 142 | 228 | 217 | 335 | 143 | 264 | 213 | 358 |
| 43 | 89 | 262 | 162 | 358 | 103 | 277 | 203 | 369 |
| 45 | 127 | 269 | 197 | 376 | 150 | 284 | 217 | 381 |
| 50 | 156 | 251 | 237 | 352 | 154 | 280 | 236 | 361 |
| 52 | 145 | 246 | 227 | 357 | 145 | 262 | 227 | 373 |
| 57 | 149 | 263 | 246 | 378 | 156 | 290 | 256 | 414 |
| 59 | 180 | 273 | 250 | 385 | 167 | 293 | 246 | 402 |
| 64 | 155 | 282 | 244 | 385 | 170 | 296 | 248 | 395 |
| 66 | 167 | 269 | 246 | 381 | 150 | 296 | 231 | 408 |
| 71 | 182 | 273 | 259 | 385 | 177 | 289 | 258 | 391 |
| 73 | 165 | 280 | 242 | 379 | 168 | 289 | 244 | 393 |
| 78 | 155 | 271 | 242 | 380 | 167 | 279 | 256 | 383 |
| 80 | 157 | 290 | 248 | 388 | 168 | 286 | 248 | 395 |
| 85 | 170 | 289 | 244 | 390 | 171 | 285 | 246 | 386 |
| 87 | 169 | 291 | 249 | 388 | 183 | 310 | 258 | 394 |
| 92 | 167 | 271 | 249 | 377 | 179 | 290 | 248 | 398 |
| 94 | 157 | 269 | 244 | 382 | 161 | 282 | 229 | 388 |
| 99 | 176 | 250 | 260 | 367 | 176 | 283 | 260 | 386 |
| 102 | 158 | 272 | 240 | 390 | 161 | 291 | 241 | 403 |
| 106 | 138 | 280 | 260 | 385 | 171 | 289 | 253 | 389 |
| 108 | 154 | 266 | 241 | 383 | 161 | 272 | 243 | 389 |
| 113 | 176 | 287 | 261 | 382 | 171 | 289 | 251 | 408 |
| 115 | 164 | 286 | 245 | 388 | 166 | 267 | 236 | 388 |
| 120 | 157 | 288 | 250 | 393 | 173 | 282 | 245 | 388 |
| 122 | 152 | 266 | 243 | 378 | 161 | 279 | 248 | 391 |
| 127 | 162 | 271 | 247 | 387 | 162 | 270 | 247 | 388 |
| 129 | 166 | 269 | 258 | 388 | 166 | 271 | 258 | 388 |
| 134 | 171 | 282 | 256 | 376 | 166 | 291 | 244 | 410 |
| 141 | 152 | 267 | 245 | 388 | 149 | 266 | 243 | 390 |
| 143 | 166 | 254 | 258 | 364 | 141 | 279 | 234 | 390 |
| 148 | 135 | 295 | 232 | 403 | 139 | 288 | 239 | 393 |
| 150 | 135 | 295 | 232 | 403 | 138 | 288 | 239 | 393 |
| 162 | 149 | 245 | 210 | 333 | 137 | 238 | 210 | 331 |
| 164 | 150 | 239 | 219 | 340 | 150 | 242 | 222 | 342 |
| 169 | 150 | 239 | 219 | 340 | 150 | 242 | 222 | 342 |
| 172 | 114 | 259 | 195 | 344 | 130 | 235 | 209 | 332 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 178 | 140 | 254 | 222 | 346 | 148 | 259 | 221 | 354 |
| 183 | 147 | 229 | 230 | 332 | 158 | 252 | 231 | 355 |
| 190 | 173 | 244 | 253 | 370 | 172 | 255 | 261 | 384 |
| 197 | 133 | 249 | 218 | 359 | 147 | 239 | 224 | 360 |
| 200 | 133 | 188 | 214 | 300 | 116 | 223 | 224 | 344 |
| 204 | 133 | 188 | 214 | 300 | 116 | 223 | 224 | 344 |
| 211 | 149 | 252 | 231 | 344 | 140 | 254 | 193 | 370 |
| 213 | 148 | 242 | 230 | 355 | 150 | 246 | 228 | 354 |
| 225 | 156 | 290 | 233 | 380 | 112 | 257 | 200 | 345 |
| 227 | 166 | 270 | 238 | 353 | 121 | 272 | 203 | 354 |
| 232 | 158 | 250 | 226 | 346 | 147 | 271 | 217 | 367 |
| 234 | 130 | 257 | 211 | 343 | 144 | 264 | 228 | 352 |
| 239 | 170 | 290 | 226 | 360 | 154 | 272 | 219 | 354 |
| 242 | 171 | 280 | 235 | 354 | 157 | 273 | 228 | 348 |
| 246 | 157 | 272 | 224 | 354 | 147 | 260 | 213 | 337 |
| 248 | 144 | 262 | 221 | 339 | 140 | 239 | 212 | 324 |
| 253 | 148 | 264 | 216 | 347 | 142 | 261 | 217 | 349 |
| 255 | 152 | 262 | 224 | 342 | 157 | 268 | 220 | 345 |
| 260 | 150 | 253 | 234 | 341 | 154 | 263 | 225 | 354 |
| 302 | 120 | 192 | 183 | 272 | 118 | 204 | 182 | 274 |
| 304 | 144 | 210 | 189 | 284 | 127 | 215 | 190 | 290 |
| 309 | 145 | 197 | 193 | 268 | 142 | 224 | 187 | 285 |
| 311 | 151 | 210 | 196 | 285 | 133 | 211 | 189 | 280 |
| 316 | 139 | 149 | 160 | 182 | 115 | 139 | 161 | 183 |
| 318 | 121 | 146 | 164 | 173 | 121 | 129 | 164 | 175 |
| 324 | 128 | 126 | 164 | 170 | 117 | 124 | 158 | 162 |

