UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

CLARA VIEIRA DE FARIA

Remoção e Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado de Água Residuária de
Lavanderia Diluída em Esgoto Sanitário

Versão Corrigida

São Carlos

2015

CLARA VIEIRA DE FARIA

Remoção e Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado de Água Residuária de
Lavanderia Diluída em Esgoto Sanitário

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

Orientadora: Profa. Ass. Maria Bernadete
Amâncio Varesche

São Carlos

2015

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

F224r Faria, Clara Vieira
Remoção e Degradação de Alquilbenzeno Linear
Sulfonado de Água Residuária de Lavanderia Diluída em
Esgoto Sanitário / Clara Vieira Faria; orientadora
Maria Bernadete Varesche. São Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2015.

1. Surfactante aniônico. 2. CG/EM. 3.
Granulometria. 4. Reator anaeróbio. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **CLARA VIEIRA DE FARIA**.

Título da dissertação: "Remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado de água residuária de lavanderia diluída em esgoto sanitário".

Data da defesa: 07/04/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

Aprovada

Profa. Dra. **Simone Damasceno Gomes**
(Universidade Estadual do Oeste do Paraná/UNIOESTE)

APROVADA

Prof. Dr. **Rogers Ribeiro**
(Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/FZEA-USP)

APROVADA

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

Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Aos meus pais Erlan e Myriam
Pelo amor, incentivo e apoio
Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus que é o meu guia.

Aos meus pais, Erlan e Myriam, que não medem esforços para me ajudar e sempre me incentivam a realizar meus sonhos. Ao meu irmão, Erlan César, pelo carinho.

Aos meus avós e familiares por sempre torcerem por mim.

À tia Flávia e tio Juninho pelas hospedagens e carinho durante esses dois anos.

Ao Gu por sonhar esse sonho comigo, me apoiar, me incentivar e estar comigo nos piores e nos melhores momentos. Sem a sua ajuda, seu carinho e seu companheirismo eu não teria conseguido.

Aos amigos de BH e OP que mesmo longe sempre se fizeram presentes.

À minha orientadora Maria Bernadete Varesche pela oportunidade de realização deste trabalho, por acreditar em mim, pelo incentivo e pelos ensinamentos para o meu crescimento profissional e pessoal.

Ao Tiago Palladino e ao Dagoberto Okada pelos vários ensinamentos práticos e teóricos, pelo profissionalismo, pela paciência, atenção, incentivo e carinho. Vocês foram fundamentais. Muito obrigada.

À Carol, Maria Angela, Eloísa, Isabel, Ju e Fernando, pelo apoio técnico. E à Rosinha por sempre manter o LPB limpinho e pelas boas risadas.

À Dona Teresinha, que gentilmente abriu as portas de sua lavanderia para que fosse coletada a água residuária.

À Thais Zaninetti e ao Marcus Vinícius Andrade pelos ensinamentos a respeito do LAS, pela ajuda e pelas discussões, conversas, troca de experiências e sugestões.

Aos amigos do LPB e SHS: Adriana, Altair, Anne, Bruna, Camila, Carla, Carol Gil, Eduardo, Danilo, Fabrício, Fiaz, Guilherme Oliveira, Guilherme Vuitik, Inaê, Inês, Juliana, Laís, Lucas, Livia, Mara, Mariana, Paulo, Priscila, Rachel, Regiane, Rodrigo, Samuel, Simone, Tiago (Cebola), Theo, Vivian, Vitória, Zé.

Aos professores Marcelo Zaiat, Eugenio Foresti, Marcia Damianovic e Juliano Corbi pelas gentilezas e ensinamentos.

À Kiemi Murata, Vanessa Silva, Rodrigo Carneiro, Marcus Vinícius Andrade por serem meus amigos, pela convivência e alegria diária. Vocês fizeram a diferença!

À Escola de Engenharia de São Carlos (USP), SHS e CAPES pelo apoio.

“Deus nunca disse que a jornada seria fácil, mas Ele disse que a chegada valeria a pena.”

Max Lucado

RESUMO

FARIA, C.V. **Remoção e Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado de Água Residuária de Lavanderia Diluída em Esgoto Sanitário.** 2015. 63 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

A remoção do surfactante Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) de água residuária de lavanderia comercial foi estudada em EGSB (*Expanded granular sludge bed*). Essa água residuária foi diluída em esgoto sanitário. O volume útil do reator era de 1,8 L. Toda a operação ocorreu em condições mesofílicas, para TDH (tempo de detenção hidráulica) de 36 horas, velocidade ascensional de 4 m/h e vazão de recirculação de 8,5 L/h. A água residuária de lavanderia era diluída até que se atingisse aproximadamente 20 mg/L de LAS na alimentação do reator. O sistema foi operado em três fases. Na primeira fase de operação usou-se água de abastecimento para diluir a água residuária de lavanderia; na segunda fase utilizou-se uma mistura de água de abastecimento e esgoto sanitário para diluição da água residuária de lavanderia, sendo que 50 % da composição era esgoto sanitário; e, por fim, na última fase de operação utilizou-se apenas esgoto sanitário como diluente da água residuária. Na primeira fase foi necessária adição de bicarbonato de sódio como agente tamponante. Em todas as fases aplicou-se DQO (demanda química de oxigênio) e LAS afluente de 341 ± 216 mg/L e $18,8 \pm 7,3$ mg/L, respectivamente. A adição do esgoto sanitário afetou a remoção do surfactante, o que na fase inicial (Fase I) representou $77,2 \pm 14,9$ % e na fase final (Fase III) passou a ser $55,3 \pm 18,4$ % de remoção de LAS. No entanto, ao passo que a remoção de LAS diminuiu, a remoção de DQO aumentou de 57 ± 16 % para 65 ± 10 %, respectivamente, para a Fase I e Fase III. Além disso, devido a adição de esgoto sanitário verificou-se aumento do tamanho dos grânulos, de $3,67 \pm 1,83$ mm (Fase I) para $4,97 \pm 1,99$ mm (Fase II); e também da concentração de sólidos totais no reator, de 5,79 g/L (Etapa I) para 9,50 g/L (Fase III). Por meio do balanço de massa de LAS verificou-se remoção de 69 % de LAS, sendo que 67 % foram removidos por degradação e 2 % por adsorção do mesmo na biomassa. Por fim, por meio das análises por CG/EM (Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas) observou-se 17 substâncias no afluente e apenas 4 no efluente, tais como, mercaptanas, hidrocarbonetos, aminas e amidas. A maioria delas são tóxicas aos organismos aquáticos e estão presentes em produtos de limpeza e higiene pessoal.

Palavras-chave: surfactante aniônico, CG/EM, granulometria, reator anaeróbio.

ABSTRACT

FARIA, C.V. **Removal and Degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonate of Laundry Wastewater Diluted in Sewage.** 2015. 63 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

The removal of the surfactant Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) of wastewater of a commercial laundry was studied in an EGSB (Expanded granular sludge bed). This wastewater was diluted in sewage. The useful volume of the reactor was of 1,8 L. The whole operation occurred on mesophilic conditions, to HRT (Hydraulic Retention Time) was 36 hours, the upflow speed of 4 m/h and recirculation flow of 8,5 L/h. The laundry waste water was diluted until achieve 20 mg/L of LAS on the reactor feed. The system was operated in three stages. In the first operation stage water supply was used to dilute the wastewater laundry; in the second stage used a mixture of water supply and sewage for dilution of wastewater laundry and 50 % of the composition was sewage; and finally, in the last stage of operation is only used sewage as a diluent of wastewater. In the first stage was required addition of sodium bicarbonate as buffering agent. All the stages was applied COD (Chemical oxygen demand) and LAS influent 341 ± 216 mg/L and $18,8 \pm 7,3$ mg/L, respectively. The addition of sewage affected the surfactant removal, which on the first stage (Stage I) represented $77,2 \pm 14,9$ % and on the final stage (Stage III) became $55,3 \pm 18,4$ % of LAS removal. However, while removing of LAS decreased the COD removal increased from 57 ± 16 % to 65 ± 10 %, respectively, to Stage I and Stage III . Furthermore, due to the addition of sewage was checked an increased on the size of the grain from $3,67 \pm 1,83$ mm (Stage I) to $4,97 \pm 1,99$ mm (Stage II); and also the concentration of total solids into the reactor, from 5,79 g/L (Stage I) to 9,50 g/L (Stage III). By mass balance LAS was found a remove of 69 % of LAS, wherein 67 % were removed by degradation and 2 % by adsorption of the surfactant in the biomass. Finally, through analysis by GC/MS (gas chromatograph/mass spectrometry) 17 substances were observed in the influent and only 4 in the effluent, such as, mercaptans, hydrocarbons, amines and amides. Most of them are toxic to aquatic organisms and are present in cleaning products and personal hygiene.

Keywords: anionic surfactant, GC/MS, grain size, anaerobic reactor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Representação esquemática de uma molécula de surfactante com suas partes apolar e polar	3
Figura 3.2 - Estrutura típica de um sabão	4
Figura 3.3 - Representação de surfactante: (A) aniônico, (B) não-iônico, (C) catiônico e (D) anfotérico	5
Figura 3.4 - Representação estrutural do LAS	6
Figura 3.5 - Sulfonação do LAB para produção de LAS	8
Figura 3.6 - Esquema da degradação aeróbia do LAS	12
Figura 3.7 - Rota de degradação anaeróbia do LAS	14
Figura 4.1 - Representação esquemática do reator EGSB	22
Figura 4.2 - Imagem real do reator EGSB: (A) selo hidráulico e (B) sifão	23
Figura 4.3 - Fluxograma das fases operacionais	26
Figura 4.4 - Foto para medição do diâmetro dos grânulos	28
Figura 5.1 - Ácidos orgânicos voláteis dos lotes de água de lavanderia	34
Figura 5.2 - Boxplots das concentrações de LAS afluyente e efluente; e boxplot da remoção de LAS durante todas as fases de operação	38
Figura 5.3 - Boxplots da remoção de LAS (a) e remoção de DQO (b)	40
Figura 5.4 - Concentrações de AOV, afluyente e efluente, nas fases I, II e III	41
Figura 5.5 – Grânulos do reator EGSB: (A) Inóculo; (B) Fase I; (C) Fase II; (D) Fase III	43
Figura 5.6 - Diâmetros médios dos grânulos nas fases de operação do EGSB	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Resumo dos principais trabalhos sobre a degradação anaeróbia do LAS (continua)	17
Tabela 3.2 - Diversidade microbiana em trabalho com LAS	21
Tabela 4.1 - Meio mineral modificado*	24
Tabela 4.2 - Solução de vitaminas	25
Tabela 4.3 - Co-substratos e bicarbonato na fase de inoculação	25
Tabela 4.4 - Análises de monitoramento do reator EGSB	27
Tabela 4.5 - Análises de caracterização dos lotes de água residuária de lavanderia	30
Tabela 5.1 - Caracterização da água residuária de lavanderia	32
Tabela 5.2 - Caracterização do efluente da lavanderia Sol realizadas por diferentes autores .	33
Tabela 5.3 - Caracterização do Esgoto Sanitário	35
Tabela 5.4 - Parâmetros monitorados durante a fase de inoculação do reator EGSB	36
Tabela 5.5 - Parâmetros monitorados durante a operação do reator EGSB	37
Tabela 5.6 - Tamanhos dos grânulos em cada fase de operação	44
Tabela 5.7 – Obtenção de LAS removido	46
Tabela 5.8 – Sólidos totais na Fase III	46
Tabela 5.9 - Cálculo de LAS adsorvido	46
Tabela 5.10 - Obtenção do LAS degradado	47
Tabela 5.11 - Resumo do balanço de massa de LAS	47
Tabela 5.12 - Compostos identificados no afluente por CG/EM	48
Tabela 5.13 - Compostos identificados no efluente pelo CG/EM	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AESBE	Associação das Empresas Estaduais de Saneamento Básico
AMDIS	Automated mass spectral deconvolution & identification system
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOV	Ácidos orgânicos voláteis
APHA	American public health association
ARSAE-MG	Agência Reguladora de Serviços de Abastecimento de Água e de Esgotamento Sanitário do Estado de Minas Gerais
CETESB	Centro Tecnológico de Saneamento Básico – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CG	Cromatografia gasosa
CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
CL	Cromatografia líquida
CLE	Carga de LAS específica
COD	Chemical oxygen demand
COE	Carga orgânica específica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSTR	Continuous stirred tank reactor (Reator de tanque agitado contínuo)
DQO	Demanda química de oxigênio
EESC	Escola de engenharia de São Carlos
EGSB	Expanded granular sludge bed (Reator de leito granular expandido)
EM	Espectrômetro de massas
ETE	Estação de tratamento de esgoto
ETEs	Estações de tratamento de efluentes
HERA	Human and Environmental Risk Assesment
HPLC	High performance liquid chromatograph (cromatografia líquida de alta eficiência)
HRT	Hydraulic Retention Time
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LAB	Alquilbenzeno linear
LAS	Linear alkylbenzene sulfonate (Alquilbenzeno linear sulfonado)
LAS _{afl}	Concentração de LAS afluente

LAS _{efl}	Concentração de LAS efluente
LAS _{ads}	Concentração de LAS adsorvido
LC50	Concentração letal para 50% dos indivíduos expostos
LPB	Laboratório de processos biológicos
Ltda	Limitada
mgHAc	Equivalente a ácido acético
ML	Manta de Lodo
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl
PAHs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PCBs	Bifenilas policloradas
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Parte por milhão
SF	Separador de Fase
SP	São Paulo
SPC	Sulfophenyl carboxylic acid (Ácido sulfofenil carboxílico)
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TPS	Tetrapropilbenzeno sulfonado
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket (Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
μL	microlitro
μm	micrómetro
$\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$	cadeia alquílica de 10 a 13 carbonos
d	dia
g	grama
g DQO/gSTV.d	grama de DQO por grama de sólidos totais voláteis por dia
g/Kg	grama por quilograma
g/L	grama por litro
h	hora
Kg DQO/ m^3 .d	Quilograma de DQO por metro cúbico por dia
L	litro
m	metro
m/h	metro por hora
mg	miligrama
mg CaCO_3 /L	miligrama de carbonato de sódio por litro
mg DQO/gSTV.d	miligrama de DQO por sólidos totais voláteis por dia
mg LAS/gSTV.d	miligrama de LAS por sólidos totais voláteis por dia
mg N/L	miligrama de nitrogênio por litro
mg/gST	miligrama por grama de sólidos totais
mg/gSTV.d	miligrama por sólidos totais voláteis por dia
mg/Kg	miligrama por quilograma
mL/min	mililitro por minuto
mm	milímetro
β	beta
ω	ômega
α	média da concentração de LAS extraído dos grânulos no leito do reator (mg/gST)
γ	sólidos totais do reator na fase III em relação ao volume de amostragem (g/L)
min	minuto
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	graus Celsius por minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	Objetivos	2
2.1	Objetivo Principal	2
2.2	Objetivos Específicos.....	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
3.1	Surfactante	2
3.2	Impacto ambiental do LAS	8
3.3	Histórico da biodegradabilidade do LAS.....	11
3.4	Água de Lavanderia	16
3.5	EGSB (<i>Expanded granular sludge bed</i>)	19
3.6	Diversidade Microbiana.....	20
4	Material e Métodos.....	22
4.1	Reator.....	22
4.2	Inoculação	24
4.3	Alimentação	25
4.4	Análises Físico-Químicas e Cromatográficas	26
4.5	Adsorção de LAS	27
4.6	Granulometria	27
4.7	Análise Qualitativa por CG/EM.....	28
4.8	Caracterização da água residuária de lavanderia	29
4.9	Balanco de Massa	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Caracterização da água de lavanderia e do esgoto sanitário	31
5.2	Operação do reator.....	35
5.3	Granulometria	43
5.4	LAS adsorvido e balanço de massa	45
5.5	Análise qualitativa por CG/EM	47
6	CONCLUSÕES.....	51
7	Sugestões para trabalhos futuros	52
	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

O monitoramento de contaminantes no meio ambiente vem recebendo destaque em pesquisas científicas desde a década de 1970, especialmente devido a efeitos como, toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina em animais selvagens, seleção de bactérias patogênicas resistentes, entre outros. Dentre esses contaminantes estão os fármacos de diversas classes, como por exemplo, analgésicos, antibióticos, reguladores lipídicos, anti-inflamatórios, hormônios sintéticos, bem como, substâncias usadas em produtos de limpeza e higiene pessoal, compostos aplicados na produção de resinas e plásticos, além de hormônios naturais e outros. (AQUINO et al., 2013)

Dentre as substâncias usadas em produtos de limpeza e higiene pessoal os surfactantes aniônicos merecem destaque devido ao volume de utilização. A primeira geração de surfactante aniônico é representada pelo tetrapropilbenzeno sulfonado (TPS), pertencente ao grupo dos Alquilbenzeno Sulfonados. Porém, devido a sua difícil biodegradação, o TPS foi substituído em vários países pelo alquilbenzeno linear sulfonado (LAS).

