

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

LEONARDO GONÇALVES SHIMURA

AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE METANO POR BIOMASSA ANAERÓBIA
UTILIZANDO SURFACTANTE COMO SUBSTRATO

ARARAQUARA

2018

LEONARDO GONÇALVES SHIMURA

AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE METANO POR BIOMASSA ANAERÓBIA
UTILIZANDO SURFACTANTE COMO SUBSTRATO

Trabalho de conclusão de curso de graduação 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

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Lorena Oliveira Pires

Instituto de Química - UNESP, Araraquara

Prof. Dra. Maria Angélica Martins Costa

Instituto de Química - UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho

Instituto de Química - UNESP, Araraquara

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, base e inspiração da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares, sangue e coração, por todo o apoio, amizade, carinho e compreensão. Aos Gonçalves, aos Shimuras, aos amigos, que me ajudaram na caminhada até agora e acreditaram, mesmo quando eu duvidei. Nada disto teria razão sem vocês.

A todos os profissionais que fizeram parte desta árdua trajetória, sem esforço não há vitória e, para mim, esta etapa significa muito.

À UNESP, por me proporcionar grandes anos, profissional e pessoalmente. Sem dúvida a melhor escolha até agora.

À Profa. Dra. Lorena, que possibilitou e guiou este estudo e aos Profs. Drs. Leandro e Arnaldo, que disponibilizaram seus espaços e recursos para a concretização do mesmo.

Aos novos parceiros de laboratório que, em menos de um semestre, dividiram comigo seus conhecimentos, tempo, amizade e muita paciência.

A cada um que, direta ou indiretamente, esteve comigo durante os anos, carregou todos no coração.

A Deus, por tudo e por todos.

RESUMO

O estudo e a utilização de processos anaeróbios para o tratamento de águas residuárias, tanto domésticas quanto industriais, vêm se difundindo nos últimos anos. Este tipo de procedimento pode ser empregado com a finalidade de, além da degradação de compostos indesejáveis no sistema, produzir o gás metano que, quando utilizado como fonte de energia, possui um reduzido potencial poluidor quando comparado à queima de combustíveis fósseis, se mostrando uma ótima alternativa para a manutenção ambiental. Neste trabalho, visou-se avaliar a remoção do surfactante aniônico Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS), bem como a produção de metano decorrente de seu processo de degradação. Este surfactante figura entre os tensoativos aniônicos mais utilizados pela indústria e apresenta um elevado potencial poluidor. Para isso, foram utilizados frascos de 500 ml como reatores anaeróbios operados em batelada preenchidos com lodo proveniente de reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) e solução de LAS como única fonte de substrato. As concentrações de LAS estudadas foram: 2,0 g/L para o primeiro ensaio e 5,0 g/L para o segundo. Os resultados obtidos para os ensaios (feitos em duplicata) confirmaram a possibilidade da degradação anaeróbia do LAS uma vez que os ensaios apresentaram atividade metanogênica específica de 22,95 gDQO/gSV.dia e 7,08 gDQO/gSV.dia e porcentagem de remoção de LAS de 73,5% e 70,0%, respectivamente.

Palavras-chave: Degradação; LAS; Reatores anaeróbios; Batelada; Atividade metanogênica.

ABSTRACT

The study and use of anaerobic processes for the treatment of wastewater, both domestic and industrial, has been spreading in recent years. This type of procedure can be used to produce the methane gas which, when used as an energy source, has the power to diminish undesirable compounds in the system and a low polluting potential when compared to the burning of fossil fuels, showing itself as a great alternative for environmental maintenance. In this work, we aimed to evaluate the removal of anionic surfactant Linear Alkylbenzene Sulfonated (LAS), as well as methane production due to its degradation. This surfactant is among the most used anionic surfactants by the industry and presents a high polluting potential. For this, 500 mL bottles were used as anaerobic batch reactors filled with UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactor sludge and LAS solution as the only substrate source. The concentrations of LAS studied were: 2.0 g/L and 5.0 g/L for each assay. The results obtained for the tests (made in duplicate) confirmed the possibility of the anaerobic degradation of LAS since the reactors tests presented specific methanogenic activity of 22.95 gDQO / gSV.day and 7.08 gDQO / gSV.day and percentage of removal of LAS of 73.5% and 70.0%, respectively.

Key-words: Removal; LAS; Anaerobic batch reactors; Methanogenic activity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura básica de um surfactante.	11
Figura 2 - Exemplo de tensoativo catiônico. Cloreto de Benzalcônio.....	12
Figura 3 - Exemplo de tensoativo aniônico. Lauril éter sulfato de sódio.	12
Figura 4 - Exemplo de tensoativo anfotérico. Cocamidopropil betaína.	13
Figura 5 - Exemplo de tensoativo não iônico. Dietanolamidas de ácidos graxos.	13
Figura 6 - Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonado Linear (LAS).....	14
Figura 7 - Processo de biodigestão anaeróbia.	16
Figura 8 - Esquema da reação entre o surfactante e o azul de metileno.	18
Figura 9 – Imagem ilustrativa do sistema de captação e quantificação do metano gerado pela atividade microbiológica por deslocamento de água.	25
Figura 10 - Imagem dos sistema utilizado para captação de metano e determinação da atividade metanogênica específica.....	25
Figura 11 - Esquema do procedimento empregado para a determinação da quantidade de LAS nas amostras obtidas dos ensaios de atividade metanogênica específica.....	27
Figura 12 - Curva de calibração para a determinação da DQO.....	30
Figura 13 - Quantidade de Metano acumulado em função do tempo para os reatores 1 e 2, a partir de uma solução de LAS de concentração $2,00 \text{ g L}^{-1}$ nos reatores.....	32
Figura 14 - Quantidade de Metano acumulado em função do tempo para os reatores 3 e 4, a partir de uma solução de LAS de concentração de $5,06 \text{ g L}^{-1}$ dentro dos reatores.....	33
Figura 15 - Quantidade de Metano acumulado em função do tempo para as médias dos reatores 1 e 2 em comparação com os reatores 3 e 4.	34
Figura 16 - Curva analítica da concentração de LAS em função da absorbância pelo método do azul de metileno.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Volumes retirados da solução mãe de $C_8H_5KO_4$ para a confecção da curva de calibração	30
Tabela 2 – Valores encontrados para a quantidade de sólidos presentes no lodo utilizado para a degradação do surfactante aniônico.	31
Tabela 3 - Resultados obtidos para os ensaios biológicos.	35
Tabela 4 - Comparação das quantidades de surfactante aniônico nos reatores no início e final da atividade metanogênica	35
Tabela 5 - Concentrações de DQO para os reatores antes e depois dos ensaios.	37

SUMÁRIO

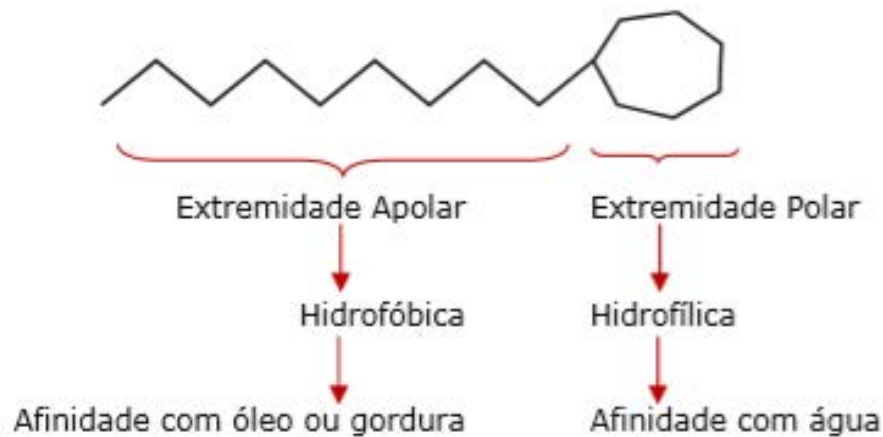
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	iii
LISTA DE TABELAS	iv
1. INTRODUÇÃO	11
1.1. SURFACTANTES	11
1.2. ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO (<i>Linear Alkylbenzene Sulfonate – LAS</i>) 14	
1.3. DIGESTÃO ANAERÓBIA	15
1.4. DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO LAS	16
1.5. ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME)	17
1.6. MÉTODOS PARA QUANTIFICAÇÃO DO SURFACTANTE LAS	18
1.7. DQO	19
2. OBJETIVO	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1. CARACTERIZAÇÃO DO LODO ANAERÓBIO	22
3.2. PREPARAÇÃO DOS REATORES	23
3.3. ATIVIDADE METANOGÊNICA específica	24
3.4. DETERMINAÇÃO DE LAS	26
3.5. DQO	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. SÓLIDOS	31
4.2. ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME)	32
4.3. DETERMINAÇÃO DE LAS	35
4.4. DQO	37
5. CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

1.1. SURFACTANTES

De acordo com a ABNT (1989), os surfactantes correspondem às substâncias orgânicas que, por causa de sua estrutura, apresentam comportamento ambíguo com relação à afinidade com outros compostos, de modo que um ou mais grupos estruturais possuem afinidade ao meio em que a substância está dissolvida e outro(s) que não interagem tão bem com o solvente, podendo ser classificados de acordo com o grupo hidrófilo presente na estrutura, sendo eles: catiônicos, aniônicos, não-iônicos e anfóteros. Em seu livro sobre os surfactantes, Daltin (2011), define os tensoativos como moléculas que servem de conciliadores para fases imiscíveis, de tal modo que interagem bem, tanto com uma fase aquosa e, portanto, polar, quanto com outra apolar (óleos, gorduras e superfícies das soluções como sólidos, líquidos ou gases), de maneira a propiciar a formação de emulsões, espumas, suspensões, microemulsões e a umectação. Por possuir esta propriedade de agente conciliador, os surfactantes apresentam uma ampla gama de aplicações na indústria, estando presente na composição de detergentes, agroquímicos, cosméticos, tintas, alimentos, formulações farmacêuticas, entre outros. A estrutura básica dos surfactantes é mostrada na Figura 1

Figura 1 - Estrutura básica de um surfactante.



