



Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”
INSTITUTO DE QUÍMICA – ARARAQUARA
ENGENHARIA QUÍMICA



ANA PAULA QUINTANILHA RODRIGUES

**DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE SURFACTANTE EM REATOR
ANAERÓBIO**

Araraquara, SP

2020

ANA PAULA QUINTANILHA RODRIGUES

**DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE SURFACTANTE EM REATOR
ANAERÓBIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
como requisito parcial para a obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Lorena Oliveira Pires

Araraquara, SP

2020

ANA PAULA QUINTANILHA RODRIGUES

**DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE SURFACTANTE EM REATOR
ANAERÓBIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
como requisito parcial para a obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Lorena Oliveira Pires
Instituto de Química - UNESP, Araraquara.

Profa. Dra. Fernanda Zanolli Freitas
Instituto de Química - UNESP, Araraquara.

Prof. Dr. Gustavo Nakamura Alves Vieira
Instituto de Química - UNESP, Araraquara.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, assim como as minhas demais conquistas, primeiramente a Deus, razão da minha existência.

À minha família, que não mede esforços para me apoiar e me incentivar.

À minha professora orientadora Lorena, pelos seus ensinamentos, paciência e confiança ao longo da supervisão das minhas atividades.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e pelo dom da vida.

À minha família, pelo constante incentivo, amor e compreensão, além de todo o investimento (financeiro e de tempo) à minha pessoa.

A todos os professores que me acompanharam durante a graduação – em especial à minha orientadora e professora Lorena Oliveira Pires pela agradável convivência durante a execução do trabalho e por todos os ensinamentos, e também aos professores Fernanda Zanolli Freitas e Gustavo Nakamura Alves Vieira, pelo carinho e compreensão em tantos momentos. Todos fizeram diferença na minha constituição profissional e pessoal.

Ao servidor Rogério Moreira Carrara, pela paciência e disposição em auxiliar no projeto.

Aos meus colegas e amigos, que direta ou indiretamente me incentivaram e tornaram meus dias mais leves.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de iniciação científica (Processo 2018/19333-3) e por todo o apoio financeiro durante a realização da pesquisa, bem como ao CNPq: Chamada Pública Edital Universal (Processo 405663/2016-1), por todo suporte financeiro oferecido.

RESUMO

Águas residuárias contendo elevada concentração de matéria orgânica e de compostos tóxicos contribuem para o problema global de poluição. Desta forma, a redução ou a extinção do potencial tóxico dessas águas, tendo em vista os possíveis impactos ambientais e à saúde humana, tornou-se essencial. Surfactantes são amplamente utilizados em produtos de limpeza doméstica e industrial e, conseqüentemente, estão presentes em estações de tratamento de água residuárias – onde são parcialmente degradados aerobiamente e parcialmente adsorvidos no lodo, que será disposto no solo ou em aterros sanitários. Deste modo, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação do Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS) – o surfactante aniônico mais utilizado mundialmente na formulação de detergentes e um dos contaminantes presentes em águas residuárias – em reator biológico anaeróbio, operado em bateladas sequenciais. Após a adaptação da biomassa anaeróbia, proveniente de reator UASB que tratava dejetos de avicultura, substrato sintético simulando esgoto sanitário foi alimentado ao reator com concentrações de 0 (fase 1), 10 (fase 2), 15 (fase 3) e 20 mg/L (fase 4) de LAS. Durante todo o período de operação, foi realizado o monitoramento de temperatura, pH, DQO, Alcalinidade, Ácidos Voláteis e de LAS (após a adição de surfactante) do afluente e do seu respectivo efluente. Foi possível, pois, calcular as eficiências de remoção tanto de matéria orgânica quanto de LAS de acordo com as condições operacionais do reator. Ademais, ao final de cada fase de operação, foram realizados perfis temporais de cada um destes parâmetros em amostras coletadas em determinados intervalos de tempo durante um ciclo de batelada. A partir dos resultados obtidos durante o período compreendido pelas 4 fases de operação, a maior eficiência de remoção de DQO e de LAS foi de $92,39 \pm 7,35 \%$ (fase 1) e de $79,75 \pm 3,42 \%$ (fase 4), respectivamente. Portanto, constatou-se que quanto maior a concentração de LAS adicionada, maior a sua porcentagem de remoção e, por outro lado, menor a remoção de DQO – possivelmente devido ao efeito inibitório causado pelo surfactante.

Palavras-chave: Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS); batelada; biodegradação.

ABSTRACT

Wastewater containing high concentration of organic matter and toxic compounds contributes to the global problem of pollution. Therefore, the reduction or extinction of the toxic potential of these waters, in view of the possibility of environmental and human health impacts, has become essential. Surfactants are widely used in household and industrial cleaning products and, consequently, are present in wastewater treatment plants - where they are partially degraded aerobically and partially adsorbed in the sludge, which will be disposed of in the soil or in landfills. In this perspective, the main objective of this monography was to evaluate the degradation of LAS - Linear Alkylbenzene Sulphonate (the most used anionic surfactant worldwide in the formulation of detergents and one of the contaminants present in wastewater) in an anaerobic biological reactor, operated in sequential batches. After the adaptation of anaerobic biomass, from an UASB reactor that treated poultry manure, a synthetic substrate simulating sanitary sewage was fed into the reactor with concentrations of 0 (Phase 1), 10 (Phase 2), 15 (Phase 3) and 20 mg/L (Phase 4) of LAS. During the entire operation period several parameters were monitored for the affluent and its respective effluent: temperature, pH, COD, Alkalinity, Volatile Acids and LAS (after the addition of surfactant). Then, the removal efficiencies of both organic matter and LAS were calculated, according to the reactor's operational conditions. In addition, at the end of each phase of operation, time profiles of each of these parameters were performed on samples collected at certain intervals during a batch cycle. From the results obtained during the period comprised by the 4 phases of operation, the greatest efficiency in removing COD and LAS was $92.39 \pm 7.35\%$ (Phase 1) and $79.75 \pm 3.42\%$ (Phase 4), respectively. In view of the results, it was found that the higher the concentration of added LAS the greater percentage of removal and, on the other hand, the lower removal of COD - possibly due to the inhibitory effect caused by the surfactant.

Keywords: Linear Alkylbenzene Sulphonate (LAS); batch; biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um tensoativo	10
Figura 2 - Estrutura do Linear Alquilbenzeno Sulfonado	12
Figura 3 - Esquema da reação entre o surfactante e o azul de metileno.....	13
Figura 4 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.	14
Figura 5 - Esquema do reator operado em bateladas sequenciais	18
Figura 6 - Reator ASBR utilizado	19
Figura 7 – Curva de Calibração de DQO	26
Figura 8 - Curva de Calibração de LAS	27
Figura 9 – Variação temporal do pH do afluente e do efluente.....	29
Figura 10 – Variação temporal da alcalinidade parcial e total no afluente e no efluente.....	31
Figura 11 – Variação temporal da alcalinidade à bicarbonato no afluente e no efluente.....	32
Figura 12 – Variação temporal dos ácidos voláteis no afluente e no efluente	34
Figura 13 – Variação temporal da DQO do afluente e do efluente, juntamente com a eficiência de remoção.....	35
Figura 14 – Variação temporal do LAS do afluente e do efluente, juntamente com a eficiência de remoção.....	37
Figura 15 – Variação da DQO em função do tempo de ciclo (Perfil 1).....	38
Figura 16 – Variação da Alcalinidade Parcial e Total e dos Ácidos Voláteis em função do tempo de ciclo (Perfil 1)	38
Figura 17 – Variação da DQO em função do tempo de ciclo (Perfil 2).....	39
Figura 18 - Variação da Alcalinidade Parcial e Total e dos Ácidos Voláteis em função do tempo de ciclo (Perfil 2).....	40
Figura 19 - Variação da concentração de LAS em função do tempo de ciclo (Perfil 2).....	40
Figura 20 – Variação da DQO em função do tempo de ciclo (Perfil 3).....	41
Figura 21 – Variação da Alcalinidade Parcial e Total e dos Ácidos Voláteis em função do tempo de ciclo (Perfil 3).....	42
Figura 22 – Variação da concentração de LAS em função do tempo de ciclo (Perfil 3)	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fases de operação do reator.....	19
Tabela 2 - Composição do substrato sintético simulando esgoto sanitário	21
Tabela 3 - Composição da solução de sais do substrato sintético	22
Tabela 4 – Análises para monitoramento do reator e realização de perfis	22
Tabela 5 - Caracterização do lodo	28
Tabela 6 – Temperaturas nas fases de operação do reator.....	28
Tabela 7 – Valores médios de pH do afluente e do efluente durante as fases de operação.....	29
Tabela 8 - Valores médios de alcalinidade (em mg CaCO ₃ /L) do afluente e do efluente durante as fases de operação.....	32
Tabela 9 – Valores médios de ácidos voláteis (em mg HAc/L) do afluente e do efluente durante as fases de operação.....	34
Tabela 10 – Valores médios de DQO no afluente e no efluente, juntamente com a eficiência de remoção, durante as fases de operação	36
Tabela 11 – Valores médios de LAS no afluente e no efluente, juntamente com a eficiência de remoção, na Fase 2 de operação	37

SUMÁRIO

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
1. 1. Surfactante	10
1. 1. 1. Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS)	11
1. 2. Biodegradação anaeróbia.....	13
1. 3. Reatores Anaeróbios.....	15
2. OBJETIVOS	17
2. 1. Objetivo Geral.....	17
2. 2. Objetivos Específicos	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
3. 1. Reator Anaeróbio operado em Bateladas Sequenciais	18
3. 2. Lodo Anaeróbio.....	19
3. 2. 1. Quantificação de Sólidos Totais, Fixos e Voláteis.....	19
3. 3. Alimentação do reator (água residuária sintética)	21
3. 4. Monitoramento do Reator.....	22
3. 4. 1. Determinação de Alcalinidade	22
3. 4. 2. Determinação de Ácidos Voláteis	23
3. 4. 3. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	23
3. 4. 4. Determinação de LAS.....	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4. 1. Curvas de Calibração	26
4. 1. 1. DQO	26
4. 1. 2. LAS	27
4. 2. Caracterização do Lodo	27
4. 3. Variações temporais dos parâmetros analisados	28
4. 3. 1. Temperatura	28
4. 3. 2. pH.....	29
4. 3. 3. Alcalinidade	30
4. 3. 4. Ácidos Voláteis	33
4. 3. 5. DQO	34
4. 3. 6. LAS	36
4. 4. Perfis	38
5. CONCLUSÃO.....	43
6. REFERÊNCIAS	44

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

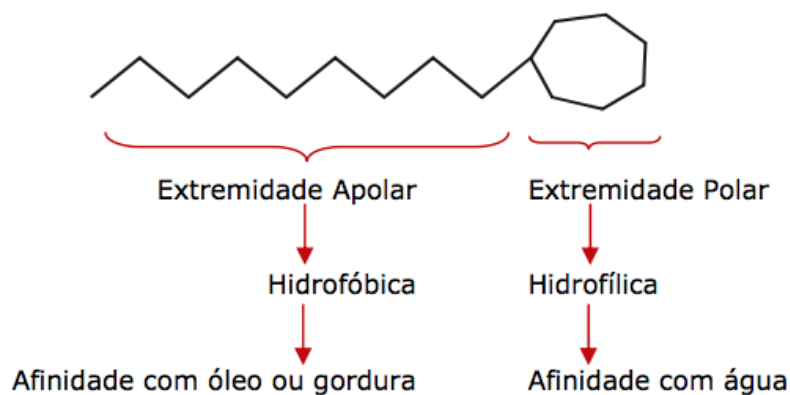
Águas residuárias contendo elevada carga de matéria orgânica e de compostos tóxicos colaboram para o problema global de poluição. Dessa forma, a necessidade de redução do potencial tóxico dessas águas tornou-se imprescindível, tendo em vista os possíveis impactos ambientais e à saúde humana. Um dos contaminantes típicos de efluentes tanto domésticos quanto industriais são os surfactantes.

As águas residuárias contendo surfactantes são enviadas a estações de tratamento de esgoto com concentração entre 1 e 18 mg/L (Mungray e Kumar, 2009), onde são parcialmente degradados aerobiamente e parcialmente adsorvido no lodo, que será disposto no solo ou em aterros sanitários. Devido ao uso generalizado, surfactantes e seus produtos de degradação têm sido detectados em várias concentrações em águas superficiais, sedimentos de rios e solos.

1. 1. Surfactante

Surfactantes (ou tensoativos) são substâncias ou compostos capazes de reduzir a tensão superficial de uma solução (ANVISA, 2008). Eles possuem uma estrutura anfifílica, ou seja, uma extremidade hidrofílica e outra hidrofóbica ou lipofílica (apolar), como representado na Figura 1. A parte hidrofílica é formada por um grupo químico polar, solúvel em solução aquosa e, geralmente, possui caráter iônico. Já a parte lipofílica é composta por cadeias hidrocarbônicas lineares ou ramificadas, podendo conter grupos aromáticos (Souza, 2009).

