

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL  
SHS-0342 - TRABALHO DE GRADUAÇÃO

JULIANA POLIZEL

**Degradação Anaeróbia do Alquilbenzeno Linear  
Sulfonado em Reator de Leito de Lodo Expandido**

São Carlos  
2010



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
ENGENHARIA AMBIENTAL

**Degradação Anaeróbia do Alquilbenzeno Linear  
Sulfonado em Reator de Leito de Lodo Expandido**

Aluna: Juliana Polizel

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> M. Bernadete Amâncio Varesche

Monografia apresentada ao curso de  
graduação em Engenharia Ambiental da  
Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo.



## **AGRADECIMENTOS**

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Bernadete Amâncio Varesche, pela orientação e apoio ao meu trabalho.

À equipe de LAS formada por Dagoberto Yukio Okada; Eduardo Blanco; Andressa dos Santos Esteves; Mariana Carósia; Tiago Palladino Delforno, que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento dessa pesquisa. Agradeço em especial ao Dagoberto pela constante orientação, e ao Tiago pela intensa participação no meu projeto.

A todos os colegas do LPB.

## **RESUMO**

POLIZEL, J. Degradação Anaeróbia do Alquilbenzeno Linear Sulfonado em Reator de Leito de Lodo Expandido. *Trabalho de Graduação*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (2010).

Esta pesquisa investigou a degradação anaeróbia do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reator de leito de lodo expandido (EGSB). Para tanto, foi utilizado um reator confeccionado em acrílico em escala de bancada (1,5L). O reator foi inoculado com lodo granulado proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de água residuária de avicultura (Avícola Dacar-Tietê). A alimentação foi composta por meio mineral e solução de vitaminas. O sistema foi operado em condição mesofílica (30°C) e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 32h e 26h. A operação do reator foi dividida em quatro etapas: (I) adaptação da biomassa em 48 dias e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 32h; (II) adição de  $14,2 \pm 1,2$  mgLAS/L e TDH de 32h em 52 dias; (III) adição de  $14,3 \pm 1,2$  mgLAS/L e TDH de 26h em 111 dias; (IV) adição de  $13,2 \pm 3,0$  mgLAS/L e TDH de 32h em 74 dias. Em todas as etapas foram utilizados metanol e etanol como co-substrato, perfazendo 800mg/L de demanda química de oxigênio (DQO), cuja média foi  $784 \pm 136$  mg/L de DQO. A eficiência média de remoção da matéria orgânica em cada etapa foram, respectivamente,  $98 \pm 3\%$ ;  $96 \pm 3\%$ ;  $97 \pm 2\%$  e  $94 \pm 4\%$ . Esses valores indicaram que o reator EGSB apresentou elevada eficiência de remoção de DQO e não sofreu alteração devido à adição do LAS. Em relação à presença de ácidos voláteis totais (AVT) o valor médio de todas as etapas foi de  $24,9 \pm 24,8$  mg/L no efluente. Os valores de ácidos voláteis totais foram baixos e, portanto, pode indicar estabilização do reator. Por análise de granulometria verificou-se que houve redução do diâmetro médio dos grânulos do lodo na etapa IV. Observou-se que o diâmetro médio

predominante passou de 3,5mm a 4mm para 3mm a 3,5mm nessa etapa. A remoção do LAS determinada por cromatografia líquida de alta eficiência nas etapas II, III e IV foram de  $74\pm 6\%$ ;  $49\pm 7\%$  e  $64\pm 6\%$ , respectivamente. Portanto, o TDH foi relevante para a remoção do LAS nessa configuração de reator. A menor porcentagem de remoção do LAS observada na etapa III deveu-se, principalmente, ao menor TDH nessa etapa (26h). Por conseguinte, para TDH de 32h observou-se maior remoção do LAS. A degradação biológica média do LAS obtida por meio do balanço de massa global foi de 44,8% e apenas 10,2% do LAS afluente ficaram adsorvidos da biomassa. Portanto, a principal forma de remoção do LAS ocorreu por degradação biológica.

**Palavras-chave:** surfactante, grânulos, arqueias metanogênicas, degradação biológica, reator de leito de lodo expandido

## **ABSTRACT**

POLIZEL, J. Anaerobic Degradation of Linear alkylbenzene Sulfonate in Expanded Granular Sludge Bed Reactor. *Work Graduation*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (2010).

This research investigated the anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in expanded granular sludge bed reactor (EGSB). It was used a reactor made of acrylic in the bench scale (1,5L). The reactor was inoculated with granular sludge from UASB reactor treating wastewater of aviculture (Poultry Dacar-Tietê). Feed was composed by mineral medium and vitamin solution. The system was operated under mesophilic (30°C) and hydraulic retention time (HRT) of 32h and 26h. The reactor operation was divided into four stages: (I) adaptation of the biomass in 48 days and hydraulic retention time (HRT) of 32h; (II) addition of  $14.2 \pm 1.2 \text{ mg LAS/L}$  and HRT of 32h at 52 days; (III) addition of  $14.3 \pm 1.2 \text{ mg LAS/L}$  and HRT of 26h in 62 days; (IV) addition of  $13.2 \pm 3.0 \text{ mg LAS/L}$  and HRT of 32h in 74 days. At all stages was used methanol and ethanol as co-substrate, totaling of 800mg/L chemical oxygen demand (COD), which average was  $784 \pm 136 \text{ mg/L}$ . Average removal efficiency of organic matter at each stage were, respectively,  $98 \pm 3\%$ ,  $96 \pm 3\%$ ,  $97 \pm 2\%$  and  $94 \pm 4\%$ . These results indicated that the reactor EGSB showed high removal efficiency of COD and did not change due to the addition of LAS. Regarding the presence of volatile fatty acids (VFA) the average value found in all stages was  $24,9 \pm 24,8 \text{ mg/L}$  in the effluent. The values of total volatile acid, therefore, which may indicate stabilization of reactor. Granulometric analysis showed that there was reduction in the average diameter of sludge granules in stage IV. It was observed the average diameter predominantly went from 3,5mm until 4 to 3mm until 3,5mm in this stage. The removal of LAS determined by high



performance liquid chromatography with efficiency (HPLC) in phase II, III and IV were  $74\pm 6\%$ ,  $49\pm 7\%$  and  $64\pm 6\%$ , respectively. Therefore, the HRT was relevant to the removal of LAS in this reactor configuration. The smallest percentage of LAS removal observed in stage III was due mainly to lower HRT this stage (26h). Thus, to HRT of 32h showed greater removal of LAS. The average biological degradation of LAS obtained from the overall mass balance was 44,8% and only 10,2% of affluent LAS were adsorbed on the granular biomass. Thus, the main form of LAS removal occurred by biological degradation.

**Keywords:** surfactant, granules, methanogenic archaea, biological degradation, expanded granular sludge bed reactor

## **LISTA DE FIGURA**

Figura 3.1 - Estrutura do alquilbenzeno linear sulfonado .....	5
Figura 4.1 - Esquema do funcionamento do EGSB .....	24
Figura 5.1 - Variação temporal de DQO no EGSB.....	32
Figura 5.2 - Variação temporal de LAS no EGSB.....	34
Figura 5.3 - Variação temporal de pH no EGSB .....	38
Figura 5.4 - Variação temporal da alcalinidade parcial no EGSB .....	41
Figura 5.5 - Variação temporal da alcalinidade total no EGSB.....	42
Figura 5.6 - Concentração média de ácidos orgânicos voláteis no efluente .....	43
Figura 5.7 - Porcentagem de ácidos orgânicos voláteis no efluente .....	44
Figura 5.8 - Imagens das placas de Petri referente às etapas. (A) etapa I; (B) etapa III e (C) etapa IV .....	46
Figura 5.9 - Variação dos diâmetros médios no EGSB .....	47
Figura 5.10 - Formas de ocorrência do LAS. (1) entrada do LAS solúvel; (2) LAS adsorvido no lodo; (3) saída do LAS solúvel; (4) LAS adsorvido nos sólidos suspensos do efluente.....	49
Figura 5.11- Destinação do LAS afluente em porcentagem. ....	50
Figura 5.12 - Reator EGSB após a adição de resazurina para constatação de anaerobiose .....	51

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1 - Possibilidades de remoção anaeróbia do LAS .....	15
Tabela 3.2 - Pesquisas com reator EGSB .....	20
Tabela 4.1- Etapas de operação do EGSB .....	23
Tabela 4.2 - Meio mineral .....	25
Tabela 4.3 - Análises de monitoramento do reator.....	26
Tabela 5.1 - Etapas de operação do reator EGSB.....	30
Tabela 5.2 - Síntese do monitoramento da DQO para o reator EGSB .....	31
Tabela 5.3 - Síntese do monitoramento da LAS para o reator EGSB .....	33
Tabela 5.4 - Síntese do monitoramento de sulfato e sulfeto no reator EGSB .....	36
Tabela 5.5 - Síntese do monitoramento do pH para o reator EGSB.....	38
Tabela 5.6 - Síntese do monitoramento da alcalinidade parcial para o reator EGSB.....	40
Tabela 5.7 - Síntese do monitoramento da alcalinidade total para o reator EGSB .....	41
Tabela 5.8 - Adsorção.....	48
Tabela 5.9 - Balanço de massa de LAS em ensaio de adsorção.....	49
Tabela 5.10 - Porcentagens correspondentes a Degradação Biológica e Adsorção.....	50

## **LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS**

ABS	alquilbenzeno sulfonado
ANVISA	agência nacional de vigilância sanitária
AVT	ácidos voláteis totais
CETESB	companhia ambiental do estado de São Paulo
LAS12	alquilbenzeno linear sulfonado com doze carbonos
COV	carga orgânica volumétrica
CSTR	reator contínuo de mistura completa (continuous stirred tank reactor)
DQO	demanda química de oxigênio
EC <sub>10</sub>	efeito da concentração em 10% dos indivíduos (effect concentration 10%)
EC <sub>50</sub>	efeito da concentração em 50% dos indivíduos (effect concentration 50%)
EGSB	leito de lodo expandido (expanded granular sludge bed)
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência (high performance liquid chromatography)
LAS	alquilbenzeno linear sulfonado (linear alkilbenzene sulfonate)
LPB	laboratório de processos biológicos
PFR	reator de fluxo em pistão (plug flow reactor)
Q <sub>r</sub>	vazão de recirculação (L/h)
RAHLF	reator anaeróbio horizontal de leito fixo
RALF	reator anaeróbio de leito fluidificado
SPC	sulfofenil carboxilato (sulphophenyl carboxylate)
SST	sólidos suspensos totais
ST	sólidos totais
STF	sólidos totais fixos

STV	sólidos totais voláteis
TDH	tempo de detenção hidráulica
UASB	fluxo ascendente de manta de lodo (upflow anaerobic sludge blanket)
UFC	unidade formadora de colônia
$V_a$	velocidade ascensional (m/h)

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	OBJETIVOS .....	3
2.1.	Objetivo Principal.....	3
2.2.	Objetivos Específicos .....	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1.	Alquilbenzeno linear sulfonado.....	4
3.2.	Impacto ambiental do alquilbenzeno linear sulfonado.....	5
3.3.	Impacto Ecotoxicológico do LAS .....	7
3.4.	Remoção do LAS .....	9
3.5.	Degradação anaeróbia do LAS .....	12
3.6.	Reator EGSB .....	16
4.	MATERIAL E MÉTODOS .....	22
4.1.	Descrição Geral .....	22
4.2.	Reator EGSB .....	24
4.3.	Alimentação.....	24
4.4.	Inóculo.....	25
4.5.	Análises Físico-Químicas e Cromatográficas .....	26
4.6.	Extração do LAS .....	27
4.7.	Granulometria.....	28
4.8.	Análise do Potencial Redox .....	29
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
5.1.	Operação do reator EGSB .....	30
5.1.1	Monitoramento de DQO .....	30

5.1.2	Monitoramento de LAS .....	33
5.1.3	Sulfato e Sulfeto .....	35
5.1.4	pH, alcalinidade parcial e alcalinidade total.....	36
5.1.5	Ácidos orgânicos voláteis.....	42
5.2.	Granulometria .....	45
5.3.	Extração do LAS.....	47
5.4.	Balanço de massa.....	48
5.5.	Anaerobiose no reator EGSB.....	51
5.6.	Considerações Finais .....	52
6.	CONCLUSÕES .....	53
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	54
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55





## **1. INTRODUÇÃO**

Surfactantes formam um grupo de substâncias químicas de considerável importância ambiental devido ao seu uso generalizado e elevado volume de consumo. Essas substâncias são ingredientes essenciais na maioria dos produtos de limpeza e lavanderia. Alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é o surfactante aniônico mais utilizado mundialmente na formulação de detergentes e encontra-se presente em águas residuárias domésticas e industriais. Sua presença em estações de tratamento de esgoto pode gerar problemas como formação de espuma e inibição dos microrganismos responsáveis pelo processo de tratamento biológico. Pesquisar métodos adequados para removê-lo do esgoto doméstico é de grande preocupação para a Engenharia Ambiental.

A degradação do LAS em sistemas de tratamento aeróbio vem sendo bastante estudada. Uma vez que a maior parte da biosfera é aeróbia, foi dada prioridade ao estudo e avaliação da sua biodegradabilidade sob tais condições. No entanto, há compartimentos ambientais que podem ser permanentemente (por exemplo, os digestores anaeróbios) ou temporariamente anaeróbios (por exemplo, sedimentos fluviais e solos). Surfactantes têm sido detectados em águas superficiais, sedimentos de rio e solo. O alquilbenzeno linear sulfonado muitas vezes não é degradado totalmente em sistemas de tratamento, e chegam aos ecossistemas aquáticos, acarretando efeitos nocivos a esse meio.

Estudos têm demonstrado a eficácia do processo anaeróbio na degradação do LAS, em várias configurações de reatores. Dentre essas tecnologias, a mais utilizada refere-se ao reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (*upflow anaerobic sludge blanket* – UASB). Tal configuração tem mostrado elevada eficiência na degradação de compostos xenobióticos,

como por exemplo, o LAS. Entretanto, são ainda poucos os estudos sobre a degradação do LAS em condições anaeróbias.

A partir do cenário apresentado, propôs-se o tema do presente trabalho. Essa pesquisa investigou a eficiência do reator de leito de lodo expandido (*expanded granular sludge bed*-EGSB) na degradação anaeróbia de LAS.

O reator EGSB foi desenvolvido a partir da necessidade de aperfeiçoar sistemas já consolidados, como o UASB e o reator de leito fluidificado. As principais características do EGSB são as seguintes: regime de mistura completa, fluxo contínuo, alta relação comprimento/diâmetro sendo adequado para diluir água residuária e compostos tóxicos quando aplicada à recirculação do efluente. As vantagens associadas ao reator EGSB são a alta relação volume útil e volume total, e, a expansão do lodo granulado exigir menores vazões de bombeamento. Neste reator a biomassa cresce sem a necessidade da utilização de material suporte. Devido as suas características, consegue-se minimizar os efeitos de fluxos preferenciais, curto-circuitos e zonas mortas. Além disso, o reator anaeróbio de leito de lodo expandido apresenta baixa produção de lodo. O reator EGSB vem sendo usado com sucesso no tratamento de águas residuárias, como por exemplo, arroz parboilizado, águas residuária de matadouro e efluente de cervejaria.

As possibilidades de minimizar ou eliminar a poluição dos recursos hídricos possui extrema relevância ambiental. Dessa forma, o presente trabalho avaliou a aplicação de configuração alternativa de reator anaeróbio para a remoção do LAS. No Laboratório de Processos Biológicos da EESC – USP já foram avaliadas outras configurações de reatores, tais como, UASB, leito fixo, leito fluidificado e reator operado em bateladas sequenciais. Assim sendo, essa pesquisa foi motivada exatamente como possibilidade de remoção de compostos tóxicos em sistema sem material suporte.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Principal**

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a eficiência do reator de leito de lodo expandido (EGSB) em escala de bancada na degradação do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS).

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Avaliar a influência do tempo de detenção hidráulica na remoção do LAS;
- Verificar a eficiência da remoção de matéria orgânica;
- Avaliar influência da presença de LAS na remoção da matéria orgânica, na alcalinidade e na geração de ácidos voláteis;
- Avaliar a variação do diâmetro médio dos grânulos na manta de lodo no decorrer da operação do reator;
- Determinar a porcentagem de degradação anaeróbia do LAS por meio do balanço de massa global.