O uso extensivo de LAS na formulação de detergentes domésticos e industriais resulta em milhares de toneladas deste contaminante em águas residuárias. Embora as concentrações médias de LAS em esgoto sanitário não sejam extremamente elevadas, de 1 a 18 mg/L (MUNGRAY e KUMAR, 2009), lançamentos de efluentes de lavanderia comercial e de indústrias que utilizam o LAS podem fazer com que sua concentração seja superior a 300 mg/L em pontos de despejo ao longo do corpo receptor. Além disso, sabe-se que na maioria das vezes, esses efluentes possuem elevado pH, alcalinidade e DQO. Essas águas residuárias, com ou sem tratamento prévio, geralmente atingem o meio ambiente. Diante desta situação, vários estudos têm sido direcionados para a remoção e degradação do LAS em estações de tratamento de águas residuárias (LEÓN, 2006).

No Laboratório de Processos Biológicos (LPB) – Escola de Engenharia de São Carlos /USP – existe um grupo de pesquisa que desenvolve trabalhos para tentar remover o LAS anaerobiamente de águas residuárias. Estudou-se sua remoção em diferentes configurações de reatores, tais como, horizontal de leito fixo, de leito fluidificado, operado em bateladas sequenciais, UASB (Upflow anaerobic sludge blanket) e EGSB (*Expanded granular sludge bed*).

Em 2012, DELFORNO et al. avaliaram a remoção de LAS em reator EGSB e observaram que a remoção da matéria orgânica não foi afetada com a adição do surfactante, até mesmo com exposição prolongada, e que a carga de LAS específica utilizada não inibiu a

biomassa do reator. Além disso, os autores constataram que o tempo de contato da biomassa com o LAS é fundamental para aumentar a eficiência de remoção. Em 2014, utilizando o mesmo reator, DELFORNO et al. obtiveram remoção de 78 % de LAS de água residuária de lavanderia. Esse sistema operacional favorece maior transferência de massa devido à alta velocidade ascensional e diluição do afluente, por meio da recirculação.

A fácil manutenção e utilização do reator EGSB, aliada à satisfatória remoção de LAS observada por DELFORNO et al. (2014) motivaram a realização deste trabalho. O principal objetivo foi utilizar um EGSB para avaliar a eficácia de remoção de LAS de efluente de lavanderia diluído em esgoto sanitário. Assim, foi possível evitar a adição de substratos e agentes tamponantes no afluente; e, principalmente, foi possível eliminar a utilização de água com alto valor agregado (água tratada) como diluente de um efluente. Além disso, pode-se ressaltar a tentativa de aproximar-se da realidade de ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) ao utilizar o esgoto sanitário como diluente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

O objetivo principal desse trabalho foi avaliar a eficácia de remoção e degradação do surfactante alquilbenzeno linear sulfonado de água de lavanderia diluída em esgoto sanitário em reator EGSB.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a remoção da matéria orgânica frente à remoção de LAS;
- Avaliar a produção de ácidos orgânicos voláteis;
- Avaliar o tamanho dos grânulos com as fases de operação do reator;
- Avaliar os subprodutos gerados da remoção de LAS de água residuária de lavanderia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Surfactante

Surfactante, também conhecido como tensoativo, é uma molécula composta por uma parte com característica apolar ligada a outra parte com característica polar. Dessa forma, esse tipo de molécula é polar e apolar ao mesmo tempo, ou seja, possui comportamento anfifílico. A parte apolar, ou hidrofóbica, é solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras, enquanto a parte polar, também conhecida como hidrofílica, é solúvel em água (DALTIM, 2011) (Figura 3.1).

Figura 3.1 - Representação esquemática de uma molécula de surfactante com suas partes apolar e polar

Fonte: DALTIM, 2011

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), os surfactantes, ou agentes ativos de superfície são substâncias que reduzem a tensão superficial do meio em que estão dissolvidos, e/ou a tensão interfacial com outras fases, e, por conseguinte, são adsorvidos positivamente no líquido-vapor e/ou outras interfaces. Assim, surfactantes são usados como emulsificantes e dispersantes por possuir capacidade de reduzir a tensão interfacial entre materiais aquosos e não-aquosos (PORTER et al., 1994).

A parte apolar de um tensoativo normalmente tem origem em uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou com partes cíclicas), pois os carbonos dessa cadeia, apesar de serem mais eletronegativos que os átomos de hidrogênio, não formam polos de concentração de carga eletrostática. A parte polar deve ser formada por alguns átomos que apresentem concentração de carga, com formação de um polo negativo ou positivo. Essa parte polar é responsável pela solubilidade da molécula em água, pois as cargas (negativas ou positivas) apresentam atração eletrostática pelas moléculas de água vizinhas, já que estas apresentam cargas negativa e positiva na mesma molécula. Portanto, para ser solúvel em água, um surfactante deve apresentar cargas, sejam elas negativas ou positivas. Excetuando os surfactantes não-iônicos, que não apresentam cargas verdadeiras.

O sabão (Figura 3.2) é produzido há milhares de anos e, ainda, hoje é um dos mais importantes tensoativos no mundo. Pessoas que estão longe das áreas urbanas produzem sabão utilizando gordura animal e soda cáustica (hidróxido de sódio) (DALTIM, 2011). Os sabões são sais de sódio de ácidos carboxílicos de cadeia longa.

Figura 3.2 - Estrutura típica de um sabão

Fonte: BONFIM, 2006

As moléculas de surfactante são compostos orgânicos cuja estrutura e ação são semelhantes às do sabão. Uma diferença é que, em geral, têm átomos de enxofre na cabeça polar. Os detergentes são usados porque não formam precipitados com íons da água dura, uma vez que os sabões formam sais insolúveis com cátions divalentes, como o Ca^{2+} e Mg^{2+} , comumente presentes em águas duras. A precipitação dos sabões com estes íons dificulta o processo de formação de espuma e compromete o processo de limpeza (BONFIM, 2006).

Detergentes são essencialmente constituídos por três compostos: tensoativos, agente complexante e uma base para reagir e neutralizar os ácidos presentes na solução (WAITE et al., 1984).

Segundo BONFIM (2006), o agente complexante realça ou mantém a eficiência de limpeza do tensoativo. A sua função primária consiste em reduzir a dureza da água. Este processo ocorre por sequestro ou quelação (mantendo cálcio e magnésio em solução), por precipitação (formando uma substância insolúvel), ou por permuta iônica (por meio da troca elétrica de partículas carregadas). Fosfatos complexos e citratos de sódio são agentes sequestrantes muito comuns. Os carbonatos de sódio e silicatos de sódio são exemplos de agentes de precipitação. Um exemplo comum de permutador iônico é o aluminossilicato de sódio (zeólito).

Além disso, o agente complexante promove ou mantém a alcalinidade necessária para o processo de limpeza, auxilia para que a sujeira já removida não seja disposta novamente e ajuda a emulsionar óleos e gorduras (BONFIM, 2006).

A classificação dos surfactantes é baseada na carga características da parte hidrofílica da molécula (Figura 3.3). Surfactantes aniônicos têm carga negativa na parte hidrofílica; os não-iônicos não possuem carga em tal parte; os catiônicos possuem carga positiva; e surfactantes anfotéricos contêm carga negativa e positiva (KARSA e PORTER, 1995).

Figura 3.3 - Representação de surfactante: (A) aniônico, (B) não-iônico, (C) catiônico e (D) anfotérico

Fonte: BONFIM, 2006

Os tensoativos não iônicos não apresentam cargas verdadeiras, ou seja, não são originados de sais dissociados. Todavia, para os tensoativos aniônicos e catiônicos, as cargas responsáveis pela solubilidade em água estão concentradas em poucos átomos. Nos tensoativos não iônicos essas cargas estão dispersas por vários átomos de oxigênio espalhados por uma cadeia polimérica. Isso faz com que os tensoativos aniônicos e catiônicos atraiam as moléculas de água com bastante força (carga intensa e concentrada) e os tensoativos não iônicos as atraiam de uma forma muito mais tênue (já que cada carga sozinha é pequena) (DALTIM, 2011).

Quando se aquece uma solução aquosa de um tensoativo aniônico, o aumento de energia de agitação das moléculas de água não é suficiente para superar a força de atração

entre a parte polar do tensoativo e a água, mantendo-o estável e a solução límpida. No entanto, caso a solução aquosa seja de um tensoativo não iônico, como as forças de atração são fracas, a agitação provocada pelo aquecimento consegue vencer as força de atração do tensoativo com as moléculas de água. Quanto mais se aquece a solução, mais moléculas de água deixam de estabilizar o tensoativo, até o ponto em que se torna insolúvel e precipita na forma de uma névoa ou turvação. Essa temperatura é conhecida como ponto de névoa ou turvação e é uma característica dos tensoativos não iônicos derivados de óxido de eteno (DALTIM, 2011).

Dentre os surfactantes aniônicos, LAS é amplamente utilizado em detergentes, solventes e em produtos de limpeza em geral. Solubilidade favorável, propriedade de formação de espuma, controle fácil de sua sensibilidade à dureza da água, bem como a viabilidade econômica fazem com que o LAS (Figura 3.4) seja produzido em larga escala e tenha seu uso difundido mundialmente. Além de fazer parte da composição dos produtos de limpeza doméstica e industrial, o LAS também é usado em indústria têxtil e indústria de fibras (pré-tratamento de fibras naturais, umedecimento no processo de lixiviação, entre outros.), na indústria do plástico, na fabricação de revestimentos e tintas, na indústria do couro e na indústria fotográfica (KARSA e PORTER, 1995).

Figura 3.4 - Representação estrutural do LAS

Fonte: PENTEADO et al. (2006)

Além das características citadas acima, BONFIM (2006) destaca uma série de vantagens da utilização do LAS:

- Compatibilidade com todo tipo de fórmulas e ingredientes. Pode ser usado na formulação de lixívia, pós-regulares e concentrados, líquidos para a lavagem de roupa, branqueadores e complexantes;

- Versatilidade para o seu uso em líquidos, pós, géis, pastas e barras;
- Baixíssima relação custo/rendimento;
- Facilidade de processamento;
- Estabilidade do produto sulfonado e neutralizado sem alteração do pH com o tempo (não hidrolisável);
- Em resultado do fator anterior, pode ser utilizado em soluções ácidas ou alcalinas;
- Compatibilidade com outros agentes tensoativos para constituição de sistemas ativos mistos;
- Enorme facilidade e seletividade analítica, mesmo em concentrações muito baixas (da ordem de ppb). Grande precisão para ser estudado em condições reais do ambiente.

Devido ao seu elevado consumo em todo o mundo, os tensoativos aniônicos podem ser encontrados em ambientes aquáticos e terrestres. O LAS é descartado principalmente em redes coletoras de esgoto sanitário, mas alguns efluentes com LAS são despejados diretamente no meio ambiente.

A biodegradação microbiana representa o principal mecanismo de eliminação do LAS do ambiente poluído. LAS comercial consiste de uma mistura de isômeros e homólogos e, estruturalmente, contém uma cadeia alquílica linear (média de 10-13 átomos de carbono) e um anel aromático sulfonado (ABBOUD, 2007).

O material de partida para a produção do LAS são olefinas lineares (C_{10} - C_{13}) obtidas a partir de frações de petróleo que então reagem com o benzeno na presença de um catalisador. A sulfonação do alquilbenzeno é realizada principalmente com o trióxido de enxofre na forma gasosa em reatores específicos, e então, o grupo sulfonato é introduzido no anel de benzeno. Como a sulfonação pode ser incompleta o LAS pode conter de 1 a 3% de LAB (alquilbenzeno linear) (Figura 3.5), que é a matéria prima para sua produção (PENTEADO, 2006).

Figura 3.5 - Sulfonação do LAB para produção de LAS

Fonte: BONFIM, 2006

3.2 Impacto ambiental do LAS

A diminuição da concentração de elementos necessários para a manutenção da vida aquática e da permeabilidade da luz, o aumento da concentração de compostos xenobióticos e da disseminação de impurezas são alguns dos problemas ambientais advindos das elevadas concentrações de LAS nos recursos hídricos. Além disso, destaca-se seu alto potencial de formação de espuma e, conseqüente inibição dos processos de autodepuração dos cursos d'água.

O LAS age diminuindo a tensão superficial água/ar, o que faz com que a concentração de oxigênio dissolvido do corpo hídrico também diminua. Tal surfactante também é capaz de manter partículas em suspensão e por solubilização micelar inibe a degradação de compostos, como PCBs (Bifenilas Policloradas) e PAHs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) (PENTEADO, 2006).

Em analogia com a biodegradabilidade observa-se uma dependência clara entre a estrutura do tensoativo e a sua toxicidade. Em parte, o efeito tóxico dos tensoativos é devido à sua propriedade de perturbar o transporte de oxigênio através das membranas dos organismos aquáticos. Quanto mais espaço a molécula de tensoativo precisar para isto ocorrer, como por exemplo, no caso de uma molécula com volumosos substituintes, mais dificilmente se

realizará o processo. Simultaneamente, no entanto, a capacidade de degradação biológica diminui. A biodegradabilidade e a toxicidade nos tensoativos iônicos, como o LAS, são contraditórias; ou seja, quanto maior for a cadeia carbônica, maior será a toxicidade aquática; e quanto maior e menos ramificada a cadeia carbônica, melhor é a sua biodegradabilidade (BONFIM, 2006).

Em águas continentais a meia-vida para remoção natural do LAS, a partir de testes laboratoriais, é de aproximadamente 3 h. Após esse tempo pode-se ter a formação de compostos intermediários também xenobióticos. Na superfície do solo a meia-vida da biodegradação é de 1 a 5 dias dependendo da composição do solo, mas esse tempo pode aumentar para 5 a 27 dias de acordo com os homólogos do LAS nesse ambiente (PENTEADO, 2006).

Homólogos de cadeias maiores têm maior potencial toxicológico em *Daphnia magna* como bioindicador. Valores de LC50 (concentração letal para 50% dos indivíduos expostos) de 13,9 mg/L para o homólogo com dez átomos de carbono e 1,22 mg/L para o homólogo com quatorze átomos de carbono foram observados para esse organismo teste (PENTEADO, 2006). VENHUIS; MEHRVAR em 2004 verificaram que 40 a 60 mg/L de LAS podem interferir na reprodução e crescimento de invertebrados do solo e apresentar efeitos agudos ao plâncton de água doce. Valores de LC50 de 14 mg/L de LAS foram considerados tóxicos para microrganismos anaeróbios (GARCIA et al., 2006).

