

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA – UFU

SORYANE DE PAULA MENEZES

**DEGRADAÇÃO DO LINEAR ALQUILBENZENO SULFONADO (LAS)
EM REATOR BATELADA SULFETOGENICO E METANOGENICO**

UBERLÂNDIA

2017

SORYANE DE PAULA MENEZES

**DEGRADAÇÃO DO LINEAR ALQUILBENZENO SULFONADO (LAS)
EM REATOR BATELADA SULFETOGENICO E METANOGENICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Uberlândia, como parte de requisito para aprovação na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2.

Orientadora: Profa. Dra. Sueli Moura Bertolino.

UBERLÂNDIA

2017

RESUMO

Alquilbenzeno Linear sulfonado (LAS) é o surfactante aniônico mais usado na produção de detergentes. Surfactantes nas águas residuárias podem gerar problemas aos ecossistemas aquáticos devido à formação de espuma e inibição dos microrganismos responsáveis pelos processos de depuração natural. A Resolução CONAMA nº 357/2005 e da Deliberação Normativa nº 01/2008 do Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM do estado de Minas Gerais, estabelecem o valor máximo permitido de surfactantes (LAS) a concentração de 0,5 mg/L. Neste trabalho foi avaliado a capacidade de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) utilizar o alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) como fonte de carbono e elétrons em reator anaeróbio em batelada. Como inóculo foi utilizando lodo anaeróbio adaptado proveniente de um reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (RAFA) da Estação de Tratamento de Esgoto ETE – Uberabinha, Uberlândia-MG. O experimento foi dividido em duas etapas: i) adaptação do lodo anaeróbio (RAFA) e ii) ensaios em batelada sulfetogênicos e metanogênico, com meios sintéticos contendo LAS, por 220 horas. Para concentrações iniciais de 0,000 g/L, 0,005 g/L, 0,010 g/L e 0,015 mg/L do LAS, os experimentos apresentaram remoção de sulfato de 14%, 19%, 32% e 40% para um consumo final de DQO de 234 mg/L, 605 mg/L, 487 mg/L e 745 mg/L. A redução de sulfato apresentou a eficiência de 26%, no experimento contendo apenas o LAS como fonte de carbono para as BRS. Na avaliação da degradação do LAS pela rota metanogênica, a baixa remoção de DQO de 183 mg/L, mostra que o LAS pode ter inibido o sistema anaeróbio de tratamento.

Palavras chave: Surfactantes; Linear Alquilbenzeno Sulfonato (LAS); Biodegradação anaerobia;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Disposição das moléculas do agente surfactante antes de atingir a concentração micelar crítica; (b) Micela de surfactante em meio aquoso.	12
Figura 2 - Estrutura molecular do alquilbenzeno linear sulfonado.	14
Figura 3 - Reação de sulfonação de LAB para produção de LAS.	15
Figura 4 - (a) Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (RAFA). (b) Frasco âmbar com volume de 1000 mL.	21
Figura 5 - Reatores de adaptação Ensaio Metanogênico e Sulfetogênico.	22
Figura 6 - Frascos âmbar para ensaios em batelada.	25
Figura 7- Monitoramento do pH dos reatores de atividade metogênica e atividade sulfetogênica.	30
Figura 8 - Monitoramento da temperatura dos reatores de atividade metanogênica e atividade sulfetogênica.	31
Figura 9 - Evolução temporal do pH durante o monitoramento do ensaio sulfetogênico com diferentes concentrações de LAS.	32
Figura 10 - Evolução temporal da temperatura durante o monitoramento do ensaio sulfetogênico com diferentes concentrações de LAS.	32
Figura 11 - Evolução temporal da concentração de sulfato durante o monitoramento nos experimentos com diferentes concentrações de LAS.	34
Figura 12 - Evolução temporal da concentração de sulfato durante o monitoramento do Experimento 5 com 0,015 g/L de LAS.	34
Figura 13 - Evolução temporal da DQO durante o monitoramento dos experimentos com diferentes concentrações de LAS.	35
Figura 14 - Evolução temporal da DQO durante o monitoramento do Experimento 5 com 0,015 g/L de LAS sem Acetato.	36
Figura 15 - Eficiências de DQO e Sulfato nos experimentos Sulfetogênicos.	36
Figura 16 - Evolução temporal do pH durante o monitoramento do ensaio metanogênico com a concentração de 0,015 g/L de LAS.	38
Figura 17 - Evolução temporal da temperatura durante o monitoramento do ensaio metanogênico com a concentração de 0,015 g/L de LAS.	38
Figura 18 - Evolução temporal da DQO durante o monitoramento do Experimento 6 com 0,015 g/L de LAS.	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1	Legislação	10
2.2	Surfactantes	11
2.3	Caracterização do Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS).....	13
2.4	Degradação do LAS	15
3	OBJETIVOS	20
3.1	Objetivo geral	20
3.2	Objetivos específicos.....	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1	Coleta do lodo anaeróbio	21
4.2	Fase de adaptação – Preparo do inoculo.....	22
4.2.1	Fase Adaptação - Ensaio Metanogênico.....	22
4.2.2	Fase Adaptação - Ensaio Sulfetogênico	24
4.3	Ensaio em Bateladas – Cinética da redução de sulfato e metanogese	25
4.4	Análises Químicas.....	29
4.4.1	Determinação da temperatura e pH	29
4.4.2	Determinação da demanda química de oxigênio - DQO	29
4.4.3	Determinação de concentração de sulfato	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	Monitoramento da Fase de Adaptação.....	30
5.2	Ensaio Sulfetogênico.....	31
5.3	Ensaio Metanogênico	37