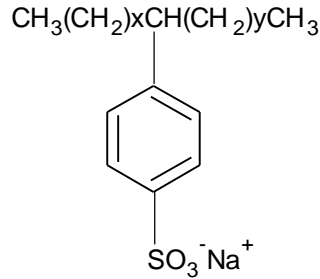
### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Alquilbenzeno linear sulfonado**

Os surfactantes ou compostos tensoativos, alteram as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas. Todos os agentes tensoativos possuem uma parte da molécula com afinidade com a água (hidrofílica) e a outra parte avessa a água (hidrofóbica). Os surfactantes podem ser classificados quanto aos radicais hidrofílicos em: aniônicos, com carga negativa em sua constituição; catiônicos, carga positiva; não-iônicos, nenhuma carga em suas moléculas; e anfóteros, com um átomo de nitrogênio com carga positiva (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 1999).

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é um surfactante aniônico que foi introduzido em 1964, como substituto do tetrapropilbenzeno sulfonado (longa cadeia carbônica com ramificações) por ser considerado biodegradável (MANOUSAKI et al., 2004). Desde então, seu consumo tem aumentado consideravelmente. LAS é o surfactante aniônico mais utilizado mundialmente na formulação de detergentes (GARCIA et al., 2005). Tem uma produção anual de cerca de 2,5 milhões de toneladas (SCHULZE, 1996).

O LAS comercial é geralmente composto por uma mistura de vários homólogos. A parte hidrofóbica é constituída de uma cadeia alquílica, com diferentes números de átomos de carbono (de 10 a 14), enquanto a outra parte, hidrofílica corresponde aos anéis aromáticos sulfonado. O grupo sulfonado pode estar ligado a qualquer átomo de carbono com exceção aos carbonos terminais da cadeia alquílica (MATTHIJS; DE HENAU, 1987).



Onde:  $7 \leq (x + y) \leq 11$  carbonos

Figura 3.1- Estrutura do alquilbenzeno linear sulfonado

Quando o composto tensoativo entra em contato com a água a parte hidrofílica fica voltada para a solução e a parte hidrofóbica fica voltada para o ar. Com isso, a tensão superficial da água diminui. As propriedades da estrutura dos surfactantes permitem que sejam aplicados em ampla variedade de usos, como produtos de limpeza, produtos de higiene pessoal (xampus e condicionantes) e fármacos (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006). Além desses usos, os surfactantes podem ser empregados para facilitar a dissolução de vários poluentes ambientais (SINGH; RAMME; WARND, 2007)

Apesar de apresentar potencial de biodegradação maior que seu antecessor, o tetrapropilbenzeno sulfonado, observa-se a recalcitrância anaeróbia do LAS. Dados da Europa mostram que as concentrações típicas em lodos ativados são menores que 0,5 gLAS/kg de matéria seca ao passo que em lodos de digestores anaeróbios varia de 1 a 30 gLAS/kg (HERA 2007).

### 3.2. Impacto ambiental do alquilbenzeno linear sulfonado

Devido ao fato de ser amplamente utilizado, o LAS é um dos compostos xenobióticos mais frequentemente encontrados no esgoto doméstico e em águas residuárias industriais. Por exemplo, no esgoto doméstico foram detectadas concentrações variando de 1 a 15 mg/L,

segundo estudo de monitoramento europeus (MATTHIJS et al., 1999). No Brasil, foi registrada concentração de surfactantes aniônicos média de 14mg/L (MORITA; SANTANA, 2005). A sua presença em esgoto doméstico e industrial pode ocasionar problemas nos ecossistemas aquáticos. Segundo Duarte (2006) e Penteado; Seoud; Carvalho (2006) a presença de LAS em águas residuárias pode acarretar:

- ❖ formação de espumas, que inibem e paralisam os processos de depuração natural ou em estações de tratamento de esgoto, visto que dificulta os processos de aeração nos tanques de tratamento de efluentes;
- ❖ diminuição da dissolução de oxigênio atmosférico na água, devido à diminuição da tensão superficial da água;
- ❖ perturbação do transporte de oxigênio através das membranas dos organismos aquáticos;
- ❖ favorecimento da eutrofização de lagos resultante do aumento da concentração de fosfatos, usados como sequestrantes nas formulações dos detergentes.

Em 1991, o LAS foi classificado como composto prioritário na lista de compostos prejudiciais encontrados em ambiente hídrico pelo Ministério do Meio Ambiente Holandês e Associação Holandesa de Sabão (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006).

Devido à aplicação extensiva, uma quantidade considerável de tensoativos aniônicos é liberada no meio ambiente causando poluição dos rios e pode acumular no lodo de sistemas de tratamento. A espuma gera muitos agravantes, entre eles a suspensão e concentração de poluentes da água, além de oferecerem grande resistência à degradação biológica onde influenciam nas trocas gasosas entre a atmosfera e o corpo d'água.

Além dos problemas citados, o acúmulo de LAS em recursos hídricos acarreta a diminuição da permeabilidade da luz (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006). Nas águas do Rio Tietê na região de Pirapora do Bom Jesus, as concentrações de surfactantes, freqüentemente se encontram acima de 0,5 mg/L (BARBOSA; VALÉRIO, 2009). Esse valor

é superior ao indicado pela CETESB 20/86. Segundo essa companhia, a concentração de surfactante deve ser menor ou igual a 0,5 mg/L para garantir águas com características desejáveis para manter a sobrevivência e reprodução dos organismos aquáticos.

Entretanto, de acordo com Cserhádi, Forgács e Oros (2002) o papel dos tensoativos aniônicos no ambiente é duplo. Tais compostos podem causar poluição ambiental com efeitos tóxicos nos organismos, todavia, podem promover a decomposição e/ou remoção de outros poluentes orgânicos e inorgânicos do ambiente.

### **3.3. Impacto Ecotoxicológico do LAS**

Surfactantes interagem com as proteínas - com a parte hidrofílica da molécula - e, portanto, pode perturbar a estrutura das células. Enquanto a parte hidrofóbica interage com os lipídios da membrana celular. Os surfactantes afetam as células vivas ao alterar o funcionamento e a integridade da membrana plasmática (SHCHERBAKOVA; LAURINAVICHIOUS; AKIMENKO, 1999). Cserhádi; Forgács; Oros (2002) relatam que os surfactantes interagem ainda com macromoléculas bioativas, tais como, amido, peptídeos e DNA, causando disfunção.

No ambiente aquático estão presentes diferentes homólogos e isômeros do LAS. Cada um destes componentes tem um grau diferente de ecotoxicidade (HERA, 2007). A toxicidade aguda do LAS aumenta com o peso molecular do homólogo, provavelmente devido à maior interação dos homólogos mais pesado com as membranas celulares (VERGE et al., 2001). A relação entre a toxicidade e o tamanho da cadeia do LAS também foi relatada por Warne e Schifko (1999).

Segundo Warne e Schifko (1999) o LAS possui elevada toxicidade. Dentre os componentes que são utilizados na formulação dos detergentes domésticos, verificou-se que

os tensoativos são responsáveis por grande parte da toxicidade medida através de testes biológicos. A ecotoxicidade de longo prazo para microbiota do solo é relativamente baixa ( $EC_{10} \geq 26$  mg LAS lodo associada/kg de solo) (JESEN, et al., 2007). O valor de  $EC_{50}$  (*half maximal effective concentration*) encontrado foi de 14mg/L. Essa concentração de LAS pode ser considerada tóxica para as arqueias metanogênicas (GARCIA et al., 2006).

A bioacumulação é outro efeito nocivo do LAS nos seres vivos e foi verificada por Sães Gomes e Gonzales (2001); Ou et al. (1997). As características dos tensoativos aniônicos facilitam sua acumulação nos organismos vivos (CSERHÁTI; FORGÁCS; OROS, 2002).

O alquilbenzeno linear sulfonado apresenta efeito inibitório para arqueias metanogênicas e bactérias anaeróbias. Houve inibição no experimento realizado por Almendariz et al. (2001) provavelmente devido a acumulação de LAS no lodo. Mösche e Meyer (2002) também estudaram a inibição da degradação anaeróbia provocada pelo alquilbenzeno linear sulfonado. Foi constatado que para concentrações maiores que 12mg/L de LAS a atividade de degradação diminuiu mesmo com maior tempo de exposição. Houve evidências de que a inibição imediata e a taxa de redução de atividade biológica estão relacionadas com a concentração de surfactante. Em contrapartida, as baixas concentrações de LAS (menores que 3mg/L) podem ter efeito positivo sobre as bactérias.

O crescimento biológico, expresso em unidades formadoras de colônia (UFC), foi considerado proporcionalmente suprimido com o aumento da quantidade de surfactante presente na cultura preparada por Abboud et al. (2007). Além disso, a cultura mista analisada apresentou maior resistência à toxicidade provocada pela elevada massa de surfactante comparada com qualquer linhagem bacteriana isolada.

Venhuis e Mehrvar (2004) informaram que 0,02 a 1,0mg/L de LAS em ambiente aquático pode causar danos às brânquias dos peixes; secreção de muco em excesso; mudança dos padrões de natação em larvas do mexilhão azul, entre outros impactos. Relataram ainda os



efeitos agudos do LAS, em água doce, sobre organismos planctônicos (incluindo bactérias e crustáceos), sob condições de campo. Os autores concluíram que a chave para proteger o ambiente contra os efeitos negativos do LAS (superfície) é o tratamento biológico dos efluentes.

### **3.4. Remoção do LAS**

Após o uso, grandes quantidades de detergentes e seus componentes são liberados para o ambiente aquático e terrestre. Em ambientes naturais, as moléculas de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) podem sofrer biodegradação, adsorção e precipitação.

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para a remoção de tensoativos aniônicos da água por processos físico-químicos e técnicas microbiológicas. Tratamento biológico, adsorção e oxidação são os principais métodos aplicados para a remoção de surfactantes. O método biológico é mais econômico quando comparado com outros métodos. A biodegradação é um processo importante para remover surfactantes presentes em águas residuárias, tanto no ambiente, como nas estações de tratamento de esgoto. A busca para solucionar o problema da formação excessiva de espuma levou a maioria dos países a adotarem surfactantes biodegradáveis.

Na produção de detergentes sintéticos, o alquilbenzeno linear sulfonado é o mais utilizado, pois pode sofrer biodegradação, qualidade requerida pela legislação brasileira em vigor. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA apresenta a regulamentação do decreto nº 79094 de 1977 que proíbe a fabricação, comercialização e importação de tensoativo aniônico não biodegradável, alquilbenzeno sulfonado (ABS).

A biodegradação molecular do LAS é possível devida a sua estrutura química, que permite a mineralização, e por conseguinte, formação de íons sulfato, gás carbônico, água,

entre outras substâncias. Todavia, a velocidade e o grau com que esse fenômeno ocorre estão relacionados com o meio e com os microrganismos, no qual o tensoativo se encontra.

Foi demonstrado que a biodegradação de tensoativos aniônicos foi mais rápida em culturas mistas de bactérias do que em culturas puras (MARCHESI et al., 1991).

Os microrganismos aeróbios promovem, sequencialmente, a oxidação da cadeia alquílica, a dessulfonação, oxidação e ruptura do anel aromático. Entre os fatores que afetam a biodegradação do LAS está sua estrutura, o tamanho da cadeia linear e a posição do grupo fenila na cadeia alquílica. Os isômeros internos possuem constante de biodegradação inferior aos isômeros externos. Por outro lado, os demais componentes das formulações comerciais, tais como enzimas (amilase, lipase, protease), polímeros naturais modificados (carboximetil celulose) e sintéticos (poli-acrilatos) e branqueadores ópticos podem afetar a remoção do tensoativo do meio ambiente (STOLL, 1997).

Existe relação entre os principais processos de remoção do LAS. O processo de adsorção acelera a biodegradação do surfactante alquilbenzeno linear sulfonado (MARCHESI et al., 1991). A adsorção pode ocorrer devido a forças químicas ou físicas, dependendo das propriedades físico-químicas, natureza do material e parâmetros ambientais (YING, 2006). Pode ser descrita através de isotermas de adsorção, sendo geralmente usada para LAS a equação de Freundlich.

A influência de íons alcalinos (Ca, Mg) ou até mesmo metais pesados, é um parâmetro essencial, uma vez que pode afetar a biodisponibilidade do LAS (SANZ et al., 2003).

A adsorção e precipitação estão relacionadas à biodisponibilidade, toxicidade e destino do LAS (WOLF; FEIJTEL, 1998). Quanto maior o peso molecular do LAS maior a taxa de precipitação. O LAS é menos biodisponível quando ocorre o fenômeno da precipitação (VERGE, 2001). A adsorção depende do comprimento da cadeia alquila, e da dureza da água.

A adsorção do LAS no lodo aumenta com o tamanho da cadeia alquila nas moléculas LAS (GARCIA et al., 2002).

Verge *et al.* (2001) estudaram a influência da dureza na toxicidade do LAS em *Daphnia magna*. A precipitação do LAS em águas com dureza entre 200 e 3000mgCaCO<sub>3</sub>/L provocou a redução do surfactante biodisponível. Pode-se observar que mesmo para dureza de 200mgCaCO<sub>3</sub>/L ocorreu notável redução da concentração de LAS: de 35mgLAS/L para 15,4mgLAS/L (redução de 56%); de 170mgLAS/L para 19,8mgLAS/L (88%); e 335mgLAS/L para 23,2mgLAS/L (93%). Dessa forma, deve-se atentar para a possibilidade de influência da dureza na determinação de LAS. Para os valores de dureza não muito elevados (entre 2000 e 3000mgCaCO<sub>3</sub>/L) a presença de íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> foi capaz de reduzir a toxicidade de LAS à *Daphnia magna*.

A principal forma de remoção do LAS é a degradação microbiana, geralmente em torno de 80% (PAINTER; ZABEL, 1989); precipitação e adsorção em sólidos suspensos podem representar de 30 a 70% (BERNA et al., 1989). Em lodos ativados são obtidas remoções de 95 a 99,5% (PAINTER; ZABEL, 1989). Sob condições aeróbias podem ser gerados produtos intermediários conhecidos como sulfofenil carboxilatos (SPC) e os produtos finais são CO<sub>2</sub>, água e sulfato (SCHÖRBERL, 1989). Por outro lado, não se conhece a rota anaeróbia de degradação do LAS: os possíveis intermediários são os SPCs (LARA-MARTIN et al., 2007), benzaldeído e ácido sulfônico (MOGENSEN; HAAGENSEN; AHRING, 2003).

Sabe-se que LAS pode inibir tanto a acetogênese a partir do propionato quanto a metanogênese a partir do acetato e hidrogênio (GAVALA; AHRING, 2002). A intensidade com que se dá essa inibição depende da concentração específica de LAS na biomassa. Segundo Gavala e Ahring (2002), a máxima concentração aceitável específica de LAS na biomassa deve ser 14mg/gSSV. Além disso, devido à complexidade da molécula de LAS e do potencial enzimático necessário, estudos verificaram a necessidade de consórcios bacterianos,

tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias facultativas para sua degradação (HRSAK, 1996; KHLEIFAT, 2006).

A presença de LAS no meio ambiente aumenta a concentração de xenobióticos. Essas substâncias inibem a degradação (HAIGH, 1996 apud PENTEADO, 2006)<sup>1</sup>. Um dos principais compostos xenobióticos degradados no esgoto em todo o mundo é alquilbenzeno linear sulfonado (LAS). Apesar da degradação do LAS estar bem estabelecida (ALMENDARIZ, et al., 2001; GIGER et al., 1989; KÖLBENER; BAUMANN; LEISINGER, 1995; SANZ et al., 2003), os mecanismos de sua degradação não estão.

### **3.5. Degradação anaeróbia do LAS**

O processo de tratamento anaeróbio é cada vez mais reconhecido como tecnologia avançada para a proteção ambiental e preservação dos recursos. Tratamento anaeróbio de esgoto está cada vez mais atraindo a atenção de engenheiros sanitários e profissionais envolvidos nessas questões relativas ao Saneamento Ambiental.