MIEURE et al. , 1990 verificaram para plantas expostas a 10 e 40 mg LAS/Kg a destruição das membranas das células radiculares, alterações na permeabilidade e nos processos fisiológicos e fotossintéticos.

Efeitos tóxicos do LAS foram relatados em solos agrícolas que receberam altas cargas deste surfactante de lodo de esgoto reciclado ou água de irrigação contaminada (BERNA et al., 2007).

LAS foi detectado em sedimentos marinhos em concentrações que vão desde aquela não detectável até alguns ppm (FOLKE, 2003; BESTER, 2001; LARA-MARTIN, 2006). Altas concentrações foram observadas em locais poluídos, tais como, 10 mg/Kg de sedimento em um ponto usado para descarga direta (LARA-MARTIN, 2005) e 20 mg/Kg de sedimento em um porto dinamarquês (FOLKE, 2003).

GARCIA et al. em 2006, determinaram que a produção de biogás aumentou com a adição de LAS em concentrações em torno de 5-10 g/kg de lodo seco, enquanto, em concentrações mais elevadas a produção de biogás foi inibida.

MOSCHE e MEYER (2002) observaram que 50% da degradação do acetato e do propionato foi inibida com 14 mg LAS/L e 27 mg LAS/L, respectivamente.

CSERHÁTI (2002) descreveu que os surfactantes aniônicos podem se ligar a macromoléculas como amido, proteínas e peptídeos, podendo causar mudanças em suas propriedades biológicas, e fazendo com que esses possam provocar irritações nos olhos e na pele de homens.

BONFIM (2006) ressalta o aumento de possíveis efeitos nos consumidores, seja por inalação, ingestão, ou contato com a pele, devido ao uso de LAS em detergentes domésticos. A ingestão é causada por resíduos do surfactante em pratos, talheres e recipientes que possam ser usados na manipulação de alimentos.

O LAS é irritante para pele e olhos. A irritabilidade está diretamente ligada à concentração do surfactante na solução (BONFIM, 2006). O mecanismo de ação dos surfactantes não é bem entendido. O que se sabe é que esses compostos interagem com as membranas lipídicas. Quando presentes em elevadas quantidades, os surfactantes destroem o tecido biológico por ruptura da membrana biológica e da integridade proteica da célula. Este é um efeito físico devido à redução da tensão superficial do tecido (ABEL, 1974).

As interações dos surfactantes com as membranas proteicas podem ser um efeito indireto das mudanças na fluidez da membrana (VAN WEZEL et al., 1995). A mudança na fluidez destas membranas poderia explicar a permeabilidade de membranas biológicas a alguns pesticidas e íons metálicos na presença de surfactantes (PART et al., 1985).

De acordo com o padrão de classificação CONAMA 357 de 2005, um corpo de água doce é classe 1 se contiver no máximo 0,5 mg/L em termos de LAS de substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno. Já água salina e salobra, classe 1, devem ter no máximo 0,2 mg/L em termos de LAS de substâncias tensoativas.

De acordo com a Reunião AESBE (Associação das Empresas Estaduais de Saneamento Básico) de 2009 do estado de São Paulo, a concentração de surfactante não é um parâmetro de projeto e controle das ETEs (Estações de Tratamento de Efluentes), afinal limites de concentrações estão presentes nos padrões de qualidade dos corpos d'água, não necessitando a sua inclusão entre os padrões de lançamento.

Porém, segundo a Resolução 015 da Agência Reguladora de Serviço de Abastecimento de Água e de Esgotamento Sanitário do Estado de Minas Gerais (ARSAE – MG), 5,0 mg/L de substâncias tensoativas é o limite permitido para lançamento de efluentes não domésticos no sistema de esgoto sanitário.

Portanto, uma vez que a legislação federal (CONAMA 357/2005) menciona as substâncias tensoativas apenas no padrão de classificação de águas, não delimitando o padrão de lançamento dessas substâncias, dentre elas o LAS, fica a cargo de cada estado brasileiro definir a concentração de lançamento em sua região.

3.3 Histórico da biodegradabilidade do LAS

Segundo HERA (*Human and Environmental Risk Assessment*, 2010), a remoção de LAS pode ocorrer pela combinação de três processos: precipitação, biodegradação e adsorção. A principal forma de remoção é a degradação microbiana, geralmente em torno de 80% (PAINTER e ZABEL, 1989); precipitação e adsorção em sólidos suspensos podem representar de 30 a 70% (BERNA et al., 2007).

Processos de biodegradação modificam as estruturas químicas de compostos, transformando-os em um ou mais produtos com propriedades químicas e físicas particulares (SALES et al., 1999). Segundo BONFIM (2006), a *biodegradação primária* implica um grau de biodegradação do substrato que permita a perda das propriedades características da molécula intacta. No caso dos tensoativos, esta é medida quando ocorre a perda da sua capacidade de agente espumante ou como redutor da tensão superficial. A *biodegradação avançada (secundária)* é alcançada quando a molécula é dividida em segmentos menores. A *biodegradação final*, ou última, é a que, por meio de uma sequência de ataques enzimáticos, reduz o substrato à estrutura mais simples possível (mineralização).

O termo “*produto biodegradado*” não implica, necessariamente, em produto mineralizado. A mineralização geralmente envolve sucessivas transformações biológicas e resulta na completa degradação de um composto químico orgânico a formas inorgânicas estáveis de C, H, N e P (BONFIM, 2006).

A estrutura da molécula de LAS tem três áreas potenciais onde pode ocorrer o ataque enzimático: a cadeia alquílica, o anel aromático e o substituinte sulfonado (KARSA e PORTER, 1995).

Um esquema da via de biodegradação do LAS (Figura 3.6) foi desenvolvido começando com uma oxigenação na extremidade terminal da cadeia alquílica, seguido por uma β -oxidação e abertura do anel, bem como, a conversão do grupo sulfonado em sulfato inorgânico. Devido à exigência estrita de oxigênio no passo inicial nesta via, normalmente a biodegradação de LAS é mais favorecida em condições aeróbias do que em condições anaeróbias. Observou-se em experimentos com sedimento de ambiente marinho que as

populações de bactérias degradam LAS com maior eficiência do que as cepas isoladas e, portanto, um consórcio de bactérias é normalmente necessário para conseguir a mineralização deste surfactante em condições aeróbias. Cultura pura de determinada bactéria geralmente tem capacidade limitada para degradar a cadeia alquílica e clivar o anel aromático sulfonado do LAS (BERNA et al., 2007).

Figura 3.6 - Esquema da degradação aeróbia do LAS

Fonte: BONFIM (2006)

Embora, a maioria dos sistemas de tratamento de águas residuárias sejam aeróbios, lodos provenientes de tais tratamentos são frequentemente submetidos a digestão anaeróbia. Devido às suas características hidrofóbicas, o LAS é fortemente adsorvido ao lodo e, assim, uma grande carga deste composto, até 20% (PRATS et al., 1997), está associado aos sólidos em suspensão de uma estação de tratamento de esgoto (GARCIA et al., 2006).

A recalcitrância anaeróbia do LAS foi relatada por MCEVOY e GIGER (1985), bem como por FEDERLE e SCHWAB (1992). Estas conclusões foram apoiadas pelas considerações que, lodo tratado anaerobiamente apresentou concentrações relativamente elevadas de LAS (5-10 g/kg de sólidos secos), enquanto, para o lodo tratado aerobiamente observou-se baixas concentrações de LAS (0,1-0,8 g LAS/kg de matéria seca) (BERNA et al, 1989;. MCAVOY et al, 1993;. WATERS E FEITJEL, 1995). Além disso, LAS foi encontrado em outros ambientes com baixo teor de oxigênio, como sedimentos anaeróbios continentais ou marinhos (GONZALEZ-MAZO et al., 2005).

GAVALA e AHRING (2002) sugerem que a inibição do processo de digestão anaeróbia é uma das possíveis causas da persistência do LAS. No entanto, em recentes estudos utilizando métodos específicos de análise para avaliar o processo de degradação têm-se relatado extensões consideráveis do desaparecimento da molécula do LAS em condições anaeróbias (MOGENSEN et al., 2003; SANZ et al., 2003).

Em 2001, LÉON et al. determinaram a variação das concentrações de LAS e dos ácidos sulfofenil carboxílicos de cadeia longa (SPC - resultante da biodegradação LAS) com a profundidade em sedimentos costeiros. Por meio do perfil vertical de concentração de LAS verificou-se redução acentuada com a profundidade, enquanto os níveis de SPCs aumentaram. A presença de SPCs em camadas de sedimentos consideradas anaeróbias, juntamente com o desaparecimento de LAS, levou os autores a postularem a existência de algum tipo de mecanismo para a degradação do LAS em ambiente marinho. (BERNA et al., 2007)

Em 2010, LARA-MARTIN e colaboradores propuseram a rota de degradação do LAS em testes em batelada usando sedimento marinho anaeróbio como inóculo. Os autores obtiveram remoção de 79%, para 20 ppm, em 165 dias de operação. Além disso, observaram que inicialmente fumarato foi adicionado à molécula de LAS e essa, então, foi biotransformada em ácido sulfofenil carboxílico (SPC) e em seguida, ocorreram sucessivas reações de β -oxidação (Figura 3.7).

Como apresentado na Tabela 3.1, vários pesquisadores indicaram a possibilidade de remoção/degradação do LAS sob condição anaeróbia em reatores UASB (HAGGENSEN et al, 2002; MOGENSEN e AHRING, 2002, OKADA et al., 2012). Também foi relatado que o LAS foi degradado na presença de nitrato como receptor de elétrons em reator UASB (ALMENDARIZ et al., 2001). Ao aumentar a concentração de LAS em reatores CSTR (Reator de tanque agitado contínuo), HAGGENSEN et al. (2002) observaram aumento da remoção anaeróbia de LAS. Utilizando UASB, ANGELIDAKI et al. (2004) obtiveram mais de 80% de remoção do LAS. Além disso, os autores fizeram a extração de LAS dos grânulos e 148 mg de LAS havia sido adsorvido, o que representava mais ou menos a metade da concentração inicialmente adicionada. Assim, os autores concluíram que, provavelmente, mais ou menos 40% de LAS foi biodegradado.

BERNA et al. em 2007, afirmaram que as observações sobre a degradação de LAS em condições anaeróbias não parecem conflitar com outras publicações que indicam nenhuma degradação. As experiências e os cenários investigados pelos diferentes autores não têm muitas semelhanças. Os testes de laboratório realizados em condições anaeróbias, especial-

Figura 3.7 - Rota de degradação anaeróbia do LAS

Fonte: LARA-MARTIN et al, 2010

mente com concentração baixa de matéria orgânica facilmente degradável precisa de atenção meticulosa para alcançar condições anaeróbias completas.

A remoção anaeróbia do LAS vem sendo estudada por pesquisadores do LPB (EESC – USP). Várias configurações reacionais e várias condições operacionais já foram testadas (Tabela 3.1). Em 2008, DUARTE et al. obtiveram a remoção de 35 % de LAS em reator anaeróbio de leito horizontal com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano. Utilizando esse mesmo reator, em 2009, OLIVEIRA et al. compararam a utilização de carvão e uma mistura de argila expandida com espuma de poliuretano, como meio suporte para biomassa. Os dois foram capazes de remover o LAS, o primeiro meio suporte removeu 30 % e a mistura 35 %. Já em 2010, DUARTE et al. observaram que a remoção de LAS é maior na ausência de co-substratos (40 %) do que na presença deles (32 %).

Em reator anaeróbio operado em batelada sequencial, DUARTE et al. (2010) também observaram maior degradação de LAS na ausência de co-substratos (53 %) do que na presença deles (24 - 37 %). No mesmo ano, OLIVEIRA et al., usando areia como meio suporte em um reator anaeróbio de leito fluidificado, obtiveram eficiência de remoção de LAS de aproximadamente 93 %. Esses reatores são caracterizados pela capacidade de reter grandes quantidades de biomassa ativa, mesmo com baixos tempos de retenção hidráulicos. Assim, é possível manter a retenção de sólidos elevada, mesmo com a aplicação de altas cargas hidráulicas no sistema. O resultado são reatores compactos com volumes menores do que de reatores anaeróbios com crescimento suspenso, e com alta estabilização de lodos (IZA, 1991).

OKADA et al. (2012) avaliaram a remoção de LAS em UASB variando a concentração do surfactante, o TDH e a concentração de co-substratos. A maior taxa de remoção, 76 %, foi relatada quando se teve a menor concentração de co-substratos, enquanto a taxa de degradação do LAS variou entre 18-55 % ao ajustar o TDH e entre 37-53 % de acordo com a concentração do LAS.

Em reatores UASB alimentados com água residuária de lavanderia a suplementação com fontes de carbono e nitrogênio foi desnecessária (OKADA, 2012), uma vez que tal efluente possui concentrações constantes de ácidos voláteis, nitrogênio e fósforo (OKADA, 2012; BRAGA e VARESCHE, 2014).

Segundo OLIVEIRA et al. 2010, as características hidrodinâmicas do reator de leito fluidificado, que opera em fluxo contínuo e viabiliza a mistura completa, provavelmente, favorecem a remoção de LAS quando comparado ao UASB e ao reator de leito horizontal com biomassa imobilizada. No entanto, o alto custo para manter o elevado fluxo ascendente e o leito fluidificado dificulta a utilização desses reatores em escala real.

Em 2012, DELFORNO et al. avaliaram a remoção de LAS variando os TDHs em EGSB. Os autores obtiveram remoção de 74 % de LAS e observaram alterações na quantidade total de bactérias anaeróbias e arqueias metanogênicas, e ruptura dos grânulos, após a adição do surfactante. O reator de leito granular expandido possui grau de expansão (10 a 20 %) inferior quando comparado ao reator de leito fluidizado (30 a 100 %) (CHERNICHARO, 1997). No entanto, esta velocidade de fluxo ascendente é suficiente para se obter melhor contato entre biomassa / águas residuais do que em reator UASB. Outra vantagem de utilização do reator EGSB é a diluição afluente fornecida pela recirculação (KATO et al., 1994), o que favorece o tratamento de compostos tóxicos (SEGHEZZO et al., 1998).

Em 2014 CAROSIA et al. avaliaram a remoção de LAS em reator de leito fluidificado e utilizaram como fonte de surfactante o sabão em pó. A remoção foi de 48 % e os autores concluíram que os compostos do sabão em pó inibiram alguns microrganismos, o que acarretou um aumento na concentração de ácidos orgânicos voláteis presentes no reator e, conseqüentemente, na diminuição da degradação de LAS.

No geral, em todos os estudos os autores observaram que a adição do surfactante não afetou a remoção da matéria orgânica (representada pela DQO); e que a remoção biológica anaeróbia do LAS depende de um consórcio de microrganismos e pode variar de acordo com vários fatores, como por exemplo, presença de co-substratos, TDH e concentração de ácidos orgânicos voláteis.

3.4 Água de Lavanderia

Segundo AHMAD e EL-DESSOUKY (2008) o efluente de lavanderia comercial é caracterizado por altos valores de sólidos suspensos, turbidez, demanda de oxigênio e é rico em produtos químicos, tais como, fosfatos, boro, sódio, surfactantes, amônia e nitrogênio.

BRAGA e VARESCHE (2014) realizaram análises físico-químicas em 30 amostras de água residuária de uma lavanderia comercial. Trinta e três compostos orgânicos xenobióticos, incluindo solventes, fragrâncias, compostos de limpeza, conservantes, repelentes de insetos, antioxidantes e outros, foram encontrados. O LAS estava presente em todas as amostras em 12,2 mg/L a 1.023,7 mg/L. Assim, descargas desse efluente não tratado pode levar a danos ambientais, e pode vir a representar uma ameaça para a saúde pública.