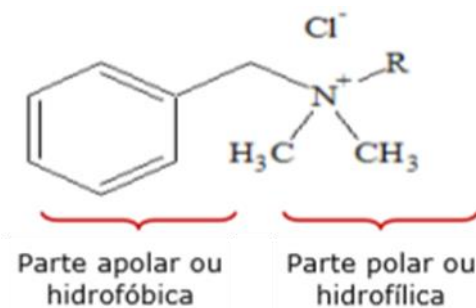
Fonte – Souza, 2009.

A ANVISA (2008), caracterizou os agentes surfactantes como qualquer composto que tenha a propriedade de reduzir a tensão superficial quando em contato com solução aquosa ou com a capacidade de reduzir a tensão interfacial entre duas interfaces, líquido/vapor e outra interface, pelo fenômeno de adsorção preferencial e definiu suas subclasses em quatro tipos que, de acordo com Daltin (2011), podem ser definidas como:

1.1.1. Catiônicos

Todo tipo de agente surfactante que, quando em contato com a água, gera íons orgânicos positivos como resultado da sua ionização, sendo estes íons os responsáveis pela propriedade de diminuição da tensão superficial do solvente. Esta classe de surfactantes apresenta as mais altas taxas de toxicidade aos ambientes aquáticos quando comparada com às demais, sendo aplicada como aditivos de lubrificantes, amaciantes e anticorrosivos e, no mercado brasileiro, são baseados no nitrogênio quaternário. Um exemplo deste tipo de tensoativo pode ser observado pela Figura 2.

Figura 2 - Exemplo de tensoativo catiônico. Cloreto de Benzalcônio.

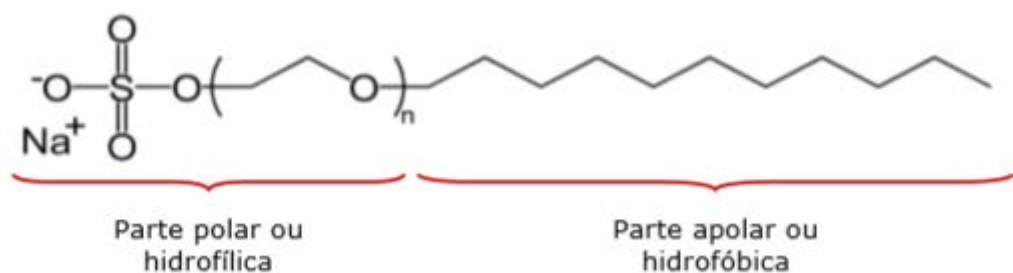


Fonte – Souza, 2009.

1.1.2. Aniônicos

Tensoativos que liberam íons orgânicos negativos quando colocados em solução aquosa. Figuram entre os principais tensoativos dos sabões, sabonetes, xampus e detergentes, o que garante, para esta classe, uma grande faixa de aplicabilidade pela indústria em geral. As altas concentrações de sais de cálcio e magnésio presentes na “água dura” fazem com que o surfactante seja neutralizado e precipitado, um exemplo de tensoativo aniônico pode ser observado pela Figura 3.

Figura 3 - Exemplo de tensoativo aniônico. Lauril éter sulfato de sódio.

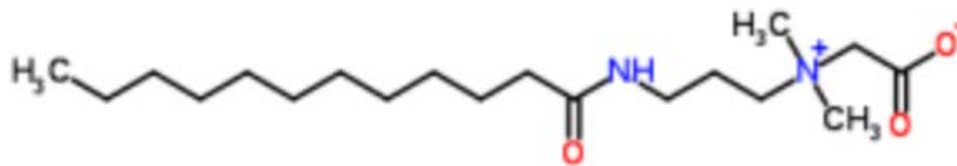


Fonte – Souza, 2009.

1.1.3. Anfóteros

São os surfactantes que, quando ionizados em água, podem adquirir as características de agentes aniônicos ou catiônicos, em decorrência dos grupos funcionais presentes em sua cadeia e dependendo das condições do meio em que são inseridos. Devido sua composição estrutural (presença de duas cargas opostas), esta classe de tensoativo apresenta propriedades de organização com as moléculas de outros surfactantes, tanto aniônicos quanto catiônicos, o que permite sua aplicação em produtos que possuem a característica de irritabilidade ocular reduzida, por exemplo. Em decorrência do seu elevado custo de mercado, esta classe de surfactante é a menos utilizada pela indústria. Um exemplo de surfactante anfótero pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Exemplo de tensoativo anfotérico. Cocamidopropil betaína.

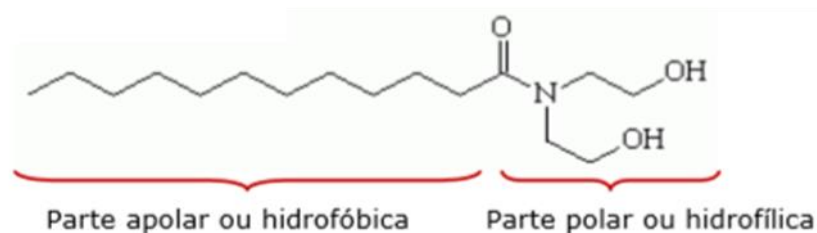


Fonte - Arab (2017).

1.1.4. Não iônicos

Diferentemente dos demais, este tipo de agente tensoativo não produz íons ao ser colocado em água, sua ação de diminuir a tensão superficial do meio aquoso decorre da presença de grupos funcionais, dentro de sua estrutura, que possuem afinidade com as moléculas de água. Os surfactantes não iônicos compõem a segunda classe de tensoativos mais utilizada pelo mercado e suas propriedades não são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos, de modo que este tipo de substância é pouco sensíveis à água dura. A Figura 5 traz um exemplo de surfactante não iônico.

Figura 5 - Exemplo de tensoativo não iônico. Dietanolamidas de ácidos graxos.

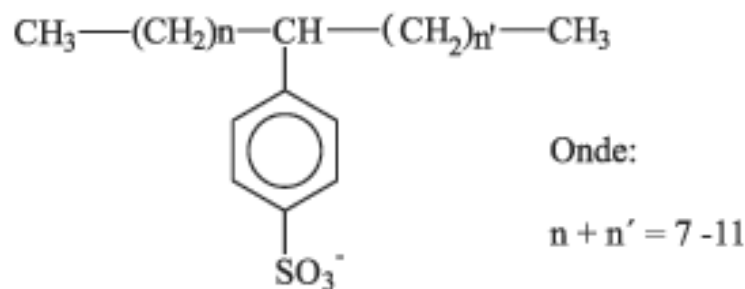


Fonte – Souza, 2009.

1.2. ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO (*Linear Alkylbenzene Sulfonate – LAS*)

O Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS), Figura 6, é um surfactante do tipo aniônico que possui, em sua composição, uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares, sua estrutura linear pode variar com relação à quantidade de átomos de Carbono (C₁₀ a C₁₆, com predominância da faixa entre C₁₀ a C₁₃). Atualmente figura entre os tensoativos aniônicos mais utilizados pela indústria, sendo introduzido no mercado como forma de substituir o Alquilbenzeno Sulfonado (ABS), que figurou como principal tensoativo aniônico sintético, a partir da década de 40, produzido a partir de substâncias derivadas do petróleo. O motivo da substituição do ABS pelo LAS ocorreu devido ao uso em larga escala, em nível mundial, do Alquilbenzeno Sulfonado que, em decorrência de sua estrutura, ocasionou problemas nas estações de tratamento de esgoto por causa da formação de densas camadas de espuma, que prejudicam os processos aeróbios nos tanques de tratamento, por dificultarem a aeração e, conseqüentemente, a difusão de oxigênio no meio e propiciam o transporte de poluentes e bactérias para longas distâncias. Estudos acerca da formação excessiva de espuma por parte do ABS apontaram que a resistência à biodegradação apresentada por estes tipos de agentes tensoativos ocorre devido à presença de carbonos quaternários na cadeia hidrofóbica, com isto, a maioria dos países optaram pela utilização do LAS, que possui cadeias alquílicas lineares (PENTEADO, SEOUD, CARVALHO, 2006).

Figura 6 - Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonado Linear (LAS).