Os reatores anaeróbios de concepção mais moderna (e.g., UASB e EGSB) possibilitam alta remoção de matéria orgânica do esgoto sanitário, com custos de implantação e operação relativamente baixos, em comparação com os processos aeróbios convencionais (SANTOS, 2006).

Surfactantes são facilmente biodegradáveis em condição aeróbia, mas não em condição anaeróbia (GARCIA et al., 2006). Porém, vem sendo explorada a possibilidade de degradação do LAS em condição anaeróbia, embora seja dada maior atenção a sua degradação em condição aeróbia.

---

<sup>1</sup> HAIGH, S. D., Sci. Total Environ, p. 185-161, 1996.

A recalcitrância do LAS em relação à degradação anaeróbia foi relatada por Jesen et al. (2007). Esses autores relataram a ausência de degradação do LAS em digestores anaeróbios, devido ao fato do LAS estar presente no lodo em concentração relativamente alta (70-5.600mg/kg). A questão da alta concentração de LAS no lodo está vinculada ao seu elevado volume de consumo e à sua adsorção e precipitação. A maior concentração de LAS encontrada no lodo de ETE por Berna et al. (1989) foi 30,2g/kg . No entanto, o fato dessa elevada proporção de LAS no lodo pode ser explicada pelo alta dureza, que facilita a precipitação/adsorção de LAS (BERNA et al., 1989).

O LAS é considerado resistente à degradação em condição anaeróbia por vários estudos (SCHÖBERL, 1989 e SCOTT; JONES 2000). Porém, dados de laboratório obtidos por Mogensen, Haagensen e Ahring (2003) mostraram que homólogos de LAS (C12) foram biodegradáveis nessa condição. No reator contínuo e com mistura (CSTR-*continuous stirred-tank reactor*) 20% foi biodegradado com adição de 100mg/L de LAS. Em reator de manta de lodo com fluxo ascendente (UASB) a biodegradação, sob condição termofílica, foi de 37%, com LAS como única fonte de carbono.

Almendariz et al. (2001) realizaram experimentos com reatores UASB em série. O reator acidogênico (RA) com 0,34L e 6h de TDH foi seguido do reator metanogênico (RM) com 1,35 L e 24h de TDH, a temperatura de 35°C. A remoção de DQO no RA não foi afetada pela presença do LAS, uma vez que permaneceu em 30% durante todo o experimento; o reator metanogênico (RM) foi afetado pelo residual LAS proveniente do RA. Os autores verificaram que o LAS foi degradado, principalmente, pelas bactérias acidogênicas.

Haggensen et al. (2002) testaram a degradação anaeróbia dos alquilbenzeno linear sulfonado sulfonado (LAS), em reator CSTR. Dois reatores em escala de laboratório foram criados e executados sob condição mesofílica (37°C), com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 15 dias. O LAS12 afluente teve concentração de cerca de 100mg/L. Os dois

reatores foram operados da mesma forma por 36 dias. Após esse período, a concentração de LAS12 no reator (R1) foi aumentada para 268mg/L, enquanto, no segundo reator (R2), os sólidos totais afluente foram reduzidos para 11,4gST/L. Segundo os autores a transformação de LAS ocorreu sob condição anaeróbia. A síntese dos resultados experimentais está na Tabela 3.1. A seguir encontra-se a descrição de alguns trabalhos que também tiveram sucesso na remoção anaeróbia de LAS.

Sanz et al. (2003) avaliaram a degradação anaeróbia de LAS em dois reatores UASB. A biodegradação foi maior na ausência de co-substratos do que na presença de fontes adicionais de carbono. Isso indicou que o surfactante pode ser parcialmente utilizado como fonte de carbono e energia por bactérias anaeróbias. O tempo de detenção hidráulica (TDH) adotado foi de 24h, e temperatura média durante o experimento foi mantida em 30°C. A atividade metanogênica manteve-se elevada e estável durante todo o experimento.

Duarte (2006) utilizou reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para avaliar a degradação do LAS. Dois reatores foram analisados: um inoculado com lodo proveniente de tratamento de esgoto sanitário (R1) e o outro inoculado com água residuária de suinocultura (R2). R1 e R2 foram alimentados com esgoto sintético e 14mg/L de LAS. Espuma de poliuretano foi utilizada como material suporte em ambos os reatores. Os reatores apresentaram remoção de LAS semelhantes, em torno de 35%. Aproximadamente, 7% do LAS adicionado no afluente ficaram adsorvidos na espuma de poliuretano. A adição de LAS não influenciou a estabilidade do reator.

Para analisar o potencial de degradação anaeróbia do LAS, Oliveira (2010) utilizou reator anaeróbio de leito fluididizado (RALF) preenchido com areia como material suporte. Primeiro, realizou-se testes com os materiais suporte - areia, pérolas de vidro, carvão ativado e argila expandida - em reatores de menor escala. Todos os reatores foram mantidos em condição mesofílica (30°C). O TDH adotado foi de 18h. Entre os materiais testados a areia

apresentou melhor aplicabilidade. Nesta pesquisa constatou-se que o reator de escala de bancada removeu 93% de LAS, sendo a adição média de 32,3mg/L de LAS. Observou-se que a presença de LAS não influenciou a remoção de DQO.

As condições de temperatura dos trabalhos descritos foram predominantemente mesofílicas. No experimento de Lobner et al. (2005) não houve diferença em relação à eficiência de remoção de LAS em condição termofílica (55°C) e mesofílica (37°C).

A Tabela 3.1 sintetiza algumas pesquisas científicas sobre degradação anaeróbia do LAS em condição mesofílica.

Tabela 3.1 - Possibilidades de remoção anaeróbia do LAS

Configuração do reator	LAS inicial (mg/L)	Remoção (%)	Referência
UASB	100	37	Mogensen, Haagensen
CSTR	100	20	e Ahring (2003)
CSTR	100	14 a 25	Haagensen et al. (2002)
RAHLF	14	35	Duarte (2006)
RALF	14	93	Oliveira et al. (2009)
UASB	4-5	64-85	Sanz et al. (2003)
UASB	20 e 50*	68 e 33	Almendariz et al. (2001)

\*Duas etapas: adição de 20mg/L em um intervalo de tempo e depois a concentração adicionada passou a ser 50mg/L em outro período.

Muitos processos de tratamento anaeróbio são susceptíveis de serem afetados pela toxicidade do surfactante (MÖSCHE; MEYER, 2002). Porém, através dos trabalhos apresentados pode-se verificar que a biodegradação anaeróbia não foi inibida pela presença de LAS. Há pesquisas em que a influência do LAS sobre a atividade biológica não foi observada. No trabalho de Sanz et al. (2003) a inibição da atividade metanogênica ou qualquer outro efeito negativo sobre a biomassa, devido à presença de LAS, não foram observados.

Entre as pesquisas analisadas houve divergência em relação à influência da presença do LAS na remoção de DQO. Haagensen et al. (2002) observaram correlação entre a remoção de LAS e DQO. Outros autores relataram que a presença do LAS não influenciou a remoção da DQO (DUARTE, 2006; OLIVEIRA, 2010).

Sanz et.al. (2003) afirmaram que a remoção do LAS foi maior na ausência de substratos, ou seja, a presença deles foi negativa na remoção do LAS.

Para Mungray e Kumarb (2009) os riscos para os ecossistemas aquáticos e terrestres são maiores quando efluentes e lodos são tratados anaerobiamente. O risco é maior devido ao fato das concentrações de LAS serem altas no lodo quando o esgoto é tratado por via anaeróbia.

Vale ressaltar que a capacidade de degradação anaeróbia do consórcio bacteriano é muito maior do que as células individuais (Khleifat, 2006). Abboud et al. (2007) também observaram vantagens do consórcio de organismos na biodegradação do LAS, neste caso, o consórcio foi de bactérias anaeróbias facultativas.

### **3.6. Reator EGSB**

O EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) é uma das evoluções mais recentes do conceito de reator de manta de lodo de fluxo ascendente, UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). O UASB foi desenvolvido na Holanda no final de 1970 para tratamento anaeróbio de resíduos de baixa resistência (LETTINGA et al., 1980).

O reator leito de lodo granular expandido (EGSB) é uma modificação do reator UASB tradicional. Ambos são inoculados com lodo granular, mas as condições hidrodinâmicas são diferentes. A utilização da recirculação do efluente em um reator UASB (ou uma alta relação entre altura e diâmetro) resultou no reator EGSB (SEGHEZZO et al., 1998). A maior



velocidade de fluxo ascendente mantém o leito de lodo granular em uma condição expandida (ZOUTBERG; FRANKIN, 1996). Pode-se aumentar a velocidade de fluxo quando se utiliza os dois artifícios: através da utilização de reatores de altura elevada, ou pela incorporação de uma recirculação do efluente, ou de ambos. O sistema EGSB opera em velocidades muito mais elevadas do que o reator UASB convencional.

O maior fluxo permite expansão parcial (fluidização) do leito de lodo granular, melhora o contato do lodo granulado com o composto a ser removido, bem como reforça a segregação de pequenas partículas suspensas inativas do leito de lodo (COLUSSI et al., 2009).

Segundo Bhattacharyya e Singh (2010) o reator EGSB pode ser modelado como um reator com fluxo em pistão (*PFR-plug flow reactor*), com recirculação. O PFR exige volume inferior a um reator de mistura completa, para operar com determinada eficiência de remoção no caso para certa água residuária. Um reator EGSB atinge este baixo volume devido ao seu regime de fluxo em pistão. A mistura é necessária para a distribuição eficiente do substrato em todo o interior do reator. Isto é conseguido por reciclagem de efluentes. Pode-se afirmar que o reator EGSB combina as vantagens do PFR e do reator de mistura completa.

Para um dado efluente, a exigência de volume de um reator EGSB será muito menor de um reator UASB para o mesmo grau de remoção. Além disso, através da reciclagem de águas residuais, o leito é expandido, o volume morto e curto-circuito são reduzidos. O reator EGSB foi adequado para reduzir os choques de pH, favorecendo a atividade de formação bacteriana metanogênica (BHATTACHARYY; SINGH, 2010).

Reatores EGSB podem ser operados para tratamento de efluentes das indústrias químicas, bioquímicas e biotecnológicas. Segundo Zoutberg, Been (1997) o reator EGSB suporta até 30kgDQO/m<sup>3</sup>.d. De acordo com Seghezze et al (1998), devido a suas

características o reator EGSB suporta altas cargas orgânicas, maiores que 40kgDQO/m<sup>3</sup>.d e, conseqüentemente, apresenta maior produção de biogás.

A diluição do afluente promovida pela aplicação de recirculação do efluente permite o tratamento de compostos tóxicos no reator EGSB. Poluentes solúveis são eficientemente tratados nesses reatores, entretanto os sólidos suspensos não são removidos substancialmente devido à alta velocidade ascensional ( $V_a$ ) (SEGHEZZO et al., 1998). Foi provado também que águas residuárias com menor carga orgânica podem ser eficientemente tratadas em reator EGSB (KATO et al., 1994 e KATO; REBAC; LETTINGA, 1999).

A redução da concentração de substrato diminui a taxa de reação e a concentração muito elevada contribui para inibição do crescimento microbiano. O controle de concentração, portanto, desses compostos no reator é crítico e de importância vital. A recirculação do efluente ajuda a manter a concentração de compostos inibitórios no reator dentro da faixa adequada (HWANG; CHENG, 1991). No entanto, certa quantidade de biomassa/lodo granulado pode ser lavada para fora do reator devido à alta velocidade superficial resultante da recirculação do efluente e produção de biogás (LAY; CHENG, 1998).

O reator de leito de lodo expandido consiste em um recipiente cilíndrico contendo lodo granulado que é expandido pela velocidade ascendente do líquido. O afluente e o efluente recirculado entram no reator pela base, com auxílio de bombas para vencer a pressão da coluna de água. A velocidade ascensional decorre das taxas de escoamento da alimentação e recirculação. No topo de reator existe um dispositivo, na forma de copo, que garante a eficiência da separação das fases sólidas, líquidas e gasosas.

O reator EGSB tem sido utilizado para remoção de matéria orgânica de diversas águas residuárias. Kato, Rebac e Lettinga (1999) investigaram o tratamento anaeróbio de efluentes de cervejaria, utilizando reator EGSB em escala piloto. A concentração da DQO afluente ficou entre 600mg/L e 900mg/L, mostrou eficiência de remoção de DQO de

aproximadamente 100% depois de 100 dias de operação. O TDH aplicado foi de 2h. Os experimentos foram realizados com a temperatura variando de 30°C a 12°C e, posteriormente, fixado em 20°C. A Tabela 3.2 sintetiza resultados obtidos no experimento. A conclusão do trabalho foi de que o EGSB tem potencial para ser explorado no tratamento anaeróbio de efluentes da cervejaria, mesmo em baixas temperaturas.

Costa et al. (2007) estudaram o comportamento de reator EGSB com a aplicação de dois choques tóxico de detergente comercial: (I) 150mgDQO/L durante 56h; e (II) 300mgDQO/L durante 222h. O reator EGSB foi alimentado com 1500mgDQO/L na forma de etanol e o detergente comercial era composto por éter glicol (1-10%), surfactante aniônico (1-10%), aditivos de performance (1-10%), corantes (1%) e água (>60%). A remoção de DQO não foi afetada no primeiro choque, mas após 80 h da aplicação do segundo choque houve redução da eficiência de 75 a 17%. Em ambos os choques a atividade metanogênica diminuiu (no primeiro choque foi estimulada nas primeiras 8 h), sendo que apenas após o primeiro choque foi observada recuperação, 5 dias após o fim do tempo de exposição.

Núñez e Martínez (2007) investigaram o desempenho do reator EGSB para tratamento de águas residuárias de abatedouro sob condições mesofílicas (35°C). O reator foi inoculado com lodo granular de um reator anaeróbio de uma fábrica de cerveja. As porcentagens de remoção média de matéria orgânica foi de 67% para o total de carga orgânico 15kgDQO/L.d e um tempo de retenção hidráulica (TDH) de 5h. Sólidos suspensos totais (SST) foram removidos a taxa de 90% (para cargas de sólidos suspensos totais de 6SSTkg m<sup>-3</sup>/d).

Estudou-se também o uso de um reator anaeróbio de leito granular expandido (EGSB) para o tratamento de efluente da indústria de arroz parboilizado. Avaliou-se a eficiência de remoção de DQO solúvel para diferentes cargas orgânicas. A temperatura do sistema foi mantida em 30°C e tempo de detenção hidráulica foi de 5 horas. A velocidade ascensional foi de 4m/h, conseguida através da recirculação do efluente. O reator EGSB foi viável para o

tratamento do efluente da indústria de arroz parboilizado. A remoção de DQO variou entre 63% e 83%. (SCHULZ et al., 2001). A eficiência de remoção de DQO solúvel e as correspondentes cargas orgânicas estão listadas na Tabela 3.2.

A Tabela 3.2 resume algumas pesquisas realizadas com reatores EGSB utilizados no tratamento de água residuária.

Tabela 3.2 - Pesquisas com reator EGSB

Vol. (L)	TDH (h)	V <sub>a</sub> (m/h)	Carga orgânica (gDQO/L.d)	Afluente	Condição	Remoção (%)	Referência
225,5	1,2	5,8	11-16,5	Efluente	Mesofílica* (30 a 12°C 20°C)	75-35	Kato <i>et al.</i> (1999)
	2,1-1,2	4,4-7,2	12,6	cervejaria		80	
1,15	7,8	3,9	4,3-5,0	Etanol, bicarbonato, macro e micronutrientes	Mesofílica (37°C)	17-75	Costa <i>et al.</i> (2007)
2,7	5	8	15000	Água Residuária de matadouro	Mesofílica (35°C)	90	Núñez <i>et al.</i> (2007)
4,35	5	4	1-5-9-11	Arroz parboilizado	Mesofílica (30°C)	72-83-63-73	Schulz <i>et al.</i> (2001)

\* Predominantemente mesofílica.

Arantes (2001) trabalhou com dois reatores EGSB, um anaeróbio e outro aeróbio, para o tratamento de esgoto doméstico, tendo maior ênfase para a remoção de DQO e de sólidos suspensos. O reator anaeróbio operou com TDH de 8 e 4 horas. Para TDH de 8 e 4 horas obteve-se DQO bruta efluente de 93mg/L e 85mg/L, respectivamente. A eficiência de remoção de DQO filtrada em ambas as fases esteve próxima de 75%, para COV máxima de

1,78gDQO/L.d. A concentração de SST esteve sempre abaixo de 30mg/L, com uma concentração de 15mg/L na última fase.