6 CONCLUSÃO	40
7 REFERÊNCIAS.....	40
8 ANEXO 1 – Resumo dos estudos de remoção de LAS que variaram o co-substrato adicionado.....	43

1 INTRODUÇÃO

É cada vez maior a preocupação com os problemas ambientais decorrentes do aumento das atividades industriais e do crescimento demográfico. O aumento da demanda por água de qualidade e recursos naturais são consequências deste crescimento, acarretando na elevada geração de efluentes líquidos, com características cada vez mais complexas.

Devido à grande diversidade de novas substâncias introduzidas no meio ambiente, tornou-se difícil o controle efetivo dessas substâncias através de tratamentos convencionais de efluentes líquidos, principalmente quando esse controle visa a preservação da integridade da vida nos corpos d'água.

Diferentes grupos de indústrias de diferentes ramos de atividades como, indústrias de alimentos, hospitais, indústrias químicas e lava jatos, possuem em comum a utilização de substâncias de limpeza que são lançados junto com água na rede coletora de esgoto.

Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) é o surfactante mais utilizado mundialmente na fórmula dos detergentes. Por ter uma grande aceitação no mercado de detergentes devido ao melhor desempenho quando comparado ao do sabão comum (surfactante, SDS (lauril éter sulfato de sódio) ele encontra-se presente em esgotos domésticos e águas residuárias industriais em grandes concentrações quando não degradado.

Os surfactantes podem gerar problemas em estações de tratamento de esgoto, como a formação de espuma e inibição dos microrganismos responsáveis pelo processo de tratamento biológico. Outro problema causado pelo LAS segundo Lechuga et al. (2016) é o comprometimento da qualidade da água por alterar os parâmetros físico-químicos como pH e dureza.

A degradação de surfactantes através da atividade microbiana (biodegradação) é a primeira transformação a ocorrer no ambiente. É um processo importante para remover surfactantes presentes em água residuárias em estações de tratamento de esgoto, e também aprimora a remoção destes compostos no ambiente, reduzindo assim, seu impacto na biota aquática e terrestre. Na biodegradação, os microrganismos podem utilizar os surfactantes como fonte de carbono, energia e

nutrientes (OLIVEIRA, 2010). Oliveira (2010) também diz que até o final da década de 90, acreditava-se que o LAS não podia ser degradado por processos biológicos anaeróbios. No entanto vários estudos recentes têm mostrado que tal biodegradação é possível (PINHEIRO FILHO, 2008).

Mesmo assim, deve-se ressaltar que as etapas da degradação anaeróbia do LAS ainda não estão claramente definidas, assim como as informações sobre a influência dos compostos intermediários gerados no processo sobre o crescimento dos microrganismos (PINHEIRO FILHO, 2008).

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são utilizadas na biorredução de sulfato, elas utilizam o sulfato como aceptor final de elétrons convertendo-o a ácido sulfídrico (H_2S), a partir de um substrato orgânico com fonte de carbono e elétrons.

Para encontrar outra fonte externa de carbono e elétrons na inexistência de matéria orgânica natural constituinte nos efluentes industriais, estudos de outros substratos eficientes faz-se necessário. Por meio de ensaios em batelada o desempenho da redução do sulfato pode ser avaliado com diferente substrato alternativo proveniente de resíduos industriais como o LAS.