Fonte – PENTEADO, SEOUD, CARVALHO, 2006

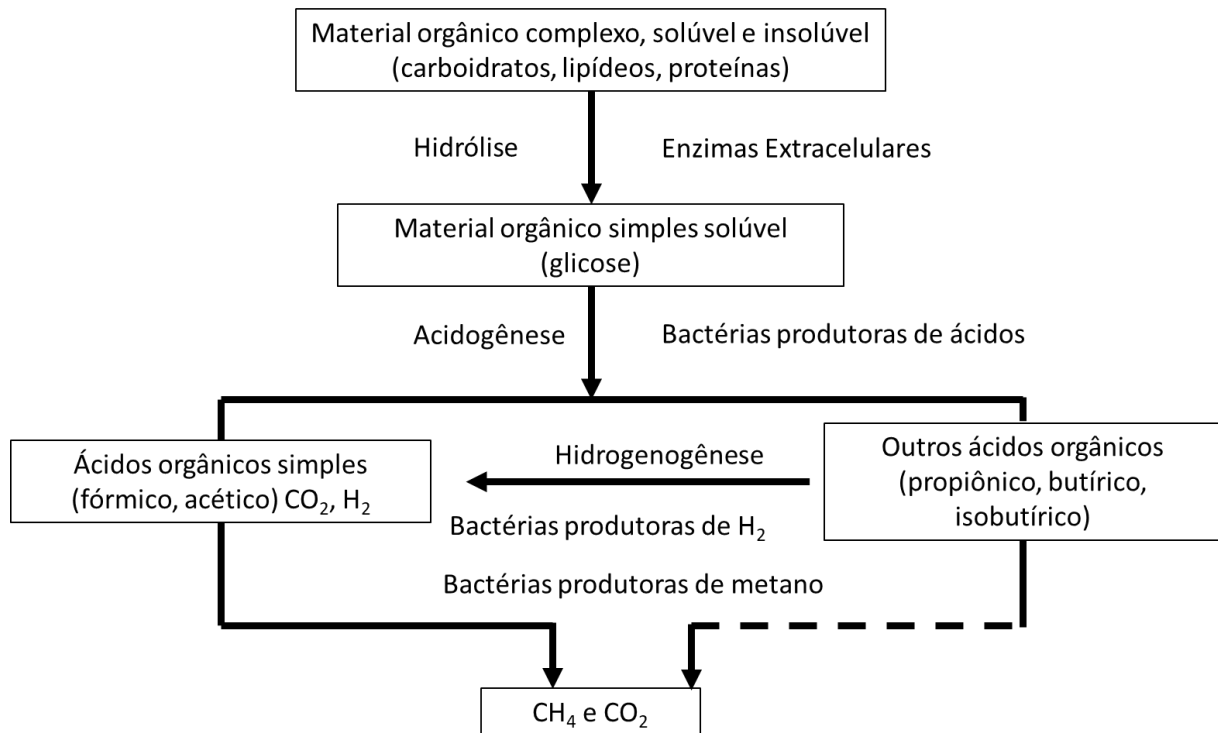
Apesar de ter sido escolhido para substituir o ABS por conta da sua maior degradabilidade, o LAS apresenta, assim como outras substâncias orgânicas, propriedades inibitórias aos microrganismos em vários tipos de processos de tratamento biológico, tanto aeróbios quanto anaeróbios (GARCÍA-MORALES et al, 2001).

1.3. DIGESTÃO ANAERÓBIA

O processo de digestão anaeróbia corresponde à degradação da matéria orgânica por bactérias que não necessitam do oxigênio em sua rota metabólica. Basicamente, o processo anaeróbio de degradação da matéria orgânica ocorre em duas etapas, primeiramente, as bactérias acidogênicas e acetogênicas realizam a quebra dos compostos complexos em substâncias mais simples, como gás carbônico (CO_2), hidrogênio (H_2) e ácido acético pela ação de enzimas extracelulares. Em seguida, as bactérias metanogênicas metabolizam estes produtos em CO_2 e CH_4 , principalmente. Por serem mais sensíveis às condições ambientais adversas ou às variações bruscas do meio e se reproduzirem mais lentamente em relação às bactérias acidogênicas, a etapa de geração do metano é, geralmente, o processo limitante no tratamento da matéria orgânica. (SOUZA, 1984)

Para uma maior eficiência no processo de digestão anaeróbia é necessário que o meio reacional atenda a algumas condições que propiciem a atividade metabólica dos microrganismos e favoreçam o seu crescimento. Entre os fatores que afetam o rendimento do processo estão: tempo de retenção das substâncias a serem degradadas; mistura adequada do meio (contato entre as bactérias e o substrato); pH; temperatura; concentração dos nutrientes necessários; presença de inibidores (substâncias tóxicas aos microrganismos) e o tipo de substrato (PARKIN, OWEN, 1986). Um fluxograma que representa o caminho metabólico da produção de biogás pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Processo de biodigestão anaeróbia.



Fonte - Biodieselbr, 2013.

1.4. DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO LAS

Em águas residuárias provenientes de atividades domésticas, o LAS pode ser encontrado em uma faixa de concentração de 1 a 22 mg/L, entretanto, sua ocorrência nos efluentes industriais pode variar, de acordo com o processo empregado (Scott e Jones, 2000). Atualmente, o LAS representa mais de 40% de todo o surfactante utilizado no mundo. Dessa maneira, especial atenção deve ser dada a sua ocorrência e destino no ambiente. Esse surfactante é geralmente considerado biodegradável e sua remoção de águas residuárias tem se restringido a tratamentos biológicos convencionais (Manousaki et al., 2004).

A biodegradabilidade sob condições anaeróbias é importante por duas razões: (1) durante o tratamento da água residuária aeróbia o surfactante adsorve no lodo e, conseqüentemente, atinge o ambiente anaeróbio dos digestores de lodo, e (2) há uma tendência ao tratamento anaeróbio direto de águas residuárias domésticas e uma gama crescente de águas residuárias industriais que, em muitos casos, contém surfactantes (Mosche, 2004).

A degradação anaeróbia de LAS vem sendo estudada por pesquisadores em diversas configurações de reatores e condições reacionais. O estudo realizado por Sanz e colaboradores

(2003) indicou que o LAS poder ser utilizado como única fonte de substrato para microrganismos anaeróbios, a análise feita utilizou dois reatores de fluxo ascendente e manta de lodo (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket - UASB*) com inóculo proveniente de um reator de indústria açucareira. As condições de alimentação dos reatores foram especificadas com taxa de carregamento orgânico entre 4 e 5 mg LAS/L.dia e tempo de retenção hidráulica de 24 horas. A análise realizada com o LAS no afluente e no efluente dos reatores mostrou que houve remoção de 64%, para o primeiro caso, e 85% para o segundo (alimentação com ausência de co-substratos).

Oliveira e colaboradores (2010) realizaram um estudo em reator anaeróbio de leito fluidificado, uma configuração atual comumente aplicada no tratamento de águas residuárias domésticas e industriais que apresenta vantagens em relação aos processos tradicionais e que pode ser utilizado para o tratamento de surfactante presente em esgoto sanitário, preenchido com areia como material suporte para imobilização da biomassa e obtiveram 93% de degradação do LAS para concentrações iniciais que variaram entre 8 e 45 mg/L de LAS.

Duarte e colaboradores (2015) estudaram a degradação do LAS em um reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (*Anaerobic Sequencing Batch Reactor – ASBR*) preenchido com biomassa granular sob condições desnitrificantes e obtiveram 87% e 86% de degradação do surfactante e de remoção de DQO, respectivamente. Para o estudo, o reator operou por 104 dias com substrato sintético contendo nitrato, o LAS foi adicionado posteriormente e em uma concentração de 22 mg L⁻¹.

1.5. ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME)

De acordo com Aquino et. al, (2007), entende-se como Atividade Metanogênica Específica (AME) a capacidade máxima de conversão de um substrato orgânico em gás metano por um consórcio de bactérias anaeróbias em condições laboratoriais controladas, ou seja, o quanto que uma cultura heterogênea de bactérias consegue produzir de biogás a partir de um substrato em um ambiente que favoreça seu metabolismo.

Dentre tantos gêneros de eucariotos existentes para a produção de metano, estuda-se aqueles que produzem metano como produto final do seu processo metabólico, os metanogênicos. Podendo ser encontrados em ambientes variados (pântanos, lagos, rúmen de animais ruminantes, fontes geotermiais de hidrogênio e gás carbônico, usinas de biodegradação

No entanto, esta metodologia requer uma grande quantidade de reagentes para três extrações sucessivas de 100 ml de amostra AS-AM com 15,10 e 10 ml de clorofórmio. Visto isso, Jurado (2006) propôs uma metodologia simplificada adaptando o método das substâncias ativas em azul de metileno, no qual o procedimento e reagentes são minimizados.

Essa análise colorimétrica é sensível, simples e relativamente econômica. É usada extensivamente em monitoramento de rotina. No entanto, não é seletiva para LAS e quantifica também outros surfactantes aniônicos. Além disso, o método não fornece informações sobre homólogos individuais do LAS (Matthijs and De Henau, 1987).

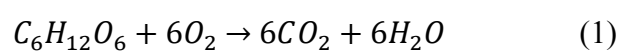
Métodos mais sofisticados, como infravermelho e ressonância magnética nuclear, fornecem informação para a identificação do surfactante. No entanto, ainda são limitados em virtude da sua ineficiência em separar e quantificar os homólogos (Di Corcia, 1998).

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

1.7. DQO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) pode ser entendida como a quantidade de oxigênio necessária para se oxidar uma determinada quantidade de matéria orgânica, biodegradável ou não, em meio ácido e condições energéticas específicas e, assim, quantificá-la (VALENTE, PADILHA, SILVA, 1997), se mostrando como um parâmetro de destaque na determinação do potencial poluidor de efluentes (GRANER, ZUCCARI, PINHO, 1998).

Quando a fórmula química do composto a ser oxidado é conhecida, pode-se determinar a demanda teórica de oxigênio pelo balanceamento das equações que representam as reações químicas de oxidação da matéria, como exemplo temos a decomposição da glicose, apresentada na Equação 1, segundo Silva (2004).



Uma análise da reação de oxidação do carboidrato mostra que são necessários 6 mols de oxigênio para decompor 1 mol de glicose, ou seja, 192 g O₂/mol de glicose.

2. OBJETIVO

O presente projeto de pesquisa teve como objetivo principal avaliar a atividade metanogênica específica (AME) de biomassa em reatores anaeróbios operados em batelada na presença do surfactante Alquilbenzeno Linear Sulfonado.

Como objetivos específicos destaca-se a quantificação do surfactante LAS e da matéria-orgânica (DQO) no início e final de cada experimento.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão explicitados os materiais e os procedimentos necessários para a montagem dos ensaios de atividade metanogênica específica, o ensaio e os cálculos dos sólidos presentes no lodo utilizado, a quantificação do surfactante no meio e o cálculo da eficiência de remoção da matéria orgânica presente nos reatores.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO LODO ANAERÓBIO

A biomassa utilizada foi proveniente de reator UASB empregado no tratamento de rejeitos de abatedouro de aves (avícola Dacar, Tietê - SP). Este lodo vem sendo usado com sucesso em estudos sobre a degradação de tóxicos por processos anaeróbios (LAZARO, et al., 2014); e também em ensaios de atividade metanogênica (VICH, 2006). Para inoculação, o lodo foi mantido sob atmosfera de N_2 à temperatura ambiente.