Figura 1 - Representação esquemática de um tensoativo



Fonte: Souza, 2009.

Os tensoativos são classificados conforme a natureza iônica da extremidade hidrofílica da molécula, podendo ser catiônicos, aniônicos, anfóteros ou não iônicos. Os catiônicos e aniônicos são aqueles que se ionizam em solução aquosa produzindo íons orgânicos positivos e negativos, respectivamente. Os tensoativos anfóteros são aqueles que possuem dois ou mais grupos funcionais dependendo das condições do meio, podendo ser ionizados em solução aquosa e apresentar características de surfactante aniônico ou catiônico. Já os tensoativos não iônicos não produzem íons em solução, sendo solúveis devido a grande afinidade de grupos funcionais com a água (ANVISA, 2008).

A presença de surfactantes em estações de tratamento de esgoto pode gerar problemas, como a formação de espuma e a inibição dos microrganismos responsáveis pelo processo de tratamento biológico. Sua toxicidade não se deve apenas à afinidade com as membranas celulares, mas também à capacidade de se fixar nas proteínas, causando inibição da atividade enzimática. Além disso, a presença de surfactante em um líquido, mesmo que em pequena quantidade, reduz sua tensão superficial e, conseqüentemente, diminui a quantidade de oxigênio dissolvido no meio – provocando condições anaeróbias. Para realizar um tratamento biológico, a concentração de surfactante no meio não pode exceder 1000 mg/L devido à sua toxicidade para microrganismos e à formação de espuma em biorreatores aerados (Aloui et al., 2009).

Segundo Di Corcia e colaboradores, em 1998 a produção mundial de surfactantes era de 7,2 milhões de toneladas. Em 2006 – menos de 10 anos mais tarde - a produção mundial aumentou para 12,5 milhões de toneladas (Edser, 2006). Ademais, de acordo com Aloui et al. (2009), as principais aplicações industriais dos surfactantes sintéticos estão na lavagem e limpeza (44%), desenvolvimento de têxteis (17%), cosméticos ou medicamentos (7%), plásticos (5%), alimentos (5%), papel (2%), pesticidas e fertilizantes (2%) e na metalurgia (7%).

A presença de surfactantes em águas residuárias, devido ao uso muito difundido de detergentes, tem sido objeto de estudos nas últimas décadas. Desta forma, este trabalho avaliou possibilidades de degradação do Linear Alquilbenzeno Sulfonado ou LAS, o surfactante aniônico mais utilizado mundialmente na formulação de detergentes. Sua aplicação em detergente e produtos de limpeza doméstica representa aproximadamente 80% de seu uso no mercado europeu (Hera, 2013).

1. 1. 1. Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS)

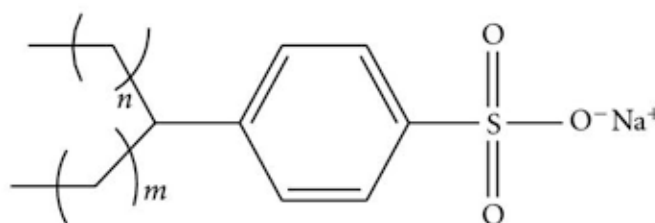
O Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS) é um surfactante aniônico que foi introduzido no mercado em 1964 com a finalidade de substituir o Alquilbenzeno Sulfonado (ABS),

introduzido na década de 40 e que figurou durante 20 anos como o principal tensoativo aniônico. O principal motivo da substituição do ABS foi devido a sua elevada resistência a biodegradação (Penteado et al., 2006; Manousaki et al., 2004).

O ABS teve inicialmente uma grande aceitação no mercado de detergentes por apresentar melhor desempenho se comparado ao do sabão. Todavia, seu uso provocou sérios problemas nas estações de tratamento de efluentes, devido à formação de densas camadas de espuma – que dificultavam o processo de aeração nos tanques de tratamento e transportavam inúmeros poluentes e microorganismos patogênicos a longas distâncias. Isso ocorria devido à grande resistência à biodegradação deste composto no meio ambiente, por apresentar longa cadeia carbônica com ramificações. Deste modo, sua substituição por tensoativos mais facilmente biodegradáveis, ou seja, com cadeias alquílicas lineares, era necessária. Apesar disto, alguns países continuaram utilizando, ainda que em menor quantidade, o ABS na formulação de produtos de limpeza devido ao seu baixo custo. Atualmente, os tensoativos aniônicos mais utilizados são o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) e álcoois graxos etoxilados e sulfatados (Penteado et al., 2006).

O LAS comercial é geralmente composto por uma mistura de vários homólogos (cadeias carbônicas de diferentes comprimentos – C₁₀-C₁₄). Cada homólogo contém um anel aromático sulfonado na posição *para* ligado à cadeia linear alquil em qualquer posição, exceto aos carbonos terminais, como mostra a Figura 2 (sendo $n + m = 7$ a 10 unidades de metil).

Figura 2 - Estrutura do Linear Alquilbenzeno Sulfonado

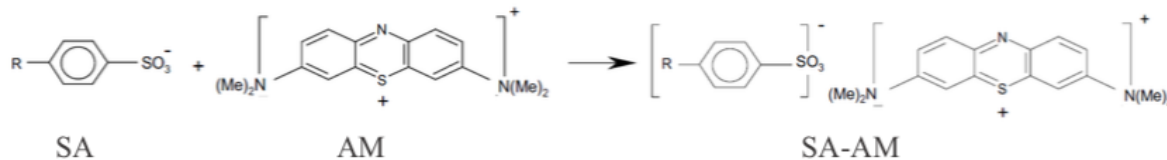


Fonte: Maayta et al., 2010.

Os agentes tensoativos aniônicos são geralmente determinados por espectrofotometria, utilizando-se o azul de metileno. Esta metodologia baseia-se no fato de que o azul de metileno, quando em solução, ioniza-se e seu cátion forma compostos estáveis com substâncias que possuem um grupo aniônico forte e outro hidrofóbico, podendo ser extraído em clorofórmio – conforme norma técnica NBR 10738, (ABNT, 1989). O método baseado na formação de um

par iônico entre o surfactante aniônico (SA) e o azul de metileno (AM) está esquematizado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema da reação entre o surfactante e o azul de metileno



Fonte: Adaptado de Jurado, et al., 2006.

Tendo em vista que este método se baseia na interação iônica entre pares, durante sua realização e para uma correta análise, deve-se evitar interferentes que possam competir na interação entre o surfactante e o azul de metileno, como sulfonatos, sulfatos, fosfatos, cianeto, nitrato, tiocianato, aminas, proteínas, compostos quaternários de amônia, entre outros (ABNT, 1989). Pelo fato deste método exigir uma grande quantidade de reagentes, Jurado (2006) propôs um método simplificado baseado nas substâncias ativas do azul de metileno no qual o procedimento e o uso de reagentes são minimizados. O Capítulo *Material e Métodos* apresenta o método simplificado proposto por Jurado (2006) e que foi aplicado neste trabalho.

Segundo Dereszewska et al. (2015), a concentração média de surfactante em águas residuárias municipais varia entre 10 e 20 mg/L, podendo atingir até 300 mg/L em afluentes industriais (mesmo após o processo de coagulação). O LAS representa mais de 40% de todo o surfactante utilizado no mundo e, dessa maneira, especial atenção deve ser dada a sua ocorrência e destino no ambiente.

A biodegradação de LAS sob condições aeróbias e anaeróbias tem sido objeto de muitos estudos, apresentando níveis de remoção superior a 90%. Os processos aeróbios são os mais eficientes, atingindo cerca de 99% de remoção. Todavia, estudos mostram que concentrações de LAS entre 20 e 50 mg/L restringem a biodegradação (impedindo estes índices de remoção) e, em concentrações ainda mais elevadas, podem até inibi-la (Manousaki et al., 2004).

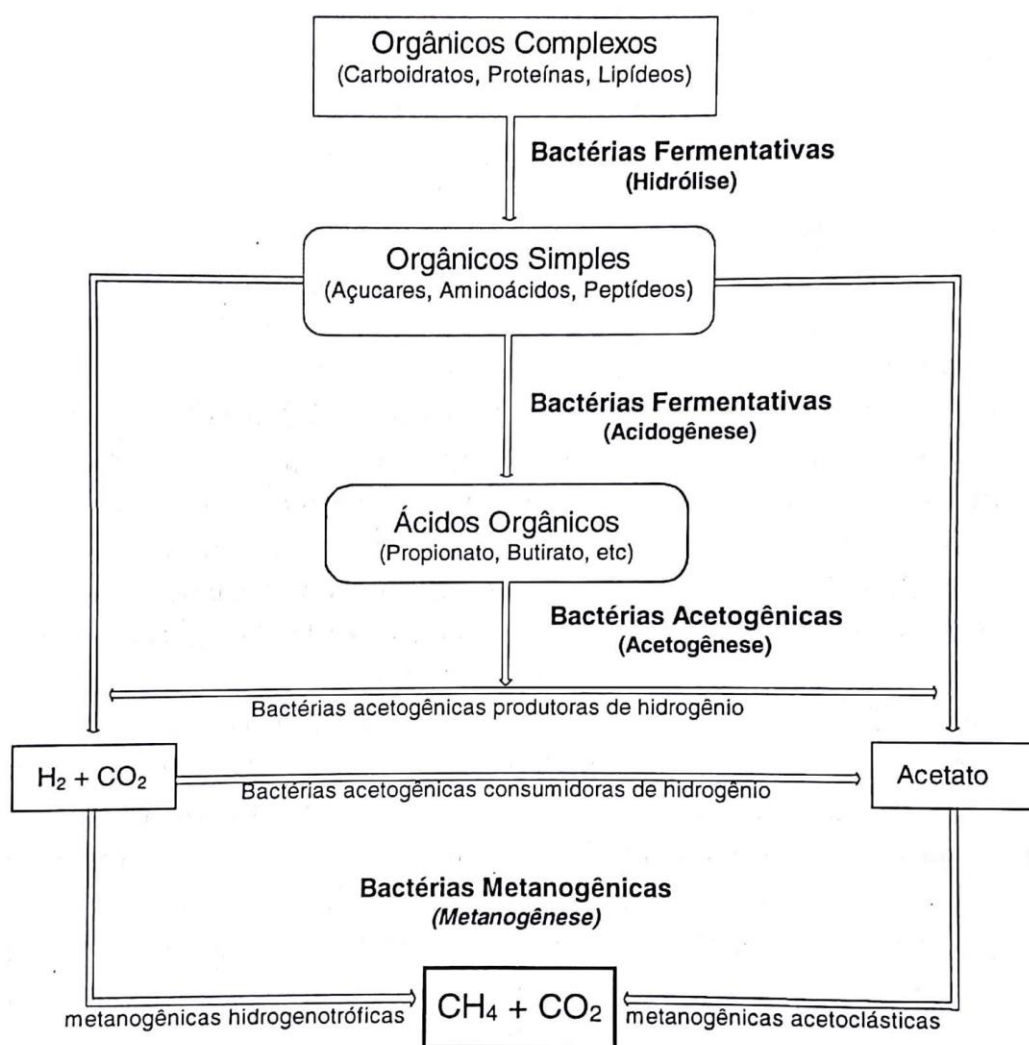
1. 2. Biodegradação anaeróbia

A biodegradação sob condições anaeróbias é importante pois, durante o tratamento da água residuária aeróbia, o surfactante adsorve no lodo e, conseqüentemente, atinge o ambiente anaeróbio dos digestores de lodo. Além disso, há uma tendência ao tratamento anaeróbio direto

de águas residuárias domésticas e industriais que, em muitos casos, contém surfactantes (Mosche, 2004).

No processo de digestão anaeróbia ocorre a degradação de matéria orgânica devido à atividade metabólica de microorganismos na ausência de oxigênio. Os produtos finais do processo anaeróbio são compostos inorgânicos como metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas. Uma ilustração genérica do processo está representada na Figura 4.

Figura 4 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia



Fonte: Chernicharo, 1997.

Segundo Souza (1984), a digestão anaeróbia depende de fatores relativos ao digestor (idade do lodo, grau de agitação ou contato com o substrato, temperatura), ao resíduo (grau de biodegradabilidade e estado da matéria orgânica, diluição do material, tamanho das partículas

de sólidos em suspensão e presença de nutrientes, como nitrogênio e fósforo) e aos compostos tóxicos presentes (ácidos voláteis, cianetos, fenóis, metais alcalinos e alcalinos-terrosos, metais pesados, nitrogênio amoniacal, compostos de enxofre, surfactantes e, dependendo do tipo de microbiota, oxigênio).

1. 3. Reatores Anaeróbios

Existem várias técnicas para remoção de surfactantes de águas residuárias. Pode-se utilizar, por exemplo, carvão ativado como adsorvente para remover o surfactante (Basar et al., 2004), processos físico-químicos (geralmente de alto custo) e por meio de reatores biológicos (aeróbios ou anaeróbios). Antes, acreditava-se que o LAS não poderia ser degradado por processos anaeróbios, mas inúmeros estudos feitos provam o contrário.