Em vista da recalcitrância anaeróbia do LAS diversos estudos foram realizados no Laboratório de Processos Biológicos – LPB (Escola de Engenharia de São Carlos/USP), empregando as seguintes configurações de reatores: horizontal de leito fixo (DUARTE et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009), de leito fluidificado (OLIVEIRA et al. 2010) e bateladas seqüenciais (DUARTE et al., 2007). Dentre os reatores estudados, o de leito fluidificado usando areia foi o que apresentou melhor eficiência de remoção (acima de 90%). Todavia, o custo de bombeamento para fluidificação de um leito de areia torna esse reator menos atraente para aplicação em escala real. O reator de leito de lodo expandido (*Expanded Granular Sludge Bed* – EGSB) utiliza lodo granulado, cuja expansão exige menores vazões de bombeamento que um leito de areia. Suas características são similares ao reator de leito fluidificado, isto é, regime de mistura completa, alta relação comprimento-diâmetro, e adequado para diluir águas residuárias quando aplicada a recirculação efluente (SEGHEZZO, et al., 1998).

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. Descrição Geral**

Esse trabalho foi realizado com a finalidade de avaliar a degradação de alquilbenzeno linear sulfonado, LAS, em reator anaeróbio de leito de lodo expandido, EGSB. Foi montado um reator em escala de bancada operado em fluxo contínuo com vazão aproximada de 50ml/h nas etapas I,II e IV, somente na etapa III foi usada vazão de cerca de 60ml/h. O reator foi alimentado com meio mineral e solução de vitaminas. Durante todo o experimento, foram usados etanol e metanol como co-substratos, perfazendo 800mg/L de demanda química de oxigênio (DQO). A vazão de recirculação ( $Q_r$ ) utilizada foi de 5L/h. A recirculação tem a finalidade de promover a diluição do contaminante, LAS. Nessas condições, o presente trabalho avaliou a remoção do LAS e matéria orgânica em diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH).

Para análise da influência do tempo de detenção hidráulica (TDH) na degradação de LAS e matéria orgânica utilizou-se, ao longo das etapas de operação, TDH de 32h e 26h. A primeira etapa de operação do reator, com TDH de 32h foi relacionada com o período de estabilização do sistema. A partir da segunda etapa, adicionou-se LAS. O TDH inicial foi de 32h (etapa I e II) depois passou a ser 26h (Etapa III) e retornou a 32h na última etapa (etapa IV). As características operacionais de cada etapa estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Etapas de operação do EGSB

<b>Etapa</b>	<b>Alimentação</b>	<b>TDH (h)</b>
I	meio mineral	32
II	meio mineral acrescido de 15mgLAS/L	32
III	meio mineral acrescido de 15mgLAS/L	26
IV	meio mineral acrescido de 15mgLAS/L	32

Na etapa IV o reator voltou a operar nas condições da etapa II para verificar se os resultados iniciais tiveram maior interferência da adsorção.

Durante a operação do reator realizou-se análises de monitoramento de matéria orgânica (DQO), concentração de LAS, alcalinidade, concentração de ácidos voláteis totais, sólidos suspensos efluente, sulfato e sulfeto. Além do controle diário da vazão. Realizou-se também extração do LAS adsorvido no lodo granulado e granulometria.

O experimento foi instalado no Laboratório de Processos Biológicos (LPB), Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS-EESC-USP). O reator foi mantido em condição mesofílica, em câmara climatizada a 30°C. A alimentação ficou mantida sob refrigeração. O reator foi inoculado com lodo granulado proveniente de reator UASB de abatedouro de aves.

## 4.2. Reator EGSB

Foi utilizado reator EGSB com volume útil de 1,5 L, aproximadamente. O reator foi confeccionado em acrílico com 0,05m de diâmetro e 1,2m de altura. Existe um dispositivo no topo do reator para garantir a separação entre as fases sólida, líquida e gasosa, e um distribuidor de vazão na sua base. O reator foi confeccionado com seis pontos de amostragem igualmente espaçados ao longo do reator. A Figura 4.1 apresenta o esquema de funcionamento de um reator EGSB.

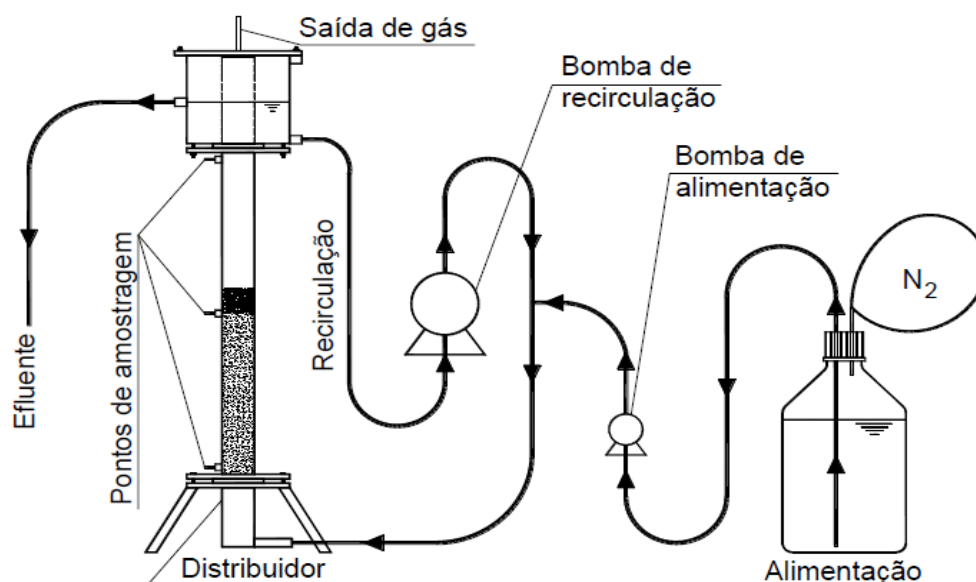


Figura 4.1 - Esquema do funcionamento do EGSB

## 4.3. Alimentação

O reator foi alimentado com meio mineral (ANGELIDAKI; PETERSEN; AHRING, 1990), descrito na Tabela 4.2, solução de vitaminas (TOUZEL; ALBAGNAC, 1983), acrescido de etanol e metanol perfazendo DQO de 800 mg/L, nas fase I, II, III e IV.

Prepararam-se soluções com componentes do meio mineral, na proporção indicada na Tabela 4.2. Posteriormente, foi acrescentada a alimentação quantidades das soluções



corresponde ao volume do garrafão utilizado (5,5L). Completou-se o volume do garrafão com água de torneira. Teve-se preocupação constante em homogeneizar os componentes do meio mineral no garrafão.

As concentrações dos componentes do meio mineral e solução de vitaminas estão expressas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Meio mineral

<b>Componentes</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Componentes</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
NH <sub>4</sub> Cl	1.000	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,05
NaCl	100	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,05
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	25	AlCl <sub>3</sub>	0,05
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	50	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,05
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	400	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,092
FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	2	EDTA	0,5
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,05	HCl concentrado	1 µL/L
ZnCl <sub>2</sub>	0,05	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,1
CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,038		

#### **4.4. Inóculo**

O inóculo utilizado foi lodo granulado proveniente de reator UASB usado no tratamento de água residuária de abatedouro de aves (Avícola Dakar S/A, Tietê/SP). Este inóculo foi escolhido devido à grande diversidade microbiana. Além disso, esse inóculo foi utilizado por se encontrar na forma de grânulos.

O lodo utilizado neste trabalho foi submetido à determinação de sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV) e fixos (STF) de acordo com a metodologia descrita em APHA (2005) no início e no final da operação do reator.

#### 4.5. Análises Físico-Químicas e Cromatográficas

Amostras afluentes e efluentes do reator EGSB foram analisadas seguindo a frequência e parâmetros apresentados na Tabela 4.3. Análises de sulfato, sulfeto e sólidos suspensos foram realizadas apenas com amostras de efluente. As análises de sulfato, sulfeto e LAS foram realizadas a partir da etapa II.

Tabela 4.3 - Análises de monitoramento do reator

Parâmetro	Método	Frequência das análises	Referência
Ácidos voláteis (mg/L)	Cromatográfico	2X semana	Moraes <i>et al.</i> (2000)
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	Titulométrico	2X semana	Dillalo e Albertson (1961) modificada por Rippley <i>et al.</i> (1986)
DQO bruta e filtrada(mg/L)	Colorimétrico	2X semana	APHA (2005)
LAS (mg/L)	Cromatográfico HPLC	2X semana	Duarte <i>et al.</i> (2006)
Vazão (ml/h)	Volumétrico	Diariamente	-
pH (unidade)	Potenciométrico	2X semana	APHA (2005)
Sólidos suspenso	Gravimétrico	1X semana	APHA (2005)
Sulfato (mg/L)	Turbidimétrico	1X semana	APHA (2005)
Sulfeto (mg/L)	Colorimétrico	1X semana	APHA (2005)

O método utilizado para medição de sulfato (Turbidimétrico-RACH) fornece números inteiros. Dessa forma, os valores fornecidos pelo método resultam de arredondamentos.

Análises de sólidos totais do reator (APHA *et al.*, 2005) e extração de LAS adsorvido no lodo granulado (Duarte *et al.* (2006) foram realizadas ao final do experimento.

#### **4.6. Extração do LAS**

O ensaio de adsorção consistiu na extração e posterior quantificação do LAS adsorvido no lodo. O LAS pode adsorver nas membranas celulares dos microrganismos que compõem o lodo. Determinar a quantidade do LAS que adsorve é relevante para estimar a possível interferência da adsorção do LAS na degradação do surfactante. A adsorção pode ser considerada como remoção temporária. Em determinadas condições, o LAS adsorvido pode vir a ser encontrado de forma livre no ambiente, fenômeno conhecido como dessorção. Dessa forma, considera-se que a remoção efetiva é de origem biológica.

Amostras para extração do LAS foram coletadas do interior do reator e do efluente. O lodo que permaneceu no interior do reator, até o período do ensaio, pode ter sofrido adsorção do LAS, os efluentes liberados a fluxo contínuo contem sólidos suspensos que também podem ter adsorvido LAS. Se as partículas que deixam o reator adsorvem LAS, o efluente carrega LAS para fora do sistema.

Para a extração do LAS adsorvido no lodo, primeiramente, fragmentou-se o lodo com bastão vidro. Depois, acrescentou-se metanol ao lodo fragmentado nos frascos Falcon até 50ml. Foram colocados os frascos no banho de ultra-son por 30min e ligado no máximo O banho de ultra-son foi preparado colocando-se água a 50°C. Posteriormente, centrifugou-se guardando o sobrenadante. Repetiu-se duas vezes o procedimento de adicionar metanol, centrifugar e guardar o sobrenadante. O total foi de três banhos de metanol.

Por último, evaporou-se, em banho a 60°C, para diminuir o volume. Determinou-se a concentração do LAS no volume restante após a evaporação. A partir do volume da amostra

do reator e da massa do lodo obteve-se a massa do LAS adsorvido (mg) por massa do lodo (gSST).

A concentração de LAS foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) baseada em metodologia desenvolvida por Duarte et al. (2006).

#### **4.7. Granulometria**

A variação do tamanho dos grânulos no leito de lodo do reator EGSB foi acompanhada por granulometria ao final das etapas I, III e IV.

A granulometria do lodo granulado foi realizada em microscópio Olympus BHZT com câmara acoplada para captura de imagem. O software Image-Pro Plus 4.5 foi usado para o tratamento das imagens, contagem e medição do diâmetro médio dos grânulos, seguindo metodologia adaptada de ALPHENAAR; PEREZ; LETTINGA., (1993).

Uma amostra do lodo granulado foi retirada do reator para análise do tamanho dos grânulos. A amostra foi lavada com água destilada para eliminar partículas não granuladas. O excesso de água foi removido por sucção feita por uma seringa. Os grânulos foram distribuídos cuidadosamente em placa de Petri para posterior medição do seu tamanho médio através do software. A necessidade de separar com cuidado os grânulos é importante para possibilitar a medição de forma automática. Foi necessário preparar duas placas de Petri contendo grânulos para satisfazer essa condição. O procedimento de disposição foi realizado rapidamente para evitar a desidratação e, por conseqüência, alterar as características dos grânulos. Uma régua graduada foi colocada junto à placa de Petri, para captura da imagem dos grânulos.

#### **4.8. Análise do Potencial Redox**

Após determinado tempo de operação, utilizou-se um sifão disposto no topo do reator para o teste de anaerobiose com resazurina.

Adicionou-se 1,5 ml (proporção de 1ml/L) de corante resazurina a 0,1% na alimentação do reator, conforme o protocolo desenvolvido no Laboratório de Processos Biológicos (LPB-EESC/USP).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Operação do reator EGSB

O reator EGSB esteve em operação durante 285 dias. O tempo de operação se dividiu em quatro etapas de acordo com a Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Etapas de operação do reator EGSB

Etapa	Alimentação	TDH (h)	Tempo de Operação(d)
I	meio mineral	32	1 a 47
II	meio mineral acrescido de $14,2 \pm 1,2$ mgLAS/L	32	48 a 99
III	meio mineral acrescido de $14,3 \pm 1,2$ mgLAS/L	26	100 a 211
IV	meio mineral acrescido de $13,2 \pm 3,0$ mgLAS/L	32	212 a 285

#### 5.1.1 Monitoramento de DQO

Os valores de concentração de matéria orgânica foram obtidos através do método espectrométrico. A média da DQO afluyente foi de  $784 \pm 136$ mg/L, considerando as quatro etapas de operação. A correspondente média de DQO efluente filtrada foi de  $30 \pm 23$ mg/L. Considerando todas as etapas de operação, o desvio padrão da DQO afluyente e efluente foram, respectivamente, 17,3% e 76,7%.

Os valores médios de DQO em cada etapa estão na Tabela 5.2. A Figura 5.1 representa a variação temporal da DQO e sua remoção correspondente.

A DQO média na etapa I foi bem abaixo de 800mg/L, comparada com as outras etapas, devido à adição de LAS em quantidade insuficiente. A adição do LAS

Tabela 5.2 - Síntese do monitoramento da DQO para o reator EGSB

		<b>DQO</b>		
		Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Remoção (%)
<b>Etapa I</b>	média e desv. pad.	573±140	11±12	97,6±3,0
	Mínimo	308	0	90,8
	Máximo	768	30	100,0
<b>Etapa II</b>	média e desv. pad.	812±92	30±25	96,3±3,4
	Mínimo	695	0	86,2
	Máximo	993	97	100,0
<b>Etapa III</b>	média e desv. pad.	857±82	30±17	96,5±2,0
	Mínimo	619	0	93,1
	Máximo	1018	61	100,0
<b>Etapa IV</b>	média e desv. pad.	798±78	45±25	94,2±3,8
	Mínimo	585	1	84,3
	Máximo	910	92	100,0

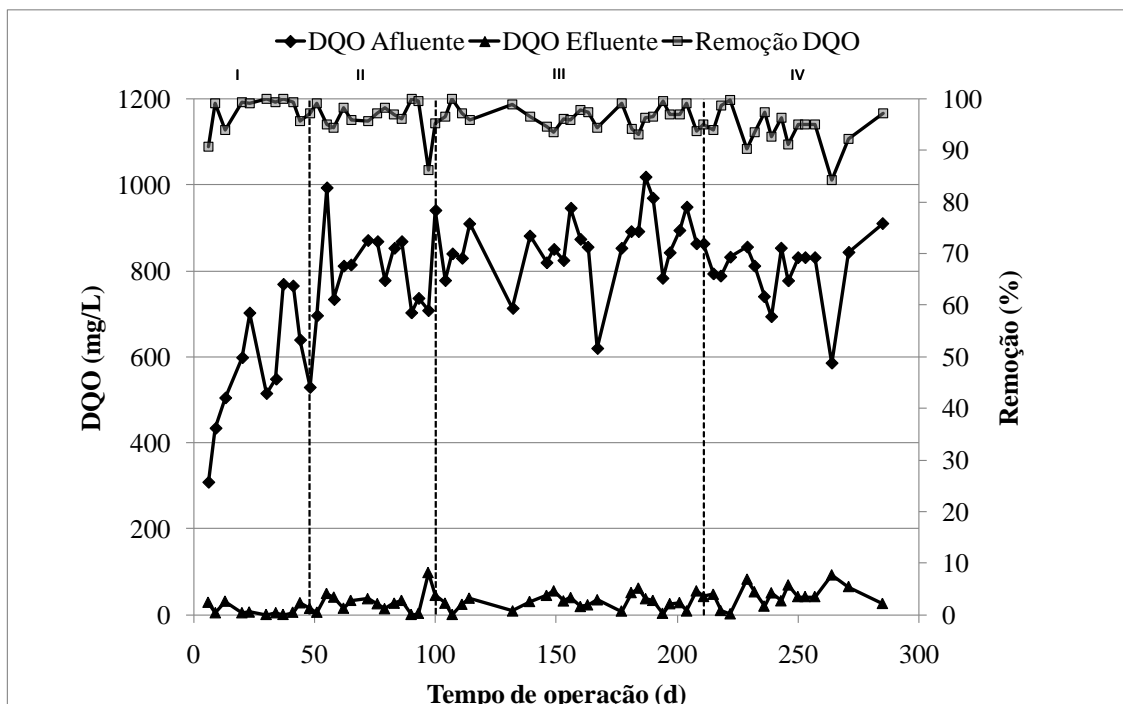


Figura 5.1 - Variação temporal de DQO no EGSB

Apesar da diferenças de remoção da DQO, entre as etapas, serem pequenas, pode-se fazer alguns apontamentos. Na etapa I, constatou-se menor concentração média de DQO afluente e maior remoção da DQO. Esses fatores podem estar relacionados, ou seja, menores cargas orgânicas podem favorecer maiores taxas de remoção de DQO. Além disso, na primeira etapa, não houve adição do LAS, que pode ter influenciado na atividade metabólica dos microrganismos responsáveis pela remoção da DQO.