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

Para isso, lavou-se duas cápsulas, C1 e C2 com água destilada. Na sequência, ambas foram secas e calcinadas por uma hora a 550 °C em forno-mufla. As cápsulas esfriaram em dessecador até a temperatura ambiente e, em seguida, foram pesadas em balança analítica, sendo as massas registradas como P1-C1 e P1-C2.

Terminada a etapa de preparação das cápsulas que carregariam as amostras, foram retiradas frações do lodo para que houvesse a quantificação dos sólidos presentes. Cada fração retirada foi quantificada em termos de volume e foram registradas como V1 e V2, para esta análise, estipulou-se a retirada de 50 mL para as amostras.

Com as devidas porções de amostra acomodadas nas cápsulas, efetuou-se uma etapa de evaporação dos compostos voláteis das amostras. Para isso, as cápsulas foram inseridas em uma estufa (temperatura de cerca de 105 °C) até que apresentassem o peso constante (P2-C1 e P2-C2) e foram resfriadas à temperatura ambiente em um dessecador.

Por fim, para calcinação, as cápsulas com os resíduos da secagem foram levadas a um forno-mufla (temperatura de cerca de 550 °C) por 30 minutos e transferidas a um dessecador para que atingissem a temperatura ambiente e, posteriormente, pudessem ser pesadas (P3-C1 e

P3-C2). Os cálculos utilizados para a determinação dos sólidos estão apresentados nas equações 2, 3 e 4.

$$ST = \frac{P_2 - P_1}{V_{amostra}} \times 10^3 \left[\frac{mg}{mL} \right] \quad (2)$$

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

$$SV = ST - SF \left[\frac{mg}{mL} \right] \quad (4)$$

ST = Sólidos Totais

SF = Sólidos Fixos

SV = Sólidos Voláteis

P1 = Tara da cápsula (g)

P2 = Cápsula com amostra após secagem (g)

P3 = Cápsula com amostra após calcinação (g)

V. amostra = Volume da amostra (mL)

3.2. PREPARAÇÃO DOS REATORES

Para os ensaios de atividade metanogênica foram utilizadas duas concentrações de LAS diferentes, produzidas a partir da diluição de 8,02 e 20,25 gramas de Dodecilbenzenosulfonato de Sódio NEON® em 1 L de água. Devido ao fato do composto apresentar 50,31% de matéria ativa, as concentrações obtidas para as soluções foram de 4,01 e 10,12 g L⁻¹, respectivamente.

Os reatores utilizados foram frascos de Duran de 500 mL preenchidos com 150 mL da solução de LAS previamente preparada e 150 mL de lodo proveniente de reator UASB empregado no tratamento de dejetos de avicultura. Os ensaios foram realizados de forma a se obter uma análise em duplicata das condições empregadas, para isso, os reatores R1 e R2, foram alimentados com a solução de 4,01 g L⁻¹, enquanto a concentração da solução empregada para os reatores R3 e R4, foi de 10,12 g L⁻¹. Tendo em vista que os reatores foram preenchidos com o lodo e a solução de LAS nas mesmas proporções, considerou-se um fator de diluição de 0,5

para as soluções alimentadas, ou seja, R1 e R2 foram montados de forma a se obter $2,00 \text{ g L}^{-1}$ enquanto R3 e R4, $5,06 \text{ g L}^{-1}$ de LAS no meio reacional.

Terminada a etapa de preparo do meio reacional, homogeneizaram-se os sistemas e, de cada um, foram retiradas alíquotas de 50 mL para posterior análise das condições iniciais do meio. Em cada reator foi fluxionado Nitrogênio (N_2), por 15 minutos, para que a condição de anaerobiose fosse atendida. Assim, cada reator ficou estruturado de forma a possuir 500 mL de volume total, dos quais: 250 mL foram preenchidos pela mistura LAS e lodo e os outros 250 mL foram reservados como *headspace* para a acomodação dos gases liberados pelas bactérias.

3.3. ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA

A determinação da atividade metanogênica da cultura de microrganismos foi realizada pelo método de deslocamento do volume de água a partir do biogás produzido. Para isso, os reatores foram mantidos à temperatura de cerca de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ com a utilização de um banho de aquecimento.

Com o meio reacional devidamente preparado e fechado, mediu-se, regularmente, a quantidade de metano produzido com a utilização de um sistema de duas etapas. Primeiramente, o gás proveniente da atividade metabólica dos microrganismos passava por um método de lavagem, constituído por um frasco contendo solução de NaOH 15 % (147,89 g de pastilhas de NaOH foram dissolvidas em 1 L de água destilada) com a finalidade de se retirar o gás carbônico (CO_2) formado juntamente com o metano, tendo em vista que estes são os principais gases produzidos pelas bactérias durante a digestão anaeróbia (AQUINO et. al., 2007). As equações 5, 6 e 7 representam as reações químicas, intermediárias e global, responsáveis pela absorção do CO_2 pela fase líquida, de acordo com Brack (2012). Uma imagem ilustrativa do sistema de captação do biogás e análise de deslocamento volumétrico pode ser observada pela Figura 9. A Figura 10 mostra a montagem do sistema de captação e aferição do CH_4 produzido durante os ensaios de atividade metanogênica específica.

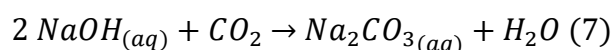
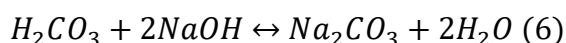
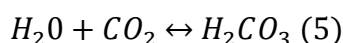
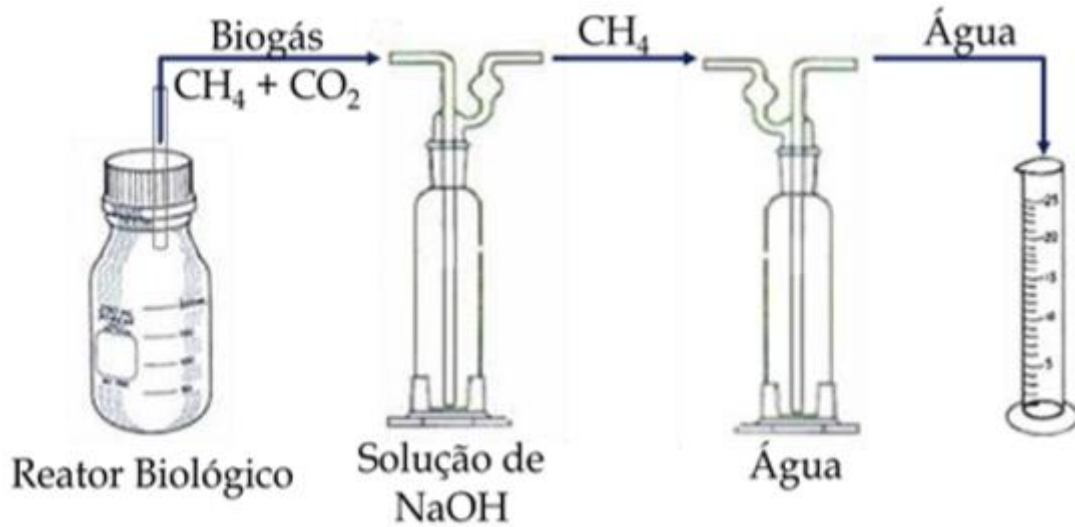


Figura 9 – Imagem ilustrativa do sistema de captação e quantificação do metano gerado pela atividade microbológica por deslocamento de água.



Fonte – CITELLI, I. R. 2017.

Figura 10 - Imagem dos sistema utilizado para captação de metano e determinação da atividade metanogênica específica.



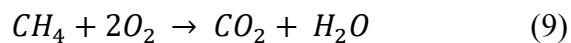
Fonte – Autor, 2018.

A AME é expressa em massa de DQO por grama de SV por dia [gDQO/gSV.dia], podendo ser entendida como uma taxa de remoção da matéria orgânica normalizada pela quantidade de microrganismo ativa. Para isso, é necessário conhecer a massa de lodo inoculado (gramas de SV), bem como converter a produção volumétrica de metano (mlCH₄), utilizando a equação a

equação dos gases perfeitos de Clapeyron (Equação 8) e considerando, pela Equação 9, que 1 mol de CH₄ equivale a 2 mols (64 g) de O₂, em gDQO (AQUINO, 2007).

$$P \times V = n \times R \times T \quad (8)$$

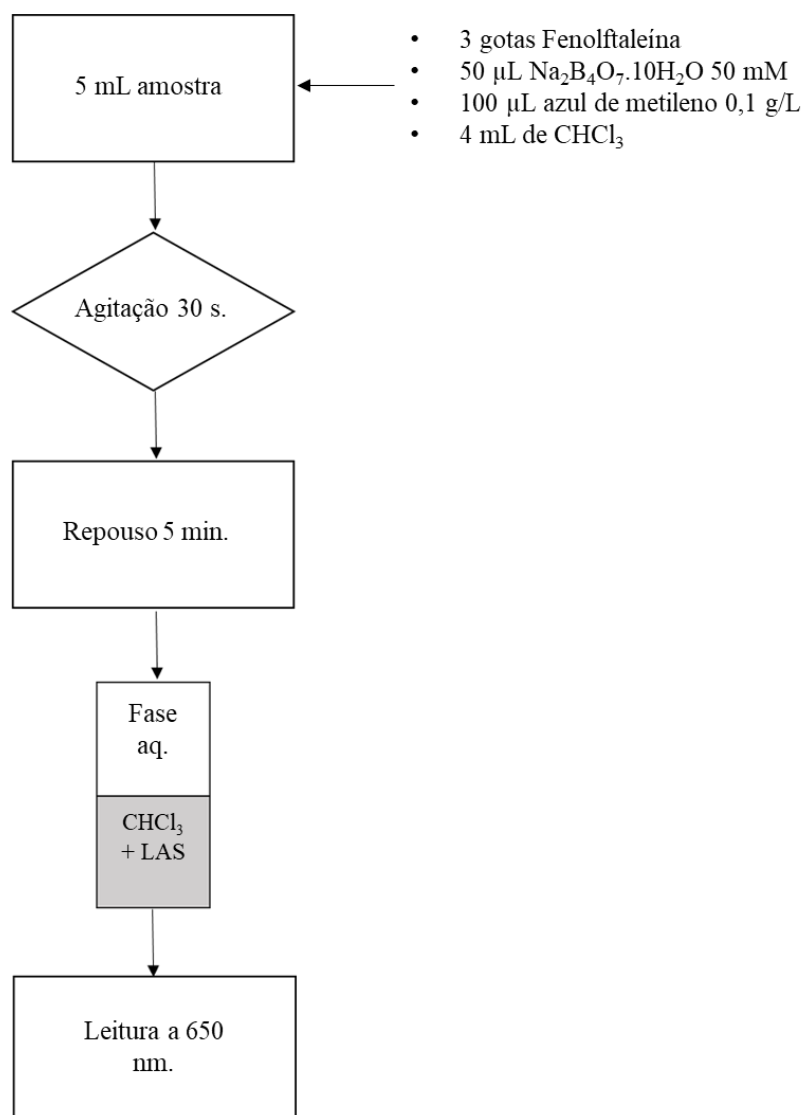
Onde P é a pressão, V o volume de água deslocado, n o número de mols de CH₄ produzido, R a constante universal dos gases e T a temperatura do meio reacional.