Diversos tipos de reatores anaeróbios estão sendo utilizados para a digestão anaeróbia de surfactantes, como o LAS. Almendariz et al. (2001) estudaram a degradação do LAS em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) operado em dois estágios: um acidogênico e outro metanogênico. Foi observado, para concentração de LAS de 20 mg/L, uma eficiência de remoção de 41%, que ocorreu, principalmente, no primeiro estágio (pela atividade das bactérias acidogênicas). O surfactante não inibiu os microrganismos e a produção de ácido acético, embora tenha sido adsorvido no lodo. Todavia, no reator metanogênico, a presença de LAS (cerca de 11,8 mg/L) inibiu os microrganismos, recuperados apenas quando o surfactante foi retirado da alimentação.

Um outro estudo feito Sanz et al. (2003) também estudou a biodegradação anaeróbia do LAS em reator UASB utilizando lodo granular proveniente de reator UASB de indústria de açúcar como inóculo. Neste trabalho duas condições de alimentação foram impostas: (1) substratos facilmente degradáveis (acetato, butirato, etanol, propionato, lactato, metanol e sacarose) e solução de LAS comercial durante três meses e (2) solução comercial de LAS, todavia sem co-substratos. Ambos os reatores foram operados com uma taxa de carregamento orgânico entre 4 e 5 mg LAS/(L.dia) e tempo de detenção hidráulica de 24 horas. A concentração de LAS foi analisada no afluente e no efluente do reator, assim como no lodo. Os resultados indicaram que a remoção de LAS relacionada a biodegradação foi de 64% para o primeiro caso e 85% na segunda condição de alimentação. Portanto, notou-se que a biodegradação foi mais elevada na ausência de co-substratos do que na presença de fontes adicionais de carbono, indicando que o LAS pode ser utilizado como fonte principal de carbono e energia pelos microrganismos anaeróbios.

Um outro tipo de reator anaeróbico, chamado de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) foi utilizado para degradação de LAS por Duarte (2006). No estudo, dois reatores foram inoculados com lodos de diferentes origens e preenchidos com espuma de poliuretano como material suporte. Verificou-se com os resultados que a presença de LAS no substrato não influenciou a remoção de matéria orgânica (em torno de 80% para ambos os reatores) e que os inóculos foram capazes de degradar o LAS (taxa de remoção de aproximadamente 35%), apesar de possuírem origens distintas. Ademais, observou-se em um dos reatores que a taxa de remoção de LAS, na ausência de outras fontes de carbono, foi consideravelmente maior, atingindo 91%.

O reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (*Anaerobic Sequencing Batch Reactor – ASBR*) vem recebendo maior atenção nos últimos anos, com pesquisas que visam sua aplicação prática no tratamento de águas residuárias em geral. O tratamento em si é efetuado na mesma unidade, em uma sequência operacional que compreende as fases: alimentação; tratamento ou reação, sedimentação e descarte. Durante essa sequência, o substrato orgânico é biodegradado na presença de microrganismos anaeróbios; então, ocorre a sedimentação da biomassa (lodo) e, posteriormente, é feita a descarga ou descarte da fase líquida. Este tipo de reator foi operado com biomassa suspensa para a degradação de 22 mg/L de LAS com eficiência de 53% na ausência de co-substratos (Duarte et al. 2010). Ele também foi utilizado para o tratamento de diversos tipos de águas residuárias, tais como as de aterros sanitários lixiviados para a remoção de matéria orgânica, de nitrogênio e de sulfato, bem como em efluentes industriais de produtos de higiene pessoal – como os de óleo de palma, em que era produzido hidrogênio a partir de degradação anaeróbia. Em estudo recente, Duarte e colaboradores (2015) avaliaram a degradação do LAS em um ASBR contendo biomassa granular sob condições desnitrificantes e obtiveram 87% e 86% de remoção de LAS e matéria orgânica, respectivamente. A comunidade microbiana possivelmente envolvida com a degradação do LAS foi estudada e as sequências obtidas foram relacionadas ao Filo Proteobacteria, Classes Alfa- e Beta-Proteobacteria. Oliveira e colaboradores (2010) realizaram um estudo em reator anaeróbio de leito fluidificado – configuração comumente aplicada no tratamento de águas residuárias domésticas e industriais, preenchido com areia como material suporte para imobilização da biomassa. Eles obtiveram 93% de degradação do LAS para concentrações iniciais que variaram entre 8 e 45 mg/L de LAS.

2. OBJETIVOS

2. 1. Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar e quantificar a degradação biológica do surfactante aniônico Linear Alquilbenzeno Sulfonado (Linear Alkylbenzene Sulphonate – LAS) em reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (Anaerobic Sequencing Batch Reactor – ASBR);

2. 2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Monitorar a atividade da microbiota a partir da quantificação de matéria orgânica e de LAS removidos sob diferentes condições operacionais;
- Determinar as concentrações de LAS no substrato que maximizam a biodegradação no reator;
- Comparar o desempenho do reator utilizado com outras pesquisas da área.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão explicitados os equipamentos e os compostos utilizados para a realização do trabalho, bem como as metodologias empregadas.

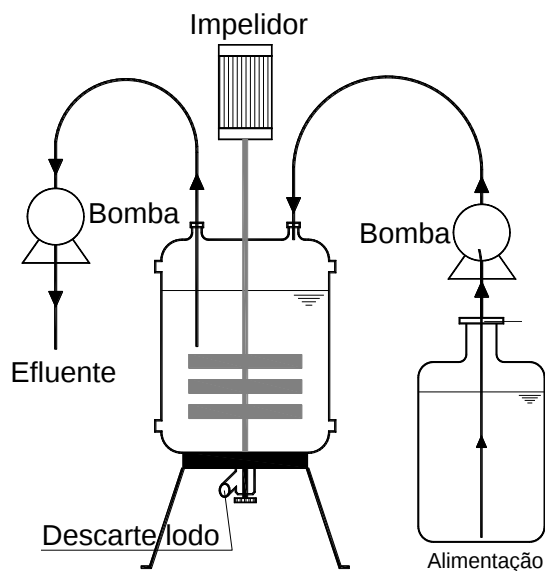
3. 1. Reator Anaeróbio operado em Bateladas Sequenciais

Neste trabalho, foi utilizado um ASBR (*Anaerobic Sequencing Batch Reactor*), ou seja, de um reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais – cujo esquema de operação está presente na Figura 5. O reator utilizado neste estudo tem um volume de aproximadamente 5 litros e é construído em vidro borossilicato. O tempo de ciclo da batelada foi de 24 horas.

Importante ressaltar que dos 5 L de volume útil do reator, 2 L correspondem ao lodo (constante durante todos os ciclos) e 3 L à fase líquida (esgoto sintético alimentado e descarregado a cada ciclo de operação).

A operação do reator foi dividida em 4 fases – como mostra a Tabela 1.

Figura 5 - Esquema do reator operado em bateladas sequenciais



Fonte: Duarte et al., 2015.

Tabela 1 - Fases de operação do reator

Fase	Duração (ciclos)	Alimentação
1	45	Somente substrato sintético
2	103	Substrato sintético acrescido de 10 mg/L de LAS
3	34	Substrato sintético acrescido de 15 mg/L de LAS
4	67	Substrato sintético acrescido de 20 mg/L de LAS

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Uma fotografia do reator utilizado para o estudo está presente na Figura 6.

Figura 6 - Reator ASBR utilizado

Fonte: O autor, 2019.

3. 2. Lodo Anaeróbio

A biomassa utilizada foi proveniente de um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) empregado no tratamento de rejeitos de abatedouro de aves da empresa Dacar (Tietê – SP). Este lodo vem sendo usado com sucesso em estudos sobre a degradação de tóxicos por processos anaeróbios (Lazaro, et al., 2014).

3. 2. 1. Quantificação de Sólidos Totais, Fixos e Voláteis

O lodo foi submetido a ensaios de quantificação de sólidos (totais, fixos e voláteis). O procedimento aplicado baseou-se na metodologia descrita pela SABESP (1999).

Primeiramente, lavaram-se dois cadinhos (C_1 e C_2) com água destilada e, então, ambos foram secos e calcinados por uma hora a 550 °C em um forno-mufla. Os cadinhos esfriaram em um dessecador até a temperatura ambiente e, em seguida, foram pesados em balança analítica (P_1). Na sequência, adicionaram-se aos cadinhos frações do lodo para que houvesse a quantificação dos sólidos presentes. Cada fração adicionada foi quantificada em termos de volume e registradas como V_1 e V_2 .

Com as devidas porções de amostra, os cadinhos foram inseridos em uma estufa para a evaporação dos compostos voláteis a uma temperatura de aproximadamente de 105 °C até que apresentassem o peso constante (P_2). Então, as amostras no cadinho foram resfriadas até a temperatura ambiente em um dessecador.

Por fim, para a calcinação, os cadinhos com os resíduos da secagem foram levados a um forno-mufla (temperatura de cerca de 550 °C) por 30 minutos e transferidos a um dessecador para que atingissem a temperatura ambiente e, posteriormente, pudessem ser pesadas (P_3). Os cálculos utilizados para a determinação dos sólidos Totais, Fixos e Voláteis estão apresentados nas equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$ST = \frac{P_2 - P_1}{V_{amostra}} \cdot 10^3 \left[\frac{mg}{mL} \right] \quad (1)$$

$$SF = \frac{P_3 - P_1}{V_{amostra}} \cdot 10^3 \left[\frac{mg}{mL} \right] \quad (2)$$

$$SV = ST - SF \left[\frac{mg}{mL} \right] \quad (3)$$

Sendo:

ST = Sólidos Totais

SF = Sólidos Fixos

SV = Sólidos Voláteis

P_1 = Tara da cápsula (g)

P_2 = Cápsula com a amostra após secagem (g)

P_3 = Cápsula com a amostra após calcinação (g)

$V_{amostra}$ = Volume da amostra (mL)

3. 3. Alimentação do reator (água residuária sintética)

Para a alimentação do reator, a cada ciclo de batelada, eram preparados 3 L de substrato sintético, simulando esgoto sanitário, cuja composição – conforme proposta por Duarte (2006) – está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição do substrato sintético simulando esgoto sanitário

Nutrientes	Concentração
Extrato de levedura	500 mg/L
Sacarose	80 mg/L
Bicarbonato de sódio	400 mg/L
Solução de sais	5,0 ml/L

Fonte: Duarte (2006) modificado de Torres (1992).

Portanto, eram diluídos em 3L:

- 1500 mg de extrato de levedura;
- 0,240 mg de sacarose;
- 1200 mg de bicarbonato de sódio;
- 15 mL da solução de sais;
- Dodecilbenzenosulfonato de Sódio (LAS comercial)

Em um primeiro momento, o LAS foi adicionado de forma que apresentasse concentração de 10 mg/L no substrato sintético (7,5 mL de uma solução de LAS 4g/L). Nas fases seguintes de operação, a concentração de LAS adicionada foi de 15 e 20 mg/L.

Preparo das soluções alimentadas ao reator:

- *Solução de LAS:*

Utilizou-se o Dodecilbenzenosulfonato de Sódio (LAS comercial), da marca Neon, com teor de substância ativa entre 49,0 e 52,0% – de acordo com a ficha de especificação técnica do produto. A quantidade preparada depende da concentração desejada no reator e o volume que irá ser adicionado na alimentação.

- *Solução de Sais:*

A solução de sais utilizada continha a composição apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição da solução de sais do substrato sintético

Solução de sais	Concentração (g/L)
NaCl	50
MgCl ₂ . 6H ₂ O	1,4
CaCl ₂ . 2H ₂ O	0,9

Fonte: Torres (1992).

3. 4. Monitoramento do Reator

O reator foi alimentado diariamente e foram feitas análises semanais de afluente e de seu respectivo efluente para monitoramento e realização de perfis conforme a frequência apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Análises para monitoramento do reator e realização de perfis

Análise	Método	Frequência
Temperatura (°C)	Termométrico	Diariamente
pH (unidade)	Potenciométrico	2X semana
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	Titulométrico	2X semana / perfil
Ácidos voláteis totais (mg HAc/L)	Titulométrico	2X semana / perfil
DQO (mg/L)	Espectrofotométrico	2X semana / perfil
LAS (mg/L)	Colorimétrico	2X semana / perfil

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para as análises, foram recolhidos cerca de 100 mL de afluente e de efluente. No caso do efluente, foi necessário fazer uma centrifugação antes dos procedimentos para separar os possíveis sólidos suspensos na fase líquida.

3. 4. 1. Determinação de Alcalinidade

A determinação das alcalinidades total, parcial e à bicarbonato foram feitas segundo um método titulométrico descrito por Dilallo and Albertson (1961), com modificações propostas por Ripley *et al.* (1986).

Preparo da solução utilizada no método:

- *Solução de H_2SO_4 (0,05 mol/L):*

Em um balão volumétrico de 1000 mL contendo um pouco água destilada, adicionaram-se 1,36 mL de H_2SO_4 PA 95-98% e completou-se o volume com água destilada. A dissolução de ácido sulfúrico em água é exotérmica e, por isso, o recipiente em que este ácido for adicionado deve possuir, inicialmente, um pouco de água no fundo. A solução foi armazenada em pote de vidro âmbar.