A remoção média, no período total de operação, foi de  $96,1 \pm 3,0\%$ . Os resultados de remoção da DQO podem ser considerados satisfatórios. A remoção da DQO não sofreu forte variação ao longo das etapas, ou seja, a mudança de TDH e a presença de LAS não afetaram, substancialmente, a remoção da DQO.



### 5.1.2 Monitoramento de LAS

O sistema operou com concentração de LAS afluente teórica de 15mg/L. As concentrações do LAS das amostras do afluente e do efluente foram obtidas por método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A média de LAS afluente filtrada foi de  $14,0 \pm 1,7$  mg/L, considerando as quatro etapas de operação. A média de LAS efluente, também filtrada, foi de  $5,7 \pm 1,9$  mg/L. Em porcentagem a média da variação do LAS afluente e efluente foram 12,1% e 33,0%, respectivamente.

A remoção do LAS ocorre de duas maneiras, por biodegradação e por adsorção. Dessa forma, a remoção do LAS indicada na Tabela 5.3 ocorreu por biodegradação ou por adsorção na biomassa. A Tabela 5.3 também contém os valores médios mínimos e máximos de LAS em cada etapa. A Figura 5.2 ilustra a variação temporal do LAS no reator EGSB.

Tabela 5.3 - Síntese do monitoramento da LAS para o reator EGSB

		LAS		
		Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Remoção (%)
<b>Etapa I</b>	média e desv. pad.	-	-	-
	Mínimo	-	-	-
	Máximo	-	-	-
<b>Etapa II</b>	média e desv. pad.	$14,2 \pm 1,2$	$3,7 \pm 0,8$	$73,6 \pm 5,6$
	Mínimo	13,0	2,1	59,7
	Máximo	18,0	5,7	85,0
<b>Etapa III</b>	média e desv. pad.	$14,3 \pm 1,2$	$7,3 \pm 1,0$	$48,6 \pm 6,8$
	Mínimo	12	5,0	34,6
	Máximo	16,4	9,0	59,4
<b>Etapa IV</b>	média e desv. pad.	$13,2 \pm 3,0$	$4,9 \pm 1,5$	$63,5 \pm 5,8$
	Mínimo	6,9	2,3	54
	Máximo	15,0	6,9	73,3

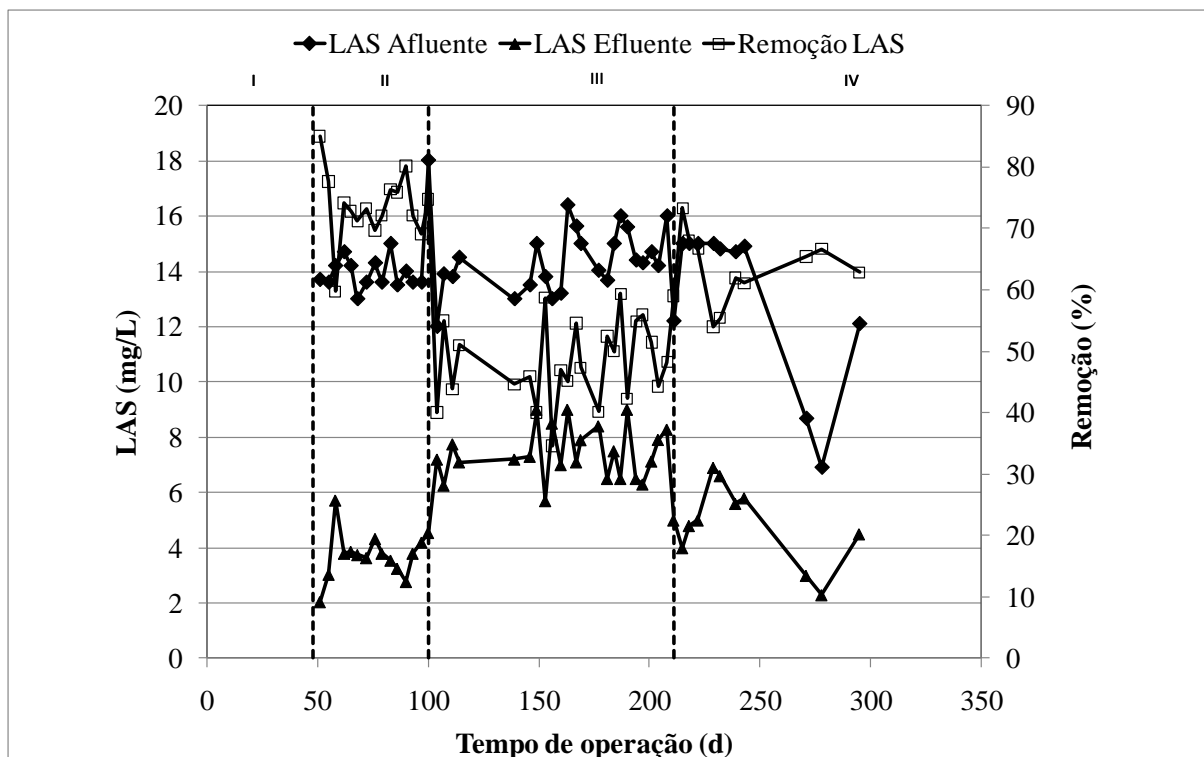


Figura 5.2 - Variação temporal de LAS no EGSB

A remoção média do LAS, considerando as etapas II, III e IV foi de  $59,3 \pm 12,8\%$ . Conforme a Tabela 5.3 observou-se que, ao longo das etapas de operação, houve significativa variação do comportamento do reator EGSB em relação à remoção do LAS. A adição do LAS no reator foi constante nas etapas II, III e IV do experimento, um parâmetro que variou foi o tempo de detenção hidráulica. Portanto, explica-se o comportamento do reator EGSB, em relação à remoção do LAS, através da variação do TDH, ou seja, o TDH é relevante para a remoção de LAS em reator EGSB. O TDH maior analisado (32h) resultou em maior eficiência de remoção do LAS.

As variações da eficiência de remoção do LAS foram, cerca de 8% na etapa II, 14% na etapa III e 9% na última etapa. O maior valor da variação de remoção do LAS, referente à etapa III, pode estar associado à diminuição do TDH (de 32h a 26h). O TDH de 26h pode ter provocado uma desestabilização do sistema neste período. O retorno do TDH para 32h, na

etapa IV, resultou na redução da porcentagem de variação da concentração do LAS, isto é, indicou que o reator voltou a apresentar maior estabilidade.

### 5.1.3 Sulfato e Sulfeto

Após a adição do LAS no reator por meio da alimentação foi monitorada a concentração de sulfato e sulfeto efluente.

A concentração média de sulfato efluente aumentou ligeiramente ao longo das etapas, de acordo com a Tabela 5.4. Pode-se observar, também, que a etapa III apresentou concentração máxima de sulfato (18mg/L). Concentrações maiores de sulfato podem estar relacionadas com a lise da molécula do LAS, devido ao fato dessa molécula possuir um grupo sulfito. Segundo essa hipótese, os resultados mostram que houve maior número de lise da molécula do LAS, com o decorrer do tempo. Outra hipótese seria que os microrganismos podem utilizar sulfato para síntese, reduzindo a concentração de sulfato no meio líquido. Então, a presença de sulfato está relacionada a duas hipóteses possíveis – indica a ocorrência da degradação do LAS (concentrações maiores indicam maior degradação do LAS) ou; utilização de sulfato pelos organismos (menor concentração maior atividade metabólica).

Considerando as duas hipóteses não podemos afirmar se a presença de maiores concentrações do sulfato nas etapas mais avançadas indicou degradação do LAS ou menor consumo dessa substância. Dessa forma, o parâmetro sulfato não foi um parâmetro eficaz para análise do comportamento do reator em relação à remoção do LAS, ou seja, não houve correlação entre a remoção do LAS e concentração do sulfato.

Houve redução da concentração média de sulfeto ao longo do tempo. Porém, os resultados de sulfeto não contribuíram para a análise de degradação do LAS. Os valores obtidos de sulfeto podem ser considerados muito baixos em todas as etapas. Apesar das

análises terem sido realizadas em triplicata o método e a amostragem podem apresentar possíveis erros inerentes.

As médias de sulfato e sulfeto foram de  $5\pm 4$ mg/L;  $209\pm 131$ µg/L, respectivamente. A concentração média, mínima e máxima de sulfato em cada uma das etapas está apresentada na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Síntese do monitoramento de sulfato e sulfeto no reator EGSB

		<b>Sulfato</b>	<b>Sulfeto</b>
		Efluente (mg/L)	Efluente (µg/L)
<b>Etapa I</b>	média e desv. pad.	-	-
	mínimo	-	-
	máximo	-	-
<b>Etapa II</b>	média e desv. pad.	$2\pm 1$	$275\pm 145$
	mínimo	0	0
	máximo	4	475
<b>Etapa III</b>	média e desv. pad.	$5\pm 4$	$178\pm 116$
	mínimo	0	0
	máximo	18	456
<b>Etapa IV</b>	média e desv. pad.	$9\pm 5$	$121\pm 65$
	mínimo	0	0
	máximo	15	181

#### 5.1.4 pH, alcalinidade parcial e alcalinidade total

O comportamento do pH no reator EGSB manteve-se bastante estável e relativamente próximo do valor de pH neutro, que é 7. As amostras afluentes analisadas apresentaram pH pouco acima de 7. De acordo com a Tabela 5.5 o pH médio, mínimo e máximo efluente

permaneceram ligeiramente básico, exceto na etapa de estabilização (o pH mínimo da etapa I ficou abaixo da neutralidade). O desvio padrão do pH obtido foi pequeno e os valores de mínimo e máximo foram próximos das respectivas médias. Isto significou que os valores de pH, medidos ao longo do período de operação, permaneceram próximos da média.

Os valores de pH seguiram um padrão ao longo do período de monitoramento, ou seja, não houve diferença significativa entre as etapas, tanto afluentes como efluentes. Esse fato evidenciou que a presença do LAS não influenciou o comportamento do pH. Além disso, as mudanças de TDH de 32h para 26h retornando a 32h não influenciaram de maneira brusca o comportamento do pH. Em geral, consumo de alcalinidade foi reduzido.

Percebeu-se que houve redução do pH médio, mínimo e máximo efluente em relação ao afluente (Tabela 5.5). No total de dias de operação, as médias do pH afluente e efluente, foram de  $7,6 \pm 0,2$  e  $7,3 \pm 0,2$ . Em porcentagem a variação do pH afluente foi de 2,6% e do efluente foi de 2,7%.

Tabela 5.5 - Síntese do monitoramento do pH para o reator EGSB

pH			
		Afluente	Efluente
Etapa I	média e desv. pad.	7,5±0,3	7,2±0,2
	Mínimo	7,1	6,8
	Máximo	7,8	7,4
Etapa II	média e desv. pad.	7,7±0,1	7,3±0,1
	Mínimo	7,6	7,1
	Máximo	7,8	7,4
Etapa III	média e desv. pad.	7,7±0,1	7,3±0,1
	Mínimo	7,2	7,1
	Máximo	7,9	7,6
Etapa IV	média e desv. pad.	7,6±0,1	7,4±0,1
	Mínimo	7,5	7,2
	Máximo	7,7	7,5

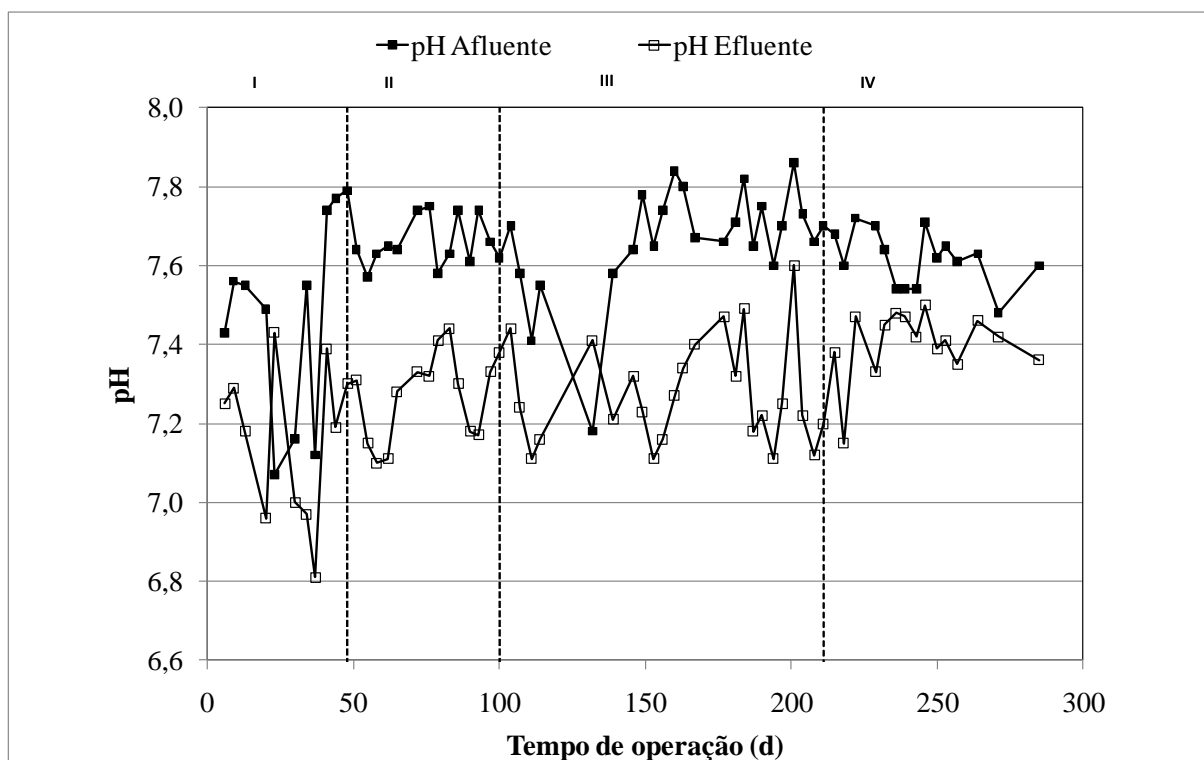


Figura 5.3 - Variação temporal de pH no EGSB

A metanogênese é um passo limitante no processo de digestão anaeróbia. Sem a presença de arqueias metanogênicas a matéria orgânica se acumularia sob a forma de ácidos orgânicos e alcoóis, cujo conteúdo energético é quase igual à matéria orgânica inicial. Essas arqueias são sensíveis a variação do pH. Dessa forma, para o bom desempenho do processo é importante manter a alcalinidade no reator de modo que o pH fique próximo do neutro. Esse experimento atendeu as exigências das arqueias metanogênicas; ou seja, não apresentou variações bruscas de pH e, este permaneceu próximo da neutralidade.