3.4. DETERMINAÇÃO DE LAS

Para a quantificação do tensoativo aniônico em solução empregou-se o método do azul de metileno de acordo com procedimento descrito por JURADO et al, de 2006, que, por sua vez, está de acordo com a norma ABNT NBR 10738. Uma ilustração simplificada do procedimento utilizado é apresentado na Figura 11

Figura 11 - Esquema do procedimento empregado para a determinação da quantidade de LAS nas amostras obtidas dos ensaios de atividade metanogênica específica.



Fonte - Adaptado de JURADO et al, 2006.

As soluções tampão de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) nas concentrações de 50 e 10 mM foram preparadas a partir da dissolução de 0,19 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ em um balão volumétrico de 10 mL (50 mol L^{-1}) e, deste volume obtido, retiraram-se duas alíquotas de 2 mL que foram completadas em balões volumétricos de 10 mL para se atingir a concentração de 10 mol L^{-1} .

Para a obtenção do reagente azul de metileno, uma massa de 0,11 g de azul de metileno hidratado P. A., NEON[®] foi dissolvida em um balão de 10 mL com a solução tampão de tetraborato de sódio e, dessa solução, 1 mL foi diluído em outro balão de 10 mL com a segunda solução de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 10 mM, para que a concentração final atingida fosse de cerca de $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

Terminada a etapa de preparação das soluções, deu-se início o procedimento para a elaboração da curva de calibração que seria utilizada para se comparar as quantidades de LAS apresentadas pelas amostras retiradas do meio reacional antes e depois da atividade metabólica das bactérias. Para isso, seis amostras, de diferentes concentrações, foram preparadas a partir de uma solução mãe 1 g L^{-1} de LAS. Foram retiradas alíquotas da solução, que foram completados em balões de 10 mL, para a aferição da absorvância das soluções e, conseqüentemente, obtenção de uma curva de calibração com as seguintes concentrações: 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e $2,5 \text{ mg L}^{-1}$.

De cada diluição preparada, retirou-se uma alíquota de 5 mL e 3 gotas de solução indicadora de fenolftaleína foram adicionadas, para análise qualitativa do pH. Com isso, as amostras foram alcalinizadas com a adição de 50 μL da solução de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 50 mM. Em seguida, 100 μL do reagente de azul de metileno foram adicionados aos tubos de ensaio, os quais foram homogeneizados e, na seqüência, passaram por uma etapa de extração com a adição de 4 mL de clorofórmio P.A. Synth[®]. A extração se deu por um período de agitação (30 segundos) da mistura e outro de repouso (5 minutos) para separação das fases.

Terminada a extração, mediu-se a absorvância das amostras no espectrofotômetro no comprimento de onda de 650 nm e aferiu-se o comportamento dos pontos com relação à concentração de surfactante em cada uma.

Tendo em vista que o método utilizado consiste em um método indireto de quantificação de substâncias, após a obtenção da relação entre concentração de tensoativo e absorvância, realizou-se o mesmo procedimento experimental para a determinação da quantidade de LAS nas amostras retiradas dos reatores, antes e depois da ação da atividade metabólica dos microrganismos.

3.5. DQO

A determinação da Demanda Química de Oxigênio se deu a partir da digestão, em meio catalítico, das amostras e posterior comparação com uma curva padrão obtida previamente, utilizando-se o biftalato de potássio como composto a ser oxidado, tendo em vista que este método consiste em um procedimento indireto de quantificação. Para isto, utilizou-se a metodologia proposta por APHA, 2005 para determinação de concentrações de DQO entre 50 mg L^{-1} e 1000 mg L^{-1} .

Para o preparo da solução catalítica, sulfato de prata (Ag_2SO_4) em ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, transferiu-se 10,12 g de Ag_2SO_4 para o frasco âmbar original de 1,00 L de H_2SO_4 concentrado, deixando o sistema em repouso por 48 horas, no escuro, para completa dissolução do sulfato de prata.

A solução de digestão, solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e sulfato de mercúrio (HgSO_4) acidificada com H_2SO_4 , foi preparada a partir da secagem de cerca de 25 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a 103 °C, em estufa, por 24 h. Na sequência, 334 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados a um Erlenmeyer de 1,00 L, contendo cerca de 400 mL de água destilada e imerso em banho de gelo, à mistura, dissolveram-se 66,6 g de HgSO_4 . Em um Erlenmeyer de 2,00 L, 20,43 g de dicromato de potássio foram transferidos, quantitativamente, com água destilada e, posteriormente, seu conteúdo foi acrescido com a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e HgSO_4 previamente preparada. Por fim, completou-se o volume com água destilada.

A curva de calibração obtida para determinação da concentração de DQO nas amostras retiradas antes e depois dos ensaios nos reatores foi produzida a partir de um padrão primário de biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), DQO de 1,000 mg equivale à 1,176 mg de O_2 . Para isso, secou-se aproximadamente 500 mg de $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ até a massa constante, desta massa, 425 mg foram dissolvidas em água destilada e transferidos, quantitativamente, para um balão volumétrico de 500 mL, sendo seu volume completado posteriormente (solução mãe). O levantamento da curva de calibração deu a partir de soluções derivadas da solução mãe com a aplicação de diferentes fatores de diluição da mesma, esta diluição pode ser conferida pela Tabela 1.

As etapas de digestão e aferição da absorbância das amostras se deu da mesma forma, tanto para a confecção da curva de calibração quanto para o cálculo da DQO das amostras que foram utilizadas nos reatores.

Primeiramente, 0,75 mL da solução de dicromato de potássio foi adicionada em tubos de borossilicato com tampas rosqueáveis, nos quais foram acrescentados 1,75 mL da solução de sulfato de prata e, por último, 1,25 mL das amostras a serem analisadas, todas as etapas transferências de massas foram realizadas com o uso de pipetas automáticas. Depois de preparadas e agitadas, as soluções foram colocadas no digestor, aquecido à 150 °C, por 2 horas. Ao término da digestão e com os tubos à temperatura ambiente, foram realizadas as leituras de absorbância de cada amostra utilizando-se um comprimento de onda de 620 nm. A curva de

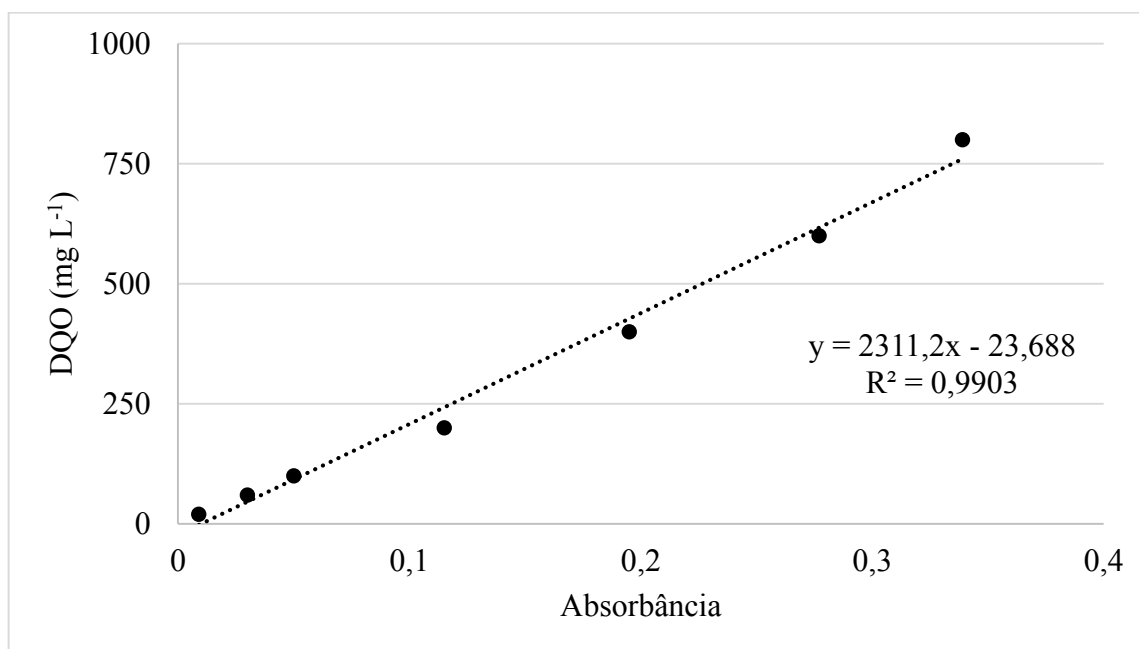
calibração obtida para a solução de dicromato de potássio usada nas análises pode ser observada pela Figura 12.