Dessa maneira, propôs-se a avaliação da utilização do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) como fonte de carbono e elétrons na rota sulfetogênica e metanogênica em reatores em batelada. Contribuindo, assim, para o aprimoramento e a multiplicação de conhecimento técnico no processo de biorredução anaeróbia de surfactantes aniônicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A crescente preocupação com a questão ambiental, particularmente em relação à poluição das águas, tem criado demanda pelo desenvolvimento de novas tecnologias que visam remoção de compostos orgânicos provenientes dos efluentes industriais e domésticos. Tal preocupação surge, dentre outras razões, da necessidade de se degradar ou remover os compostos orgânicos sintéticos produzidos pelo homem (PINHEIRO FILHO, 2008).

Conforme Suárez et al. (2012), os padrões atualmente exigidos nas operações de limpeza e desinfecção nas indústrias de alimentos e bebida, que garantem a segurança e a higiene, envolvem um alto consumo de produtos químicos como, por exemplo, soda cáustica, ácido nítrico e surfactantes, além da água que é o principal meio para o transporte desses produtos químicos para o solo e corpos hídricos.

Os surfactantes são extensivamente empregados em uso doméstico e industrial, constituindo a formulação de diversos produtos, tais como detergentes lubrificantes, medicamentos e pesticidas (COLPANI, 2012). Os surfactantes são um dos componentes mais importantes dos produtos de limpeza, que consistem em 15% a 40% da formulação detergente total (LECHUGA et al., 2016).

Sua presença em águas de abastecimento e efluentes é um problema ambiental, devido a formação de espumas e consequente redução na transferência de oxigênio à biota aquática, além de concentrações acima de 1,0 mg/L causarem efeitos tóxicos a mesma (COLPANI, 2012).

Outros impactos causados pela produção de espuma por surfactantes segundo Pinheiro Filho (2008), é a inibição dos processos autodepurativos, afetando a remoção de metais pesados e impurezas e podendo ocasionar a disseminação de microrganismos patogênicos. Segundo Lechuga et al. (2016) destaca-se também o comprometimento da qualidade da água por alterar os parâmetros físico-químicos como pH e dureza. Além disso, ocasionam um decréscimo na dispersão do oxigênio nos corpos d'água, não suprimindo os microrganismos aeróbicos de forma eficiente.

Países altamente industrializados puderam investir significativos recursos nos métodos de tratamento de despejos líquidos industriais, porém, devido à grande diversidade de novas substâncias introduzidas no meio ambiente, tornou-se difícil o

controle efetivo dessas substâncias através de tratamentos convencionais de resíduos líquidos, principalmente quando esse controle visa a preservação da integridade da vida nos corpos d'água (BERTOLETTI, 1998, p. 41).

A avaliação toxicológica de efluentes industriais tem sido adotada em vários países industrializados e tem demonstrado ser uma ferramenta valiosa na previsão de impacto desses despejos nos corpos hídricos receptores (BERTOLETTI, 1998, p. 41).

2.1 Legislação

A Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e o padrão de potabilidade, estabelece para a água potável o valor máximo permitido de surfactantes (como LAS) a concentração de 0,5 mg/L.

A limitação da concentração de surfactantes em efluentes não é estabelecida na legislação nacional, que é regida pela Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, porém tanto a legislação nacional quanto a estadual, através da Resolução CONAMA nº 357/2005 e da Deliberação Normativa nº 01/2008 do Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM do estado de Minas Gerais, limita as substâncias tenso ativas que reagem com o azul de metileno em 0,5 mg/L LAS, nos corpos de Águas Doces classes 1, 2 e 3.

Efluentes só poderão ser lançados diretamente nos corpos d'água se, com o lançamento, o corpo hídrico não ultrapassar os parâmetros estabelecidos por tais legislações, caso contrário, o efluente deverá ser submetido a um tratamento prévio.

Em Uberlândia, no ano de 2012, foi promulgado o Decreto Municipal nº 13.481 que instituiu o Programa de Monitoramento de Efluentes não Domésticos – PREMEND, com o intuito de reduzir a carga poluidora do efluente não doméstico recebida na Estação de Tratamento de Esgoto – ETE, apresentando parâmetros e limites para lançamento de efluentes de usuários especiais no sistema público de coleta e tratamento de esgoto.

De acordo com o Decreto Municipal nº 13.481 entende-se como usuários especiais:

Art. 2º As pessoas físicas ou jurídicas que lançam efluentes não-domésticos na rede coletora pertencente ao Sistema de Esgotamento Sanitário do Departamento Municipal de Água e Esgoto - DMAE, deverão obedecer aos padrões firmados no Anexo II que integra este Decreto, para lançamento de efluentes não-domésticos, nos termos e prazos aqui fixados (UBERLÂNDIA,2012).