Tabela 3.1 - Resumo dos principais trabalhos sobre a degradação anaeróbia do LAS (continua)

Reator	Alimentação	TDH (h)	Remoção (%)	Condição	Referência
UASB (acidogênico)	Meio mineral, KNO ₃ ,	6			
UASB (metanogênico)	LAS padrão	24	33 e 68	33% - com 20 mg/L de LAS no afluente; 68% - com 50mg/L de LAS no afluente	ALMENDARIZ et al., 2001
CSTR	LAS padrão e lodo com 20gST/L	360	23	-	HAGGENSEN et al., 2002
UASB	LAS padrão e substratos facilmente degradados	24	78 e 94	78% - com substrato 94% - sem co-substrato	SANZ et al., 2003
CSTR	Meio mineral, LAS padrão	360	28	-	MOGENSEN et al., 2003
UASB		12	37		
UASB e CSTR	Substratos e LAS padrão	36	80	-	ANGELIDAKI et al., 2004
UASB	Meio mineral sintético e LAS padrão	48	40 - 80	Testes em condições mesofílicas e termofílicas	LOBNER et al., 2005
Horizontal com biomassa imobilizada	Substrato sintético, LAS padrão	12	37	-	DUARTE et al., 2008
Horizontal com biomassa imobilizada	Substrato sintético, LAS padrão	12	30 e 35	30% - carvão como meio suporte; 35% - argila expandida espuma de poliuretano como meio suporte.	OLIVEIRA et al., 2009
Horizontal com biomassa imobilizada	Substrato sintético, LAS padrão	12	32 e 40	32% - na presença de co- substrato; 40% - na ausência de co-substrato.	DUARTE et al., 2010 a

Tabela 3.1 - Resumo dos principais trabalhos sobre a degradação anaeróbia do LAS (conclusão)

Reator	Alimentação	TDH (h)	Remoção (%)	Condição	Referência
Aneróbio operado em batelada sequencial	Substrato sintético, LAS padrão	24	53	Ausência de co-substrato	DUARTE et al., 2010 b
Anaeróbio de leito fluidificado	Substrato sintético, LAS padrão	18	99	Utilizou-se areia como meio suporte	OLIVEIRA et al., 2010 a
Anaeróbio de leito fluidificado	Substrato sintético, LAS padrão	18	93	-	OLIVEIRA et al., 2010 b
EGSB	Meio mineral, vitaminas, bicarbonato de sódio, etanol, metanol e LAS padrão	32	64	-	DELFORNO et al., 2012
UASB	Meio mineral, vitaminas, bicarbonato de sódio, etanol, metanol, extrato de levedura e LAS padrão	35	85	Valor obtido com carga de LAS de 6,6 mg/gSTV.d e 92 dias de operação	OKADA et al., 2012
EGSB	Água residuária de lavanderia	38	78	Sem adaptação da biomassa	DELFORNO et al., 2014
Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado	Substrato sintético, LAS padrão	19	48	-	CAROSIA et al., 2014

3.5 EGSB (*Expanded granular sludge bed*)

O reator anaeróbio de leito granular expandido (EGSB) assemelha-se bastante ao reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), exceto no que se refere ao tipo de lodo e ao grau de expansão do leito de lodo. No EGSB o leito do lodo granular é expandido e a mistura hidráulica é bem mais intensa. Essas altas cargas hidráulicas aplicadas criam a turbulência necessária para o melhor contato microrganismo-substrato, seja pela expansão do leito, distribuição uniforme do afluente, prevenção de zonas mortas e de curtos-circuitos, seja pelo transporte de substrato para os microrganismos (PUYOL, 2009).

As elevadas velocidades superficiais do líquido no reator (da ordem de 2,5 a 10 m/h) são conseguidas por meio da aplicação de elevadas taxas de recirculação do efluente, combinadas com a utilização de reatores de elevada relação altura/diâmetro, da ordem de 20 vezes ou mais (KATO, 1994). Para efeito de comparação, pode-se dizer que nos reatores UASB o leito de lodo permanece de certa forma estático, já que as velocidades ascensionais são usualmente bem inferiores, da ordem de 0,5 a 1,5 m/h (KATO, 1994; CHERNICHARO, 1997).

Tal reator também é capaz de suportar elevadas cargas orgânicas, maiores que 15 kg DQO/m³.d (NUNEZ e MARTINEZ, 1999), e é igualmente eficaz no tratamento de águas residuárias com baixa concentração de matéria orgânica (KATO et al., 1997). E, além disso, a diluição afluente proporcionada pela recirculação permite que esse reator seja eficaz no tratamento de compostos tóxicos (SEGUEZZO et al., 1998).

Em 2012, DELFORNO et al. estudaram a remoção de LAS em reator EGSB com dois TDHs, 26h e 32h. Esses autores observaram que a adição do surfactante e a variação do TDH não afetaram a remoção de DQO. No entanto, mudança na quantidade de bactérias anaeróbias e arqueas metanogênicas foram observadas, além de rompimento de grânulos. Ficou evidenciado também que a variação do TDH afetou a remoção do LAS. Com TDH de 32 horas a remoção foi de aproximadamente 74 %, já com TDH de 26 horas a remoção passou para 48 %.

DELFORNO et al. (2014) estudaram o efeito da adaptação da biomassa na remoção de LAS de água residuária de lavanderia em reator EGSB. No primeiro reator os autores utilizaram em uma primeira fase LAS padrão com o intuito de adaptar a biomassa ao surfactante, em seguida, na segunda fase, o LAS padrão foi substituído por água de lavanderia. Já o segundo reator foi operado em fase única, apenas com efluente de lavanderia. A remoção de LAS padrão foi de 64 % e da fase seguinte, com água residuária de lavanderia,

foi de 76 %. E no reator alimentado diretamente com tal efluente a remoção foi de 78 %. Os autores concluíram então que a adaptação da biomassa não resulta em aumento na remoção do surfactante.

Uma vez que o objetivo almejado neste estudo foi a remoção de LAS de água residuária de lavanderia diluída em esgoto sanitário, a viabilidade operacional juntamente com as elevadas taxas de remoção deste composto tóxico, fizeram com que o reator EGSB fosse utilizado nesse trabalho.

3.6 Diversidade Microbiana

Analizando os resultados dos trabalhos relacionados com a degradação biológica do LAS do LPB (EESC/USP) (Tabela 3.2), é possível perceber que os filos mais encontrados são o filo Proteobacteria e o Firmicutes.

Dando ênfase ao trabalho de DELFORNO et al. (2014) devido à proximidade com esse trabalho, por meio do pirosequenciamento os autores verificaram a existência de diversidade acentuada de microrganismos com predominância dos filos Proteobacteria (15-35%), Firmicutes (12-17%), Synergistetes (4-7%), Verrucomicrobia (4-7%) e Chloroflexi (5-6%). Gêneros, do filo Proteobacteria, relacionados à redução dissimilativa de sulfato e a degradação de compostos aromáticos, foram identificados, tais como *Desulfobulbus*, *Desulfomicrobium* e *Syntrophorhabdus*. Representantes da família *Synergistaceae* (Filo Synergistes), identificados em 4% das sequências, possuem enzimas capazes de executar ω -oxidação em moléculas de LAS, sob condição anaeróbia (ALLISON et al., 1992).

Representantes do filo Firmicutes e semelhantes à *Acetobacterium* (família *Eubacteriaceae*) e *Sporomusa* (família *Veillonellaceae*) foram identificados em EGSB. *Sporomusa* é estritamente anaeróbia, realiza reações com compostos aromáticos metoxilados e tem sido detectado em reatores de remoção de LAS (DELFORNO et al., 2012).

Dois gêneros pertencentes ao filo Chloroflexi e família *Anaerolineaceae* foram relacionados com a estrutura do lodo granular (*Leptolinea* e *Longilinea*). De acordo com YAMADA et al. (2006), *Leptolinea* e *Longilinea* são bactérias filamentosas que crescem em condições estritamente anaeróbias. *Holophagae*, referente ao filo Acidobacter e família *Holophagaceae*, também tem a capacidade de degradar compostos aromáticos (KRIEG et al., 2010).

Tabela 3.2 - Diversidade microbiana em trabalho com LAS

Alimentação	Comunidade Microbiana predominante (Filo)	Referência
Substrato sintético, LAS padrão	Firmicutes	DUARTE et al., 2008
Substrato sintético, LAS padrão	Holophaga, Proteobacteria, Verrucomicrobium, Bacteroides	OLIVEIRA et al., 2009
Substrato sintético, LAS padrão	Firmicutes, Proteobacteria	DUARTE et al., 2010 a
Substrato sintético, LAS padrão	Bacteroidetes, Proteobacteria, Verrucomicrobia, Fibrobacteres, Acidobacteria, Chlorobi, Firmicutes, Acidobacteres, Chloroflexi	DUARTE et al., 2010 b
Substrato sintético, LAS padrão	Bacteroidetes, Firmicutes, Actinobacteria, Proteobacteria	OLIVEIRA et al., 2010 a
Meio mineral, vitaminas, bicarbonato de sódio, etanol, metanol e LAS padrão	Synergistetes, Proteobacteria, Firmicutes	DELFORNO et al., 2012
Meio mineral, vitaminas, bicarbonato de sódio, etanol, metanol, extrato de levedura e LAS padrão	*Archael, Bacterial	OKADA et al., 2012
Água residuária de lavanderia	Proteobacteria, Firmicutes, Synergistetes, Verrucomicrobia, Chloroflexi	DELFORNO et al., 2014
Substrato sintético, LAS padrão	Proteobacteria, Synergistetes	CAROSIA et al., 2014

* Nesse trabalho foram determinados domínios.

Com esse estudo DELFORNO et al. (2014) relataram que aproximadamente 31% das sequências encontradas foram associadas com a degradação de compostos aromáticos e/ou moléculas intermediárias do LAS.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reator

O reator EGSB (Figura 4.1 e Figura 4.2) foi confeccionado em acrílico com 1,0 m de altura, 0,04 m de diâmetro interno e volume útil de 1,8 L. Na parte superior foi instalado um separador trifásico (funil invertido) e na parte inferior um distribuidor de vazão. O reator foi confeccionado com seis pontos de amostragem, velocidade ascensional de 4m/h, vazão de 8,55 L/h, vazão de recirculação de 8,5 L/h (99,4 %) e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 35 horas. Durante toda a operação o reator foi mantido sob condição mesofílica em câmara climatizada a $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

Figura 4.1 - Representação esquemática do reator EGSB

A operação do reator foi dividida em três fases, sendo cada uma delas com tempo médio de operação de 80 dias. As condições operacionais (temperatura, TDH, velocidade ascensional, vazão e vazão de recirculação) foram mantidas idênticas em todas as fases, sendo que a composição da alimentação em cada uma delas era diferente:

- Fase I: o reator foi alimentado com água de lavanderia diluída em água de abastecimento e bicarbonato de sódio (400 mg/L).
- Fase II: 50% da alimentação era esgoto sanitário e os outros 50% era composto por uma mistura de água de lavanderia e água de abastecimento.
- Fase III: o reator foi alimentado com água de lavanderia diluída em esgoto sanitário.

Figura 4.2 - Imagem real do reator EGSB: (A) selo hídrico e (B) sifão

O volume de água residuária de lavanderia, utilizado em cada fase, era determinado de acordo com a concentração de LAS em tal efluente. Verificou-se no afluente, $15,3 \pm 4,9$; $15,8 \pm 4,9$ e $24,1 \pm 4,1$ mg LAS/L, na fase I, II e III, respectivamente.

Com o intuito de garantir a anaerobiose do sistema conectou-se um selo hídrico junto à saída dos gases e um sifão junto à saída do líquido (Figura 4.2).

4.2 Inoculação

Para a inoculação foi utilizado lodo granulado de reator UASB usado no tratamento de água residuária de abatedouro de aves (Avícola Dakar S/A, Tietê/SP). Foram adicionados 200 mL de lodo com 5,79 g/L de ST (Sólidos Totais), 1,27 g/L de STF (Sólidos Totais Fixos) e 4,52 g/L de STV (Sólidos Totais Voláteis).

Tabela 4.1 - Meio mineral modificado*

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

* Modificação da concentração de MgCl₂

** Concentrações para 1.000 mL de água destilada

Fonte: ANGELIDAKI et al., 1990

Antes da inoculação procedeu-se a lavagem do lodo em água corrente para a retirada de impurezas. Após a inoculação, com o intuito de reativar os microrganismos, o reator foi alimentado, aproximadamente por 40 dias, com meio sintético. Essa fase foi necessária porque o lodo era estocado sob refrigeração (4 °C). As condições operacionais foram as mesmas informadas no item 4.1.

Segundo DELFORNO (2014), esse meio sintético teve como base o meio mineral modificado de ANGELIDAKI et al., 1990 (Tabela 4.1), soluções de vitaminas (TOUZEL & ALBAGNAC, 1983) (Tabela 4.2), bicarbonato de sódio e co-substratos (extrato de levedura, metanol e etanol) (Tabela 4.3).

Tabela 4.2 - Solução de vitaminas

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

* Concentrações para 1.000 mL de água destilada

Fonte: TOUZEL e ALBAGNAC, 1983

Tabela 4.3 - Co-substratos e bicarbonato na fase de inoculação

Componentes	Quantidades*
Bicarbonato de sódio	400 mg/L
Extrato de Levedura	270 mg
Etanol	0,16 mL
Metanol	0,23 mL

* Quantidades para 1.000 mL de alimentação

4.3 Alimentação

De acordo com a Figura 4.3, cada fase de operação foi realizada com diferentes composições na alimentação. Durante a alimentação da fase I foi adicionado bicarbonato de sódio (400 mg/L) para o tamponamento do meio e água de abastecimento para diluir a água

da lavanderia. Na fase II foi usado 50% de esgoto sanitário, água de lavanderia e água de abastecimento. Nessa fase eliminou-se a adição do bicarbonato de sódio. A alimentação da fase III consistiu em esgoto sanitário e água de lavanderia.

Foi aplicada ao reator carga orgânica específica (COE) de 28 ± 9 e 51 ± 9 mg DQO/gSTV.d, na fase I e III, respectivamente. A carga específica de LAS aplicada em cada fase foram as seguintes: $2,4 \pm 1,1$ mg/gSTV.d (Fase I) e $3,5 \pm 0,7$ mg/gSTV.d (Fase III).

Figura 4.3 - Fluxograma das fases operacionais

4.4 Análises Físico-Químicas e Cromatográficas

Como apresentado na Tabela 4.4, periodicamente amostras do afluente e efluente eram submetidas a análises para o monitoramento do reator.

Os parâmetros demanda química de oxigênio (DQO), pH (potencial hidrogeniônico), sólidos suspensos voláteis e sulfeto foram avaliados de uma a duas vezes por semana de acordo com APHA (2005).

A alcalinidade foi determinada em concordância com a metodologia de DILLALO e ALBERTSON (1961) modificada por RIPLEY (1986). As determinações de ácidos voláteis e LAS foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência de acordo com PENTEADO et al., (2013) e DUARTE et al. (2006), respectivamente.

Tabela 4.4 - Análises de monitoramento do reator EGSB

Parâmetro	Método	Periodicidade Semanal	Referência
Ácidos Voláteis (mg/L)	Cromatográfico HPLC	2 vezes	PENTEADO et al., (2013)
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	Titulométrico	2 vezes	DILLALO e ALBERTSON (1961) modificada por RIPLEY et al. (1986)
DQO bruta e filtrada (mg/L)	Espectrofotométrico	2 vezes	APHA (2005)
LAS (mg/L)	Cromatográfico HPLC	2 vezes	DUARTE et al. (2006)
pH	Potenciométrico	2 vezes	APHA (2005)
Sólidos Suspensos Voláteis	Gravimétrico	1 vez	APHA (2005)
Sulfeto (mg/L)	Colorimétrico	1 vez	APHA (2005)

4.5 Adsorção de LAS

Ao finalizar a operação da Fase III os grânulos foram retirados do reator EGSB para a extração do LAS adsorvido na biomassa. O leito de lodo ao expandir-se atingia três dos seis pontos de amostragem do reator, portanto, sempre eram retirados amostras de grânulos de cada um desses três pontos. A extração do LAS adsorvido no lodo granulado foi realizada em concordância com a metodologia de DUARTE (2008).