A Tabela 5.6 contém os valores de alcalinidade parcial proveniente do afluente e efluente. Ao longo das etapas, a alcalinidade parcial referente ao afluente manteve-se ligeiramente superior aos valores correspondentes ao efluente. A observação anterior também é válida para a alcalinidade total, conforme a Tabela 5.7.

Para ambas as alcalinidades (parcial e total), as diferenças entre as etapas de operação não se relacionam com a alteração de TDH ocorrida. Apenas pode-se observar aumento das alcalinidades parciais e totais, tanto afluente como efluente, no decorrer do período de operação.

As médias da alcalinidade parcial e total afluente, no período de operação foram de  $317 \pm 50$  e  $412 \pm 64 \text{mgCaCO}_3/\text{L}$ . Os respectivos valores para o efluente foram:  $272 \pm 58$  e  $361 \pm 72 \text{mgCaCO}_3/\text{L}$ . Em porcentagem a variação da alcalinidade parcial e total afluente foram de 15,7% e 15,5% e do efluente foram de 21,3% e 19,9%.

Tabela 5.6 - Síntese do monitoramento da alcalinidade parcial para o reator EGSB

<b>Alcalinidade Parcial (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>			
		Afluente	Efluente
<b>Etapa I</b>	média e desv. pad.	246±57	171±45
	Mínimo	192	114
	Máximo	341	237
<b>Etapa II</b>	média e desv. pad.	315±23	283±17
	Mínimo	287	257
	Máximo	360	306
<b>Etapa III</b>	média e desv. pad.	325±34	288±33
	Mínimo	257	227
	Máximo	379	349
<b>Etapa IV</b>	média e desv. pad.	357±26	310±27
	Mínimo	302	211
	Máximo	405	373



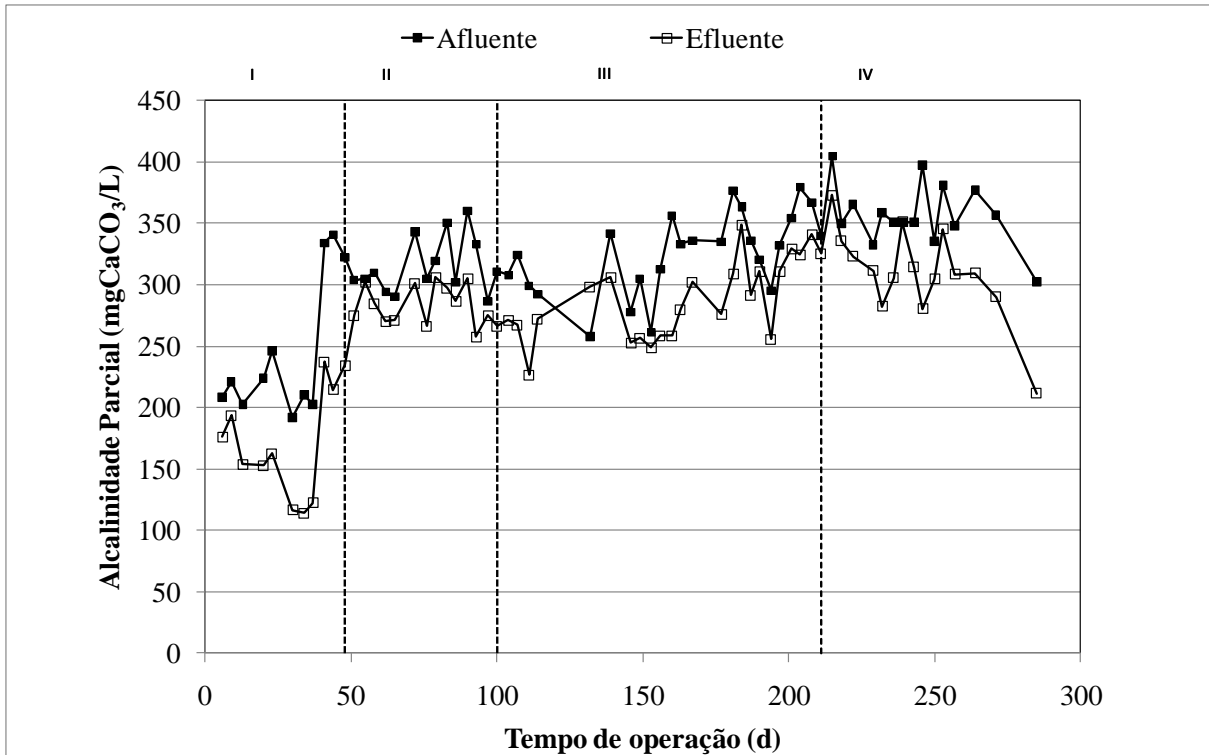


Figura 5.4 - Variação temporal da alcalinidade parcial no EGSB

Tabela 5.7 - Síntese do monitoramento da alcalinidade total para o reator EGSB

<b>Alcalinidade Total (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>			
		<b>Afluente</b>	<b>Efluente</b>
<b>Etapa I</b>	média e desv. pad.	314±67	230±51
	Mínimo	252	161
	Máximo	431	304
<b>Etapa II</b>	média e desv. pad.	399±18	371±20
	Mínimo	374	319
	Máximo	436	405
<b>Etapa III</b>	média e desv. pad.	435±45	395±36
	Mínimo	349	346
	Máximo	557	473
<b>Etapa IV</b>	média e desv. pad.	457±30	395±47
	Mínimo	382	270
	Máximo	506	463

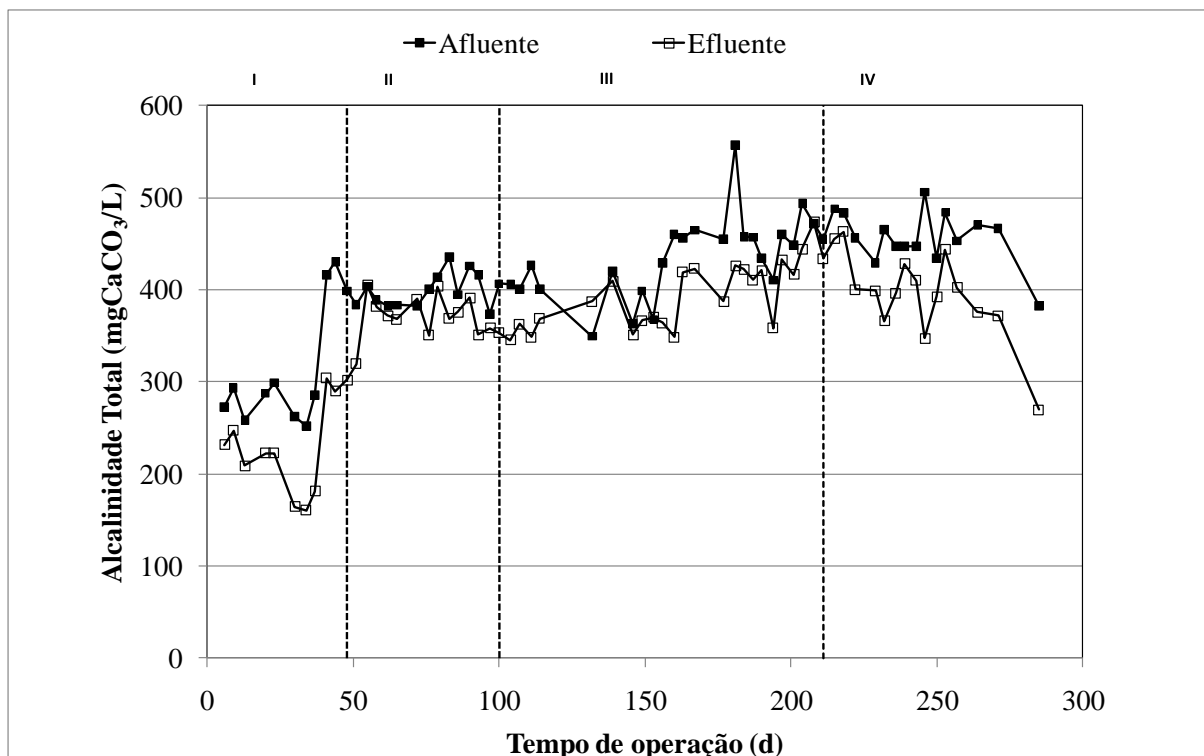


Figura 5.5 - Variação temporal da alcalinidade total no EGSB

As mudanças na alcalinidade na digestão anaeróbia são decorrentes basicamente de dois processos: hidrólise do nitrogênio (presente em proteínas e aminoácidos) e variação na concentração de ácidos orgânicos voláteis. No caso desse experimento, analisou-se apenas a variação da concentração dos ácidos orgânicos voláteis.

### 5.1.5 Ácidos orgânicos voláteis

Houve maior acúmulo de ácidos orgânicos voláteis nas etapas finais, especificamente da etapa IV. As concentrações médias de ácidos orgânicos totais encontrados foram maiores na etapa IV. A concentração média do ácido acético na etapa I foi de 3,5mg/L. Na etapa II, encontrou-se o ácido acético com 8,6mg/L e o ácido butírico com 0,5mg/L. Nas etapas seguintes foram encontradas concentrações do ácido succínico, ácido láctico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido isobutírico, ácido butírico, ácido isovalérico, ácido

valérico e ácido caprótico. Na etapa III os três ácidos que apresentaram maior concentração média foram ácido lático com 5,4mg/L, isobutírico com 10mg/L e ácido butírico com 5,5mg/L. Na etapa IV, os três ácidos orgânicos voláteis que tiveram maior concentração foram o ácido propiônico (5,5mg/L), ácido isobutírico (11,8mg/L) e ácido butírico (9,2mg/L). No efluente, a concentração de ácido acético foi relativamente menos expressiva nas etapas mais avançadas. Essas afirmações podem ser observadas nas Figuras 5.6.

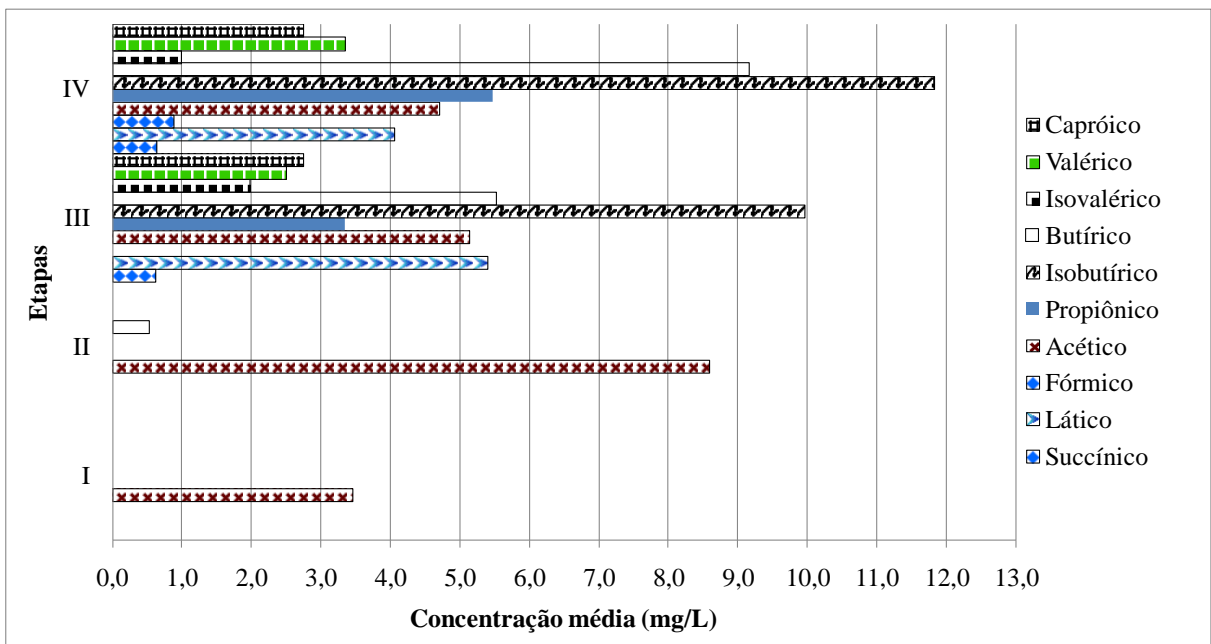


Figura 5.6 - Concentração média de ácidos orgânicos voláteis no efluente

As concentrações médias de ácidos orgânicos voláteis no período total do experimento efluente foram:  $24,9 \pm 24,8$  mg/L. O fato de o desvio-padrão efluente ter sido semelhante a média mostra a existência de grande variabilidade de ácidos voláteis do reator (99,5%).

Em porcentagem em relação aos valores absolutos de LAS em cada etapa mostraram que o ácido acético predominou nas etapas I e II (100,0% e 94,4% respectivamente). Nas etapas III e IV o ácido isobutírico com 25,6% e 27,0% respectivamente. As porcentagens de ácidos totais em concentrações absolutas encontram-se nas Figuras 5.7.

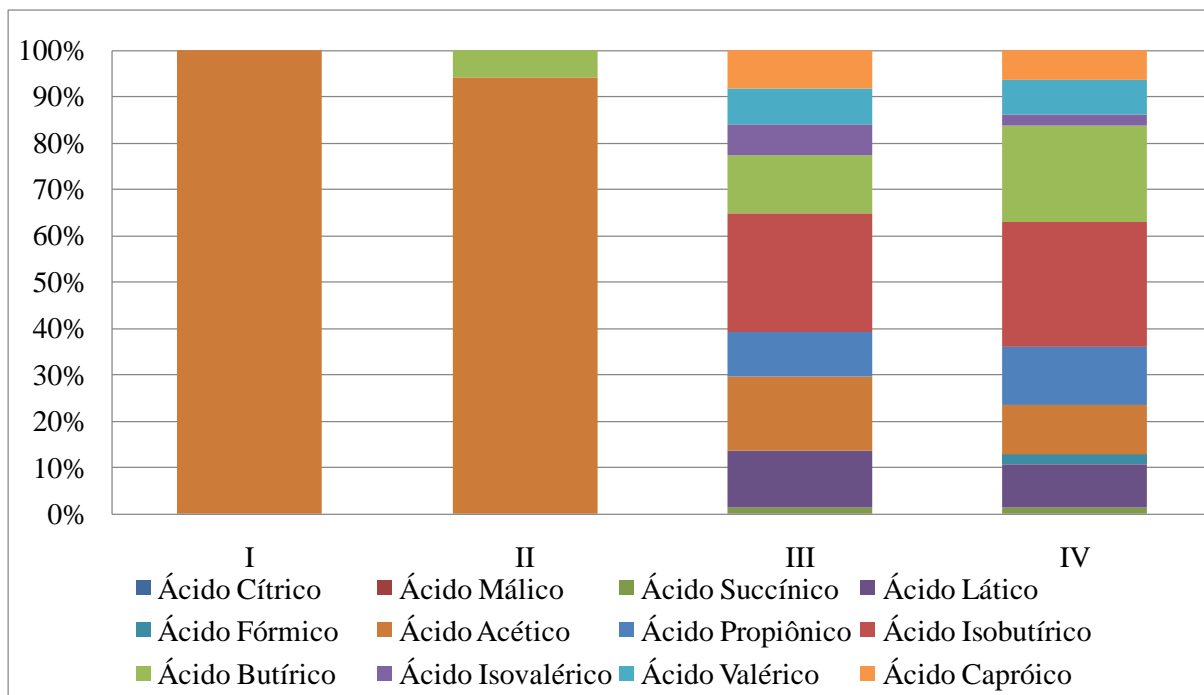


Figura 5.7 - Porcentagem de ácidos orgânicos voláteis no efluente

A concentração de ácidos voláteis totais (AVT) é um parâmetro de extrema importância para a digestão anaeróbia. Os ácidos graxos voláteis devem estar em equilíbrio com a alcalinidade do sistema. A inibição do processo anaeróbio por ácidos graxos voláteis está associada ao pH. Baixos valores de pH estão geralmente relacionados a altas concentrações de ácidos graxos voláteis e, conseqüentemente, à falência do processo. Como o pH permaneceu ligeiramente básico e as concentrações de ácidos orgânicos voláteis podem ser consideradas baixas o processo não sofreu interferência desse parâmetro.