O Anexo II do Decreto apresenta o valor máximo permitido de surfactantes lançado no efluente não doméstico na rede coletora de esgoto por ramo de atividade. O PREMEND divide as empresas em grupos com atividades industriais semelhantes, como por exemplo, o grupo de indústrias de alimentos, bebidas e atividades afins, para maioria dos grupos o limite permitido de lançamento de surfactantes é de 5,0 mg/L.

O mesmo Decreto nº 13.481 estabelece prazos, considerados suficientes para que os usuários especiais façam as devidas adequações e possam se estruturar para atender as normas, sendo orientados, vistoriados e auditados por técnicos do Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia - DMAE. Caso os prazos não sejam cumpridos, estão previstas multas e incrementos aos fatores de carga poluidora.

Segundo o DMAE desde a sua criação, em 2012, o Premend reduziu em mais de 50% a carga poluidora recebida na ETE Uberabinha. Os óleos e graxas gerados na produção industrial reduziram e o processo anaeróbio de tratamento empregado, ficou mais eficiente e mais econômico, pois foram necessários uma menor quantidade de produtos químicos para atingir as metas. Com a participação da Indústria, respeitando a legislação ambiental, os índices obtidos são melhores na eliminação da matéria orgânica do efluente que é devolvido ao rio (DMAE,2017).

2.2 Surfactantes

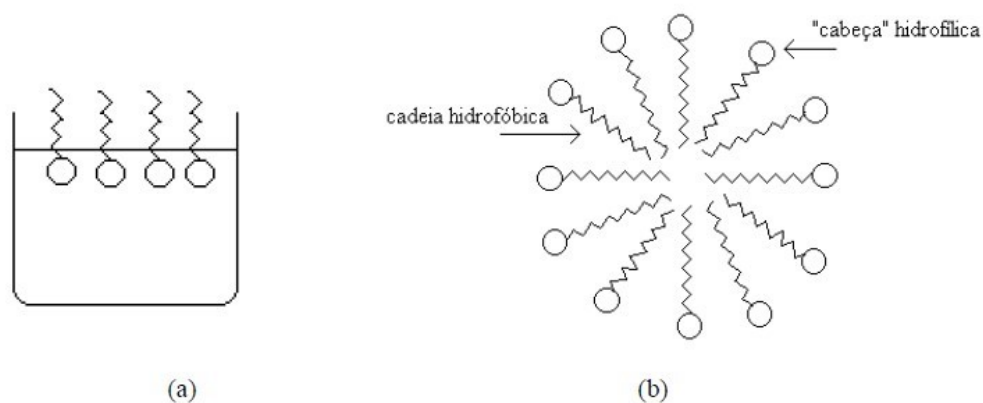
Surfactantes são entendidos como agentes de superfície, também denominados de tensoativos, ou seja, são agentes orgânicos ou inorgânicos que em água altera a tensão superficial (TIBURCIO, 2016).

O tensoativo típico é uma molécula anfifílica, ou seja, na sua estrutura existem duas zonas distintas: uma hidrofílica (extremidade polar de carboxilato que interage fortemente com as moléculas de água), e outra hidrofóbica (cadeia apolar de hidrocarboneto que interage fracamente com as moléculas de água) (PERES, 2005).

A parte hidrofóbica do tensoativo geralmente é composta de cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, contendo de 10 a 18 átomos de carbono. A região hidrofílica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos ligados à cadeia carbônica (PENTEADO et al., 2006)

Quando o agente tensoativo entra em contato com a água, tende a ocupar a superfície do sistema. A parte hidrofílica fica voltada para a solução e a parte hidrofóbica para o ar (Figura 1.a). Esta disposição provoca diminuição da tensão superficial da água. Aumentando-se a concentração do agente tensoativo, este tende a ocupar a parte interna da solução, formando inicialmente dímeros, trímeros, tetrâmeros, até que em determinada concentração, forma micelas (Figura 1.b) (OLIVEIRA, 2010).

Figura 1 - (a) Disposição das moléculas do agente surfactante antes de atingir a concentração micelar crítica; (b) Micela de surfactante em meio aquoso.



Fonte: OLIVEIRA, 2010.

Peres (2005) define as micelas como agregados moleculares formados em solução quando o valor de concentração das moléculas chega à uma concentração micelar crítica (C.M.C.). A partir da concentração crítica manifesta-se a ação detergente (OLIVEIRA, 2010).

Os surfactantes podem ser classificados de acordo com a carga da cabeça hidrofílica em aniônicos, catiônicos, não-iônicos, e zwitteriônicos ou anfóteros (COLPANI, 2012; PENTEADO et al., 2006; PERES, 2005).