Tabela 1 - Volumes retirados da solução mãe de $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ para a confecção da curva de calibração

Concentrações Aproximadas (mg DQO L ⁻¹)	Alíquota da solução mãe (mL) para diluição em balão volumétrico de 25,0 mL
0 (branco)	0
50	1,25
80	2
100	2,5
200	5
400	10
600	15
800	20
1000	25

Fonte – Adaptado de APHA, 2005.

Figura 12 - Curva de calibração para a determinação da DQO.



Fonte – Elaborado pelo autor (2018)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SÓLIDOS

A escolha da relação solução/lodo (1:1, v/v) se deu de forma a aumentar a taxa de difusão do surfactante nos reatores (tornar o meio mais fluido), elevando assim a biodisponibilidade do substrato para os microrganismos. Citelli e colaboradores (2017) realizaram um estudo referente à atividade metanogênica específica com reatores operando em batelada com diferentes substratos, glicerol e melaço de soja, utilizando relações de 0:1 (v/v, onde todo o volume reacional era composto pelo lodo, com a adição de uma pequena quantidade mássica de substrato) e 1:1 (v/v), respectivamente. Vich e colaboradores (2010) utilizaram uma relação mássica de 1:24 nos reatores em batelada para quantidades de substrato e inóculo em seu estudo sobre a produção de metano em condições anaeróbias usando metilamina como substrato. Os dois estudos citados foram desenvolvidos com lodos provenientes do tratamento de água residuária de abatedouro de aves, Avícola Dacar, Tietê-SP, ou seja, de mesma procedência do lodo utilizado para o presente trabalho.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a quantificação dos sólidos presentes no lodo utilizado a partir das Equações 1, 2 e 3.

Tabela 2 – Valores encontrados para a quantidade de sólidos presentes no lodo utilizado para a degradação do surfactante aniônico.

	Cápsula 1	Cápsula 2	Média
ST (mg mL⁻¹)	57,08	53,23	55,15
SF (mg mL⁻¹)	9,99	9,17	9,58
SV (mg mL⁻¹)	47,09	44,05	45,57

Fonte – Autor, 2018.

Nota-se que, em se tratando de microrganismos, o teor de matéria orgânica do lodo, representada pela quantidade de Sólidos Voláteis, que está intrinsecamente relacionada com a atividade metabólica das bactérias e, conseqüentemente, com a remoção do tensoativo do meio, é muito maior do que o material mineral, os Sólidos Fixos, que não possuem influência direta na eficiência do tratamento empregado.

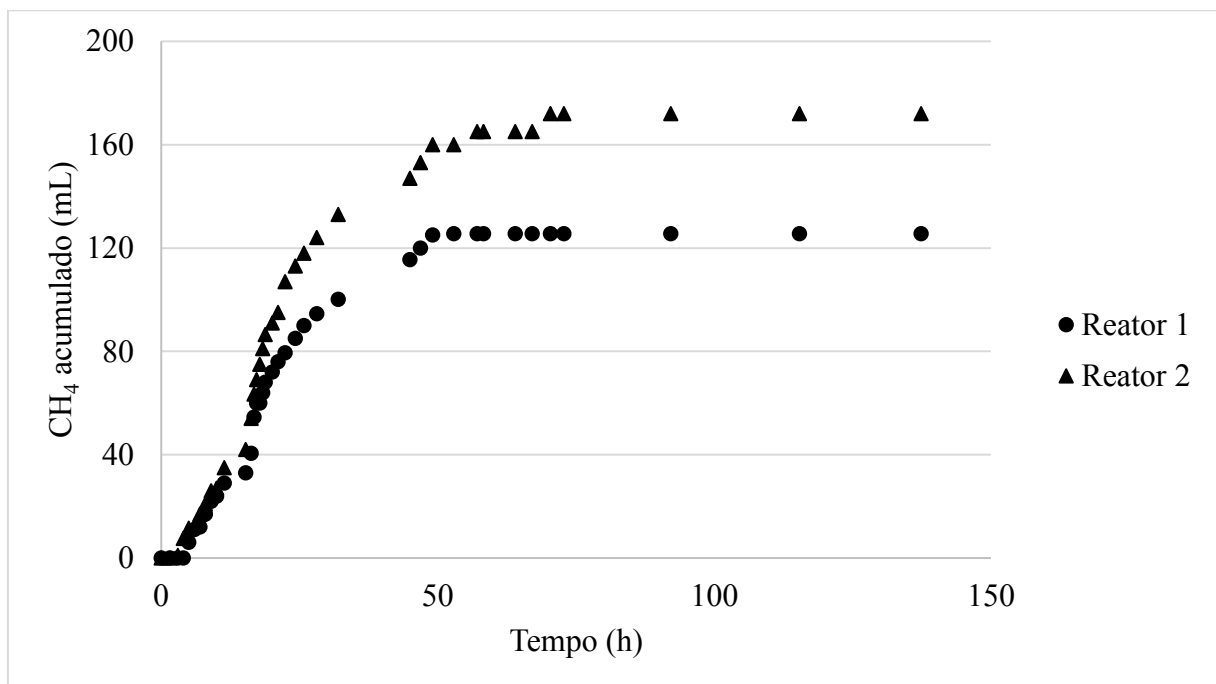
Em seu estudo sobre a degradação de LAS com o uso de reatores anaeróbios horizontais de leito fixo para produção de metano inoculados com lodo proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de águas residuárias de suinocultura, Oliveira (2006) encontrou, para esta biomassa em questão, valores médios de aproximadamente 72 mg L⁻¹ de sólidos totais, 51,9 mg L⁻¹ de sólidos voláteis totais e 20,1 g L⁻¹ de sólidos fixos.

4.2. ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME)

O estudo da AME se fez utilizando um sistema de um meio reacional com pH neutro, pois, além de favorecer o metabolismo dos microrganismos metanogênicos, ele também garante que a maior parte da amônia (NH_3) e metade do sulfeto de hidrogênio (H_2S), caso sejam produzidos, permaneçam em solução nas suas formas ionizadas (BRACK, 2012).

Para uma concentração inicial de $2,00 \text{ g L}^{-1}$ de LAS não houve inibição das bactérias produtoras de metano. O tempo necessário para a adaptação dos microrganismos ao tipo de substrato e, conseqüentemente, início da produção de CH_4 foi de cerca de 3 horas e notou-se uma estabilização do sistema depois de quase 3 dias de ensaio, como pode ser observado pela Figura 13.

Figura 13 - Quantidade de Metano acumulado em função do tempo para os reatores 1 e 2, a partir de uma solução de LAS de concentração $2,00 \text{ g L}^{-1}$ nos reatores.



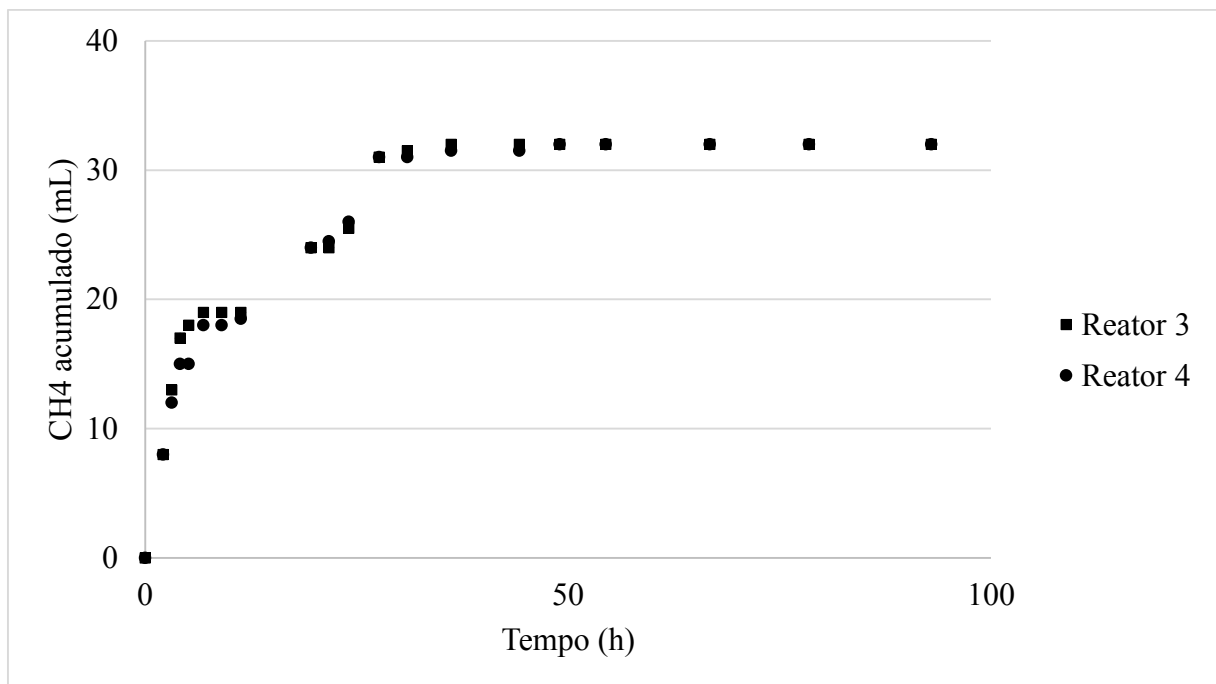
Fonte – Autor, 2018.

Apesar de apresentarem perfis semelhantes, notou-se uma diferença significativa na quantidade de biogás produzida para ambos os reatores. Tal discrepância pode ser justificada por uma diferença na quantidade de material granular gerada pelo procedimento de transferência do lodo do recipiente de estoque para o reator. Durante este processo, pôde-se notar que o reator que foi preenchido primeiro (R1) apresentou uma maior quantidade de fluido carregado para seu interior em relação ao R2.