Tabela B.5: Valores de monitoramento de ácidos voláteis e alcalinidade a bicarbonato dos reatores RAHLF1 e RAHLF2

| **Tempo de operação (dias)** | **RAHLF1** | | **RAHLF2** | |
|---|---|---|---|---|
| | **AV mgHAc/L Efluente** | **AB $mgCaCO_3/L$ Efluente** | **AV mgHAc/L Efluente** | **AB $mgCaCO_3/L$ Efluente** |
| 15 | 28 | 389 | 30 | 336 |
| 17 | 20 | 358 | 27 | 359 |
| 21 | 26 | 294 | 28 | 360 |
| 23 | 27 | 343 | 31 | 350 |
| 25 | 21 | 343 | 26 | 354 |
| 31 | 21 | 343 | 26 | 354 |
| 36 | 46 | 328 | 30 | 355 |
| 38 | 44 | 304 | 26 | 340 |
| 43 | 41 | 329 | 31 | 347 |
| 45 | 27 | 357 | 27 | 362 |
| 50 | 46 | 319 | 32 | 338 |
| 52 | 32 | 334 | 26 | 354 |
| 57 | 37 | 352 | 33 | 390 |
| 59 | 31 | 363 | 30 | 381 |
| 64 | 37 | 359 | 32 | 375 |
| 66 | 29 | 360 | 27 | 389 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 71 | 44 | 354 | 31 | 369 |
| 73 | 33 | 355 | 27 | 374 |
| 78 | 42 | 350 | 32 | 360 |
| 80 | 31 | 366 | 33 | 372 |
| 85 | 33 | 366 | 32 | 363 |
| 87 | 44 | 357 | 36 | 368 |
| 92 | 30 | 356 | 33 | 374 |
| 94 | 39 | 354 | 30 | 367 |
| 99 | 54 | 329 | 34 | 362 |
| 102 | 81 | 332 | 74 | 350 |
| 106 | 24 | 368 | 22 | 373 |
| 108 | 23 | 367 | 19 | 376 |
| 113 | 20 | 368 | 21 | 393 |
| 115 | 19 | 374 | 20 | 374 |
| 120 | 19 | 380 | 21 | 373 |
| 122 | 23 | 362 | 21 | 376 |
| 127 | 22 | 371 | 21 | 373 |
| 129 | 28 | 368 | 24 | 371 |
| 134 | 20 | 362 | 20 | 396 |
| 141 | 20 | 362 | 20 | 396 |
| 143 | 25 | 346 | 25 | 372 |
| 148 | 22 | 387 | 19 | 380 |
| 150 | 22 | 387 | 19 | 380 |
| 162 | 24 | 316 | 28 | 311 |
| 164 | 22 | 324 | 24 | 325 |
| 169 | 22 | 324 | 24 | 325 |
| 172 | 22 | 328 | 23 | 316 |
| 178 | 24 | 329 | 20 | 340 |
| 183 | 23 | 316 | 22 | 336 |
| 190 | 22 | 354 | 31 | 362 |
| 197 | 24 | 342 | 32 | 337 |
| 200 | 24 | 283 | 24 | 327 |
| 204 | 24 | 283 | 24 | 327 |
| 211 | 25 | 326 | 28 | 350 |
| 213 | 25 | 326 | 28 | 350 |
| 225 | 23 | 364 | 20 | 331 |
| 227 | 22 | 337 | 18 | 341 |
| 232 | 36 | 320 | 18 | 354 |
| 234 | 20 | 329 | 23 | 336 |
| 239 | 15 | 349 | 18 | 341 |
| 242 | 18 | 341 | 15 | 337 |
| 246 | 16 | 343 | 21 | 322 |
| 248 | 15 | 328 | 19 | 310 |
| 253 | 14 | 337 | 14 | 339 |
| 255 | 15 | 331 | 11 | 337 |
| 260 | 15 | 330 | 14 | 344 |
| 302 | 12 | 263 | 16 | 263 |
| 304 | 22 | 268 | 20 | 276 |
| 309 | 28 | 248 | 21 | 270 |
| 311 | 16 | 284 | 23 | 279 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 316 | 11 | 182 | 11 | 182 |
| 318 | 10 | 173 | 17 | 174 |
| 324 | 16 | 168 | 12 | 161 |