Os surfactantes aniônicos são aqueles que possuem carga negativa em seu radical orgânico, os catiônicos são aqueles que o radical orgânico possui carga positiva, estes surfactantes são conhecidos pelo poder bactericida, tendo larga aplicação como desinfetantes (PERES, 2005) e os não iônicos são aqueles que não apresentam nenhuma carga em sua molécula, necessitando de polímeros de oxido de etileno na sua molécula para se tornarem solúveis (TIBURCIO, 2016).

Os surfactantes zwitteriônicos ou anfóteros, são os únicos que apresentam propriedades combinadas de surfactantes iônicos e não iônicos, que predominam uma em relação à outra conforme o pH do meio (COLPANI, 2012).

2.3 Caracterização do Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS)

Os surfactantes aniônicos são compostos que possuem um ou mais grupos polares que, quando dissolvidos em água, originam íons carregados negativamente (COLPANI, 2012).

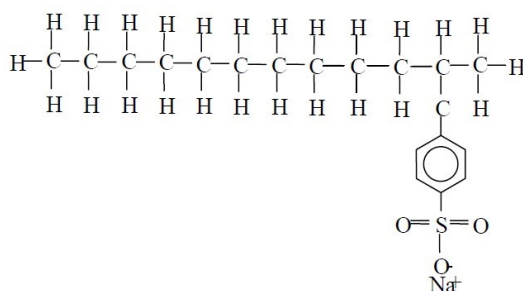
O principal tensoativo aniônico sintético surgiu na década de 40, o alquilbenzeno linear (LAB), a partir de precursores derivados do petróleo (benzeno e TPS – tetrapopilbenzeno sulfonado) (PENTEADO et al., 2006). Segundo Colpani (2012), estes compostos possuem uma biodegradabilidade muito baixa devido à presença de cadeias ramificadas, ocasionando assim a formação de espumas e uma redução na transferência de oxigênio à biota aquática.

Para reduzir os impactos causados pela baixa biodegradabilidade dos LAB, foram desenvolvidos rotas para produção de tensoativos com cadeias alquílicas lineares, os quais pela ausência de ramificação possuem melhor biodegradabilidade (COLPANI, 2012).

O alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) é um surfactante aniônico que foi introduzido no mercado em 1964 (OLIVEIRA, 2010) como lauril sulfato de sódio (produto comercial). E segundo Penteado et al. (2006) é atualmente um dos tensoativos aniônicos mais usados no mundo.

A molécula de LAS (Figura 2) é construída por uma porção hidrofóbica, representada por uma cadeia alquílica; e uma hidrofílica, constituída por um anel aromático sulfonado. A cadeia alquílica pode variar de tamanho (10 a 14 átomos de carbono), o que caracteriza a existência de diferentes homólogos desse composto. O anel aromático pode ligar-se à cadeia alquílica em qualquer posição (exceto nos carbonos terminais), o que caracteriza a existência de diferentes isômeros de LAS. Assim, o termo LAS abrange todo o conjunto de isômeros e homólogos do alquilbenzeno linear sulfonado. O LAS comercial é constituído de uma mistura desses isômeros e homólogos em diferentes concentrações (PINHEIRO FILHO, 2008).

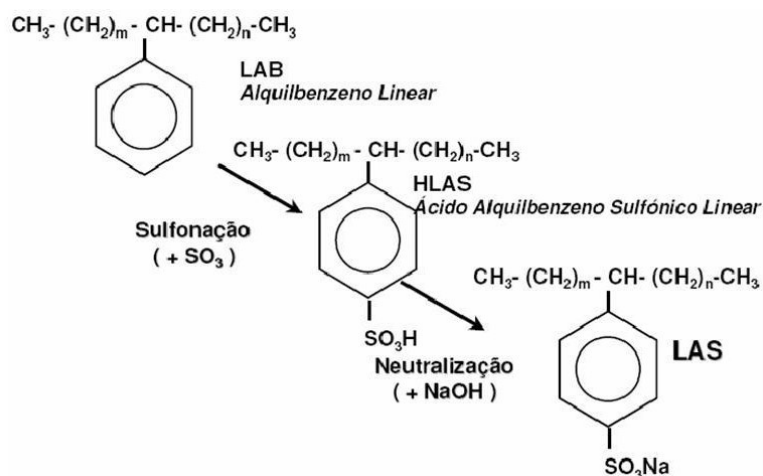
Figura 2 - Estrutura molecular do alquilbenzeno linear sulfonado.



Fonte: PERES, 2005.

A matéria prima básica para produção do LAS é o alquilbenzeno linear (LAB) (Tiburcio, 2016). Segundo Peres (2005) o LAB sofre um processo químico chamado sulfonação (Figura 3), pelo qual o grupo ácido sulfúrico é introduzido no composto orgânico, dando origem ao ácido linear alquilbenzeno sulfônico, que neutralizado por uma base dá origem ao alquilbenzeno sulfonado linear (LAS).