4.6 Granulometria

A granulometria do lodo foi realizada no término de cada fase conforme metodologia adaptada de ALPHENAAR et al., (1993). Para realização da amostragem completa dos

grânulos procedeu-se à retirada de amostras em três pontos do reator. Os grânulos foram então distribuídos sobre uma placa de *Petri*, evitando que permanecessem muito próximos um do outro, para facilitar a contagem. A placa foi circundada com régua graduada (Figura 4.4), que serviu de referência para aplicação do *software*, e então, as imagens foram capturadas utilizando câmera simples. O tratamento das imagens, a contagem e a medição do diâmetro médio dos grânulos foram realizados por meio do *software* Image-Pro Plus 4.5.

Figura 4.4 - Foto para medição do diâmetro dos grânulos

4.7 Análise Qualitativa por CG/EM

As análises por CG/EM foram realizadas pela empresa Central Analítica localizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas em Campinas, SP. As seguintes condições cromatográficas foram usadas de acordo com informações da Central Analítica:

- **Volume injetado:** 1,0 μL (líquido) e 300 μL (gás)
- **Coluna:** HP-5MS, 5% difenil, 95% dimetil polisiloxano (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm)
- **Gás de arraste:** He (99,9999); 1,0 mL/min
- **Injetor:** 280 °C, modo Split (1:10)
- **Forno:** 70 °C (2 min) a 230 °C (50 min); 20 °C/min

- **Detector:** Espectrômetro de massas tipo quadrupolo linear; Fonte de Ionização: Impacto de elétrons (70 eV); Modo de Varredura (0,5 seg/scan); Faixa de massas: 45-550 daltons (uma); Linha de transferência: 280 °C.
- **Equipamento:** 5975C Agilent

Além disso, dois métodos de análise foram realizados:

- Análise por *Headspace* – CG/EM: A amostra foi previamente aquecida a 80 °C por cinco minutos e os vapores gerados foram analisados por CG/EM.
- Análise por injeção direta – CG/EM: A amostra foi submetida a uma extração líquido-líquido com diclorometano. O extrato obtido foi concentrado e analisado por CG/EM.

Para a identificação dos compostos detectados nos cromatogramas foi utilizada a base de dados de espectros de massas NIST11. Quando ocorreram diferenças significativas entre o espectro de massas obtido e o encontrado na biblioteca, foi utilizado o programa AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution Mass & Identification System) para a interpretação dos espectros.

4.8 Caracterização da água residuária de lavanderia

O efluente de lavanderia era coletado periodicamente na Sol Lavanderia Ltda, localizada na cidade de São Carlos – SP. Em galão de polietileno de alta densidade de 10 ou 20 L, era coletada a água do primeiro enxágue de duas máquinas diferentes e, antes de serem utilizadas, as duas eram caracterizadas. Os parâmetros analisados nessa caracterização estão apresentados na Tabela 4.5.

Após a caracterização, o lote com maior concentração de LAS era escolhido para ser utilizado na alimentação do reator e era mantido refrigerado (aproximadamente 4°C) por cerca de três a quatro semanas.

Segundo funcionárias da própria lavanderia nas lavagens eram utilizados os seguintes produtos: LAS, tensoativo não iônico, neutralizantes, hidróxido de sódio (alcalinizante), sequestrantes, coadjuvantes, branqueador óptico, veículo alcalino, metabissulfito de sódio, sulfato de sódio anidro e agente redutor anti-cloro.

Tabela 4.5 - Análises de caracterização dos lotes de água residuária de lavanderia

Parâmetro	Método	Referência
Ácidos Voláteis (mg/L)	Cromatográfico HPLC	PENTEADO et al. (2013)
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	Titulométrico	DILLALO e ALBERTSON (1961) modificada por RIPLEY et al. (1986)
DQO bruta e filtrada (mg/L)	Espectrofotométrico	APHA (2005)
LAS (mg/L)	Cromatográfico HPLC	DUARTE et al. (2006)
pH	Potenciométrico	APHA (2005)
Sólidos Suspensos Voláteis e Sólidos Voláteis Totais	Gravimétrico	APHA (2005)
Sulfato, Amônia, Nitrato, Fosfato, Fluoreto, Cloreto (mg/L)	Cromatografia de Íons	Dionex ICS-5000 com IonPAC AS23(4 mm) *
Nitrogênio Total Kjeldahl – NTK (mg N/L)	Titulométrico	APHA (2005)

**Eluente Na₂CO₃/NaHCO₃ (1 mL/min)*

4.9 Balanço de Massa

O balanço de massa de LAS foi realizado com base nas fórmulas abaixo:

$$\text{LAS removido} = \text{LAS}_{\text{afl}} - \text{LAS}_{\text{efl}} \quad (\text{eq. 1})$$

$$\text{LAS adsorvido} = \alpha \times \gamma \quad (\text{eq. 2})$$

$$\text{LAS degradado} = \text{LAS removido} - \text{LAS adsorvido} \quad (\text{eq. 3})$$

Sendo:

LAS removido = massa de LAS removida por processos biológicos e físicos

LAS adsorvido = massa de LAS adsorvido nos grânulos do reator EGSB

LAS degradado = massa de LAS removida apenas por processos biológicos

LAS_{afl} = massa de LAS afluyente

LAS_{eff} = massa de LAS efluente

LAS_{ads} = massa de LAS adsorvido

α = média da concentração de LAS extraído dos grânulos no leito do reator (mg/gST)

γ = sólidos totais do reator na fase III em relação ao volume de amostragem (g/L)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da água de lavanderia e do esgoto sanitário

Durante todo o desenvolvimento deste trabalho foi necessário utilizar 9 lotes de água residuária de lavanderia. Como supracitado no item 4.8, todos os lotes eram caracterizados antes da utilização. Os parâmetros analisados estão descritos na Tabela 5.1, bem como suas médias e desvios padrões.

Observou-se 94 a 919 mg/L de LAS para água residuária de lavanderia. DELFORNO em 2014 analisou sete lotes de água residuária da mesma lavanderia e obteve 50 a 310 mg LAS/L. Em 2012, OKADA caracterizou 16 lotes de água residuária, também do mesmo estabelecimento e obteve 90 a 350 mg/L de LAS. BRAGA e VARESCHE (2014) verificaram de 12 a 1.024 mg LAS/L para água residuária de outra lavanderia de São Carlos (SP). De acordo com OKADA (2012) e DELFORNO (2014), a dosagem de produtos de limpeza é o aspecto mais relevante para justificar a amplitude de valores de LAS dentre os diversos estudos supracitados.

Neste trabalho obteve-se média de 1.215 ± 322 mg/L para DQO, sendo 1.832 mg/L e 699 mg/L os valores máximo e mínimo, respectivamente. Como demonstrado na Tabela 5.2, OKADA (2012) e DELFORNO (2014) observaram 488 a 2.874 mg/L e 905 a 2.163 mg/L de DQO, respectivamente. SEO et al., (2001); BRAGA e VARESCHE (2014), caracterizaram efluentes de lavanderia e observaram DQO de 900 a 5.200 mg/L e 415 a 4.474 mg/L, respectivamente.

Tabela 5.1 - Caracterização da água residuária de lavanderia

Parâmetro		Valor mín.	Valor máx.	Média	Desvio
LAS (mg/L)		94	919	324	325
DQO (mg/L)		699	1.832	1.215	322
AOV (mg Hac/L)		66	784	218	225
AOV (mg DQO/L)*		71	839	233	240
AOV (mg/L)	Ác. Cítrico	0,5	56,3	30,3	22,9
	Ác. Málico	3,1	147,7	38,2	49,9
	Ác. Succínico	0	7,7	1,3	2,7
	Ác. Lático	0	150,9	51,5	48,9
	Ác. Fórmico	0	31,6	4,5	11,0
	Ác. Acético	0	52,5	13,8	17,9
	Ác. Propiônico	0	11,0	3,4	4,1
	Ác. Isobutírico	0	35,8	4,6	12,6
	Ác. Isovalérico	0	364,1	49,6	127,3
	Ác. Valérico	0	3,8	0,9	1,7
	Ác. Capróico	0	13,3	6,5	5,8
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)					
	Parcial	32,4	502,4	273,7	171,3
	Total	85,1	595,8	359,5	195,3
pH		7,0	10,2	9,1	1,2
Cloreto(mg/L)		34,2	66,7	52,8	10,6
Fluoreto(mg/L)		0	13,4	1,9	5,1
Nitrato(mg N/L)		0	21,3	3,5	8,7
NTK (mg N/L)		4,0	14,8	10,8	3,9
Sulfato(mg/L)		36,0	1304,6	762,9	531,2
Sólidos (g/L)					
	SST	0,06	0,40	0,18	0,09
	SSF	0,02	0,26	0,09	0,07
	SSV	0,01	0,14	0,09	0,04
	ST	0,94	4,41	2,96	1,32
	STF	0,14	3,03	1,89	0,86
	STV	0	1,85	1,07	0,64

*DQO correspondente à reação de oxidação de cada ácido a CO₂.

Em relação aos ácidos lático, isovalérico, málico e cítrico observou-se concentrações maiores do que 30 mg/L (Figura 5.1). Em concentrações menores foram verificados os ácidos acético, capróico, isobutírico, fórmico, propiônico, succínico e valérico. Ao comparar os três estudos (Tabela 5.2) notou-se diversidade de concentrações de ácidos orgânicos voláteis, sendo apenas os ácidos málico e lático observados nas três avaliações. De acordo com

informações obtidas pela Viafarma Ltda, uma distribuidora de matérias-primas para indústrias e farmácias de manipulação, o ácido málico faz parte da composição de pastilhas para garganta, xaropes, saches efervescentes, enxaguatório bucal, detergentes e creme dental.

Tabela 5.2 - Caracterização do efluente da lavanderia Sol realizadas por diferentes autores

Parâmetro		¹ Presente Trabalho	² DELFORNO (2014)	³ OKADA (2012)
LAS (mg/L)		94-919	50-202	90-350
DQO (mg/L)		699-1.832	905-2.163	488-2.874
AOV (mg Hac/L)		66-784	105-1469	60-680
AOV (mg DQO/L)		71-839	112-1572	NI
AOV (mg/L)	Ác. Cítrico	0,5-56	NI	0-120
	Ác. Málico	3-148	11-889	0-127
	Ác. Succínico	<55	NI	<55
	Ác. Lático	0-151	32-543	0-300
	Ác. Fórmico	<55	NI	<55
	Ác. Acético	<55	NI	<55
	Ác. Propiônico	<55	4-30	0-67
	Ác. Isobutírico	<55	2-20	<55
	Ác. Butírico	ND	NI	0-64
	Ác. Isovalérico	0-364	NI	0-100
	Ác. Valérico	<55	NI	<55
	Ác. Capróico	<55	NI	<55
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)				
	Parcial	32-502	78-369	160-2300
	Total	85-596	127-471	200-2500
pH		7,0-10,2	9,6-10,7	8,7-12,2
Cloreto (mg/L)		34-67	5-369	NI
Fluoreto (mg/L)		0-13	0-37	0,02-74
Nitrato (mg N/L)		0-21	0-10	0-2,3
NTK (mg N/L)		4,0-14,8	ND-10,4	14-100
Sulfato (mg/L)		36-1305	144-1032	3-510
Fosfato (mg/L)		ND	NI	0-13

¹ = 9 amostras analisadas; ² = 7 amostras analisadas; ³ = 16 amostras analisadas

NI = não informado pelo autor

ND = não detectado

Figura 5.1 - Ácidos orgânicos voláteis dos lotes de água de lavanderia

Observou-se para a alcalinidade valores menores do que os obtidos por OKADA (2012). Em relação a alcalinidade parcial e total verificou-se 32 a 502 mg CaCO_3/L e 85 a 596 mg CaCO_3/L , respectivamente.

Foram observados pH entre 7,0 e 10,2, e média de $9,1 \pm 1,2$. Na composição da água residuária da lavanderia estão incluídos compostos neutralizantes e alcalinizantes, como o hidróxido de sódio, que tornam o pH básico. Esse resultado está de acordo com os resultados de OKADA (2012) e DELFORNO (2014) (Tabela 5.2). Todavia, BRAGA e VARESCHE (2014) observaram pH ácido em efluente de lavanderia, cujos valores observados foram de 3,3 a 6,8, com média de $5,6 \pm 0,9$. Provavelmente, as lavanderias utilizaram produtos distintos, uma vez que no mercado existem detergentes alcalinos e ácidos.

Em relação aos íons da água residuária de lavanderia verificou-se entre 34,2 e 66,7 mg/L de cloreto, até 13,4 mg/L de fluoreto; até 21,3 mg/L de nitrato, e 36 a 1.304,6 mg/L de sulfato. Em análise comparativa com os valores obtidos por OKADA (2012) e DELFORNO (2014) (Tabela 5.2) verificou-se variação qualitativa e quantitativa em relação àqueles verificados neste trabalho, sendo fluoreto, nitrato e sulfato observados nas três caracterizações da água residuária de lavanderia.

Em relação ao NTK (Nitrogênio Total Kjeldahl) observou-se valores mais próximos aos verificados por DELFORNO (2014). A média verificada foi de $10,8 \pm 3,9$ mg N/L, com 4 e 14,8 como valores mínimo e máximo, respectivamente. DELFORNO (2014) verificou

valores de até 10,4 mg N/L. BRAGA e VARESCHE (2014) e OKADA (2012) obtiveram 32 ± 26 mg N/L e 40 ± 21 mg N/L, respectivamente.

Obteve-se 0,40 g/L e 0,06 g/L de valores máximo e mínimo de sólidos suspensos totais. Em relação aos sólidos totais verificou-se concentração mais elevada, ou seja, 4,41 g/L e 0,94 g/L, respectivamente, para valores máximo e mínimo. DELFORNO (2014) verificou valores semelhantes, ou seja, 2,65 – 4,53 g/L e 0,12 – 0,21 g/L, respectivamente, para sólidos totais e sólidos suspensos totais.

A caracterização do esgoto sanitário foi realizada por Dagoberto Okada no LPB. Os parâmetros analisados durante o período de operação do reator estão na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Caracterização do Esgoto Sanitário

Parâmetros	Média e Desvio Padrão
pH	$6,9 \pm 0,2$
Nitrito (mg/L)	$1,6 \pm 0,6$
Nitrato (mg/L)	$1,4 \pm 0,1$
Fosfato (mg/L)	$10,0 \pm 3,4$
Sulfato (mg/L)	$10,0 \pm 7,8$
N-amoniacal (mg/L)	$24,8 \pm 14,2$
DQO (mg/L)	
Bruta	471 ± 173
Filtrada	241 ± 56
Alcalinidade (mg CaCO_3 /L)	
Parcial	$106,8 \pm 18,9$
Total	$187,9 \pm 34,0$
Sulfeto (mg S/L)	$5,0 \pm 2,8$
NTK (mg N/L)	$38,9 \pm 9,8$

5.2 Operação do reator

O reator EGSB foi operado por 280 dias, os quais foram divididos em uma fase de inoculação e três fases de operação com água residuária de lavanderia. Os parâmetros analisados durante todo esse período podem ser observados na Tabela 5.4 e 5.5.