Tabela B.6: Valores de monitoramento de pH (potencial hidrogeniônico) dos reatores RAHLF1 e RAHLF2

| **Tempo de operação** | **RAHLF1** | | **RAHLF2** | |
|---|---|---|---|---|
| **(dias)** | **Afluente** | **Efluente** | **Afluente** | **Efluente** |
| 15 | 7,13 | 7,76 | 7,33 | 7,62 |
| 17 | 7,05 | 7,73 | 7,34 | 7,76 |
| 21 | 6,73 | 7,76 | 7,17 | 7,87 |
| 23 | 7,82 | 7,73 | 7,56 | 7,74 |
| 25 | 7,60 | 7,80 | 7,53 | 7,72 |
| 31 | 7,60 | 7,80 | 7,53 | 7,72 |
| 36 | 7,63 | 7,63 | 7,51 | 7,61 |
| 38 | 7,43 | 7,52 | 7,45 | 7,51 |
| 43 | 6,58 | 7,60 | 6,62 | 7,56 |
| 45 | 7,02 | 7,75 | 7,47 | 7,60 |
| 50 | 7,25 | 7,51 | 7,21 | 7,48 |
| 52 | 7,20 | 7,59 | 7,20 | 7,52 |
| 57 | 7,14 | 7,67 | 7,41 | 7,81 |
| 59 | 7,25 | 7,58 | 7,65 | 7,52 |
| 64 | 7,26 | 7,55 | 7,60 | 7,58 |
| 66 | 7,38 | 7,49 | 7,12 | 7,49 |
| 71 | 7,63 | 7,41 | 7,34 | 7,49 |
| 73 | 7,52 | 7,58 | 7,56 | 7,55 |
| 78 | 7,31 | 7,57 | 7,35 | 7,49 |
| 80 | 7,29 | 7,49 | 7,59 | 7,39 |
| 85 | 7,54 | 7,63 | 7,66 | 7,44 |
| 87 | 7,35 | 7,54 | 7,63 | 7,65 |
| 92 | 7,48 | 7,29 | 7,59 | 7,48 |
| 94 | 7,32 | 7,42 | 7,53 | 7,49 |
| 99 | 7,48 | 7,29 | 7,48 | 7,35 |
| 102 | 7,07 | 7,26 | 7,27 | 7,27 |
| 106 | 6,97 | 7,56 | 7,32 | 7,52 |
| 108 | 7,27 | 7,42 | 7,47 | 7,53 |
| 113 | 7,43 | 7,60 | 7,44 | 7,46 |
| 115 | 7,52 | 7,54 | 7,55 | 7,33 |
| 120 | 7,31 | 7,45 | 7,40 | 7,40 |
| 122 | 7,28 | 7,45 | 7,42 | 7,41 |
| 127 | 7,31 | 7,38 | 7,31 | 7,27 |
| 129 | 7,31 | 7,32 | 7,31 | 7,36 |
| 134 | 7,23 | 7,61 | 7,31 | 7,43 |
| 141 | 7,17 | 7,40 | 7,18 | 7,36 |
| 143 | 7,31 | 7,45 | 6,83 | 7,59 |
| 148 | 6,88 | 7,47 | 6,80 | 7,39 |
| 150 | 6,88 | 7,47 | 6,80 | 7,39 |
| 162 | 7,26 | 7,39 | 7,30 | 7,37 |
| 164 | 7,33 | 7,32 | 7,39 | 7,32 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 169 | 7,33 | 7,32 | 7,39 | 7,32 |
| 172 | 7,05 | 7,45 | 7,18 | 7,36 |
| 178 | 7,25 | 7,46 | 7,45 | 7,47 |
| 183 | 7,02 | 6,88 | 7,20 | 6,99 |
| 190 | 6,87 | 6,84 | 7,10 | 6,82 |
| 197 | 6,88 | 6,85 | 7,11 | 6,75 |
| 200 | 6,71 | 6,79 | 6,94 | 6,72 |
| 204 | 6,95 | 6,87 | 7,12 | 6,87 |
| 211 | 7,05 | 6,92 | 7,24 | 6,83 |
| 213 | 6,69 | 6,84 | 6,98 | 6,80 |
| 225 | 7,15 | 7,28 | 7,04 | 7,11 |
| 227 | 7,15 | 7,27 | 7,30 | 7,10 |
| 232 | 7,21 | 7,08 | 7,47 | 7,18 |
| 234 | 6,83 | 7,16 | 6,81 | 7,20 |
| 239 | 7,40 | 7,22 | 7,22 | 7,15 |
| 242 | 7,09 | 7,14 | 6,98 | 7,09 |
| 246 | 7,24 | 7,16 | 7,40 | 7,25 |
| 248 | 7,16 | 7,14 | 7,13 | 7,13 |
| 253 | 7,39 | 7,17 | 7,6 | 7,22 |
| 255 | 7,38 | 7,31 | 7,47 | 7,3 |
| 260 | 7,36 | 7,11 | 7,55 | 7,16 |
| 302 | 7,14 | 7,15 | 7,01 | 7,19 |
| 304 | 7,22 | 7,05 | 7,06 | 7,06 |
| 309 | 7,36 | 7,24 | 7,42 | 7,1 |
| 311 | 7,39 | 7,22 | 7,51 | 7,2 |
| 316 | 7,95 | 7,39 | 7,75 | 7,34 |
| 318 | 7,64 | 7,51 | 7,98 | 7,44 |
| 324 | 7,58 | 7,47 | 7,8 | 7,67 |