Para atenuar esta diferença, optou-se por realizar uma etapa adicional de preparo dos reatores R3 e R4, para isso, após a montagem dos sistemas (adição da solução de LAS e do lodo utilizado para o tratamento), efetuou-se uma homogeneização dos meios reacionais por meio da mistura do conteúdo dos reatores em um béquer e um preenchimento parcial dos volumes de ambos (antes de serem fluzionados com a atmosfera de N_2 , os reatores foram completados de forma alternada com alíquotas do meio reacional até o preenchimento do volume final, para que houvesse melhor distribuição da biomassa).

Como os reatores R3 e R4 passaram por uma etapa extra de balanceamento da biomassa utilizada, os perfis de acúmulo de CH_4 em função do tempo decorrido se mostraram mais uniformes, como pode ser averiguado pela Figura 14.

Figura 14 - Quantidade de Metano acumulado em função do tempo para os reatores 3 e 4, a partir de uma solução de LAS de concentração de $5,06 \text{ g L}^{-1}$ dentro dos reatores.

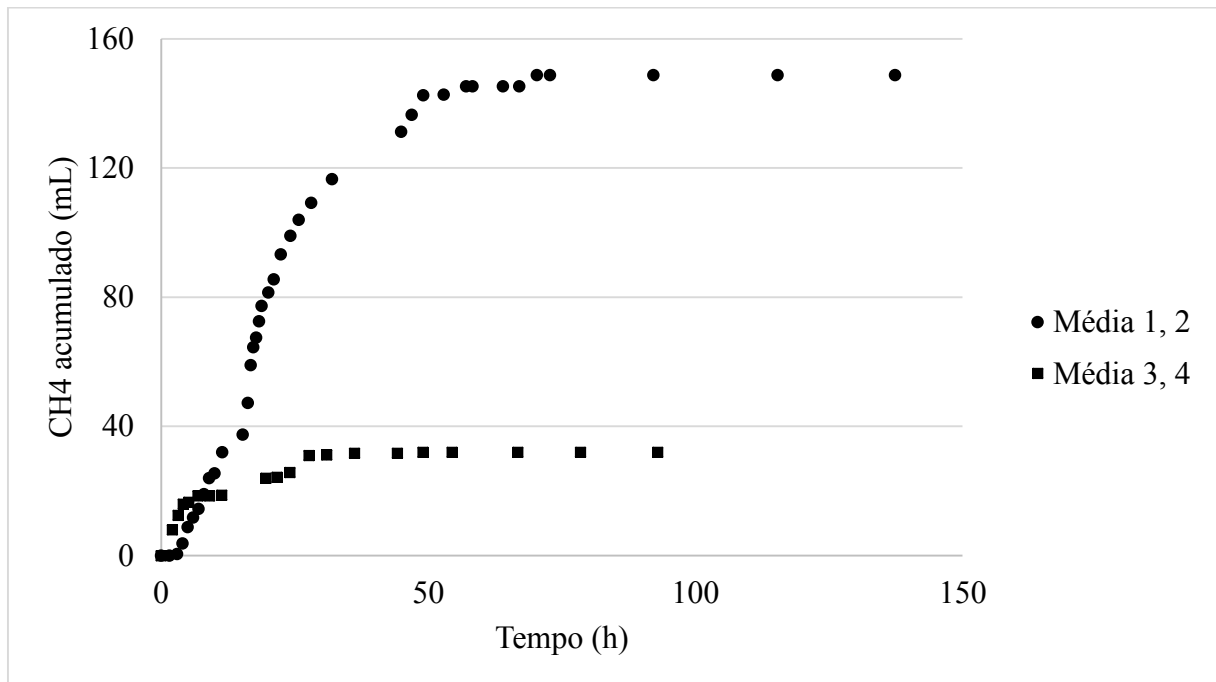


Fonte – Autor, 2018.

O aumento da concentração de surfactante empregada, para $5,06 \text{ g L}^{-1}$, foi responsável por gerar um efeito inibitório na atividade metabólica dos microrganismos metanogênicos que pode ser observado pelo menor volume de biogás produzido e pela rápida estabilização do sistema. De acordo com Garcia (2006), valores típicos de concentrações de LAS encontrados nos lodo anaeróbicos das plantas de tratamento de esgoto (*Waste-Water Treatment plants - WWTPs*) na Europa ocidental variam numa faixa de 1,5-8 mg LAS/L.

O fato da não existência de um período de adaptação dos microrganismos para os ensaios com $5,06 \text{ g L}^{-1}$ de LAS pode ser explicado devido à reutilização do lodo empregado nos ensaios dos reatores 1 e 2, que já haviam sido expostos ao substrato em questão. Uma análise mais detalhada do volume de CH_4 produzido para as diferentes concentrações empregadas pode ser feita a partir da Figura 15, que compara a produção metanogênica obtida pelas médias dos reatores durante cada ensaio.

Figura 15 - Quantidade de Metano acumulado em função do tempo para as médias dos reatores 1 e 2 em comparação com os reatores 3 e 4.



Fonte – Autor, 2018.

A máxima produção de biogás, bem como sua taxa máxima, o tempo necessário para a estabilização e a atividade metanogênica específica dos ensaios 1 e 2 podem ser observados na Tabela 3, baseada na observação dos perfis de produção de CH_4 .

A diferença na atividade metanogênica específica entre os ensaios evidencia o caráter inibitório que o aumento na concentração de LAS possui sobre a atividade metanogênica dos microrganismos presentes em lodos de tratamento referenciada por GARCIA et al, 2006. Em seu trabalho, estudando o efeito da concentração dos homólogos de LAS na digestão anaeróbia de lodo de esgoto doméstico, em diferentes concentrações de substrato, utilizando reatores em regime de batelada, Garcia e colaboradores (2006) concluíram que a adição de LAS aos digestores anaeróbios aumentaram a taxa de produção de biogás para concentrações de

surfactante de até 5-10 g LAS/kg de lodo seco e, em concentrações superiores, geraram uma inibição parcial ou total sobre a atividade metanogênica dos microrganismos.

Tabela 3 - Resultados obtidos para os ensaios biológicos.

	ENSAIO 1	Ensaio 2
Concentração de LAS	2,00 g L⁻¹	5,06 g L⁻¹
Máxima Produção (mL)	148,75	32
Taxa Máxima (mL h⁻¹)	11,20	3,89
Tempo estimado para estabilização (h)	70	45
Sólidos Voláteis (mg mL⁻¹)	45,47	
A. M. E. (gDQO/gSSV.dia)	22,95	7,08

Fonte – Autor, 2018.

Em pesquisa semelhante ao presente trabalho, sobre atividade metanogênica específica, porém utilizando o resíduo glicerol como fonte de substrato, Citelli (2017) obteve valores de atividade metanogênica específica de 0,0368 gDQO/SSV.dia e 0,0564 gDQO/SSV.dia para concentrações iniciais de 10 g.L⁻¹ e 20 g.L⁻¹ de glicerol, respectivamente. Esta diferença pode ter sido decorrência do caráter tóxico que o substrato glicerol apresenta ou devido à sua elevada concentração no meio reacional.

4.3. DETERMINAÇÃO DE LAS

O perfil de calibração, juntamente com a relação linear observado para a quantificação do LAS nos reatores antes e depois da atividade metabólica dos microrganismos, é apresentado pela Figura 16.

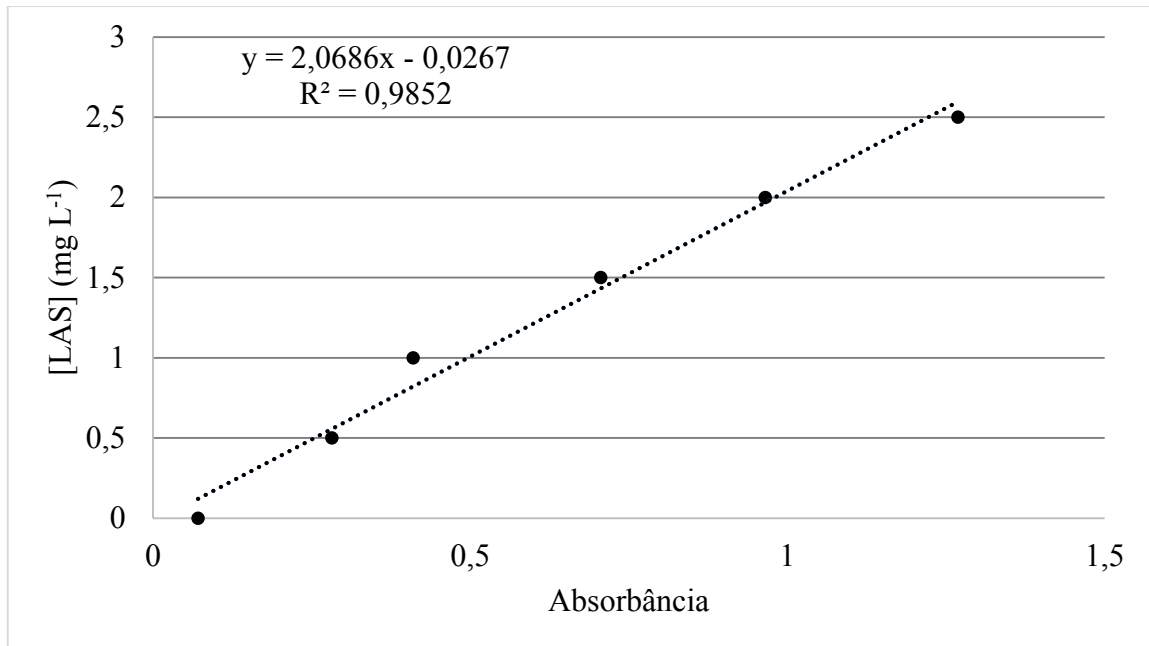
Os valores obtidos para as absorvâncias dos afluentes e efluentes e, conseqüentemente, as concentrações calculadas a partir da equação linear alcançada estão dispostos na Tabela 4:

Tabela 4 - Comparação das quantidades de surfactante aniônico nos reatores no início e final da atividade metanogênica

REATOR	Concentração LAS (mg L⁻¹)		
	Início	Final	% Remoção
1	1245	306	75%
2	836	238	72%
3	2917	931	68%
4	2586	735	72%

Fonte – Autor, 2018.