3. 4. 2. Determinação de Ácidos Voláteis

A determinação de ácidos voláteis foi realizada a partir da metodologia titulométrica descrita por Dillalo & Albertson (1961), sendo uma continuação da análise de alcalinidade.

Preparo da solução utilizada no método:

- *Solução de NaOH (0,05 mol/L):*

Em um balão volumétrico de 1 L, contendo um pouco de água destilada no fundo, adicionaram-se 2 g de NaOH. Então, completou-se o volume com água destilada.

3. 4. 3. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO é um procedimento indireto de quantificação da matéria orgânica dissolvida no meio. Foi utilizado um método espectrofotométrico proposto por APHA (2005), baseado na medição da absorbância da solução em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 620 nm.

Preparo das soluções utilizadas no método:

- *Solução catalítica de Sulfato de Prata (Ag_2SO_4) em ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado:*

Transferiram-se 10,42 g de Ag_2SO_4 triturado com bastão de vidro para 1000 mL de H_2SO_4 concentrado (96-97%, densidade $\sim 1,84$ kg/L), no frasco âmbar original do ácido. Fechou-se hermeticamente o frasco e o deixou em repouso por 48 horas, no escuro, para que

ocorresse a dissolução completa. Após este período, a solução estava pronta para o uso, sendo armazenada sempre no escuro, juntamente com a solução de Dicromato de Potássio.

- *Solução de digestão de Dicromato de Potássio ($K_2Cr_2O_7$) e sulfato de mercúrio II ($HgSO_4$), acidificada com H_2SO_4 :*

Secaram-se aproximadamente 10 g de dicromato de potássio a $103^\circ C$ por 24h. Depois, resfriou-se em dessecador. Então, pesou-se 6,24 g de dicromato e 16,65 g de $HgSO_4$, triturando o material sólido para uso posterior.

Em um Erlenmeyer de 250 mL, colocaram-se aproximadamente 100 mL de água destilada. O Erlenmeyer foi imerso em um banho de gelo e adicionaram-se cuidadosamente 83,5 mL de H_2SO_4 PA concentrado (reação exotérmica). Em seguida, adicionaram-se os 6,25 g de dicromato de potássio previamente pesados sob agitação magnética e, logo após, os 16,65 g de $HgSO_4$ (pouco a pouco). Então, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 500 mL e agitou-se até que tudo se dissolvesse. Quando a solução ficou completamente fria, completou-se o balão até 500 mL com água destilada.

3. 4. 4. Determinação de LAS

A determinação de LAS foi realizada a partir de um método colorimétrico que utiliza Azul de Metileno, segundo descrito por Jurado et al. (2006).

Preparo das soluções utilizadas no método:

- *Solução de Tetraborato de Sódio Decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), conhecida como bórax (50 mmol/L e 10 mmol/L):*

Foram preparadas duas soluções tampão de tetraborato de sódio ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$): uma na concentração de 50 mmol/L (para utilização direta na amostra durante a análise de LAS) e outra na concentração 10 mmol/L (para o preparo da solução de Azul de Metileno).

Primeiramente, pesaram-se aproximadamente 0,9534 g ($\sim 2,5$ mmol) de bórax e efetuou-se a diluição em 50 mL para obter-se a solução de 50 mmol/L. Então, para o preparo da solução de 10 mmol/L, diluiu-se 10 mL da solução de bórax 50mmol/L em um balão de 50 mL.

- *Azul de Metileno (1 g/L):*

Para se obter uma solução de Azul de Metileno 1 g/L, pesaram-se aproximadamente 0,05 g de Azul de Metileno hidratado P. A., NEON® e efetuou-se a sua diluição nos 50 mL de solução tampão de bórax 10 mmol/L obtido na etapa anterior.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo tem como objetivo apresentar os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do trabalho. Ele está dividido em itens que compreendem, entre outros, degradação de matéria orgânica, LAS e análises de perfil, para melhor organização da discussão.

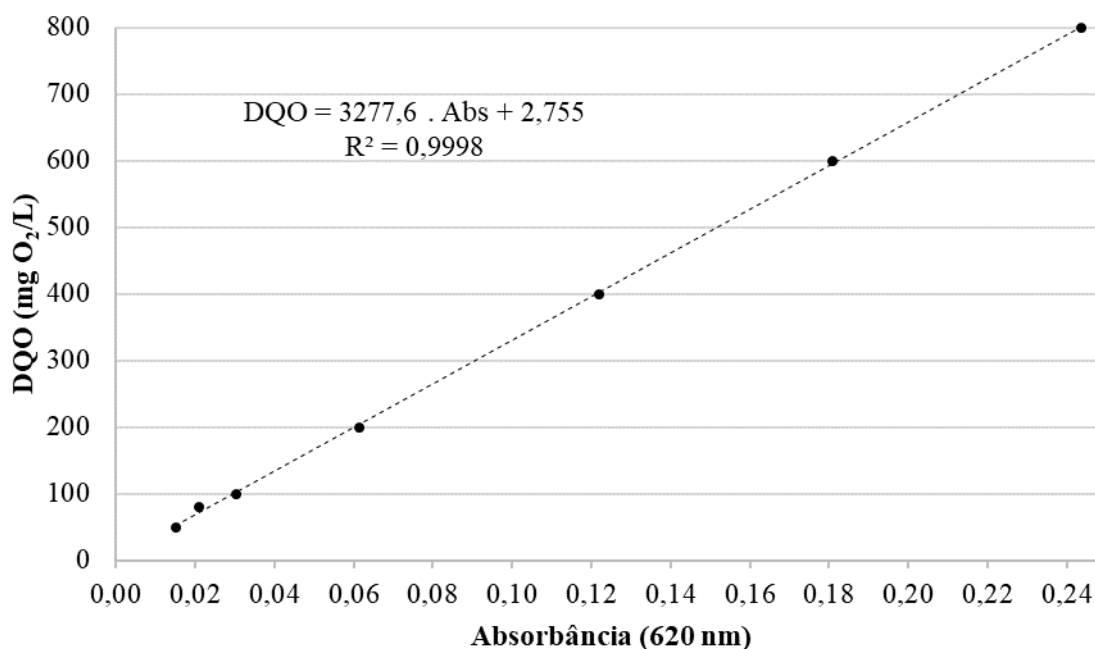
4. 1. Curvas de Calibração

Para a interpretação dos resultados obtidos com as análises de DQO e de LAS, foram feitas curvas de calibração.

4. 1. 1. DQO

Realizou-se uma curva de calibração para a DQO (representada na Figura 7) conforme metodologia descrita por APHA (2005).

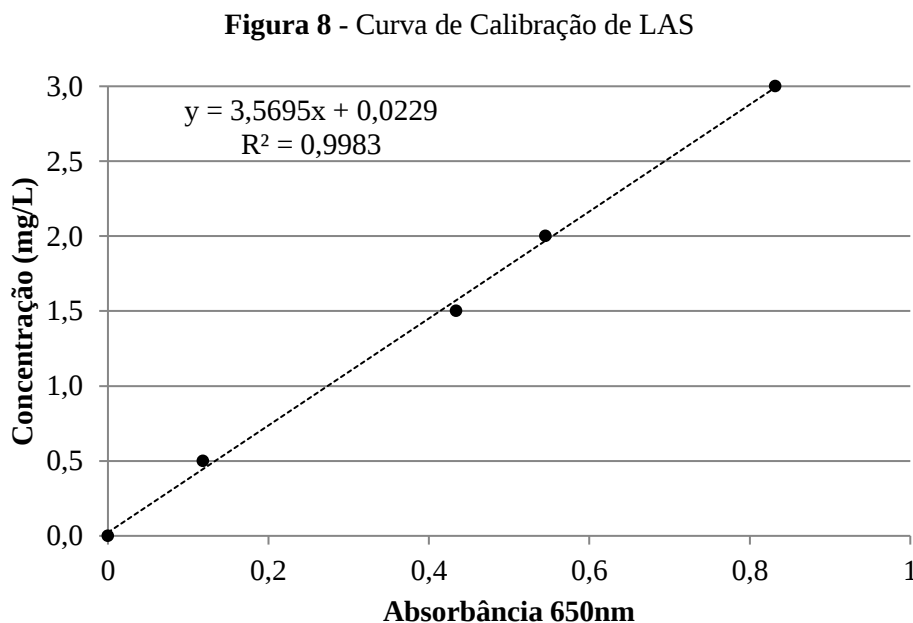
Figura 7 – Curva de Calibração de DQO



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

4. 1. 2. LAS

Para cada solução de LAS feita durante o período, uma nova curva de calibração era realizada – a partir do método do azul de metileno descrito por Jurado et al. (2006). Um exemplo de uma delas está representada na Figura 8.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

4. 2. Caracterização do Lodo

O lodo anaeróbio foi submetido a análises para a determinação dos sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e sólidos fixos (SF) de acordo com metodologia descrita em APHA (2005). Esta caracterização foi realizada no início e no fim do período de operação do reator.

A quantidade inicial de sólidos totais foi de 43,54 g/L, dentre os quais 37,13 g/L eram sólidos voláteis e 6,41 g/L eram sólidos fixos. Tais valores estão conforme o esperado para lodos anaeróbios proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de dejetos de suinocultura, uma vez que apresentam a mesma ordem de grandeza aos de trabalhos como o de Oliveira, et al. (2010) – no qual havia aproximadamente 48 g/L de sólidos totais, 36 g/L de sólidos voláteis e 12 g/L de sólidos fixos – e de Duarte, et al. (2015) – em que havia 52 g/L de sólidos totais, 43 g/L de sólidos voláteis e 9 g/L de sólidos fixos.

Após o encerramento da quarta e última fase de operação do reator, foi realizada uma nova análise para a caracterização do lodo que resultou em: 39,29 g/L de sólidos totais, dos

quais 33,57 g/L correspondiam aos sólidos voláteis e 5,71 g/L aos sólidos fixos. A partir destes resultados, pode-se analisar que houve perda da biomassa durante o período (fato que fora observado durante as alimentações do reator nas quais eventualmente observava-se perda de lodo).

Para melhor visualização dos resultados, os dados deste trabalho e da literatura foram colocados na Tabela 5.

Tabela 5 - Caracterização do lodo

	Trabalho Início	Trabalho Final	Oliveira (2010)	Duarte (2015)
Sólidos totais (g/L)	43,54	39,29	48,00	52,00
Sólidos voláteis (g/L)	37,13	33,57	36,00	43,00
Sólidos fixos (g/L)	6,41	5,71	12,00	9,00

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

4. 3. Variações temporais dos parâmetros analisados

Foi realizado durante todo o período (249 ciclos de operação) o monitoramento de temperatura, pH, Alcalinidade, Ácidos Voláteis e DQO tanto do afluente quanto do efluente do reator. O monitoramento do LAS, também do afluente e do efluente, foi feito a partir da 2ª fase de operação.

4. 3. 1. Temperatura

A temperatura do reator está sujeita à condição ambiente do laboratório, não sendo controlada diretamente. Os valores máximo, mínimo e médio de temperatura durante cada fase do período estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Temperaturas nas fases de operação do reator

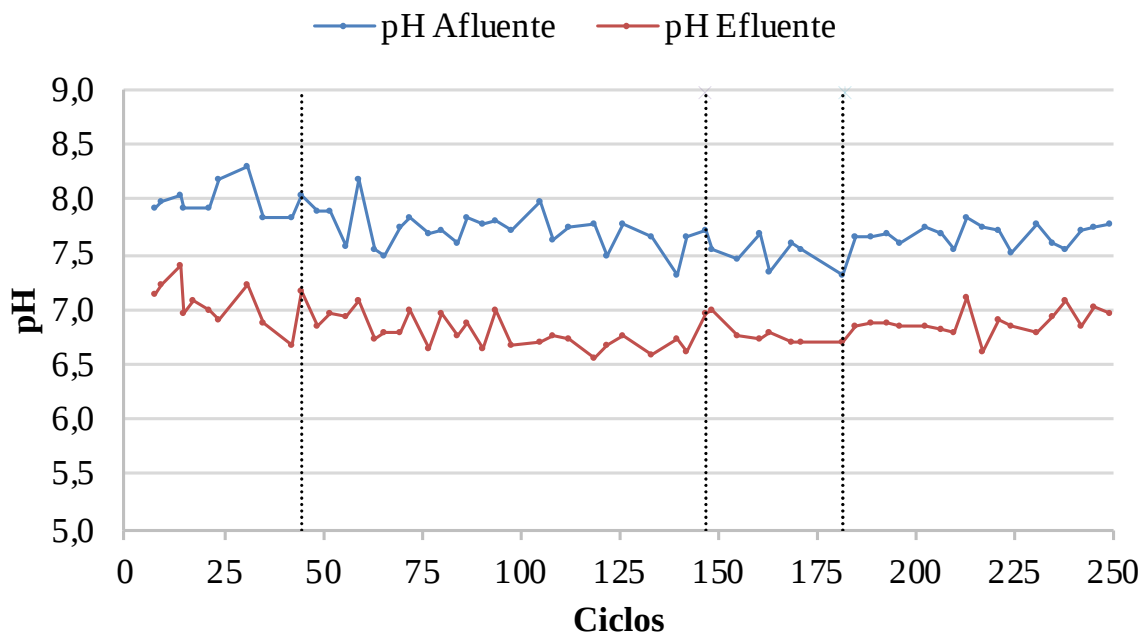
Fase	T_{máx} (°C)	T_{mín} (°C)	T_{média} (°C)
1	27,92	26,24	27,08
2	26,01	23,89	24,95
3	22,81	20,76	21,79
4	25,97	23,62	24,79

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

4. 3. 2. pH

Os resultados da variação temporal de pH estão dispostos na Figura 9.