Tabela 5.4 - Parâmetros monitorados durante a fase de inoculação do reator EGSB

Parâmetros	Fase Inoculação
DQO (mg/L)	
Afluente	669±91
Efluente	63±28
Remoção (%)	91±4
Carga Orgânica Específica Aplicada (mgDQO/gSTV.d)	53±7
Alcalinidade Parcial(mgCaCO₃/L)	
Afluente	255±26
Efluente	250±67
Alcalinidade Total(mgCaCO₃/L)	
Afluente	333±22
Efluente	297±69
pH	
Afluente	7,3±0,2
Efluente	7,6±0,2
Duração (dias)	40

A carga orgânica específica (COE) aplicada ao reator foi de 53 ± 7 mg DQO/gSTV.d, na fase de inoculação, sendo obtida remoção de DQO de 91 ± 4 % (Tabela 5.4).

Verificou-se pH afluente e efluente de $7,3 \pm 0,2$ e $7,6 \pm 0,2$, respectivamente. Verificou-se alcalinidade parcial afluente de 255 ± 26 mg CaCO₃/L e efluente de 250 ± 67 mg CaCO₃/L, respectivamente. Em relação à alcalinidade total afluente e efluente verificou-se 333 ± 22 e 297 ± 69 mg CaCO₃/L, respectivamente.

Aplicou-se carga orgânica específica (COE) de 28 ± 9 a 51 ± 9 mg DQO/gSTV.d (Tabela 5.5). Observou-se aumento de DQO afluente e da remoção de DQO em função do aumento da quantidade de esgoto sanitário adicionado à alimentação para diluição da água residuária de lavanderia. Destaca-se que na fase III, em que foi adicionada a maior quantidade de esgoto sanitário, a DQO afluente foi de 324 ± 47 mg/L e a remoção de DQO de 65 ± 10 % (Tabela 5.5).

Para METCALF & EDDY (1991), a matéria orgânica do esgoto sanitário é constituída principalmente por proteínas, carboidratos, gorduras e óleos, ureia e fenóis. O material orgânico pode estar na forma molecular ou em aglomerados ditos particulados, enquanto que os microrganismos em geral são unicelulares. Estes transformam o material orgânico usando-o como fonte de energia e para a formação de novas células. As principais categorias de matéria orgânica encontradas nos esgotos sanitários são proteínas, carboidratos e lipídios. Proteínas são grandes complexos moleculares compostos de aminoácidos. Carboidratos são compostos polihidroxilados tais como açúcares, celulose e amidos. Os lipídios são substâncias

orgânicas a base de óleos, graxas e gorduras. A massa de matéria orgânica biodegradável em esgoto sanitário típico está relacionado com 40 a 60 % de proteínas, 25 a 50 % de carboidratos e cerca de 10 % de lipídios. Essas informações são apenas complementares, uma vez que não foi objetivo desse trabalho determinar esses compostos.

Tabela 5.5 - Parâmetros monitorados durante a operação do reator EGSB

Parâmetros	Fase I	Fase II	Fase III
DQO (mg/L)			
Afluente	176±59	175±65	324±47
Efluente	68±17	70±40	113±32
Remoção (%)	57±16	60±26	65±10
Carga Orgânica Específica Aplicada (mgDQO/gSTV.d)	28±9	-	51±9
LAS (mg/L)			
Afluente	15,3±4,9	15,8±4,9	24,1±4,1
Efluente	3,2±1,7	4,0±2,3	11,1±5,5
Remoção (%)	77,2±14,9	74,4±13,4	55,3±18,4
Carga Específica Aplicada (mg/gSTV.d)	2,4±1,1	-	3,5±0,7
Remoção Específica (mg/gSTV.d)	1,9±1,2	-	1,8±0,8
Alcalinidade Parcial(mgCaCO₃/L)			
Afluente	218±62	82±19	130±16
Efluente	251±80	132±23	174±35
Alcalinidade Total(mgCaCO₃/L)			
Afluente	290±81	129±27	205±23
Efluente	331±99	175±29	231±41
pH			
Afluente	8,0±0,2	7,4±0,4	7,4±0,1
Efluente	8,0±0,2	7,9±0,3	7,9±0,1
Sulfeto (mg S/L)			
Efluente	20,01±11,23	19,29±8,66	11,41±8,05
AOV (mg HAc/L)			
Afluente	42,6±47,7	41,1±14,5	82,3±20,0
Efluente	49,0±93,1	25,7±9,3	49,8±14,1
*Biomassa (g/L)			
Sólidos Totais	5,79		9,50
Sólidos Totais Fixos	1,27	-	2,72
Sólidos Totais Voláteis	4,52		6,77
Duração (dias)	84	72	84

*Biomassa da manta de lodo do reator no início e no fim da operação

Em relação a carga específica de LAS aplicada obteve-se $2,4 \pm 1,1$ até $3,5 \pm 0,7$ mg de LAS/gSTV.d, para as 3 fases de operação. Na fase I verificou-se $2,4 \pm 1,1$ mg de LAS/gSTV.d; e na fase II $3,5 \pm 0,7$ mg de LAS/gSTV.d. Destaca-se que esses valores foram próximos devido à necessidade de se ter concentração de, aproximadamente, 20 mg/L de LAS no afluente. À medida que se progrediu a operação do reator nas diferentes fases notou-se

diminuição da remoção do surfactante, de $77,2 \pm 14,9$ % para $55,3 \pm 18,4$ %. O aumento da DQO afluente para 324 ± 47 mg/L (Fase III) com a adição do esgoto sanitário diminuiu a remoção do LAS. Porém, em termos de remoção específica de LAS a redução após a adição do esgoto foi menos acentuada, de $1,9 \pm 1,2$ mg LAS/gSTV.d (Fase I) para $1,8 \pm 0,8$ mg LAS/gSTV.d (Fase III).

Figura 5.2 - Boxplots das concentrações de LAS afluente e efluente; e boxplot da remoção de LAS durante todas as fases de operação

As concentrações de tensoativo no afluente, efluente e a porcentagem de remoção do mesmo, em todas as fases de operação do EGSB, estão representas na Figura 5.2. Notou-se maior heterogeneidade e maior desvio padrão de valores de LAS afluente para a fase sem adição de esgoto sanitário (Fase I). Verificou-se aumento de LAS afluente nas fases II e III, quando a água residuária de lavanderia foi diluída em esgoto sanitário. Na fase II e III obteve-

se valor máximo de 25,2 e 33,9 mg LAS/L, respectivamente. Em relação aos valores mínimos afluentes obteve-se 6,0 mg LAS/L e 13,3 mg LAS/L, respectivamente.

Amostras de esgoto sanitário foram analisadas em HPLC, por meio de metodologia descrita por DUARTE et al. (2006), e detectou-se concentrações de LAS variando de 12,2 mg/L até valores abaixo do limite de detecção da curva de calibração. A existência de LAS no esgoto sanitário justifica o aumento observado na concentração afluente de tal surfactante nas fases II e III, uma vez que esgoto fazia parte da composição desses afluentes.

Levando-se em consideração as concentrações efluentes de LAS, verificou-se aumento de LAS no decorrer das fases. A maior heterogeneidade e o maior desvio padrão foram observados na fase III, cujo valor máximo observado foi de 24,1 mg LAS/L e mínimo de 1,6 mg LAS/L. Todavia, para a fase I verificou-se 7,6 mg LAS/L como concentração máxima e valores abaixo do limite de detecção da curva de calibração de surfactante no efluente. Além disso, confirmando esses dados, menor porcentagem de remoção ($55,3 \pm 18,4 \%$) e menor homogeneidade nesses valores foram observadas na fase III. Ficou evidenciado diminuição nas porcentagens de remoção de LAS à medida que se decorreram as fases de operação, cujos valores obtidos foram de $77,2 \pm 14,9$ (Fase I); $74,4 \pm 13,4$ (Fase II) e $55,3 \pm 18,4$ (Fase III) (Figura 5.2).

Em relação à remoção de LAS e DQO (Figura 5.3) verificou-se preferência dos microrganismos pela matéria orgânica disponível no esgoto sanitário. À medida que se adicionou esgoto sanitário no afluente a remoção de DQO aumentou e a de LAS diminuiu. Como apresentado anteriormente na Tabela 5.4 verificou-se remoção de $57 \pm 16 \%$ e $77,2 \pm 14,9 \%$, de DQO e LAS respectivamente, na fase I, que é a fase sem adição do esgoto sanitário para diluição. Na fase II, com 50 % de esgoto sanitário para diluição da água residuária de lavanderia, observou-se remoção de $60 \pm 26 \%$ e $74,4 \pm 13,4 \%$, de DQO e LAS respectivamente. Na fase III, com 100 % de esgoto sanitário na diluição da água residuária de lavanderia, verificou-se $65 \pm 10 \%$ e $55,3 \pm 18,4 \%$ de remoção de DQO e LAS respectivamente.

Em 2010, DUARTE et al. observaram 10 % de redução na eficiência de remoção do LAS ao elevarem a concentração de matéria orgânica. Os autores afirmaram que, provavelmente, os microrganismos preferiram metabolizar a matéria biodegradável ao invés do LAS, um composto xenobiótico.

Figura 5.3 - Boxplots da remoção de LAS (a) e remoção de DQO (b)

Todavia, quando se analisou a remoção específica de LAS, notou-se diminuição menos acentuada; ou seja, de $1,0 \pm 1,2$ (Fase I) para $1,8 \pm 0,8$ mg/gSTV.d (Fase III).

Deve-se mencionar que a diminuição da alcalinidade total e pH de 290 ± 81 (Fase I) para 129 ± 27 mg CaCO_3/L (Fase II) e de $8,0 \pm 0,2$ (Fase I) para $7,4 \pm 0,4$ (Fase II), respectivamente, pode ser justificada pela retirada da alimentação afluenta do bicarbonato de sódio na fase II. Segundo GONÇALVES e SOUZA (1997), na composição do esgoto sanitário típico tem-se alcalinidade de 150 mg CaCO_3/L . Assim, a adição de apenas 50% de esgoto sanitário contribuiu com a diminuição da alcalinidade total na Fase II, ao passo que a adição de 100% desse efluente elevou o valor da alcalinidade (205 ± 23 mg CaCO_3/L) na fase III.

Por outro lado, não se verificou para sulfeto no efluente elevadas variações ao longo das fases: $20,01 \pm 11,23$ mg/L (Fase I); $19,29 \pm 8,66$ mg/L (Fase II); $11,41 \pm 8,05$ mg/L (Fase III). De acordo com CONAMA 357/05, água doce, salobra e salina estão incluídas na classe 1

Figura 5.4 - Concentrações de AOV, afluente e efluente, nas fases I, II e III

se o valor máximo de sulfeto for 0,002 mg/L em termos de enxofre. Já para corpo de água doce classe 3 o valor máximo de sulfeto permitido em termos de enxofre é 0,3 mg/L. Para a ARSAE – MG (Agência Reguladora de Serviços de Abastecimento de Água e de Esgotamento de Minas Gerais) o limite de sulfeto total é de 1,0 mg/L para lançamentos de efluentes não domésticos no sistema de esgotamento sanitário.

Baixas concentrações de ácidos orgânicos voláteis foram observadas no efluente. O valor máximo observado foi de 11,6 mg/L para ácido capróico na fase III. Os principais ácidos observados foram os seguintes: valérico na fase I (8,5 mg/L) e capróico nas fases II e III (7,9 e 11,6 mg/L, respectivamente).

Para um reator estável tem-se concentração baixa de ácidos orgânicos voláteis, porque os mesmos devem ser consumidos à medida que são produzidos. Quando ocorre desequilíbrio reacional, ocorre consumo de alcalinidade para a neutralização dos ácidos voláteis acumulados. Assim, a relação alcalinidade a bicarbonatos e ácidos orgânicos voláteis constitui conceitualmente, a principal forma de avaliação da estabilidade do processo anaeróbio (PIVELI, R.P., 2003).

Em relação aos ácidos orgânicos voláteis do afluente, verificou-se na Fase III $82,3 \pm 20,0$ mg/L, provavelmente devido a utilização de 100 % de esgoto sanitário para diluição da água residuária de lavanderia. Ácidos orgânicos fazem parte da composição do esgoto sanitário e são responsáveis pelo mau odor assim como, moléculas de enxofre (H_2S e mercaptanas), compostos nitrogenados (NH_3 e aminas), fenóis e aldeídos (BELLI FILHO et al., 2001).

A recalcitrância do ácido isovalérico, como observado nas Fases I (6,67 mg/L), II (1,39 mg/L) e III (7,08 mg/L) (Figura 5.4), na presença de LAS foi relatada por JIANG et al. (2007) e ZHANG et al. (2009). Segundo WANG et al. (1999), sua estrutura ramificada dificulta a degradação, quando comparado a ácidos não-ramificados (butírico, valérico, propiônico).

No efluente da Fase I foram identificados os ácidos capróico, valérico, isovalérico; e em menores concentrações os ácidos butírico, isobutírico, propiônico, acético, fórmico e cítrico. Na Fase II não foram identificados os ácidos butírico, isobutírico e cítrico. Já na fase III além de todos os ácidos orgânicos identificados na Fase I verificou-se também o ácido láctico (Figura 5.4).

Observou-se aumento da concentração de sólidos dentro do reator durante toda a operação. Verificou-se 5,79 e 9,50 g/L de sólidos totais nas fases I e III, respectivamente. Esse aumento pode ser justificado por crescimento bacteriano ou pelo fato do esgoto sanitário

apresentar alta concentração de sólidos. Essa última suposição foi alicerçada pelo aumento de sólidos suspensos totais durante a operação do reator. Tais sólidos foram monitorados periodicamente e verificou-se 0,0130 g/L na fase I; 0,0149 e 0,0220 g/L nas fases II e III, respectivamente. Ou seja, a introdução do esgoto sanitário na alimentação (Fases II e III) promoveu acréscimo de sólidos no reator.

5.3 Granulometria

Como explicado no item 4.6, os grânulos foram retirados do reator de forma homogênea e ao final de cada fase de operação (Figura 5.6). Os diâmetros dos grânulos obtidos para cada amostra do reator EGSB foram determinados e colocados comparativamente em *Boxplot* (Figura 5.7).

Figura 5.5 – Grânulos do reator EGSB: (A) Inóculo; (B) Fase I; (C) Fase II; (D) Fase III

DELFORNO (2014) avaliou a granulometria de amostras do lodo granulado do UASB da avícola Dakar. Tal autor verificou $4,05 \pm 0,79$ mm de diâmetro máximo (Tabela 5.6). Esse diâmetro foi utilizado no estudo da granulometria do presente trabalho, uma vez que esse foi o lodo granulado utilizado como inóculo do reator EGSB.

Verificou-se para a amostra do inóculo e da Fase I diminuição do tamanho dos grânulos ($4,05 \pm 0,79$ para $3,67 \pm 1,83$ mm). Grânulos são agregados microbianos derivados de interações hidrofóbicas e hidrofílicas. A quebra da tensão superficial causada pelos surfactantes desestabiliza essas interações resultando em perda de biomassa e diminuição do diâmetro dos grânulos (DAFFONCHIO et al., 1995). Além dessa perturbação nas interações hidrofóbicas e hidrofílicas, deve-se levar em consideração a alta velocidade ascensional aplicada ao reator EGSB, o que promove o cisalhamento e, como consequência, a diminuição no tamanho dos grânulos.