Figura 3 - Reação de sulfonação de LAB para produção de LAS.



Fonte: PERES, 2005.

Estima-se que no ano 2000 foram usados mundialmente o volume 2,5 milhões de toneladas de LAS, requerendo assim seu monitoramento, o conhecimento do seu destino e dos eventuais efeitos deletérios. Devido ao elevado consumo mundial de LAS, esse componente tem sido alvo de interesse de pesquisadores na área de monitoramento e controle ambiental (PENTEADO et al., 2006).

2.4 Degradação do LAS

Em estações de tratamento, o LAS é parcialmente biodegradado. Considerável porção adsorvida ao lodo, que via de regra, tem à disposição final no solo como destino final (geralmente, em aterros). Cerca de 10 a 20% do LAS presente no esgoto estão associados aos sólidos suspensos e não são degradados nos sistemas aeróbios de tratamento (PINHEIRO FILHO, 2008).

A degradação de surfactantes através da atividade microbiana (biodegradação) é a primeira transformação a ocorrer no ambiente. É um processo importante para remover surfactantes presentes em água residuárias em estações de tratamento de esgoto, e também aprimora a remoção destes compostos no ambiente, reduzindo assim, seu impacto na biota aquática e terrestre. Na biodegradação, os microrganismos podem utilizar os surfactantes como fonte de carbono, energia e nutrientes (OLIVEIRA, 2010).

Os processos biológicos dividem-se em aeróbicos e anaeróbicos. Na degradação aeróbia a estabilização dos despejos é realizada por microrganismos aeróbios e facultativos. Nos processos anaeróbicos os microrganismos atuantes são os facultativos e os anaeróbios (PERES, 2005).

Até o final da década de 90, acreditava-se que o LAS não podia ser degradado por processos biológicos anaeróbios. No entanto, vários estudos recentes têm mostrado que tal biodegradação é possível (OLIVEIRA, 2010).

Pinheiro Filho (2008) distingue duas etapas na degradação biológica aeróbica do LAS: a biodegradação primária e final. Na primeira, ocorre alteração na estrutura do composto de maneira que a molécula perde suas propriedades surfactantes, enquanto que por biodegradação final entende-se a completa mineralização do composto, isto é, sua conversão a gás carbônico, água e sais minerais. CEPIS et al. (1998 apud PERES, 2005) afirma que nos sistemas anaeróbios a biodegradação final também gera CH_4 .

Em relação à degradação anaeróbia, alguns autores propuseram um mecanismo hipotético de clivagem do anel aromático. Neste caso, os autores concluíram que ocorre a formação de compostos aromáticos e cíclicos que podem inibir alguns estágios da metanogênese. Mesmo assim, deve-se ressaltar que as etapas da degradação anaeróbia do LAS ainda não estão claramente definidas, assim como as informações sobre a influência dos compostos intermediários gerados no processo sobre o crescimento dos microrganismos. (PINHEIRO FILHO, 2008)

Oliveira (2010) afirma que embora a degradação anaeróbia de LAS tenha sido reportada por alguns autores, as rotas metabólicas não são totalmente conhecidas. E apresenta algumas considerações apesar das informações limitadas: "(1) LAS pode ser usado como fonte de enxofre por bactérias anaeróbias sob condições limitadas de sulfato; (2) Ácido benzenosulfônico e benzaldeído podem ser produzidos como metabólitos na degradação anaeróbia do LAS; (3) Benzeno e tolueno foram encontrados em efluente de reator anaeróbio usado na degradação de LAS;"

Os microrganismos podem usar os tensoativos como substrato para obter energia e nutrientes ou utilizá-los em reações microbianas co-metabólicas (YING, 2005 apud MACEDO, 2015). O conceito de co-utilização, por exemplo, envolve o fato de que muitas espécies são capazes de usar mais de uma fonte de carbono

simultaneamente (BRANDT et al., 2003 apud MACEDO, 2015). Dessa forma, muitos poluentes são degradados por servirem como fonte adicional de energia aos microrganismos (MACEDO, 2015).

Pinheiro Filho (2008) e Macedo (2015) dizem que os surfactantes são compostos xenobióticos, ou seja, compostos recalcitrantes de difícil degradação, e que a sua recalcitrância ocorre principalmente em condições anaeróbias, tornando-se compostos químicos persistentes no ambiente.

Fontes de carbono facilmente degradáveis podem aumentar a biodegradação desses compostos químicos persistentes por meio de processo denominado co-metabolismo (BRANDT et al., 2003 apud MACEDO, 2015).