Há relatos de que ácidos graxos apresentam efeito inibitório sobre a metanogênese (CHIPASA; MEDRZYCKA, 2006). O acúmulo do LAS ocorre durante a presença de condições de instabilidade – choques de carga ou presença de compostos tóxicos. A carga de matéria orgânica foi constante no período de operação. Então as diferenças de concentrações de AVT não podem ser explicadas pelo aumento de carga orgânica. A adição do composto tóxico (LAS) ocorreu a partir da segunda etapa, o que pode ter provocado alteração na

concentração de ácidos orgânicos. Apesar da concentração adicionada do LAS ter sido praticamente constante durante as etapas II, III e IV o efeito do LAS foi detectado mais expressivamente na etapa III. Assim, o aumento da concentração de ácidos orgânicos totais teve início na etapa II, sendo mais significativo nas etapas finais (III e IV). Exceto o ácido acético efluente que teve um aumento de concentração na etapa II e redução nas etapas posteriores.

## **5.2. Granulometria**

A Figura 5.8 é referente à imagem dos grânulos dispostos na placa de Petri nas etapas analisadas. A amostra continha grânulos desfeitos devido à operação do reator, porém somente os grânulos inteiros foram selecionados para a análise.

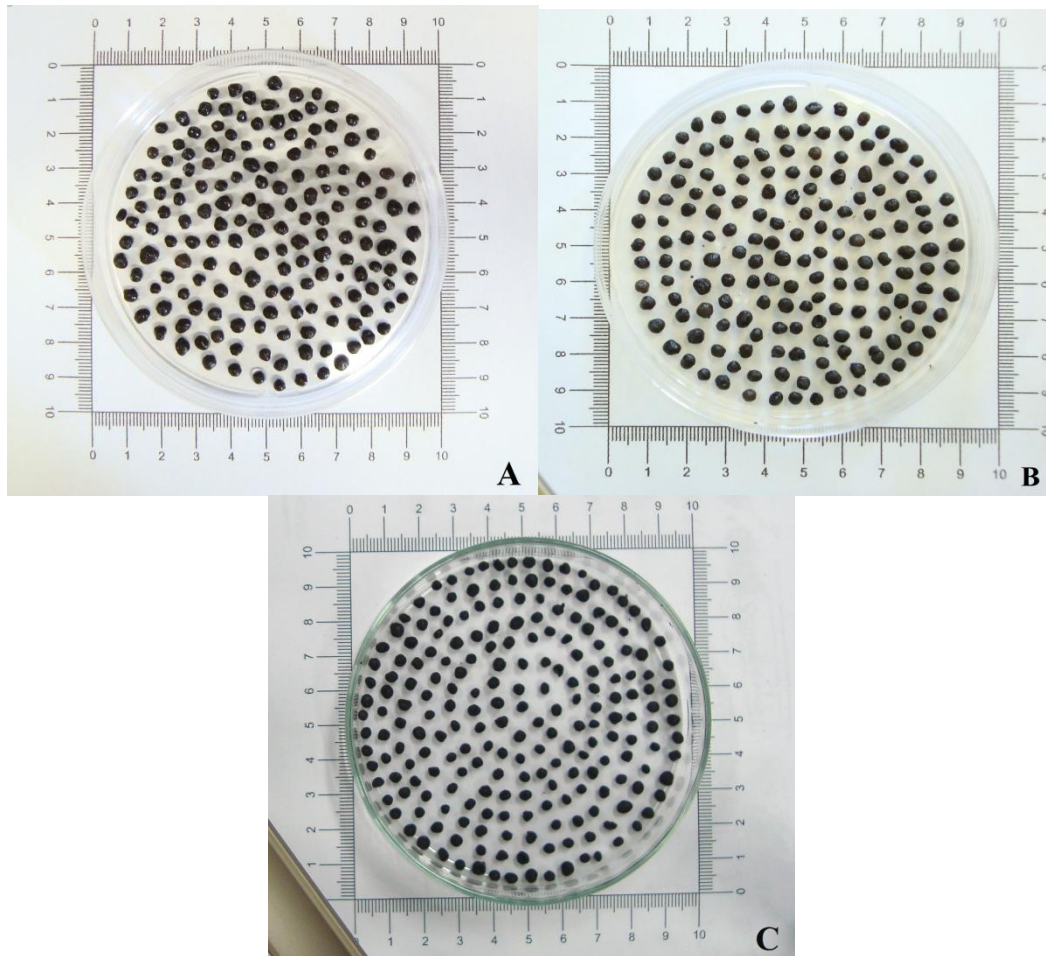


Figura 5.8 - Imagens das placas de Petri referente às etapas. (A) etapa I; (B) etapa III e (C) etapa IV

Os diâmetros médios dos grânulos do inóculo variaram de 2mm a 6mm, nas três etapas analisadas, como pode-se observar na Figura 5.8. Os grânulos com 3,5mm a 4mm de diâmetro médio representam 76% da amostra, na etapa I. Na etapa III, os grânulos com 3,5mm a 4mm contaram com 82%. Já na etapa IV os grânulos com diâmetros de 3mm a 3,5mm predominam com porcentagem de 76%. As médias totais dos diâmetros médios dos grânulos analisados foram  $3,6 \pm 0,4$ mm nas etapas I e III;  $3,2 \pm 0,4$ mm na etapa IV. Conforme os resultados apresentados observou-se que houve redução do diâmetro médio dos grânulos em relação à etapa IV.

A partir das Figuras 5.8 e 5.9 pode-se observar que houve redução do tamanho dos grânulos na última etapa de operação. As etapas I e III apresentaram semelhança nos tamanho dos diâmetros médios predominantes, inclusive visualmente (Figura 5.8). Ocorreu redução do diâmetro médio dos grânulos na etapa IV.

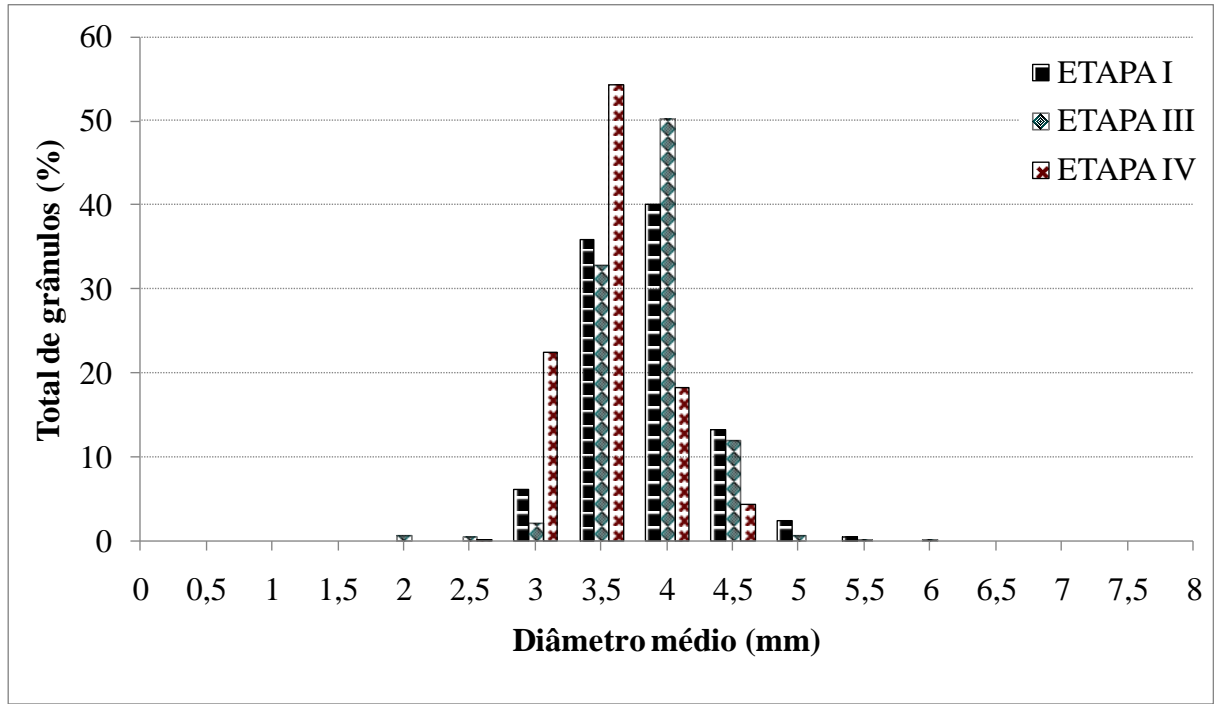


Figura 5.9 - Variação dos diâmetros médios no EGSB

### 5.3. Extração do LAS

A extração do LAS do lodo do reator ocorreu na última etapa (IV). O valor de adsorção no lodo foi de 15mg/gSST. A massa do LAS extraída do lodo, na etapa IV, refere-se ao LAS acumulado no lodo em todo o período de operação. A massa do LAS que adsorveu nos sólidos suspensos efluente correspondente a etapa IV (0,038gST/L) foi de 13,75mg/gST.

Tabela 5.8 - Adsorção

Adsorção	
Lodo	Sólidos suspensos efluente
15mg/gSST	13,75mg/gSST

#### **5.4. Balanço de massa**

O balanço de massa geral do LAS no sistema possibilitou a determinação da degradação biológica do LAS total. O ensaio de adsorção serviu para se determinar a quantidade LAS adsorvido na biomassa do reator ao final da etapa IV, ou seja, o LAS adsorvido que acumulou no lodo ao final da operação. O LAS adsorvido não deve ser contabilizado na degradação, pois pode voltar ao ambiente em outro momento dependendo das condições do meio.

O balanço de massa foi calculado considerando o total do LAS que entrou no reator por meio do afluente, o montante total coletado no efluente e o restante adsorvido no lodo e nos sólidos suspensos do efluente. A Figura 5.10 retrata as formas de ocorrência do LAS.



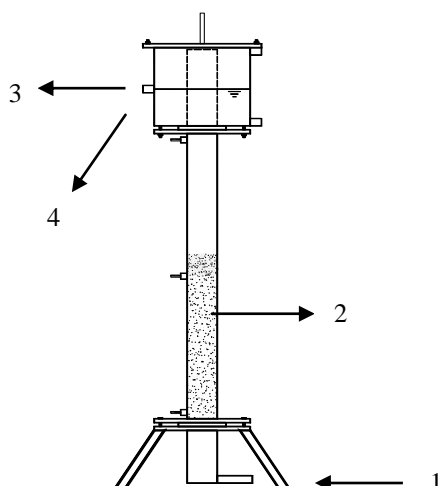


Figura 5.10 - Formas de ocorrência do LAS. (1) entrada do LAS solúvel; (2) LAS adsorvido no lodo; (3) saída do LAS solúvel; (4) LAS adsorvido nos sólidos suspensos do efluente.

No total de dias de operação (285 dias), 3.882mg de LAS entraram no sistema, 1.745mg foram detectadas no efluente e 396mg adsorveram na biomassa do reator. A adsorção total correspondente a massa do LAS adsorvida no lodo foi de 185mg e nos sólidos suspensos efluente de 211mg. Apesar da saída de sólidos suspensos efluente ter sido baixa (média de 0,077 ST/L), maior parte da adsorção do LAS ocorreu dessa forma.

A Tabela 5.9 sintetiza o balanço de massa global do LAS no período de operação.

Tabela 5.9 - Balanço de massa de LAS em ensaio de adsorção.

Massa de LAS (mg)				
Inicial	Adsorvido Lodo	Adsorvido Sólido Efluente	Final	Degradação média (%)
3882	185	211	1745	44,8

Em porcentagem, a adsorção no lodo corresponde a 4,8% e a adsorção nos sólidos suspensos é 5,4% do total de LAS afluente. Dessa forma, a adsorção total é de 10,2% em relação à entrada de LAS no reator. A partir desses resultados pode-se concluir que a

adsorção foi baixa. A porcentagem do LAS solúvel que sai no efluente é 45,0%. A Figura 5.11 representa as porcentagens das formas de ocorrência do LAS no reator, em relação à entrada total do LAS no sistema.

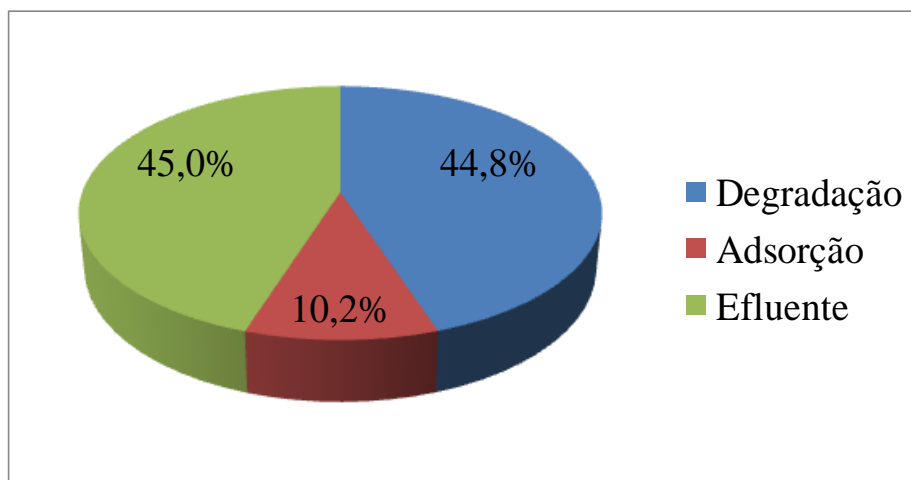


Figura 5.11- Destinação do LAS afluente em porcentagem.

A remoção pode ocorrer de duas maneiras, por meio da degradação biológica ou por meio da adsorção. A Tabela 5.10 contém as porcentagens de cada uma dessas formas de remoção em relação ao total removido no processo.

Tabela 5.10 - Porcentagens correspondentes a Degradação Biológica e Adsorção.

Remoção	
Degradação Biológica	Adsorção
81,4%	18,6%

De acordo com a Tabela 5.10 a remoção ocorreu principalmente por meio da degradação anaeróbia, correspondendo a 81,4% do total removido, o restante ficou adsorvido.

### **5.5. Anaerobiose no reator EGSB**

Após algum tempo o topo do reator adquiriu coloração rósea. O potencial redox correspondente a essa cor é de 200 a -200 mV. O interior do reator continuou incolor, indicando condições de anaerobiose estrita neste local.

Portanto, a partir do teste com corante de resazurina pode-se constatar que o reator apresenta condições de anaerobiose estrita.

A Figura 5.12 é a imagem do reator após algum tempo da adição de resazurina.



Figura 5.12 - Reator EGSB após a adição de resazurina para constatação de anaerobiose

## **5.6. Considerações Finais**

Neste experimento, houve diferenças entre as remoções nas diferentes etapas. A remoção do LAS na etapa II foi superior a etapa III (ver Tabela 5.3). Como a adição do LAS teve início na etapa II, suspeitou-se que a adsorção fosse responsável pela maior remoção inicial. Para se esclarecer essa suspeita o reator voltou a operar, nas mesmas condições da etapa II, ou seja, a etapa IV apresentou TDH de 32h. O resultado foi: o reator, na etapa IV, voltou a apresentar maior taxa de remoção, ou seja, a adsorção não é responsável pela maior porcentagem de remoção.

Como se efetuou a extração do LAS apenas ao final do experimento não foi possível constatar as diferenças de adsorção acumulada do LAS nas diferentes etapas. Considerou-se que a adsorção nos sólidos suspensos entrou em equilíbrio na segunda etapa.

A porcentagem de adsorção está intrinsecamente relacionada com a degradação biológica – o que não é adsorvido é degradado ou se encontra no efluente.