# APÊNDICE C – VARIAÇÕES ESPACIAIS

Tabela C.1: Valores de sulfeto e sulfato na 1ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 | | RAHLF2 | |
|---|---|---|---|---|
| | Sulfeto (mg/L) | Sulfato (mg/L) | Sulfeto (mg/L) | Sulfato (mg/L) |
| 0 | 0,250 | 3 | 0,146 | 3 |
| 20 | 0,009 | 1 | 0,026 | 1 |

Tabela C.2: Valores de DQO na 1ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 DQO (mg/L) | RAHLF2 DQO (mg/L) |
|---|---|---|
| 0 | 450 | 466 |
| 2 | 88 | 149 |
| 4 | 23 | 66 |
| 8 | 21 | 22 |
| 12 | 28 | 24 |
| 16 | 35 | 22 |
| 20 | 15 | 15 |

Tabela C.3: Valores de ácidos orgânicos na 1ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 | | RAHLF2 | |
|---|---|---|---|---|
| | Ac. acético | Ac. propiônico | Ac. acético | Ac. propiônico |
| 0 | 26 | 1 | 39 | 3 |
| 2 | 29 | 19 | 53 | 38 |
| 4 | 12 | 3 | 25 | 16 |
| 8 | 10 | <LD | 15 | 4 |
| 12 | 9 | <LD | 9 | <LD |
| 16 | <LD | <LD | 8 | <LD |
| 20 | <LD | <LD | <LD | <LD |

LD: Limite de detecção.