Figura 9 – Variação temporal do pH do afluente e do efluente



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Como observado na Figura 9, o pH do afluente apresentou valores superiores aos do efluente. O resumo dos valores médios de pH do afluente e do efluente durante as quatro fases de operação está apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores médios de pH do afluente e do efluente durante as fases de operação

Fase	Amostra	pH
1	Afluente	$8,00 \pm 0,14$
	Efluente	$7,07 \pm 0,20$
2	Afluente	$7,72 \pm 0,18$
	Efluente	$6,80 \pm 0,14$
3	Afluente	$7,51 \pm 0,14$
	Efluente	$6,77 \pm 0,10$
4	Afluente	$7,69 \pm 0,09$
	Efluente	$6,89 \pm 0,12$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Sabe-se que, durante o ciclo de operação, compostos ácidos são gerados no meio de cultivo como resultado da decomposição anaeróbia da matéria orgânica por microorganismos fermentativos. Estes ácidos, por sua vez, são consumidos por microorganismos acetogênicos (vide Figura 4).

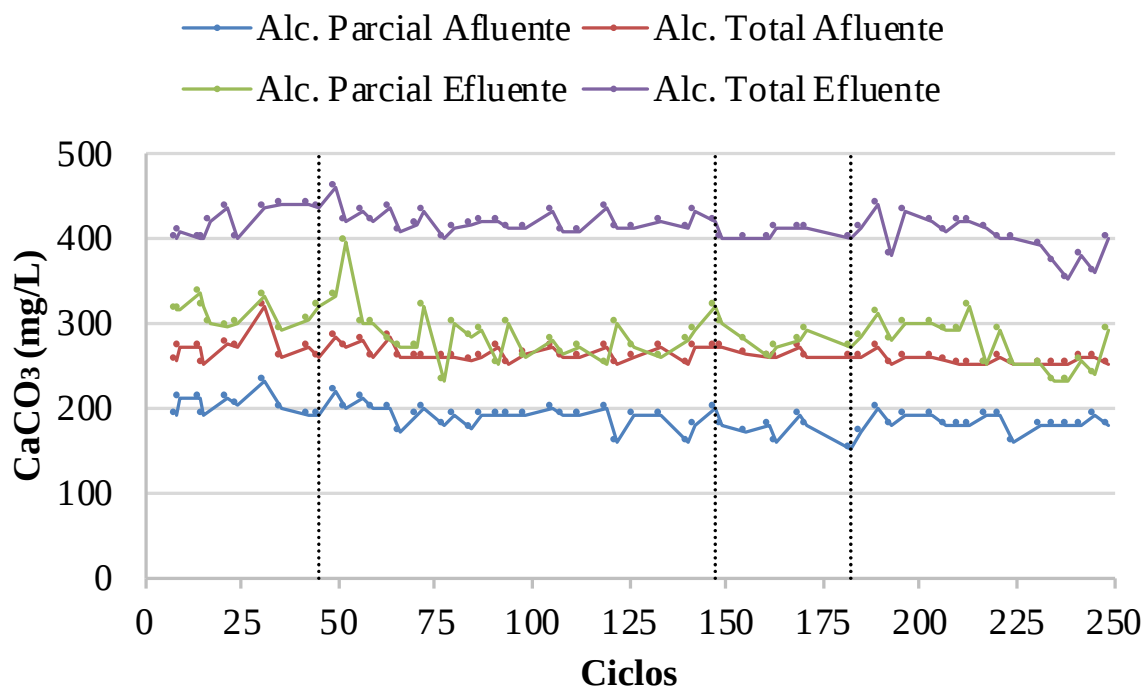
Além disso, devido à decomposição da matéria inorgânica, ocorre a formação de bicarbonato (cuja determinação é feita pela análise de Alcalinidade). Este composto é responsável pelo efeito tamponante do meio. Contudo, quando há um desequilíbrio do meio, o bicarbonato gerado se decompõe em CO_2 , que também contribui para a acidificação do meio (DILLALO, 1961; RIPLEY, 1986). Ainda, sabe-se que o bicarbonato de sódio adicionado ao substrato do reator libera íons carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) que também reagem com prótons livres no meio, produzindo ácido carbônico – que, devido à sua instabilidade, dissocia-se em CO_2 e água. Devido às características do meio, ocorre o deslocamento de equilíbrio da reação para o lado de liberação de H^+ , aumentando as condições de acidez no reator (SILVA, 2009).

Portanto, os subprodutos ácidos dispostos no meio decorrentes da digestão anaeróbia da matéria orgânica, juntamente com a decomposição do bicarbonato, justificam o fato de o pH do efluente ser menor do que o pH do afluente.

4. 3. 3. Alcalinidade

Os resultados das análises de alcalinidade tanto do afluente quanto do efluente nas quatro fases de operação estão dispostos na Figura 10.

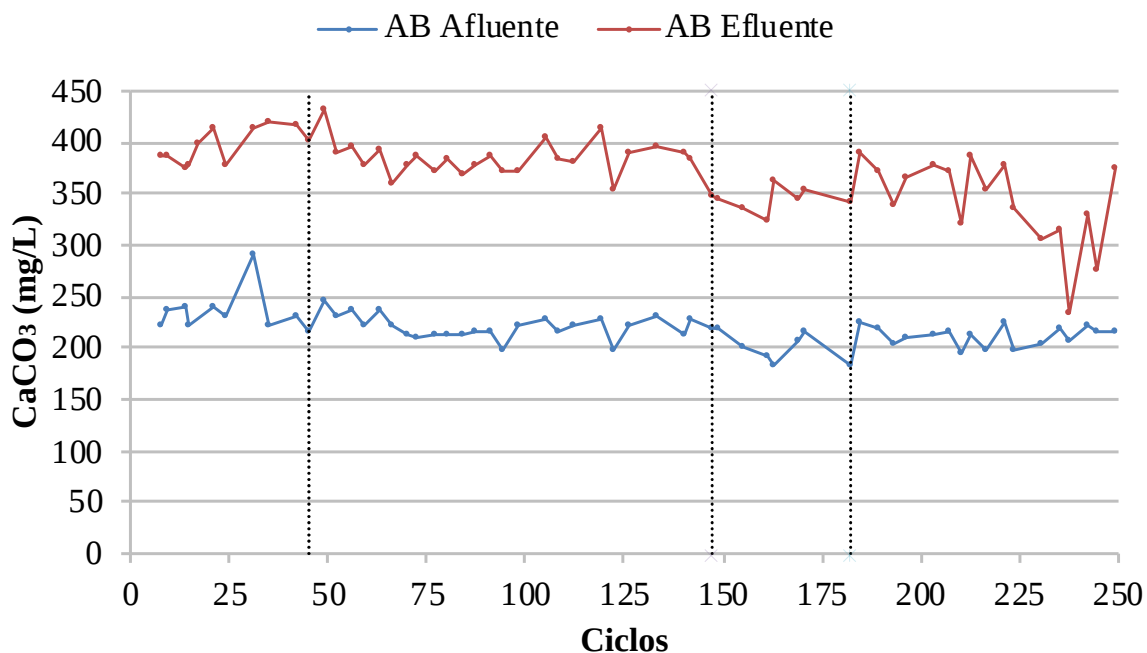
Figura 10 – Variação temporal da alcalinidade parcial e total no afluente e no efluente



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Segundo Ripley (1986), espera-se que os valores de Alcalinidade Total (AT) (soma das porções de alcalinidade tituladas nas análises) seja aproximadamente constante quando a alimentação de um substrato possui concentrações fixas. Dessa forma, os resultados das alcalinidades parcial e total, por não apresentarem variações muito bruscas, estão relativamente conforme o esperado.

A Alcalinidade a Bicarbonato está diretamente relacionada com a capacidade tamponante do meio, ou seja, com a capacidade dele de neutralizar ácidos fracos (como aqueles gerados pela decomposição da matéria orgânica). A variação temporal da alcalinidade à bicarbonato no afluente e no efluente está apresentada na Figura 11.

Figura 11 – Variação temporal da alcalinidade à bicarbonato no afluente e no efluente

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Pode-se perceber por meio da Figura 11 que durante cada ciclo houve aumento da concentração de bicarbonato, devido à decomposição de matéria inorgânica pela biomassa. Os valores médios de Alcalinidade Parcial, Total e à Bicarbonato (em mg CaCO_3/L) do afluente e do efluente durante as fases de operação estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores médios de alcalinidade (em mg CaCO_3/L) do afluente e do efluente durante as fases de operação

Fase	Amostra	AP	AT	AB
1	Afluente	$202,50 \pm 13,18$	$270,00 \pm 19,29$	$235,71 \pm 20,88$
	Efluente	$311,36 \pm 14,51$	$419,09 \pm 18,14$	$397,21 \pm 16,69$
2	Afluente	$190,20 \pm 13,88$	$264,40 \pm 9,61$	$220,61 \pm 11,39$
	Efluente	$286,60 \pm 32,78$	$419,00 \pm 13,15$	$383,05 \pm 17,79$
3	Afluente	$172,86 \pm 13,80$	$263,57 \pm 4,76$	$200,28 \pm 14,83$
	Efluente	$278,57 \pm 13,45$	$404,29 \pm 5,35$	$344,04 \pm 12,83$
4	Afluente	$182,35 \pm 9,03$	$255,00 \pm 6,12$	$211,90 \pm 9,67$
	Efluente	$274,12 \pm 28,57$	$399,12 \pm 24,76$	$342,48 \pm 42,54$

(AP = Alcalinidade Parcial; AT = Alcalinidade Total; AB = Alcalinidade a Bicarbonato)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O aumento na alcalinidade a bicarbonato durante o ciclo é benéfico, uma vez que compensa o acréscimo da concentração de ácidos voláteis (como o acetato, propionato, butirato,

entre outros) gerados a partir da digestão anaeróbia pela microbiota. Se não houvesse este controle de pH a produtividade da biomassa seria afetada, uma vez que os organismos geralmente não suportam variações muito elevadas de pH – havendo um valor “ótimo” para a sua atividade metabólica.

De maneira geral, as análises de alcalinidade, assim como as de pH e de ácidos voláteis, tem como principal objetivo monitorar a estabilidade do reator. Isso porque uma variação muito brusca em algum desses fatores está relacionada com uma mudança no ambiente bioquímico, que pode afetar a atividade dos microorganismos.

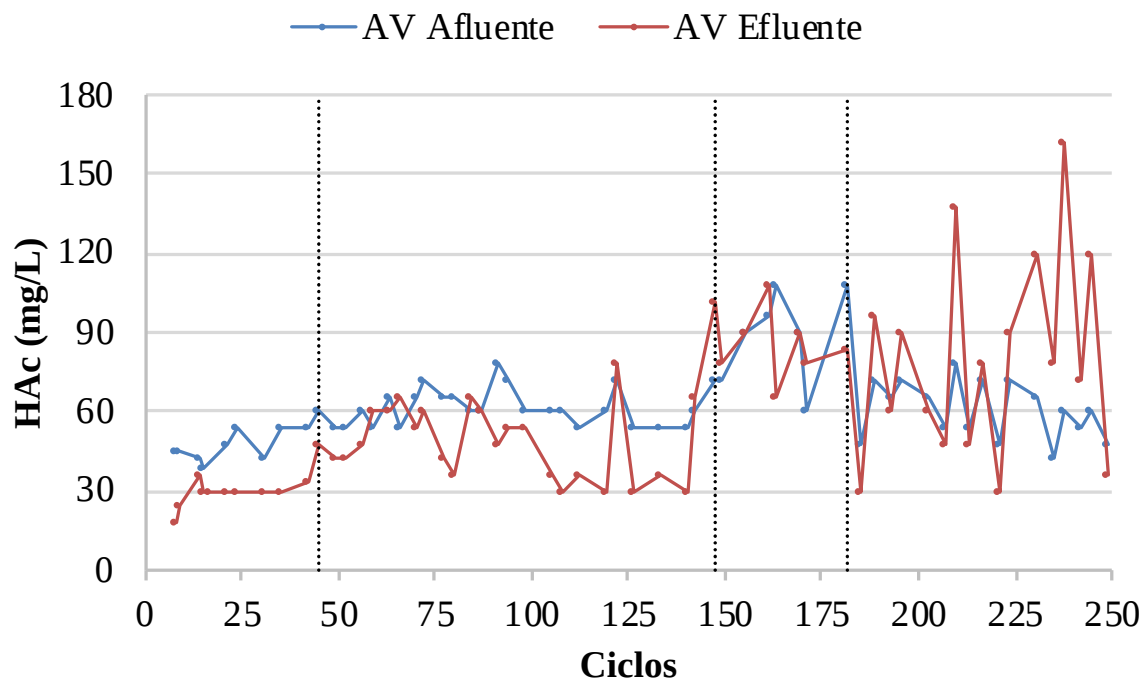
Percebe-se, através da Figura 11, que durante as 3 primeiras fases de operação do reator os valores de alcalinidade do efluente apresentaram certa estabilidade. Contudo, na 4ª e última fase de operação, correspondente à maior concentração de surfactante no substrato (20 mg/L), houve maiores variações nestes valores, demonstrando uma instabilidade no reator. O LAS causa um efeito tóxico à microbiota quando presente em elevadas concentrações devido a sua interação com as lipoproteínas presentes na membrana plasmática dos microorganismos, provocando inibição da atividade enzimática.