Figura 16 - Curva analítica da concentração de LAS em função da absorbância pelo método do azul de metileno.



Fonte – Autor, 2018.

Analisando os valores da concentração de LAS no início dos ensaios de atividade metanogênica, nota-se valores inferiores aos calculados para cada experimento, que eram de 2 g.L⁻¹ para os reatores 1 e 2 e 5 g.L⁻¹ para os reatores 3 e 4, respectivamente. Isso pode ter ocorrido devido ao fato das amostras terem sido coletadas após o contato da solução de LAS com o lodo anaeróbio. Nos instantes iniciais do ensaio pode ter ocorrido adsorção do surfactante à biomassa. Entretanto, analisando os valores da concentração de LAS no final dos ensaios é possível observar que a utilização de reatores anaeróbios operados em batelada, inoculado com lodos proveniente de reator UASB empregado no tratamento de dejetos de avicultura se mostrou eficiente na remoção de surfactantes aniônicos em fase líquida. Os valores de porcentagem de remoção foram superiores a 68%. Apesar dos valores para remoção de LAS serem satisfatórios, eles não coincidiram exatamente, isto se deve a fatores como heterogeneidade do meio e diferença na concentração de microrganismos em cada sistema.

Em reatores em maior escala, como no trabalho de Duarte e colaboradores (2015) que estudaram a degradação do LAS em um reator anaeróbio com volume reacional de 5 litros operado em bateladas sequenciais contendo biomassa granular sob condições desnitrificantes, observou-se que a taxa de remoção de LAS e de matéria orgânica atingiram cerca de 87% e 86, respectivamente. Vale ressaltar que a remoção engloba tanto processos biológicos de

degradação metabólica quanto processos físicos de adsorção no lodo (GARCIA, 2006 e OLIVEIRA, 2010).

O estudo relacionado à adsorção de LAS em solos realizado por Ou et al (1996), mostrou que o fenômeno de adsorção do surfactante em solos ocorre rapidamente (tempo para equilíbrio de cerca de 40 minutos, possivelmente devido à agitação empregada no sistema) e em duas etapas. Na primeira, a quantidade de LAS adsorvida aumenta linearmente com o aumento da concentração de equilíbrio da solução de surfactante, já na segunda, o aumento da taxa de adsorção se dá de forma exponencial com o aumento da concentração de LAS na solução. Já Fytianos et al (1998), estudando o fenômeno da adsorção do surfactante (10 mg/L) em sedimentos marinhos de três regiões diferentes da Grécia mostrou que, nos experimentos com diferentes concentrações de LAS, a adsorção pode ser descrita pela isoterma de Freundlich.

4.4. DQO

A Tabela 5 apresenta os valores de demanda química de oxigênio (DQO) no início e final de cada ensaio bem como a porcentagem de remoção atingida após a digestão anaeróbia ocorrida nos reatores.

Tabela 5 - Concentrações de DQO para os reatores antes e depois dos ensaios.

REATOR	Concentração (mg L ⁻¹)		
	Início	Final	% Remoção
3	8639	4204	51%
4	8339	4204	50%

Fonte – Autor, 2018.

Os reatores 3 e 4 apresentaram uma redução significativa da quantidade de matéria orgânica, com uma média de 50,50%. Oliveira e colaboradores (2006) obtiveram uma remoção de matéria orgânica próxima a 90% em reatores (RAHLF) com carga orgânica de 550 mg/L em seus afluentes. Em novo estudo realizado em 2010 sobre a influência do material suporte utilizado em reatores de leito fluidificado para a remoção de LAS de sistemas aquáticos com os seguintes materiais suportes: carvão ativado, argila expandida, pérolas de vidro e areia, Oliveira obteve uma remoção superior a 84%.

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (MMA), pela Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) classifica os corpos hídricos em 5 classes diferentes, as quais:

- Classe Especial: destinada ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; Preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral
- Classe 1: destinada ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; Proteção das comunidades aquáticas; Recreação de contato primário (natação, esqui aquático, mergulho, entre outros); Irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; Proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
- Classe 2: destinada ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; Proteção das comunidades aquáticas; Recreação de contato primário (natação, esqui aquático, mergulho, entre outros); Irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; Aquicultura e à atividade de pesca.
- Classe 3: destinada ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; Irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; Pesca amadora; Recreação de contato secundário; Dessedentação de animais;
- Classe 4: destinada à navegação e à harmonia paisagística.

Para as Classes 1, 2 e 3 de água, o CONAMA permite a presença de, no máximo, 0,5 mg LAS/L. Já para Classe especial, é vetada a presença em qualquer concentração da substância, em contrapartida, para a Classe 4 não há um limite especificado para o surfactante, contanto que materiais flutuantes, como espumas não naturais, estejam virtualmente ausentes.

5. CONCLUSÃO

A produção biológica de metano se mostrou efetiva para os reatores que apresentavam uma concentração de 2 g L⁻¹, na qual houve produção total de 148,75 mL de CH₄, com uma taxa máxima de 11,20 mL h⁻¹ e uma Atividade Metanogênica Específica de 22,95 gDQO/gSV.dia. Já para os reatores que continham concentração de LAS com cerca de 5,06 g L⁻¹, a produção total de biogás, a taxa máxima de produção, a AME e o tempo necessário foram significativamente menor, 32 mL; 3,89 mL h⁻¹; 7,08 gDQO/gSV.dia e 45 horas, respectivamente, indicando que houve uma inibição das bactérias metanogênicas por parte do substrato.

A utilização de reatores anaeróbios operados em batelada se mostrou eficiente para a remoção do LAS para as duas concentrações, apresentando uma taxa média de remoção de 73,5% para os reatores 1 e 2, e 70,0% para R3 e R4. Esta análise demonstrou que o aumento na concentração da solução de surfactante empregada nos reatores não afetou significativamente a taxa de remoção do substrato, mas a síntese metabólica de biogás.

REFERÊNCIAS

ABNT, 1989. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Água - Determinação de surfactantes aniônicos pelo método espectrofotométrico do azul-de-metileno**, Rio de Janeiro - RJ, 7 p., 1989

ANVISA, 2008. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA RDC n°40: Aprova o Regulamento Técnico para Produtos de Limpeza e Afins harmonizado no âmbito do Mercosul através da Resolução GMC n° 47/07. Brasil, 2008

APHA / AWWA / WEF, **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 21 ed, American Public Health Association, Washington D. C., 2005.

AQUINO, S. F. et. al. **Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 12, n. 2, p. 192-201, 2007

BRACK, L. B.; **Determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) Através da Biodigestão Anaeróbia de Materiais Colagênicos**. Trabalho de diplomação em engenharia química, Universidade do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre - RS; 2012.

CITELLI, I. R.; SARTI, A.; MAINTINGUER, S. I.; PIRES, L. O. **Avaliação da Geração de Metano por Diferentes Inóculos Utilizando Glicerol e Melaço de Soja Como Substrato**, COBEQ IC (Congresso, Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica), UFSCar - São Carlos - SP, 2017

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente; **Resolução n° 357**; DOU n° 053, de 18/03/2005, p 58-63.

DALTIN, D.; **Tensoativos: química, propriedades e aplicações** / Decio Daltin. – São Paulo: Blucher, 2011.

DUARTE, I.C.S, et al; **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.

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

GARCIA M. T., et al, **Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge**, ELSEVIER, Water Research 40, 2006, 2958-2964.

GARCÍA-MORALES et al. **Comparison Between Acidogenic and Methanogenic Inhibition Caused by Linear Alkylbenzene-Sulfonate (LAS)**. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 15 (1) 13-19. 2001

GRANER, C. A. F.; ZUCCARI, M. L.; PINHO, S. Z. de; **Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio(III) e dicromato**. *Eclética Química*. Fundação Editora da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, v. 23, p. 31-44, 1998.

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* 65 (2006), 278-285

MICHAEL T. M. et al, **Microbiologia de Brock**. 14. ed. Porto Alegre: Artmed, 2016

ARAB P.; **Entendendo os surfactantes: Abordagem teórica**, blog: Química Descomplica, 2017, disponível em: < <http://www.mundopoo.com.br/2017/11/11/entendendo-os-surfactantes-abordagem-teorica/> >, acesso em 11 nov. de 2018.

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.

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.

OU, Z. et al; **Adsorption of Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) on Soils**. *Chemosphere*; v. 32, n. 5; p. 827-839; 1996

PARKIN, G. F.; OWEN, W. F. **Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges**; *Journal of Environmental Engineering*; v. 112, n. 5, p. 867 - 920, 1986

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

SABESP, 1999. COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, **Norma Técnica Interna SABESP NTS 013 - Sólidos**, São Paulo, 1999.

SANZ, J.L.,et al; **Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor**. *Biodegradation*, v. 14, p. 57-64, 2003.

SILVA, G. H. **Sistema de alta eficiência para tratamento de esgoto residencial – estudo de caso na lagoa da conceição**. Monografia. Programa de graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SOUZA, L. F. C. **Avaliação da Degradação de AlquilBenzeno Linear Sulfonado (LAS) em Reatores Anaeróbios em Escala de Bancada**. Dissertação parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, 2009

SOUZA, M. E., **Fatores que influenciam a digestão anaeróbia**. Revista DAE, v. 44, n. 137, 1984.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M.; **Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP**. Eclética Química. Fundação Editora da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, v. 22, p. 49-66, 1997.

VICH, D. V.; **Comunidade microbiana e produção de metano em reator anaeróbio em batelada com metilamina como fonte de carbono**; Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.