Tabela C.4: Valores de sulfeto e sulfato na 2ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 | | RAHLF2 | |
|---|---|---|---|---|
| | Sulfeto (mg/L) | Sulfato (mg/L) | Sulfeto (mg/L) | Sulfato (mg/L) |
| 0 | 0,28 | 13 | 0,39 | 10 |
| 2 | 0,84 | 2 | 0,73 | 26 |
| 4 | 0,60 | 10 | 0,96 | 14 |
| 8 | 0,12 | 8 | 0,39 | 3 |
| 12 | 0,22 | 7 | 0,97 | 12 |
| 16 | 0,46 | 5 | 0,51 | 8 |
| 20 | 0,12 | 7 | 0,38 | 7 |

Tabela C.5: Valores de DQO e LAS na 2ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 | | RAHLF2 | |
|---|---|---|---|---|
| | DQO (mg/L) | LAS (mg/L) | DQO (mg/L) | LAS (mg/L) |
| 0 | 525 | 11,49 | 577 | 11,87 |
| 2 | 136 | 8,97 | 371 | 7,50 |
| 4 | 90 | 9,04 | 207 | 8,97 |
| 8 | 81 | 6,98 | 114 | 7,95 |
| 12 | 52 | 6,71 | 112 | 5,71 |
| 16 | 55 | 8,10 | 76 | 7,02 |
| 20 | 52 | 7,48 | 41 | 7,06 |

Tabela C.6: Valores de ácidos orgânicos na 2ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 | | | RAHLF2 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Acético (mg/L) | Propiônico (mg/L) | Isovalérico (mg/L) | Acético (mg/L) | Propiônico (mg/L) | Isovalérico (mg/L) | Butírico (mg/L) |
| 0 | 40,98 | 8,13 | <LD | 52,25 | 10,62 | <LD | <LD |
| 2 | 16,97 | 4,18 | 0,55 | 33,83 | 12,36 | 2,79 | 0,64 |
| 4 | 11,20 | 1,92 | 0,28 | 24,80 | 10,80 | 2,68 | <LD |
| 8 | 9,64 | <LD | <LD | 17,08 | 6,49 | 1,43 | <LD |
| 12 | <LD | <LD | <LD | 7,47 | 0,86 | <LD | <LD |
| 16 | <LD | <LD | <LD | 2,76 | <LD | <LD | <LD |
| 20 | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD |

LD: Limite de detecção.

Tabela C.7: Valores de sulfeto e sulfato na 3ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 | | RAHLF2 | |
|---|---|---|---|---|
| | Sulfeto (mg/L) | Sulfato (mg/L) | Sulfeto (mg/L) | Sulfato (mg/L) |
| 0 | 0,26 | 8 | 0,23 | 4 |
| 2 | 0,43 | 12 | 0,80 | 16 |
| 4 | 0,67 | 7 | 0,27 | 18 |
| 8 | 0,15 | 3 | 0,29 | 2 |
| 12 | 0,14 | 43 | 0,36 | 6 |
| 16 | 0,81 | 8 | 0,20 | 10 |
| 20 | 0,35 | 3 | 0,13 | 3 |

Tabela C.8: Valores de DQO e LAS na 3ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 | | RAHLF2 | |
|---|---|---|---|---|
| | DQO (mg/L) | LAS (mg/L) | DQO (mg/L) | LAS (mg/L) |
| 0 | 515 | 14,18 | 560 | 14,49 |
| 2 | 94 | 10,91 | 279 | 12,66 |
| 4 | 11 | 11,42 | 248 | 10,77 |
| 8 | 38 | 10,17 | 57 | 12,66 |
| 12 | 94 | 10,35 | 46 | 11,32 |
| 16 | 70 | 11,35 | 80 | 11,87 |
| 20 | 13 | 11,31 | 15 | 10,70 |

Tabela C.9: Valores de ácidos orgânicos na 3ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 | | | RAHLF2 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Acético (mg/L) | Propiônico (mg/L) | Isovalérico (mg/L) | Acético (mg/L) | Propiônico (mg/L) | Isovalérico (mg/L) | Butírico (mg/L) |
| 0 | 8,68 | 0,90 | 0,56 | 11,44 | 1,66 | 0,19 | <LD |
| 2 | 4,73 | 0,05 | 0,77 | 16,27 | 11,94 | 4,39 | 2,84 |
| 4 | <LD | <LD | <LD | 17,06 | 11,62 | 4,66 | 2,81 |
| 8 | <LD | <LD | <LD | 4,88 | 0,67 | 0,66 | <LD |
| 12 | 3,28 | <LD | <LD | 3,43 | <LD | 0,19 | <LD |
| 16 | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD |
| 20 | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD |

LD: Limite de detecção.