4. 3. 4. Ácidos Voláteis

Os resultados das análises de ácidos voláteis, tanto no afluente quanto no efluente, nas fases de operação de 1 a 4 estão dispostos na Figura 12.

Como pode-se observar na Figura 12 e na Tabela 9, os valores de ácidos voláteis tanto no afluente quanto no efluente aumentaram ligeiramente da fase 1 para a fase 3. Isso indica um desbalanceamento entre as velocidades de produção e de consumo de ácidos orgânicos pela microbiota, devido à maior presença de matéria orgânica a ser decomposta no meio. Percebe-se, principalmente na quarta fase de operação, picos e depressões acentuados de ácidos voláteis no efluente, o que demonstra uma certa instabilidade do reator provocada pelo aumento na concentração de surfactante.

Os valores médios de ácidos voláteis do afluente e do efluente durante as fases de operação estão dispostos na Tabela 9.

Figura 12 – Variação temporal dos ácidos voláteis no afluente e no efluente

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 9 – Valores médios de ácidos voláteis (em mg HAc/L) do afluente e do efluente durante as fases de operação

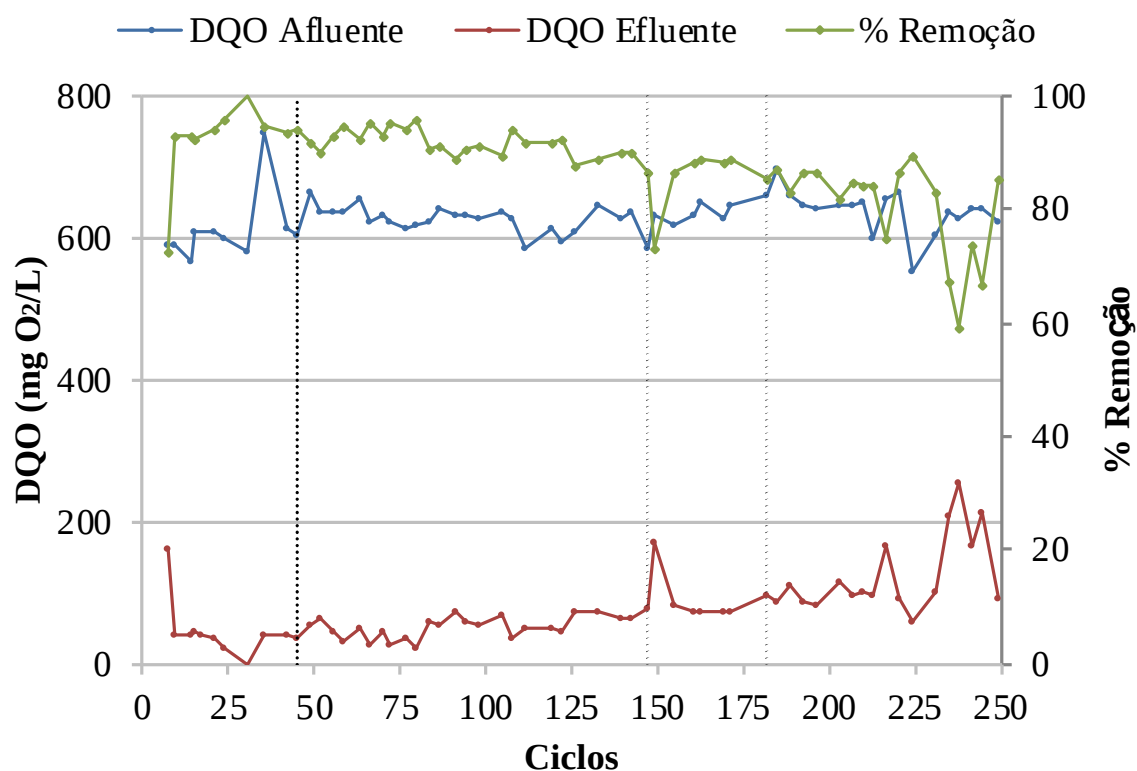
Fase	Amostra	Ácidos Voláteis (mg HAc/L)
1	Afluente	$48,30 \pm 6,85$
	Efluente	$30,82 \pm 7,36$
2	Afluente	$61,68 \pm 7,25$
	Efluente	$50,64 \pm 17,41$
3	Afluente	$89,14 \pm 17,81$
	Efluente	$84,86 \pm 13,16$
4	Afluente	$60,71 \pm 10,79$
	Efluente	$79,76 \pm 38,40$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

4. 3. 5. DQO

Com base nos resultados das análises de DQO para o afluente e efluente obtidos durante as 4 fases de operação, obteve-se o gráfico da Figura 13 – que corresponde à variação temporal e à eficiência de remoção de matéria orgânica no reator.

Figura 13 – Variação temporal da DQO do afluente e do efluente, juntamente com a eficiência de remoção



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Demanda Química de Oxigênio está diretamente relacionada com a quantidade de matéria orgânica disponível no meio – ou seja, quanto mais matéria orgânica disponível, maior a DQO.

Como esperado, os valores de DQO do afluente foram maiores que os do efluente, uma vez que houve o consumo da matéria orgânica disponível no meio pelos microorganismos durante o ciclo de operação. Ademais, pode-se observar pela Figura 13 que o aumento na concentração de surfactante adicionado ao substrato (devido a progressão das fases) provocou uma diminuição na remoção de DQO durante os ciclos. Isso era de se esperar, uma vez que havia uma maior disponibilidade de matéria orgânica no meio de cultivo, além de um possível efeito inibitório à microbiota causado pela elevada concentração de LAS. Isso pode ser melhor observado através dos valores presentes na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores médios de DQO no afluente e no efluente, juntamente com a eficiência de remoção, durante as fases de operação

Fase	Amostra	DQO (mg O ₂ /L)	Remoção (%)
1	Afluente	611,90 ± 50,55	92,39 ± 7,35
	Efluente	45,66 ± 41,12	
2	Afluente	626,55 ± 18,64	91,74 ± 2,49
	Efluente	51,72 ± 15,35	
3	Afluente	639,55 ± 14,25	85,65 ± 5,62
	Efluente	91,72 ± 35,47	
4	Afluente	637,84 ± 31,21	80,39 ± 8,76
	Efluente	125,18 ± 55,92	

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

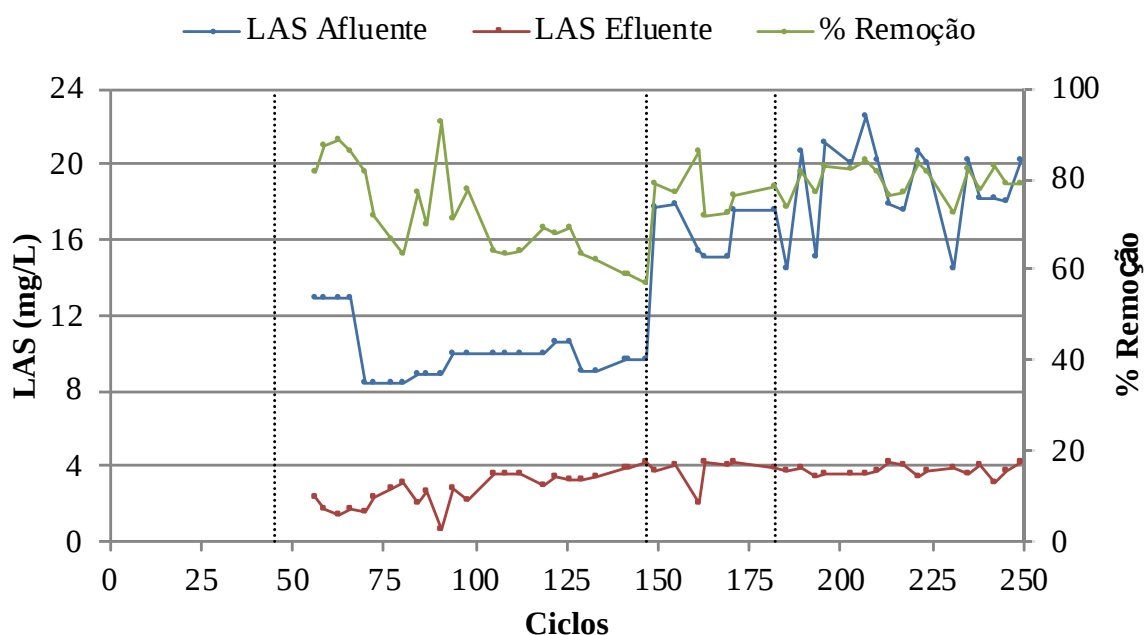
A eficiência média de remoção de DQO durante o período compreendido pelas 4 fases foi de $87,86 \pm 7,90$ %. Comparando este valor com outros apresentados em trabalhos da área, nota-se que o uso de lodo proveniente de rejeitos de abatedouro avícola em um reator ASBR, cuja alimentação apresentava aproximadamente 600 mg DQO/L, gerou elevada remoção de matéria orgânica. A partir de águas residuárias proveniente da indústria têxtil com cerca de 810 mg/L de DQO disponível, Haroun e Idris (2009) removeram cerca de 75% da DQO alimentada em seu reator de leito fluidizado. Oliveira (2010) apresentou valores superiores a 90% de remoção da DQO em reator de leito fluidificado para alimentação de cerca de 600 mg DQO/L, com lodo proveniente dos resíduos de suinocultura. Além disso, Duarte (2010) constatou a remoção de cerca de 74% da carga orgânica de reator ASBR com lodo proveniente de resíduos de suinocultura e alimentação de cerca de 150 mg/L de DQO.

4. 3. 6. LAS

A Figura 14 apresenta a variação temporal e a eficiência de remoção de LAS durante a operação da 2^a, 3^a e 4^a fase de operação do reator.

Os dados da Figura 14 evidenciam a biodegradação do LAS durante os ciclos de operação, uma vez que a concentração deste surfactante no efluente era inferior à do afluente. Os valores de remoção de LAS não foram tão elevados quanto aos de DQO (que quantificava basicamente a concentração da sacarose presente no meio). Isso se deve ao fato de o LAS ser uma fonte de carbono mais complexa que a sacarose, não sendo, portanto, a preferencial pelos microorganismos.

Figura 14 – Variação temporal do LAS do afluente e do efluente, juntamente com a eficiência de remoção



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Os valores médios de LAS no afluente e no efluente, bem como a eficiência de remoção deste composto durante as fases 2, 3 e 4 de operação, estão representados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores médios de LAS no afluente e no efluente, juntamente com a eficiência de remoção, na Fase 2 de operação

Fase	Amostra	LAS (mg/L)	Remoção (%)
2	Afluente	$9,99 \pm 1,50$	$71,48 \pm 10,31$
	Efluente	$2,78 \pm 0,92$	
3	Afluente	$16,64 \pm 1,36$	$77,36 \pm 4,77$
	Efluente	$3,76 \pm 0,75$	
4	Afluente	$18,80 \pm 2,40$	$79,75 \pm 3,42$
	Efluente	$3,74 \pm 0,30$	

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

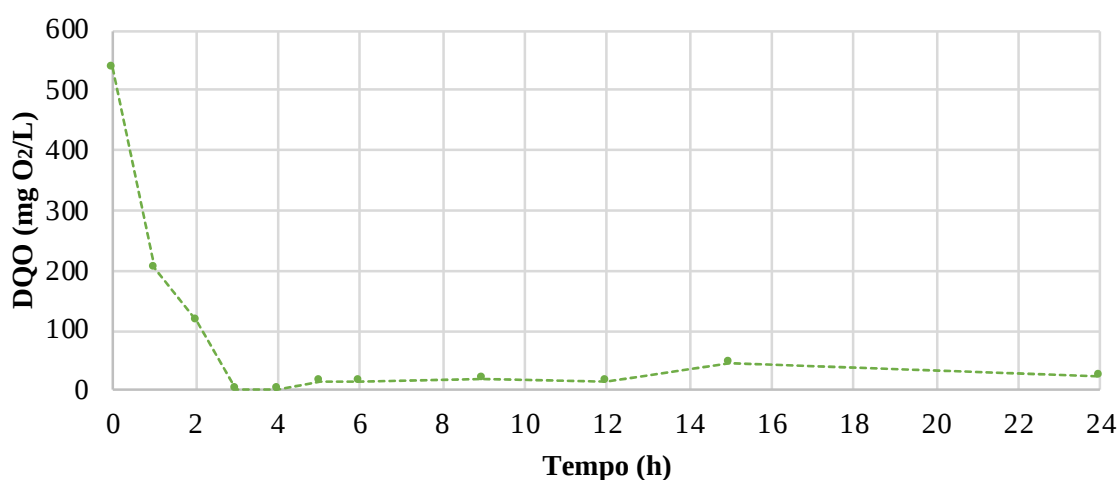
A eficiência média de remoção de LAS pela biomassa durante todo o período foi de $75,26 \pm 8,61$ %, valor inferior se comparado a resultados de outros trabalhos deste segmento de pesquisa. Duarte et al. (2015) removeu aproximadamente 87% de LAS em um reator ASBR e Sanz et al. (2003) obteve eficiência de degradação de aproximadamente 85% em um reator UASB.