Observou-se aumento no diâmetro médio dos grânulos da Fase I para a fase II. O diâmetro mínimo e máximo verificado nas amostras da Fase I foram de $0,52 \pm 1,83$ mm e $3,67 \pm 1,83$ mm, respectivamente, com carga de LAS aplicada de 1,9 mg/gSTV.d. Nas amostras da Fase II observou-se diâmetro mínimo e máximo de $0,63 \pm 1,99$ mm e $4,79 \pm 1,99$ mm, respectivamente. Entre as Fases II e III não verificou-se alteração significativa no tamanho dos grânulos. Para a Fase III verificou-se diâmetro mínimo de $0,63 \pm 2,80$ mm e máximo de $4,63 \pm 2,80$ mm, para carga de LAS de 1,8 mg/gSTV.d (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 - Tamanhos dos grânulos em cada fase de operação

	Valor Máx. (mm)	Valor Mín. (mm)	Desvio
Fase I	3,67	0,52	1,83
Fase II	4,79	0,63	1,99
Fase III	4,62	0,64	2,80

Figura 5.6 - Diâmetros médios dos grânulos nas fases de operação do EGSB

Em reatores UASB a nucleação dos grânulos pode ocorrer em função do crescimento de arqueias metanogênicas semelhantes à *Methanosaeta* e *Methanosarcina*. A primeira devido à boa capacidade de adesão e, a segunda, devido à sua capacidade de crescer formando agregados ou pacotes, e de excretar polímero extracelular, no qual a própria *Methanosaeta* poderá se aderir. No entanto, a força que direciona a formação do núcleo é a concentração de ácido acético (WU et al. 1992; SCHMIDT e AHRING, 1996). Em 2012, OKADA observou *Methanosaeta* na composição dos grânulos de reator UASB favorecida pelo ácido acético proveniente da degradação do etanol. Provavelmente, o aumento do tamanho dos grânulos da fase I para a fase II, observado nesse trabalho, seja devido ao favorecimento de *Methanosaeta*, uma vez que as concentrações de ácido acético no afluente passaram de 3 para 12 mg/L.

5.4 LAS adsorvido e balanço de massa

A isoterma de adsorção utilizada para a avaliação da quantidade de LAS adsorvido foi a mesma isoterma utilizada por OKADA (2009), uma vez que o inóculo estudado por esse autor foi o mesmo utilizado no presente trabalho.

A extração de LAS adsorvido foi realizada no final da operação do reator, após a realização de todas as fases. Verificou-se 112,21 mg de LAS adsorvidos na biomassa do reator, em relação à concentração de sólidos. Esse valor representou 2 % da quantidade de LAS adicionada ao reator durante os 280 dias de operação.

Por meio do uso do separar trifásico não foi observado depósito de biomassa na parte superior do reator. Devido a isso, apenas a biomassa do leito do reator foi analisada para o cálculo do balanço de massa final.

Para o cálculo do LAS removido somou-se todos os valores de LAS afluyente e todos os de LAS efluente, e então procedeu a subtração desses valores (eq. 1) (Tabela 5.7). A soma de LAS afluyente e efluente foi de 5.555,75 e 1.747,16 mg/L, respectivamente. E a subtração desses valores, que representa a concentração de LAS adsorvido, foi 3.808,60 mg/L.

Tabela 5.7 – Obtenção de LAS removido

LAS afluyente (mg/L)	LAS efluente (mg/L)	LAS removido (mg/L)	Porcentagem de LAS removido (%)
5.555,75	1.747,16	3.808,60	69

$$\text{LAS removido} = \text{LAS}_{\text{afl}} - \text{LAS}_{\text{efl}} \quad (\text{eq. 1})$$

$$\text{LAS removido} = 5.555,75 - 1.747,16$$

$$\text{LAS removido} = 3.808,60 \text{ mg/L}$$

Para o cálculo do LAS adsorvido foi necessário a determinação de sólidos totais em relação ao volume de amostragem no fim da operação do reator (Tabela 5.8).

Tabela 5.8 – Sólidos totais na Fase III

ST (g/L)	STF (g/L)	STV (g/L)
9,50	2,72	6,77

O total de LAS adsorvido, apresentado na Tabela 5.9, foi calculado multiplicando-se a concentração de LAS na Fase III com os sólidos totais do final da operação (eq. 2).

Tabela 5.9 - Cálculo de LAS adsorvido

LAS adsorvido na fase III (mg/gST)	ST final (g/L)	LAS adsorvido total (mg/L)	Porcentagem de LAS adsorvido (%)
11,82	9,50	112,21	2

$$\text{LAS adsorvido} = \alpha \times \gamma \quad (\text{eq. 2})$$

$$\text{LAS adsorvido} = 11,82 \times 9,50$$

$$\text{LAS adsorvido} = 112,21 \text{ mg/L}$$

E por fim, subtraindo o LAS adsorvido do LAS removido (eq. 3) determinou-se o LAS degradado biologicamente (Tabela 5.10).

Tabela 5.10 - Obtenção do LAS degradado

LAS removido (mg/L)	LAS adsorvido (mg/L)	LAS degradado (mg/L)	Porcentagem de LAS degradado (%)
3.808,60	112,21	3.741,17	67

$$\text{LAS degradado} = \text{LAS removido} - \text{LAS adsorvido} \quad (\text{eq. 3})$$

$$\text{LAS degradado} = 3.808,60 - 112,21$$

$$\text{LAS degradado} = 3.741,17 \text{ mg/L}$$

Assim, a partir do balanço de massa, foi possível concluir que em função das condições impostas de operação ao reator EGSB utilizado nesse trabalho, obteve-se remoção de 69 % de LAS, sendo que 2 % do surfactante ficaram adsorvidos na biomassa e 67 % degradados biologicamente (Tabela 5.11).

Tabela 5.11 - Resumo do balanço de massa de LAS

LAS removido	69%
Adsorvido	2%
Degradado	67%

No reator EGSB, com biomassa não adaptada, DELFORNO (2014) observou que 4 % de LAS ficaram adsorvidos na biomassa e 78 % de surfactante foram degradados. Tal autor obteve maior porcentagem de remoção de surfactante, no entanto a água residuária de lavanderia utilizada por ele foi diluída em água de abastecimento e no presente trabalho tal água residuária foi diluída em esgoto sanitário.

5.5 Análise qualitativa por CG/EM

Considerando a amostra afluenta, por meio da análise por *Headspace* foram observados 13 picos dos quais 10 compostos foram identificados (totalizando 94,4% da área normalizada). Por meio da análise por injeção direta foram observados 11 picos dos quais 7

compostos foram identificados (totalizando 91,3% da área normalizada). Todos os compostos identificados estão descritos na Tabela 5.12.

Metanotiol ou metil mercaptano é o tiol mais simples, onde o grupo funcional –SH está ligado a um radical metilo. Esse composto participa de sínteses orgânicas como fungicida e catalisador, é tóxico a peixes, tais como, *Salmonides* sp. e *Micropterus* sp. (CETESB, 2003). MACEDO em 2013 observou mercaptometano, composto da família química das mercaptanas, em água residuária de lavanderia. Além disso, metanotiol é encontrado em pequenas quantidades no corpo humano, sendo produzido pela decomposição do ácido essencial amino metionina.

Tabela 5.12 - Compostos identificados no afluentes por CG/EM

¹ Pico	Nome do Composto	² % A	³ Qualidade
Análise por <i>Headspace</i>			
2	Metanotiol	5,27	90
3	Hexadecano	8,16	AMDIS
4	Heptadecano	2,63	AMDIS
5	Octadecano	4,20	AMDIS
6	Metil Heptadecano	3,31	78
7	Metil Nonadecano	4,21	AMDIS
8	Eicosano	2,68	92
9	ftalato de Etil Hexila	6,05	AMDIS
10	Bis Metileno	6,01	AMDIS
	Triisopropil Fenil Fosfina		
11	Éster Metílico do ácido Diciclohexil Hidróxi Benzoico	53,20	AMDIS
Análise por Injeção direta			
1	Metil Butanal	2,96	AMDIS
2	Tolueno	18,72	93
3	Metil Fenol	2,31	AMDIS
5	Metil Hexanamina	3,16	AMDIS
6	Octodrina	4,50	AMDIS
8	Enxofre cíclico	19,52	83
10	Colestanol	39,81	AMDIS

¹ Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

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

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

Segundo a Ficha de Informação de Produtos Químicos da CETESB (2003) hexadecano, heptadecano, octadecano, eicosano, metil heptadecano e metil nonadecano são hidrocarbonetos utilizados como solventes em sínteses orgânicas e em preparação de reagentes de laboratórios.

Ftalato de etil hexila e metil butanal possuem propriedades plastificantes e estão presentes em produtos de higiene pessoal. MEEKER e FERGUSON em 2014 observaram uma forte e consistente relação inversa entre concentrações de ftalatos na urina e níveis de testosterona em homens, mulheres e crianças. Ou seja, quanto maior era a concentração de ftalato na urina, menor era a concentração de testosterona no paciente.

Fenil fosfinas podem funcionar como ligantes em complexos e ainda são usadas na síntese de polímeros. Apresenta toxicidade para organismos aquáticos como algas, peixes, bactérias e *Daphnia* (CETESB, 2003).

Os ésteres dos derivados do ácido benzóico são conhecidos como parabenos. Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), os parabenos são muito utilizados em cosméticos como shampoos, cremes de barbear, protetores solar e pastas de dentes. Além disso, são excelentes conservantes.

O tolueno é da família dos hidrocarbonetos aromáticos e apresenta toxicidade a organismos aquáticos, ratos, coelhos e homens. Ele está presente em gasolina de aviação, é agente de elevação de octanagem, matéria-prima para o benzeno e o fenol, solvente para tintas e revestimentos, gomas, resinas e borrachas (CETESB, 2003).

O metil fenol, também conhecido como cresol, pode ser encontrado na forma líquida, apresentando coloração castanha clara e é constituído por três isômeros (orto, meta e para); ou como cristais sólidos, onde não apresenta coloração. Os cresóis possuem ação desinfetante e antioxidante; são utilizados como intermediários em resinas fenólicas e plastificantes (éster fosfórico), herbicidas, borracha, desodorizantes, antissépticos, corantes, plástico, conservantes de madeira, produtos de limpeza de peças de automóveis, bactericidas e na produção de vitamina E (CETESB, 2003).

A substância metil hexanamina é um estimulante comercializado normalmente como um suplemento nutricional (ZHANG et al., 2012). Já a octodrina faz parte da lista de substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, de acordo com a Resolução nº 48, de 16 de março de 2006 da ANVISA. Essa substância pode ser cancerígena, mutagênica ou tóxica pra reprodução.

O enxofre cíclico possui coloração amarela, laranja, castanho, marrom ou cinza; odor de ovo podre; e seu uso está associado à fabricação de ácido sulfúrico, dissulfeto de carbono,

papel e celulose; faz parte do processo de vulcanização da borracha e ainda pode ser utilizado como inseticida, fungicida e fertilizante (CETESB, 2003).

E, por fim, colestano é o derivado 5-alfa-di-hidro do colesterol. No intestino, o colesterol é convertido em colestanol e em coprostanol, e esses podem ser eliminados nas excretas humanas. Por isso, o coprostanol e o colestanol são esteroides que estão presentes em efluentes domésticos (MARTINS et al. 2008).

Na amostra efluente analisada por *Headspace* nenhum composto foi encontrado. Porém, na mesma amostra analisada por injeção direta foram encontrados 4 compostos (Tabela 5.13).

Tabela 5.13 - Compostos identificados no efluente pelo CG/EM

¹ Pico	Nome do Composto	² % A	³ Qualidade
Análise por Injeção Direta			
1	Diisopropilamina	52,77	AMDIS
2	Dimetil Butanamina	21,16	AMDIS
3	Metil Propanamida	8,39	AMDIS
4	Tolueno	17,66	AMDIS

¹ Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

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

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

A maioria dos compostos observados no efluente apresentam grupamento amidas e aminas. Esses podem ser derivados de compostos presentes no afluente. A diisopropilamina é um líquido sem coloração, tem odor de peixe e é da família das aminas alifáticas. Apresenta toxicidade aos peixes *Semotilus atromaculatus*. Tal amina é intermediária em sínteses orgânicas, catalisadora no processo de polimerização e é utilizada como solvente em extrações (CETESB, 2003). O dimetil butanamina está presente em produtos farmacêuticos, cosméticos, pesticidas, tintas e aditivos para pintura (CHEMICALLAND). Já compostos com propanamida podem ser encontrados em cosméticos, polímeros e produtos farmacêuticos (SILVA, 2013).

Comparando a distribuição relativa dos compostos nas amostras afluente e efluente foi possível notar que o reator não removeu o tolueno. No entanto, comparando-se a toxicidade do tolueno e do LAS, 24 mg/L de tolueno apresenta toxicidade para o peixe *Lepomis macrochirus* enquanto apenas 5,6 mg/L de LAS apresenta toxicidade para o mesmo peixe (CETESB, 2003).

Assim, o que se observa é que alguns compostos químicos, orgânicos e inorgânicos podem ser metabolizados durante o tratamento, ao passo que muitos outros apresentam resistência e recalcitrância.

6 CONCLUSÕES

- A partir da caracterização dos lotes de efluentes de lavanderia foi possível observar a não existência de homogeneidade em relação aos parâmetros analisados. De acordo com informações fornecidas pelas funcionárias da própria lavanderia, determinados tipos de roupas exigem a adição de outros tipos de agentes de limpeza ou até mesmo quantidades maiores dos produtos usuais. A utilização desses produtos distintos podem justificar as grandes variações observadas, principalmente nas concentrações de LAS e de DQO.
- Após a adição do esgoto sanitário observou-se diminuição da remoção de LAS e aumento da remoção de DQO.
- Quando da adição de esgoto sanitário na alimentação do reator EGSB (Fase II) não foi necessário adicionar bicarbonato de sódio como agente tamponante.
- Após a adição do esgoto sanitário e devido ao longo período de exposição ao LAS, foi observado aumento dos ácidos orgânicos voláteis, aumento do diâmetro médio dos grânulos e aumento da concentração de sólidos totais da biomassa do reator.
- Mesmo após a adição do esgoto sanitário na alimentação do EGSB obteve-se remoção de LAS, tanto por adsorção, como por degradação.
- Por meio das análises por CG/EM 17 compostos foram observados no afluente e apenas 4 no efluente. Dentre esses compostos podem-se mencionar os solventes, plastificantes, emulsificantes e auxiliares na produção de produtos de limpeza. A maioria deles é tóxico aos organismos aquáticos.
- A mistura afluente (água residuária de lavanderia comercial e esgoto sanitário) caracterizada por CG/EM deve ser considerada impactante ao meio ambiente, uma vez

que foram observados vários compostos com efeitos tóxicos a organismos aquáticos, plantas e bactérias.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a eficácia de remoção de LAS nessa configuração reacional com aumento de escala.
- Estudar a diversidade microbiana da água residuária de lavanderia com esgoto sanitário.
- Estudar a influência da sulfetogênese na remoção de LAS.
- Estudar a viabilidade de adição de co-substratos nesse sistema operacional.

REFERÊNCIAS

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

ABEL, P. D. Toxicity of synthetic detergents to fish and aquatic invertebrates. **Journal of Fish Biology**, v. 6, n. 3, p. 279-298, 1974.

AESBE – Associação das Empresas Estaduais de Saneamento Básico. **Reunião AESBE**. Padrões de lançamento para Estações de Tratamento de Esgotos Domésticos. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/PresEstacoesTratamEsgotosDomesticos.pdf>>. Acesso em: 25 de Jan 2015.

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

ALLISON, M. J.; MAYBERRY, W. R.; MCSWEENEY, C. S.; STAHL, D. A. Synergistes jonesii, gen. nov., sp.nov.: A rumen bacterium that degrades toxic pyridinediols. **Systematic and Applied Microbiology**, v. 15, n. 4, p. 522–529, 1992.

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

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

ANGELIDAKI, I.; HAGENSEN, F.; AHRING, B. K. Anaerobic transformation of LAS in continuous stirred tank reactors treating sewage sludge. In: WORLD SURFACTANT CONGRESS, 5., 2000. **Proceedings** of Comité Européen des Agents de Surface et Leurs Intermediares Organiques. Milano, Italy, 2000.