No caso da degradação biológica, a porcentagem obtida refere-se ao valor global. Sabe-se que há diferença de degradação do LAS nas etapas de operação. A degradação biológica pode ter sofrido influência do tempo de operação. A constatação dessa evidência pode ser feita com extração do LAS realizada ao final de cada etapa. Neste experimento foi possível evidenciar a diferença entre degradação e adsorção apenas na última etapa de operação, pois realizou-se extração do LAS nesta etapa.

Embora as etapas II e IV apresentam o mesmo TDH (32h) a remoção na última etapa foi menor em comparação e etapa II (Tabela 5.3). A menor remoção do LAS na última etapa (IV) em relação à etapa II pode estar relacionada a dois fatores: menor porcentagem de adsorção que, provavelmente, ocorreu nesta etapa; e redução do tamanho médio do diâmetro dos grânulos, diminuindo a sua eficiência na remoção.

## **6. CONCLUSÕES**

- O tempo de detenção hidráulica (TDH) exerceu influência na remoção do LAS em reator EGSB. O TDH de 32h promoveu maior degradação do LAS. Constatou-se que o maior tempo de detenção hidráulica foi determinante para remoção de LAS ocorrer em maior porcentagem;
- A remoção de matéria orgânica no EGSB foi expressiva em todo o período de operação. Evidenciou-se a viabilidade do reator EGSB para remover matéria orgânica;
- A adição de LAS não influenciou a remoção de matéria orgânica e nem impactou negativamente o funcionamento do EGSB. O reator se manteve estável durante os dias de operação;
- A granulometria apontou para diminuição dos diâmetros médios dos grânulos do lodo na última etapa (IV). Essa etapa deve ter apresentado deterioração devido ao maior tempo de operação ao qual foi submetida.
- A baixa capacidade de adsorção do LAS na biomassa no lodo do reator e nos sólidos suspensos efluente permitiu afirmar que a remoção do LAS ocorreu principalmente por via biológica. A porcentagem de degradação do LAS é de 44,8% em relação ao total.

## **7. PERSPECTIVAS FUTURAS**

As perspectivas para trabalhos futuros podem ser as seguintes:

- Estudar a adsorção do LAS na biomassa nas etapas de operação;
- Estudar maiores cargas orgânicas em reator EGSB e sua relação com a remoção do LAS;
- Estudar adição de 15mg/L com TDH entre 26h e 32h em reator EGSB visando aplicar menor TDH que favoreça a maior remoção do LAS;
- Estudar a aplicação do reator EGSB na remoção do LAS em escala piloto;

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOUD, M. M.; KHEIFAT, K. M.; BATARSEH, M.; TARAWNEH, K. A.; AL-MUSTAFA, A.; AL-MADADHAH, M. Different optimization conditions required for enhancing the biodegradation of linear alkylbenzenesulfonate and sodium dodecyl sulfate surfactants by novel consortium of *Acinetobacter calcoaceticus* and *Pantoea agglomerans*. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 41, n. 4, Sep, p. 432-439, 2007.

ALMENDARIZ, F. J.; MÉRAZ, M.; SOBERÓN, G.; MONROZ, O. Degradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in acidogenic reactor bioremediated with *Pseudomonas aeruginosa* (M113) strain. **Water Science and Technology**. v. 44, n. 4, p.183-188, 2001.

ALPHENAAR P. A.; PEREZ M. C; LETTINGA G., The influence of substrate transport limitation on porosity and methanogenic activity of anaerobic sludge granules. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v.39, p. 276–280, 1993.

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

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

ARANTES, R. F. M. *A viabilidade da utilização de reatores tipo EGSB para o tratamento e o pós-tratamento de esgotos domésticos*. Tese (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, 2001.

BARBOSA, A. C.; VALÉRIO, C., Formação de espumas e gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) no rio Tietê, município de Pirapora do Bom Jesus, e sua relação com o Sistema de Tratamento das Águas do Rio Pinheiros. *Anais II Seminário de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Paraíba do Sul: Recuperação de Áreas Degradadas, Serviços Ambientais e Sustentabilidade*, Taubaté, Brasil, 09-11, p. 199-206, 2009.

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

BHATTACHARYYA, D.; SINGH, K. S. Understanding the Mixing Pattern in an Anaerobic Expanded Granular Sludge Bed Reactor: Effect of Liquid Recirculation, **Jornal of environmental engineering-ASCE**. v. 136, p.576-584, 2010.

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

CETESB. *Companhia Ambiental do Estados de São Paulo Relatório da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo - Índice de parâmetro mínimos para a preservação da vida aquática*. <http://www.cetesb.sp.gov.br> acesso em 10 setembro 2010.

CHIPASA K.B.; MEDRZYCKA, K. Comportamento de lipídios no tratamento biológico de águas residuais de processos. **Jornal da Microbiologia industrial e Biotecnologia**. v. 33, p. 635-645, 2006.

COSTA, J. C.; ABREU, A. A.; FERREIRA, E. C.; ALVES, M. M. Quantitative image analysis as a diagnostic tool for monitoring structural changes of anaerobic granular sludge during detergent shock loads. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 98, n. 1, Sep, p. 60-68, 2007.

COLUSSIS, I.; CORTESI, A.; DELLA VEDOVA L.; GALLO, V.; CANO ROBLES F.K. start-up procedures and analysis of heavy metals inhibition on methanogenic activity in EGSB reactor. **Bioresource Technology**. v.100, p. 6290-6294, 2009.

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

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



DUARTE, I. C. S. *Caracterização microbiológica da remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reatores anaeróbios com biofilme e células planctônicas*. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

DUARTE, I. C. S.; MAYOR, M. S.; OLIVEIRA, L. L.; OKADA, D. Y.; VARESCHE, M. B. Avaliação da degradação de detergentes em reator anaeróbio operando em bateladas sequenciais. In: *Anais do II Seminário do Projeto Temático: Desenvolvimento de sistemas combinados de tratamento de águas residuárias visando a remoção de poluentes e a recuperação de energia e de produtos dos ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre*. São Carlos, 2007.

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, Nov-Dec, p. 1360-1367, 2006.

DUARTE, I. C. S.; OLIVEIRA, L. L.; SAAVEDRA, N. K. D.; FANTINATTI-GARBOGGINI, F.; OLIVEIRA, V. M.; VARESCHE, M. B. A. Evaluation of the microbial diversity in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor treating linear alkylbenzene sulfonate. **Biodegradation**. v. 19, n. 3, p. 375-385, 2008.

GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; DALMAU, M.; RIBOSA, I.; SANCHEZ-LEAL, J. Structure-activity relationships for association of linear alkylbenzene sulfonates with activated sludge. **Chemosphere**. v. 49, n. 3, p. 279-286, 2002.

GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; RIBOSA, I.; LATORRE, A.; SANCHEZ-LEAL, J. Anaerobic digestion of linear alkylbenzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis. **Chemosphere**. v. 60, n. 11, Sep, p. 1636-1643, 2005.

GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; SANCHEZ-LEAL, J.; RIBOSA, I. Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge. **Water research**. v. 60, p.1636-1643, 2006.

GAVALA, H. N.; AHRING, B. K. Inhibition of the anaerobic digestion process by linear alkylbenzene sulfonates. **Biodegradation**. v. 13, n. 3, p. 201-209, 2002.

GIGER, W.; ALDER, A. C.; BRUNNER, P. H.; MARCOMINI, A.; SIEGRIST, H. Behaviour of LAS in sewage and sludge treatment and in sludge-treated soil. **Tenside Surfactants Detergent**.v. 26, p. 95-100, 1989.

HAGGENSEN, F.;MOGENSEN, A. S.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Anaerobic treatment of sludge: focusing on reduction of LAS concentration in sludge. **Water Science and Technology**. v. 6, n. 10, p. 159-165, 2002.

HERA. *Human and environmental risk assesment on ingredients of European household cleaning products-linear alkylbenzene sulphonate, LAS - Linear Alkylbenzene sulphonate*. <http://www.heraproject.com> acesso em 01 agosto 2010.

HRSKAK, D. Cometabolic transformation of linear alkylbenzenesulphonates by methanotrophs. **Water Research**. v. 30, n. 12, p. 3092-3098, 1996.

HWANG, P. C.; CHENG, S.S., The influence of glucose supplement on the degradation of catechol. **Water Science Technology**. v 23, p. 1201–1209. 1991.

JENSEN, J.; SMITH, S. R.; KROGH, P. H.; VERSTEEG, D. J.;TEMARA, A., European risk assessment of LAS in agricultural soil revisited: Species sensitivity distribution and risk estimates. **Chemosphere**. v. 69, p. 880-892, 2007.

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

KATO, M. T.; REBAC, S.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of low-strength brewery wastewater in expanded granular sludge bed reactor. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 76, n. 1, Jan, p. 15-32, 1999.

KHLEIFAT, K. M. Biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate by a two-member facultative anaerobic bacterial consortium. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 39, n. 5, p. 1030-1035, 2006.

KÖLBENER, P.; BAUMANN, T.; LEISINGER, T. Linear alkylbenzenesulfonate (LAS) surfactants in a simple test to detect refractory organic carbon (ROC): attribution of recalcitrants to impurities in LAS. **Environmental Toxicology Chemistry**. v. 14, p.571–577, 1995.

LARA-MARTIN, P. A.; GOMEZ-PARRA, A.; KOCHLING, T.; SANZ, J. L.; AMILS, R.; GONZALEZ-MAZO, E. Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonates in coastal marine sediments. **Environmental Science & Technology**. v. 41, n. 10, May 15, p. 3573-3579, 2007.

LAY, J. J.; CHENG, S. S. Influence of hydraulic loading rate on UASB reactor treating phenolic wastewater.” **Journal Environmental Engineering**. v.124, p.829–837, 1998.

LETTINGA, G. A.; VAN-VELSEN, F. M.; HOBMA, S. W.; DE-ZEEUW, W. J.; KLAPWIJK, A. Use of the Upflow Sludge Blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 22, p.699-734, 1980.

LOBNER, T.; TORANG, L.; BATSTONE, D. J.; SCHMIDT, J. E.; ANGELIDAKI, I. Effects of process stability on anaerobic biodegradation of LAS in UASB reactors. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 89, n° 7, p. 759-765, 2005.

MANOUSAKI, E.; PSILLAKIS, E.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. **Water Research**. v. 38, n° 17, p. 3751-3759, 2004.

MARCHESI, J. R.; RUSSELL, N.J. , WHITE, G. F.; HOUSE, W. A. Effects of Surfactant Adsorption and Biodegradability on the Distribution of Bacteria between Sediments and Water in a Freshwater Microcosm. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 57, n 9, p. 2507-2513, 1991.

MATTHIJ, E.; DE HENAU, H Determinação of linear alkylbenzene sulfonates in aqueous samples sedimented, sludge and soils using HPLC. **Tenside surfactants Detergents**. v. 24, p. 193-198, 1987.

MATTHIJS, E.; HOLT, M. S.; KIEWIET, A.; RIJS, G. B. J. Environmental monitoring for linear alkylbenzene sulfonate, alcohol ethoxylate, alcohol ethoxy sulfate, alcohol sulfate, and soap. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 18, n. 11, Nov, p. 2634-2644, 1999.

MOGENSEN, A. S.; HAAGENSEN, F.; AHRING, B. K. Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 22, n. 4, p. 706-711, 2003.

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

MORITA, D. M.; SANTANA, J. M. Comparação entre o método do azul de metileno e cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) para determinação das concentrações de surfactantes aniônicos em esgotos sanitários. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Saneamento ambiental Brasileiro: Utopia ou realidade?* Campo Grande: ABES, 2005. p. 1-11.

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

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

NÚÑEZ, L. A.; MARTÍNEZ, B. Anaerobic Treatment of slaughterhouse wastewater in an expanded granular sludge bed (EGSB) reactor. **Water Science Technology**. vol 40, n 8, p 99-106, 1999.

ODOKUMA L. O.; OKPOKWASILI G. C. Seasonal influences of the organic pollution monitoring of the New Calabar River, **Nigéria Environmental Monitoring Assessment**. v.45, p. 43–56, 1997.

OLIVEIRA, L. L.; DUARTE, I. C. S.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. Influence of support material on the immobilization of biomass for the degradation of linear alkylbenzenesulfonate in anaerobic reactors **Journal of Environment Management**. v. 90, n. 2, p. 1261-1268, 2009.

OLIVEIRA, L. L.; OKADA, D. Y.; DUARTE, I. C. S.; SILVA, E. L.; VARESCHE, M. B. Estudo comparativo da remoção de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reatores de leito fluidificado com carvão ativado e argila expandida como materiais suporte. In: *Anais do II Seminário do Projeto Temático: Desenvolvimento de sistemas combinados de tratamento de águas residuárias visando a remoção de poluentes e a recuperação de energia e de produtos dos ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre*. São Carlos, 2007.

OLIVEIRA, L.L, *Remoção de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) e caracterização microbiana em reator anaeróbio de leito fluidificado*. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

OU, Z. Q.; JIA, L. Q.; JIN, H.Y.; YEDILER, A.; SUN, T. H.; KETTRUP A.; SUN T. Adsorption of linear alkylbenzene sulfonate (LAS). A., **Chemosphere**. v 44, p.417, 1997.

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

PENTEADO, J. C. P.; SEOUD, O. A. E.; CARVALHO, L. R. F. Linear alkylbenzene sulfonates: Chemistry, environmental impact and analysis. **Quimica 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.

SÁES, M.; GOMES-PARRA A.; GONZALES-MAZO E. Bioconcentration of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates in marine algae. **Fresenius Journal Analyse Chemistry**. p. 371-476, 2001

SANZ, J. L.; CULUBRET, E.; FERRER, J. D.; 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.

SANTOS, H. R., *Coagulação/precipitação de efluentes de reator anaeróbio de leito expandido e de sistema de lodo ativado precedido de reator UASB, com remoção de partículas por sedimentação ou flotação*. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

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

SCHULZ, C. K.; SANTOS, M. S.; KOETZ, P. R.; VSCHORNCK, F. Tratamento de efluentes da industria de arroz parboilizado em reatores EGSB. **Revista Brasileira de Agrociência**. v.7 n.1, p. 68-72, 2001.

SCHULZE, K. Der westeuropäische Tensidmarkt 1994/1995. **Tenside Surfactants Detergent**. v.33, p. 94-95, 1996.

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

SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; VAN LIER, J. B.; HAMELERS, H. V. M.; LETTINGA, G. A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. **Bioresource Technology**. v. 65, n. 3, p. 175-190, 1998.

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

SINGH A.; VAN HAMME, J. D.; WARD, O. P. Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects. v. 25, p. 99-121, 2007.

STOLL, A. J.; GIGER, W. Determination of Detergent-Derived Fluorescent Whitening Agent Isomers in Lake Sediments and Surface Waters by Liquid Chromatography. **Analyze Chemistry**. v. 69, p. 2594, 1997.

TOUZEL, J. P.; ALBAGNAC, G. Isolation and characterization of *Methanococcus-mazei* strain MC3. **FEMS Microbiology Letters**, v. 16, n. 2-3, p. 241-245, 1983.

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

VERGE, C.; MORENO, A.; BRAVO, J.; BERNA, J. L. Influence of water hardness on the bioavailability and toxicity of linear alkylbenzene sulphonate (LAS). **Chemosphere**. v. 44, n. 8, p. 1749-1757, 2001.

WARNE M. S. J.; SCHIFKO, A. D., Toxicity of Laundry Detergent Components to a Freshwater Cladoceran and Their Contribution to Detergent Toxicity, **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 44 , p.196-206, 1999.

WOLF, W.; FEIJTEL, T. Terrestrial risk assessment for linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in sludge-amended soils. **Chemosphere**. v. 36, n. 6, p. 1319-1343, 1998.

YING, G. G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. **Environment International**. v. 32, n. 3, p. 417-431, 2006.

ZOUTBERG, G. R.; DE BEEN, P. The Biobed (expanded granular sludge bed) system covers shortcomings of the upflow anaerobic sludge blanket reactor in the chemical industry. **Water Science and Technology**. v.35 (10), p.183-187. 1997.

ZOUTBERG, G. R.; FRANKIN, R. Anaerobic treatment of chemical and brewery waste water with a new type of anaerobic reactor; The Biobed(R) EGSB reactor Conference Information: 18th Biennial Conference of the International-Association-on-Water-Quality, **Water science and Technology**. v. 34, p. 375-381, 1996.