Macedo (2015) descreve que os compostos surfactantes demonstram o co-metabolismo. E que a transformação resultante pode ser pequena modificação da molécula ou pode-se chegar à degradação incompleta e eventualmente completa do composto. As bactérias que convertem LAS perdem a capacidade de oxidá-lo quando afetadas por sua toxicidade, sendo a presença de co-substratos, um mecanismo na recuperação da sua atividade, uma vez que o LAS em si não auxilia na recuperação de microrganismos (MACEDO, 2015).

Macedo (2015) cita o emprego de diferentes co-substratos metabólicos (Anexo 1), como, por exemplo, extrato de levedura, sacarose, acetato propionato, lactato, entre outros.

Observa-se que os trabalhos realizados até o presente momento possuem outras variáveis, tais como carga orgânica aplicada, carga de LAS afluyente, tempo de detenção hidráulico (TDH), entre outros parâmetros de operação, que não se limitam à variação do co-substrato e podem interferir na remoção do LAS. Dessa forma, o entendimento acerca do papel do co-substrato metabólico empregado na remoção do surfactante ainda não se encontra bem elucidado na literatura (MACEDO, 2015).

Duarte (2006) utilizou dois reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RALF), inoculados com lodos de diferentes origens, preenchidos com espuma de poliuretano como material suporte. Um dos reatores foi inoculado com lodo anaeróbio proveniente de reator UASB usado no tratamento de esgoto sanitário e o outro com lodo proveniente de reator UASB utilizado no tratamento de dejetos de suinocultura. Os reatores foram alimentados com substrato sintético e LAS em duas concentrações,

com tempo de detenção hidráulica de 12 horas. Na primeira etapa foram adicionados 7 mg/L de LAS ao substrato e na segunda, 14 mg/L de LAS nos dois reatores. Terceira etapa foi realizada no reator inoculado com lodo de suinocultura na qual as fontes orgânicas foram retiradas da composição do substrato sintético restando na alimentação apenas o LAS como fonte de carbono para os microrganismos.

Os resultados indicaram que a presença de LAS na alimentação não influenciou na remoção de matéria orgânica (em torno de 80% para ambos os reatores) e que os inóculos, apesar de possuírem origens distintas, foram capazes de degradar o LAS (DUARTE, 2006).

Através do balanço de massa obteve-se que os reatores inoculados com lodo de ETE e de suinocultura degradaram 35% e 34% do LAS adicionado, respectivamente, após 313 dias de operação. A diversidade microbiana referente aos domínios Bacteria e Archaea e ao grupo BRS foi avaliada utilizando a técnica de PCR/DGGE (DUARTE, 2006).

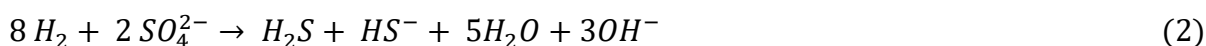
Segundo Duarte (2006), os microrganismos do grupo BRS, os quais estiveram presentes nos reatores, mesmo na presença de baixas concentrações de sulfato, provavelmente, estiveram envolvidos na degradação do surfactante utilizando a molécula como fonte de carbono e enxofre para realização das reações catabólicas e anabólicas.

Mesquita (2015) para o aprimoramento de processos biotecnológicos no tratamento de efluentes industriais, realizou ensaios em reatores em batelada utilizando o lodo de um UASB provindo da estação de tratamento de esgoto, para verificar a eficiência de remoção de sulfato das bactérias sulfetogênicas (BRS) e a remoção da DQO pela atividade das *arqueas* metanogênicas, após passarem por um período de adaptação.

Nos ensaios em batelada, os meios foram preparados com glicerol puro, glicerol bruto derivado de óleo residual e outro derivado de gordura suína, como substrato para o crescimento dos micro-organismos. As remoções médias de sulfato encontradas para as BRS foram de 10,72%, 33,66% e 17,59%, para os respectivos três meios. As *arqueas* metanogênicas apresentaram remoções médias de DQO, para os respectivos meios, de 57,43%, 70,51% e 14,14% (MESQUITA, 2015).