Tabela C.10: Valores de sulfeto e sulfato na 4ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 | | RAHLF2 | |
|---|---|---|---|---|
| | Sulfeto (mg/L) | Sulfato (mg/L) | Sulfeto (mg/L) | Sulfato (mg/L) |
| 0 | 0,00 | 2 | 0,02 | 0 |
| 2 | 0,08 | 0 | 0,16 | 1 |
| 4 | 0,15 | 0 | 0,11 | 0 |
| 8 | 0,03 | 0 | 0,06 | 0 |
| 12 | 0,05 | 0 | 0,12 | 0 |
| 16 | 0,12 | 0 | 0,13 | 0 |
| 20 | 0,07 | 0 | 0,12 | 0 |

Tabela C.11: Valores de DQO e LAS na 4ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 | | RAHLF2 | |
|---|---|---|---|---|
| | DQO (mg/L) | LAS (mg/L) | DQO (mg/L) | LAS (mg/L) |
| 0 | 16 | 14,00 | 8 | 14,00 |
| 2 | 35 | 5,71 | 53 | 7,07 |
| 4 | 10 | 4,79 | 0 | 6,46 |
| 8 | 71 | 5,37 | 18 | 6,11 |
| 12 | 46 | 4,85 | 21 | 5,96 |
| 16 | 15 | 5,79 | 3 | 5,81 |
| 20 | 11 | 5,37 | 0 | 4,56 |

Tabela C.12: Valores de ácido acético na 4ª variação espacial.

| L/D | RAHLF1 | RAHLF2 |
|---|---|---|
| | Ácido acético (mg/L) | Ácido acético (mg/L) |
| 0 | <LD | 4,68 |
| 2 | <LD | <LD |
| 4 | <LD | <LD |
| 8 | <LD | 4,62 |
| 12 | <LD | <LD |
| 16 | 3,48 | <LD |
| 20 | <LD | <LD |

LD: Limite de detecção.

# APÊNDICE D – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Tabela D.1: Parâmetros de calibração para determinação de LAS.

| Padrão (mg/L) | Parâmetros | Pico 1 | Pico 2 | Pico 3 | Pico 4 | Soma |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | Área | 31819 | 62624 | 53569 | 40965 | 188977 |
| | Concentração (mg/L) | 0,34 | 0,66 | 0,57 | 0,43 | 2,00 |
| 4 | Área | 55031 | 120714 | 84272 | 65891 | 325908 |
| | Concentração (mg/L) | 0,68 | 1,48 | 1,03 | 0,81 | 4,00 |
| 6 | Área | 113541 | 218016 | 153099 | 106097 | 590753 |
| | Concentração (mg/L) | 1,15 | 2,21 | 1,55 | 1,08 | 6,00 |
| 8 | Área | 126479 | 240159 | 183786 | 122168 | 672592 |
| | Concentração (mg/L) | 1,50 | 2,86 | 2,19 | 1,45 | 8,00 |
| 10 | Área | 150138 | 306526 | 230452 | 166191 | 853307 |
| | Concentração (mg/L) | 1,76 | 3,59 | 2,70 | 1,95 | 10,00 |
| 12 | Área | 238256 | 448841 | 323333 | 209283 | 1219713 |
| | Concentração (mg/L) | 2,34 | 4,42 | 3,18 | 2,06 | 12,00 |
| 14 | Área | 232228 | 505539 | 404083 | 276271 | 1418121 |
| | Concentração (mg/L) | 2,29 | 4,99 | 3,99 | 2,73 | 14,00 |
| 15 | Área | 265029 | 556722 | 424616 | 304983 | 1551350 |
| | Concentração (mg/L) | 2,56 | 5,38 | 4,11 | 2,95 | 15,00 |

Tabela D.2: Curvas de calibração para determinação do LAS.

| | Curva | $R^2$ |
|---|---|---|
| Pico 1 | LAS = 9.10-6 . área + 0,1696 | 0,9800 |
| Pico 2 | LAS = 9.10-6 . área + 0,3451 | 0,9819 |
| Pico 3 | LAS = 9.10-6 . área + 0,2523 | 0,9829 |
| Pico 4 | LAS = 9.10-6 . área + 0,1897 | 0,9819 |