4. 4. Perfis

Perfis de operação permitem analisar de forma objetiva o funcionamento de cada ciclo do reator.

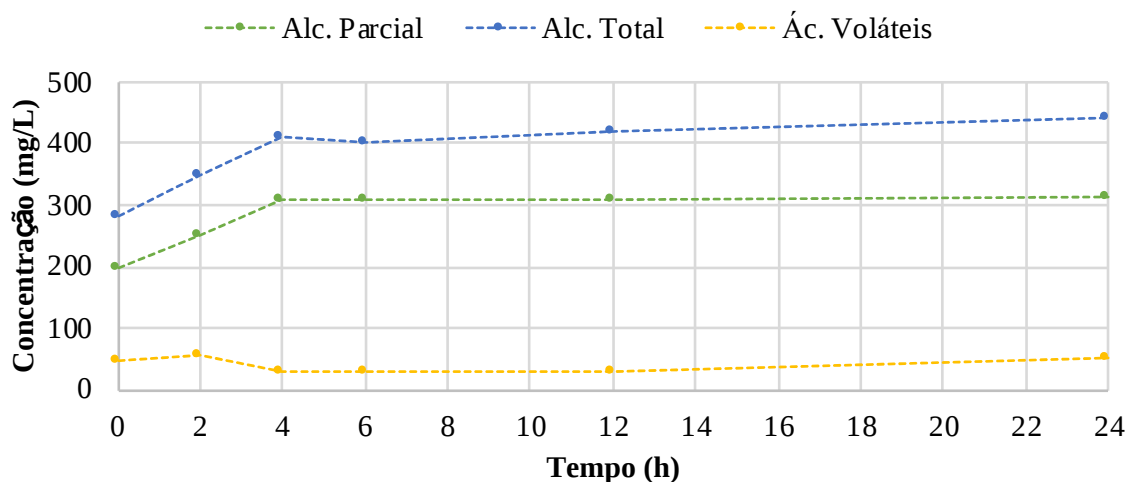
No 37º ciclo de operação, final da Fase 1, foi realizado o primeiro perfil. Analisou-se a DQO, a Alcalinidade Total e Parcial e os Ácidos Voláteis em função do tempo durante 1 ciclo de operação (24 horas) – como apresentado nas figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 – Variação da DQO em função do tempo de ciclo (Perfil 1)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 16 – Variação da Alcalinidade Parcial e Total e dos Ácidos Voláteis em função do tempo de ciclo (Perfil 1)



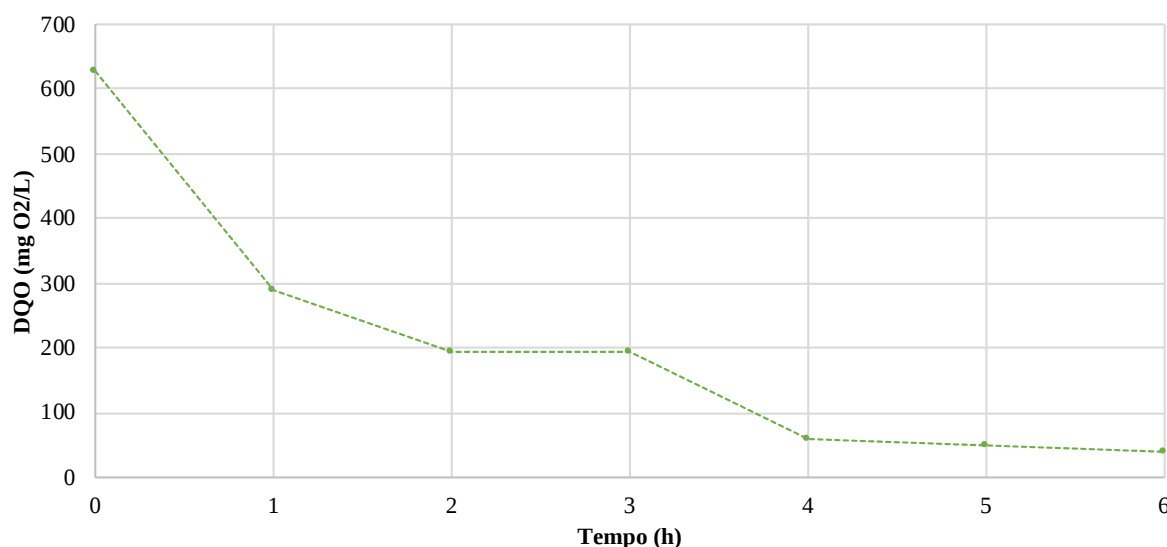
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Como esperado, a Demanda Química de Oxigênio decresceu durante o período de ciclo, confirmando o consumo de matéria orgânica pela microbiota. Em contrapartida, os valores de alcalinidade aumentaram durante período, devido à decomposição da matéria inorgânica pelos microrganismos. A concentração de Ácidos Voláteis não variou significativamente durante o intervalo, constatando uma estabilidade do reator.

Pode-se observar que a DQO atingiu níveis inexpressivos a partir de aproximadamente 3 horas de ciclo, mostrando que a matéria orgânica fora quase que totalmente consumida pela biomassa após este período (1/8 do ciclo).

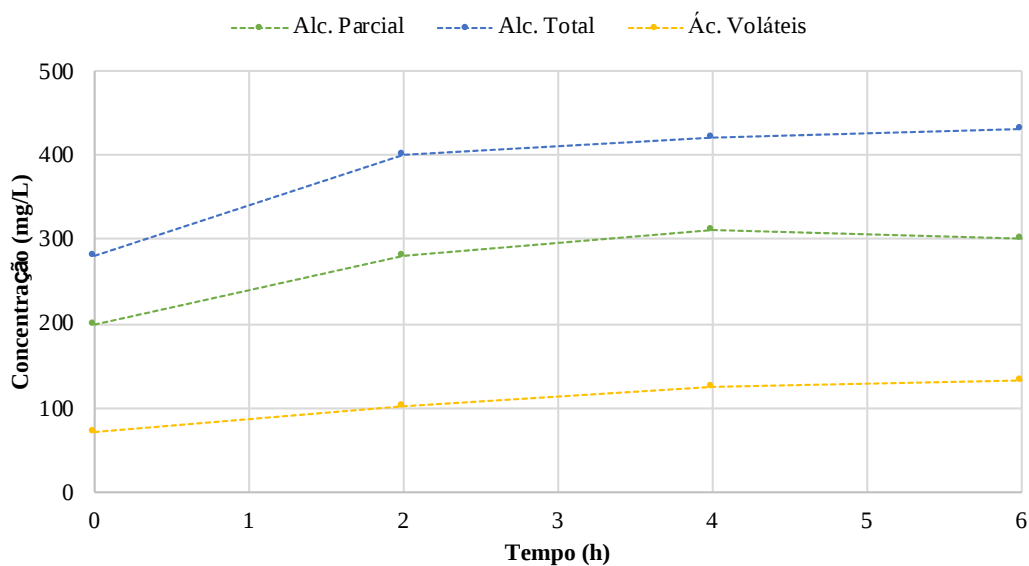
O segundo perfil foi realizado no 102º ciclo, já com o substrato acrescido de LAS (Fase 2). As análises feitas foram as mesmas das do primeiro perfil juntamente com o monitoramento de LAS – com a diferença de que o período analisado foi de apenas 6 horas (e não de 24 horas, como o primeiro). Os resultados das análises de DQO, de Alcalinidade Total e Parcial e de Ácidos Voláteis, bem como os de LAS, em função do tempo, estão apresentadas nas figuras 17, 18 e 19, respectivamente.

Figura 17 – Variação da DQO em função do tempo de ciclo (Perfil 2)



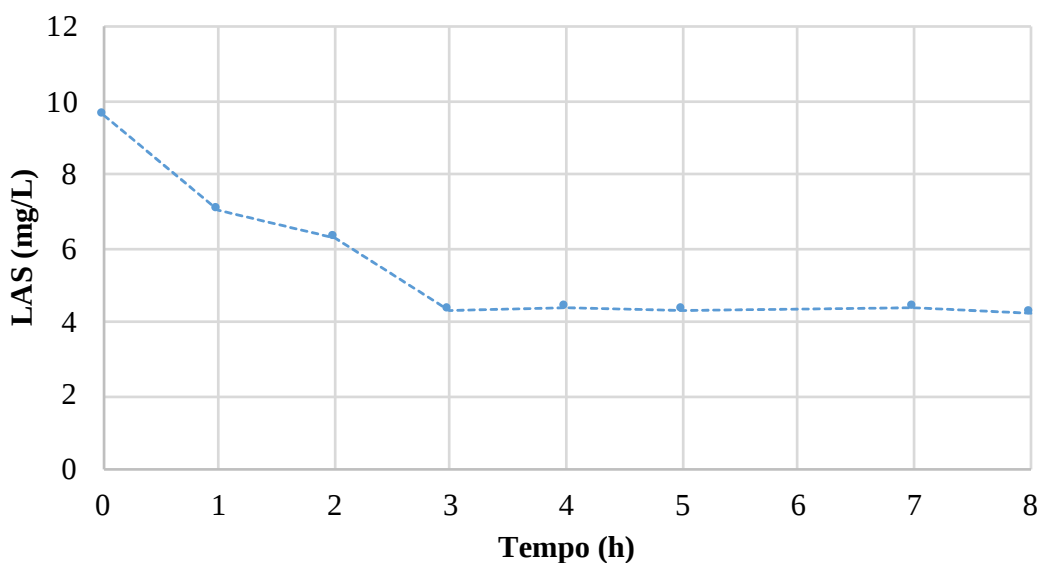
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 18 - Variação da Alcalinidade Parcial e Total e dos Ácidos Voláteis em função do tempo de ciclo (Perfil 2)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 19 - Variação da concentração de LAS em função do tempo de ciclo (Perfil 2)



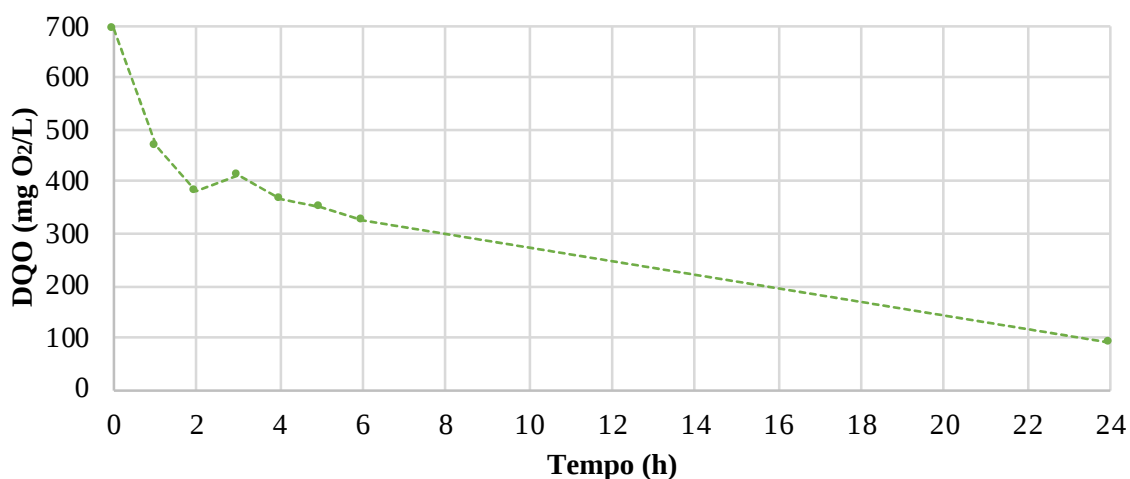
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Conforme esperado, a Demanda Química de Oxigênio decresceu durante o ciclo, enquanto a alcalinidade aumentou – ambos refletindo a atividade metabólica da microbiota ao decompor matéria orgânica e inorgânica, respectivamente. A concentração de ácidos voláteis aumentou ligeiramente, ainda podendo-se afirmar uma operação estável do reator.