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

ANGELIDAKI, I.; TORANG, L.; WAUL, C. M.; SCHMIDT, J. E. Anaerobic bioprocessing of sewage sludge, focusing on degradation of linear alkylbenzene sulfonates (las). **Water Science and Technology**, v. 49, n. 10, p. 115-122, 2004.

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

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

ARSAE-MG – Agência Reguladora de Serviços de Abastecimento de água e de Esgotamento Sanitário do Estado de Minas Gerais. Resolução 015/12. Estabelece o lançamento de efluentes não domésticos no sistema de esgotamento sanitário da Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA MG. Belo Horizonte, COPASA, 2012.

BELLI FILHO, P.; DA COSTA, R. H. R.; GONÇALVES, R. F.; CORAUCCI FILHO, B.; LISBOA, H. M. **Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**: Tratamento de Odores em Sistemas de Esgotos Sanitários, Cap. 8, PROSAB, 2001. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/prosabcarlos/cap-8.pdf>>. Acesso em: 5 de Jan 2015.

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

BERNA, J. L.; COSSANI, G.; HAGER, C. D.; REHMAN, N.; LOPEZ, L.; SCHOWONEK, D.; STEBER, J.; TAEGER, K.; WIND, T. Anaerobic biodegradation of surfactants - scientific review. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 44, n. 6, p. 312, 2007.

BESTER, K.; THEOBALD, N.; SCHROEDER, H. Nonyphenols-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis (4-schlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea. **Chemosphere**, n. 45, p. 817-826, 2001.

BONFIM, J. H. **Remoção de surfactantes (LAS) no tratamento anaeróbio de esgotos domésticos**. 2006. 113f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia e Geociências / Escola de Engenharia, Universidade Federal de Pernambuco, 2006.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n° 162, de 11 de setembro de 2001. **Lista de Substâncias de Ação Conservante para Produtos de Higiene Pessoal e Cosméticos**. ANVISA Publicações Eletrônicas. 2001. Website: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/1f8f29004aee443bb774bfa337abae9d/Resolu%C3%A7%C3%A3o+RDC+n%C2%BA+162,+de+11+de+setembro+de+2001.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 15 de Jan 2015.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n° 48, de 16 de março de 2006. **Lista de Substâncias que não podem ser utilizadas em Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes**. ANVISA Publicações Eletrônicas. 2006. Website: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/de350b804aee4112b762bfa337abae9d/Resolu%C3%A7%C3%A3o+RDC+n%C2%BA+48,+de+16+de+mar%C3%A7o+de+2006.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 15 de Jan 2015.

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

MARTINS, C. C.; GOMES, F. B. A.; FERREIRA, J. A.; MONTONE, R. S. Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos, São Paulo. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1008-1014, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios: Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**, vol. 5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, SEGRAC, 1997.

CHEMICALLAND. Disponível em: <<http://www.chemicalland21.com/specialtychem/perchem/3-METHYLBUTYLAMINE.htm>>. Acesso em: 25 de Jan 2015.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n ° 357/05**. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005.

CSERHÁTI, T.; FORGÁCS, E.; OROS, G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. **Environment International**, n. 28, p. 337-348, 2002.

DAFFONCHIO, D.; THAVEESRI, J.; VERSTRATE, W. Contact angle measurement and cell hydrophobicity of granular sludge from upflow anaerobic sludge bed reactors. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 61, p. 3676-3680, 1995.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Edgar Blucher, 2011. 328 p.

DELFORNO, T. P. **Caracterização Microbiana e Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado em Reator EGSB**. 2011. 102f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

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

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

DELFORNO, T. P. **Degradação de surfactante aniônico em reator EGSB sob condição metanogênica e ferro redutora com água residuária de lavanderia comercial.** 2014. 203 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

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

DUARTE, I. C. S.; OLIVEIRA, L. L.; SAAVEDRA, N. K., FANTINATTI-GARBOGGINI, F., OLIVEIRA, V. M., VARESCHE, M. B. A. Evaluation of the microbial diversity in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor treating linear alkylbenzene sulfonate. **Biodegradation**, v. 19, p. 357-385, 2008.

DUARTE, I. C. S.; OLIVEIRA, L. L.; SAAVEDRA, N. K., FANTINATTI-GARBOGGINI, F., MENEZES, C. B. A., OLIVEIRA, V. M., VARESCHE, M. B. A. Treatment of linear alkylbenzene sulfonate in a horizontal anaerobic immobilized biomass reactor. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 606-612, 2010 a.

DUARTE, I. C. S.; OLIVEIRA, L. L.; OKADA, D. Y.; VARESCHE, M. B. A. Degradation of detergent (linear alkylbenzene sulfonate) in an anaerobic stirred sequencing-batch reactor containing granular biomass. **International Biodeterioration & Biodegradation**, p. 1-6, 2010 b.

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

FEDERLE, T. W.; SCHWAB, B. S.; Mineralization of surfactants in anaerobic sediments of a laundromat wastewater pond. **Water Research**, v. 26, p. 123-127, 1992.

FOLKE, J.; CASSANI, G.; FERRER, J.; LÓPEZ, I.; KARLSON, M. O.; WILLUMSEN, B.; Linear Alkylbenzene Sulfonates, Branched Dodecylbenzene Sulfonates and Soap Analysed in Marine Sediments from the Baltic Proper and Little Belt. **Tenside Surfactants Detergents**, n. 40, p. 17-24, 2003.

GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; SÁNCHEZ-LEAL, J.; RIBOSA, I. Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge. **Water Research**, v. 40, p. 2958-2964, 2006.

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

GONÇALVES, F. B.; SOUZA, A. P. **Disposição oceânica de esgotos sanitários: história e prática**. Rio de Janeiro: ABES, 1^a ed., 1997.

GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P. A.; GÓMEZ-PARRA, A. Determination and distribution profiles of Alkyl Ethoxysulfates and Linear Alkylbenzene Sulfonates in coastal marine sediments from the bay of Cádiz (Southwest of Spain). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, p. 2196-2202, 2005.

GROSS, J. H. **Mass spectrometry: a textbook**. Heidelberg, Germany: Springer Verlag, 518 p. 2004.

HAGGENSEN, F.; MOGENSEN, A. S.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Anaerobic treatment of sludge: focusing on reduction of LAS concentration in sludge. **Water Science and Technology**, n. 46, p. 159-165, 2002.

HERA. Human and environmental risk assessment on ingredients of European household cleaning products-linear alkylbenzene sulphonate, LAS – Linear alkylbenzene sulphonate. 2010.

IUPAC. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/S06194.html>>. Acesso em: 7 de Jan. 2015.

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

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

MEEKER, J. D.; FERGUSON, K. K. Urinary Phthalate Metabolites are Associated with Decreased Serum Testosterone in men, women and children from NHANES 2011-2012. **JCEM- The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism**, v. 99, 2014.

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

NUNEZ, L. A., MARTINEZ, B. Anaerobic treatment of slaughterhouse waste water in an expanded granular sludge bed (EGSB) reactor. **Water Science and Technology**, v. 40, p. 99-106, 1999.

KARSA, D. R.; PORTER, M. R. **Biodegradability of Surfactants**. 1st ed. Padstow (England): Blackie Academic & Professional, 1995.

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

KATO, M. T., FIELD, J. A., T. L. G. The anaerobic treatment of low strength wastewaters in UASB and EGSB reactors. **Water Science and Technology**, v. 36, p. 469-479, 1997.

KRIEG, N. R.; STALEY, J. T.; BROWN, D. R.; HEDLUND, B. P.; PASTER, B. J.; WARD, N. L.; LUDWIG, W.; WHIMAN, W. B. **Bergey's Manual of Systematic Bacteriology**, 2nd ed. New York: Springer, v. 4, 2010.

LARA-MARTÍN, P. A.; GOMEZ-PARRA, A.; SANZ, J. L.; GONZALEZ-MAZO, E. Anaerobic Degradation Pathway of Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) in Sulfate-Reducing Marine Sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 1670-1676, 2010.

LARA-MARTÍN, P. A.; GOMÉZ-PARRA, A.; GONZÁLEZ-MAZO, E. Pressurized liquid extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry for the determination of major surfactants in marine sediments. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, n. 85, p. 293-303, 2005.

LARA-MARTÍN, P. A.; GOMÉZ-PARRA, A.; GONZÁLEZ-MAZO, E. Simultaneous extraction and determination of anionic surfactants in Waters and sediments. **Journal of Chromatograph A**, n. 1114, p. 205-210, 2006.

LÉON, V.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; FORJA PAJARES, J. M.; GOMEZ-PARRA, A. Vertical distribution profiles of Linear Alkylbenzene Sulfonates and their long-chain intermediate degradation products in coastal marine sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, p. 2171-2178, 2001.

LEÓN, V. M.; LÓPEZ, C.; LARA-MARTÍN, P. A.; PRATS, D.; VARÓ, P.; GONZÁLEZ-MAZO, E. Removal of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates at low temperatures during activated sludge treatment. **Chemosphere**, n. 64, p. 1157-1166, 2006.

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

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

MCAVOY, D. C.; ECKHOFF, W. S.; RAPAPORT, R. A. Fate of Linear Alkylbenzene Sulfonate in the environment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, p. 977-987, 1993.

MCEVOY, J.; GIGER, W. Accumulation of linear alkylbenzene sulfonates in sewage sludges. **Naturwissenschaften**, v. 72, p. 429-431, 1985.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 3^a ed., New York: McGraw-Hill International Editions, 1991. 1848 p.

MIEURE, J. P.; WATERS J.; HOLT, M. S.; MATTHIJS, E. Terrestrial safety assessment of linear alkylbenzene sulfonate. **Chemosphere**, p. 251-262, 1990.

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

MOGENSEN, A. S.; HAGENSEN, F.; AHRING, B. K. Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 22, p. 706-711, 2003.

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

OKADA, D. Y., DELFORNO, T. P., ESTEVES, A. S., SAKAMOTO, I. K., DUARTE, I. C. S., VARESCHE, M. B. A. Optimization of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) degradation in UASB reactors by varying bioavailability of LAS, hydraulic retention time and specific organic load rate. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 125-133, 2012.

OKADA, D. Y. **Degradação de surfactante aniônico em reator UASB com água residuária de lavanderia**. 2012. 237 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

OKADA, D. Y.; HIRASAWA, J. S.; ADORNO, M. A. T.; DUARTE, I. C. S.; VARESCHE, M. B. A. Degradação de alquilbenzeno linear sulfonado em reator anaeróbico de manta de lodo e fluxo ascendente. In: **Congresso de Meio Ambiente da AUGM**, 6., 2009, São Carlos - São Paulo.

OLIVEIRA, L. L., DUARTE, I. C. S., SAKAMOTO, I. K., VARESCHE, M. B. A. Influence of support material on the immobilization of biomass for the degradation of linear

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

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

OLIVEIRA, L. L., COSTA, R. B., DUARTE, I. C. S., SILVA, E. L., VARESCHE, M. B. A. Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate in fluidized bed reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 04, p. 539-543, 2010 b.

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

PART, P.; SVANBERG, O.; BERGSTROM, E. The influence of surfactants on gill physiology and cadmium uptake in perfused rainbow trout gills. **Ecotoxicology Environmental Safety**, n. 9, v. 2, p. 135-144, 1985.

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

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

PIVELI, R. P. CTEC (Centro de Tecnologia) – Universidade Federal de Alagoas (UFAL). **Tratamento de Esgotos Sanitários**, 2003. Disponível em: <<http://www.ctec.ufal.br/professor/elca/APOSTILA%20-%20TRATAMENTO%20DE%20ESGOTOS.pdf>>. Acesso em: 5 de Jan 2015.

PORTER, N.; NOBLE, I.; COLLINS, M. Na investigation of the physicochemical basis of foaming in fungal fermentations. **Biotechnology and Bioengineering**, n. 44, v. 7, p. 801-807, 1994.

PRATS, D.; RUIZ, F.; VASQUEZ, B.; RODRIGUEZ-PASTOR, M. Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study. **Water Research**, v. 31, p. 1925-1930, 1997.

PUYOL, D.; MOHEDANO, A. F.; SANZ, J. L.; RODRÍGUEZ, J. J. Comparison of UASB and EGSB performance on the anaerobic biodegradation of 2,4-dichlorophenol. **Chemosphere**, n. 76, p. 1192-1198, 2009.

SALES, D.; PERALES, J. A.; MANZANO, M. A.; QUIROGA, J. M. Anionic surfactant biodegradation in sweater. **Boletín Instituto Español de Oceanografía**, n. 15, p. 517-522, 1999.

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

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

SEGHEZZO, L., ZEEMAN, G., VAN LIER, J. B., HAMELERS, H.V.M., LETTINGA, G. A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. **Bioresource Technology**, v. 65, p. 175-190, 1998.

SEO, G. T.; LEE, T. S.; MOON, B. H.; LIM, J. H. Ultrafiltration combined with ozone for domestic laundry wastewater reclamation and reuse. *Membranes in Drinking and Industrial Water Production II*, (Eds.) M. Balaban; J.C. Schippers, vol. 1, Iwa Publishing, London, p. 387-392, 2001.

SILVA, C.A. **Funções Orgânicas**, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - Universidade de São Paulo / ESALQ – USP, 21f, Piracicaba – SP, 2013.

TOUZEL, J. P.; ALBAGNAC, G. Isolation and characterization of *Methanococcus mazei* strain MC3. **Microbiological Letters**, v. 16, p. 241-245, 1983.

VENHUIS, S. H.; MEHRVAR, M. Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water. **International Journal of Photoenergy**, v. 6, n. 3, p. 115-125, 2004.

VIAFARMA. Literatura: ácido málico. Disponível em: <<http://www.viafarmanet.com.br/site/downloads/literatura/%C3%81CIDO%20M%C3%81LICO.PDF>>. Acesso em: 13 de Jan 2015.

WAITE, T. D. **Principles of Water Quality**, Academic Press, Inc.; Orlando FL. 1984. Water Resources and Water Quality Management: An International Series of Books. 1984. 289 p.

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

WATERS, J.; FEIJTEL, T. C. J. AISE/CESIO Environmental surfactant monitoring programme; outcome of five national pilot studies on linear alkylbenzene sulfonate (LAS). **Chemosphere**, v. 30, p. 1939-1956, 1995.

WU, W. M.; JAIN, M. K.; MACARIO, E. C.; THIELE, J. H.; ZEIKUS, J. G.; Microbial composition and characterization of prevalent methanogens and acetogens isolated from syntrophic methanogenic granules. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 38, n. 2, p. 282-290, 1992.

YAMADA, T.; SEKIGUCHI, Y.; HANADA, S.; IMACHI, H.; OHASHI, A.; HARADA, H.; KAMAGATA, Y.; *Anaerolinea thermolimosa* sp nov., *Levilinea saccharolytica* gen. nov., sp nov and *Leptolinea tardivitalis* gen. nov., so. nov., novel filamentous anaerobes, and description of the new classes anaerolineae classis nov and Caldilineae classis nov in the bacterial phylum Chloroflexi. **Internacional Journal Systematic Evolutionary Microbiology**, v. 56, p. 1331– 1340, 2006.

ZHANG, P.; CHEN, Y. G.; HUANG, T. Y.; ZHOU, Q. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation in the presence of SDBS in semi-continuous flow reactors: Effect of solids retention time and temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 348-353, 2009.

ZHANG, Y., WOODS, R. M., BREITBACH, Z. S., ARMSTRONG, D. W. 1,3-Dimethylamylamine (DMAA) in supplements and geranium products: natural or synthetic?. **Drug Test Analysis**, v. 4, p. 986–990, 2012.