Inicialmente, acreditava-se que ocorria o fenômeno de reprogramação celular chamado diauxia, no qual a microbiota começaria a consumir o LAS (uma fonte alternativa de carbono) apenas quando a fonte preferencial de matéria orgânica (no caso, a sacarose) estivesse esgotada. Todavia, o que se pode concluir através dos perfis realizados é que ambas as fontes de carbono eram consumidas simultaneamente no reator, mas com velocidades distintas. Além disso, conforme a concentração de matéria orgânica no meio diminui, a sua taxa de consumo pelos organismos também diminui, uma vez que eles desaceleram o metabolismo como forma de sobrevivência.

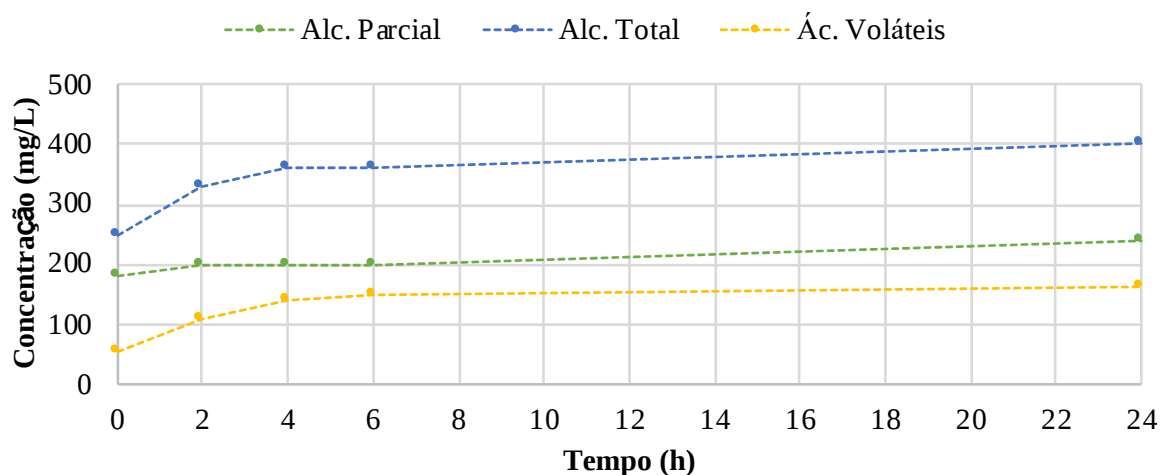
Por fim, ao final da fase 4 (249º ciclo) realizou-se um outro perfil de monitoramento do reator, presente nas figuras 20, 21 e 22.

Figura 20 – Variação da DQO em função do tempo de ciclo (Perfil 3)



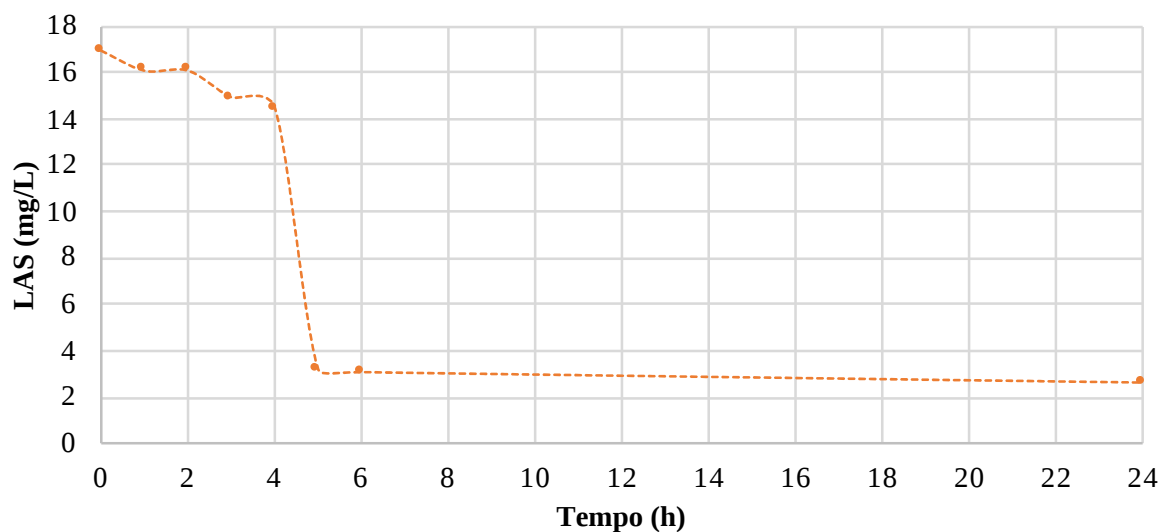
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 21 – Variação da Alcalinidade Parcial e Total e dos Ácidos Voláteis em função do tempo de ciclo (Perfil 3)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 22 – Variação da concentração de LAS em função do tempo de ciclo (Perfil 3)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Assim como discutido para os perfis 1 e 2, era esperado o decréscimo da DQO e o aumento da alcalinidade parcial e total durante o ciclo devido à degradação das matérias orgânica e inorgânica pelos microorganismos. Todavia, percebe-se que a velocidade de consumo quase que total de DQO, que antes era de aproximadamente 4 horas, passou a demandar quase 24 horas. Ademais, houve maior variação nos ácidos voláteis, cuja concentração aumentou significativamente durante o período. Esses resultados demonstram que maiores concentrações de LAS interferiram na estabilidade do reator.

5. CONCLUSÃO

De maneira geral, após aproximadamente 9 meses de operação do reator, percebeu-se através do monitoramento de pH, de alcalinidade, de ácidos voláteis e de DQO que a biomassa do reator se adaptou à alimentação fornecida, tendo seus resultados satisfatórios com relação ao esperado. A atividade metabólica da biomassa, comprovada pelo consumo de matéria orgânica, foi observada através, principalmente, das diferenças entre a DQO dos afluentes e dos seus respectivos efluentes.

Acreditava-se, inicialmente, que a microbiota consumia o LAS (fonte alternativa de carbono) apenas quando a fonte preferencial de matéria orgânica (no caso, a sacarose) se esgotava, em um fenômeno chamado diauxia. Todavia, o que se pode concluir através dos perfis realizados (vide item 4.4) é que ambas as fontes de carbono eram consumidas concomitantemente, diferindo apenas na velocidade.

A fase de operação que apresentou a maior porcentagem de remoção de DQO foi a 1ª, com um valor médio de $92,39 \pm 7,35$ %. Por outro lado, a fase que apresentou a menor eficiência de remoção de DQO ($80,39 \pm 8,76$ %), porém a maior eficiência de remoção LAS ($79,75 \pm 3,42$ %) foi a 4ª. Portanto, concluiu-se através dos resultados que quanto maior a concentração de LAS acrescido ao substrato, maior a sua porcentagem de degradação e, por outro lado, menor a remoção de DQO – devido ao efeito de inibição microbiana causado pelo surfactante.

6. REFERÊNCIAS

- ABNT, 1989. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Água - Determinação de surfactantes aniônicos pelo método espectrofotométrico do azul-demetileno, Rio de Janeiro - RJ, 7 p.1-7, 1989.
- ALMENDARIZ, F. J., MERÁZ, M., SOBERÓN, G., MONROY, O. **Degradation of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in an acidogenic reactor bioaugmented with a *Pseudomonas aeruginosa* (M113) strain.** Water Science Technology, v. 44, p. 183-188, 2001.
- ALOUI, F., KCHAOU, S., SAYADI, S. **Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability.** Journal of Hazardous Materials 164, p. 353–359, 2009.
- ANVISA, 2008. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA RDC nº40: Aprova o **Regulamento Técnico para Produtos de Limpeza e Afins harmonizado no âmbito do Mercosul** através da Resolução GMC nº 47/07. Brasil, 2008.
- APHA AWWA WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 21st ed. Washington, DC, USA, 2005.
- BASAR, C. A., KARAGUNDUZ, A., CAKICI, A., KESKINLER, B. **Removal of surfactants by powered activated carbon and microfiltration.** Water Research, v. 38, p. 2117-2124, 2004.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de águas residuárias: Reatores Anaeróbicos;** Vol 5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997.
- DERESZEWSKA, A., CYTAWA, S., WANDZEL, R. T., KRYSTYNA MEDRZYCKA. **The Effect of Anionic Surfactant Concentration on Activated Sludge Condition and Phosphate Release in Biological Treatment Plant.** Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 24, No. 1, p. 83-91, 2015.
- Di CORCIA, A. **Characterization of surfactants and their biointermediates by liquid chromatography – mass spectrometry.** Journal of Chromatography A, v. 794, p. 165-185, 1998.
- DILALLO R., ALBERTSON, O. E. **Volatile Acids by Direct Titration.** Journal WPCF; v. 33, n. 4, p. 356-365, 1961.
- DUARTE, I. C. S., OLIVEIRA, L. L., OKADA, D. Y., PRADO, P. F., VARESCHE, M. B. **A. Evaluation of the Microbial Diversity in Sequencing Batch Reactor Treating Linear**

- Alkylbenzene Sulfonate under Denitrifying and Mesophilic Conditions Using Swine Sludge as Inoculum.** Brazilian Archives of Biology and Technology, 2015.
- 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.
- DUARTE, I. C. S., OLIVEIRA, L. L., MAYOR, M. S., OKADA, D. Y., VARESCHE, M. B. A. **Degradation of detergent (linear alkylbenzene sulfonate) in an anaerobic stirred sequencing batch reactor containing granular biomass.** Biodeterioration and Biodegradation, v. 64, p. 129 - 134, 2010.
- EDSER, C. **Latest market analysis.** Focus on Surfactants 2006:5:1-2.
- HAROUN, M., IDRIS, A. **Treatment of textile wastewater with Ana anaerobic fluidized bed reactor.** Desalination, v. 237, p. 357-366, 2009.
- HERA. **Human and environmental risk assessment on ingredients of household cleaning products - LAS – linear alkylbenzene sulphonate,** 2013.
- JURADO, E. et al. **Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests.** Chemosphere, v. 65, p. 278-285, 2006.
- LAZARO, C. Z., PERNA, V., ETCHEBEHERE, C., VARESCHE, M. B. A. **Sugarcane vinasse as substrate for fermentative hydrogen production: The effects of temperature and substrate concentration,** v. 39, p. 6407-6418, 2014.
- MAAYTA, A. K., FARES, M. M., AL-SHAWABKEH, A. F. **Influence of Linear Alkyl Benzene Sulphonate on Corrosion of Iron in Presence of Magnetic Field: Kinetic and Thermodynamic Parameters.** International Journal of Corrosion, V. 2010, p. 1-9, Article ID 156194, 2010.
- MANOUSAKI, E., PSILLAKIS, E., KALOGERAKIS, N., MANTZAVINOS, D. **Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation.** Water Research, v. 38, p. 3751-3759, 2004.
- MOSCHE, M. **Anaerobic degradability of alcohol ethoxylates and related non-ionic surfactants.** Biodegradation, v. 15, p. 327-336, 2004.
- MUNGRAY, A. K., KUMAR, P. **Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: a review.** International Biodeterioration and Biodegradation v. 63, p. 981-987, 2009.

- OLIVEIRA, L. L. **Influência do material suporte na degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) em reator anaeróbio**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- OLIVEIRA, L. L. **Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) e Caracterização Microbiana em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado**. 176 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- PENTEADO, J. C. P.; SEOUD, O. el; CARVALHO, L. R. F. **Alquilbenzeno sulfonato linear: Uma abordagem ambiental e analítica**. Química Nova, v.29, n. 5, p. 1038-1046, 2006.
- RIPLEY L. E., BOYLE W. C., CONVERSE L. C. **Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes**. Journal WPCF. v. 58, p. 106-111, 1986.
- SANZ, J. L., CULUBRET, E., FERRER, J. DE, MORENO, A., BERNA, J. L. **Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor**. Biodegradation, v. 14, p. 57-64, 2003.
- SCOTT, M. J., JONES, M. N. **The biodegradation of surfactants in the environment**. Biochimica et Biophysica Acta, v. 1508, p. 235-251, 2000.
- SILVA, W. R. **Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais**. 159 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba. 2009.
- SOUZA, L. F. C. **Avaliação da Degradação de AlquilBenzeno Linear Sulfonado (LAS) em Reatores Anaeróbios em Escala de Bancada**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, UFPE, 2009.
- SOUZA, M. E. **Fatores que influenciam a digestão anaeróbia**. Revista DAE, v. 44, n. 137, 1984.
- TORRES, P. **Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgoto sanitário sob diferentes condições de operação**. Dissertação de Mestrado, EESC, USP, São Carlos, 1992.
- ZUCCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, P. R. **Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo**. Energ. Agric., Botucatu, vol. 20, n. 4, p. 69-82, 2005.