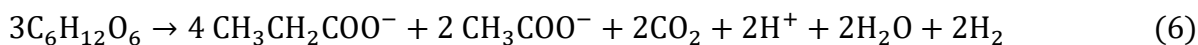
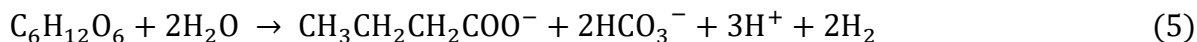
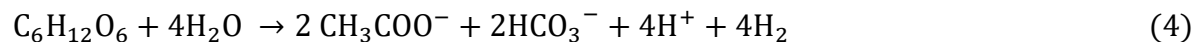
No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), as características que merecem ser destacadas são o fato de serem um grupo versátil de micro-organismos, pois crescem em ampla faixa de pH, entre 6,0 e 9,0, serem na sua maioria mesófilas, ou seja, a temperatura ideal de crescimento é de 20°C a 40°C, utilizarem diferentes tipos de substratos, incluindo toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e vários compostos e apesar de serem anaeróbias, apresentarem tolerância ao oxigênio (LENS *et al.*, 2002; CHERNICHARO, 2007 apud MESQUITA, 2015).

O processo realizado pelas BRS pode ser representado pelas equações químicas 1, 2 e 3 (CAO *et al.*, 2008 apud MESQUITA, 2015). Na Equação 1 temos a utilização de um substrato orgânico como doador de elétrons para o íon sulfato que é então reduzido a forma de sulfeto. Se no ambiente houver disponível hidrogênio (H₂), como representado pela equação 2, este será utilizado como doador de elétrons. Analogamente, temos a redução de sulfato a sulfeto. O sulfeto produzido a partir da redução do sulfato reage com os metais (quando presentes no meio) formando um precipitado insolúvel (Equação 3) (MESQUITA, 2015).

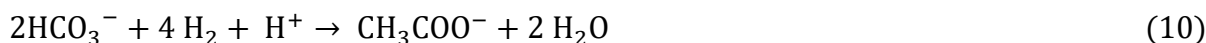
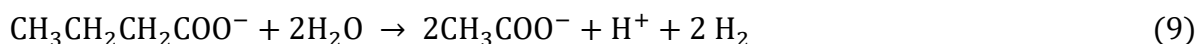
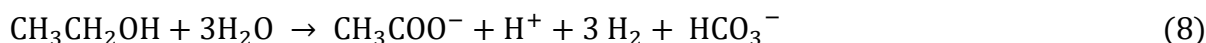
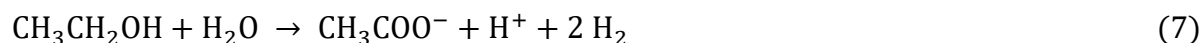


A digestão anaeróbia, ou fermentação metanogênica, é produzida por grupos de bactérias fermentativas hidrolíticas, bactérias fermentativas acidogênicas, bactérias acetogênicas e pelas *Archaeas* metanogênicas, as quais são as responsáveis pela produção de metano (BARRETO; CAMPOS, 2009 apud MESQUITA, 2015).

Segundo Mosey (1983 apud Vilela, 2012) a digestão anaeróbica é um processo biológico de múltiplas etapas em que substancias originalmente complexas e de cadeias longas são transformadas em compostos orgânicos mais simples. Este processo inicia-se pela hidrólise e a acetogênese (equações 4 a 6).



Após a hidrólise ocorre a acidogênese, onde é produzido ácidos orgânicos voláteis (equações 7 a 10).



A principal fração do metano é produzida pela rota do ácido acético por metanogênese acetoclástica (equação 11).



3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a degradação do composto orgânico Linear Alquilbenzeno Sulfonato (LAS) através das rotas metabólicas sulfetogênica e metanogênica em sistema batelada.

3.2 Objetivos específicos

- Adaptar o inoculo com meio sintético para crescimento de BRS contendo o composto LAS;
- Adaptar o inoculo com meio sintético para crescimento de metanogênicas contendo o composto LAS;

- Verificar experimentalmente, com ensaio de batelada, o desempenho da redução de sulfato e DQO, a partir de diferentes concentrações de LAS;
- Avaliar a degradação do LAS pela rota sulfetogênica sem adição de outra fonte de carbono;
- Avaliar a atividade metanogênica a partir dos melhores resultados obtidos nos ensaios sulfetogênicos;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta do lodo anaeróbio

O lodo utilizado nos ensaios em batelada foi coletado de um reator RAFA (Figura 4.a), escala real do sistema da estação de tratamento de esgotos domésticos da cidade de Uberlândia – MG.

O lodo retirado do reator foi colocado num frasco âmbar de 1000 mL (Figura 4.b) para adaptação com meio sintético, sulfetogênico e metanogênico.

Figura 4 - (a) Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (RAFA). (b) Frasco âmbar com volume de 1000 mL.



Fonte: Elaborado pela autora

4.2 Fase de adaptação – Preparo do inoculo

A fase de adaptação foi dividida em dois ensaios com o mesmo objetivo que é adaptar bactérias redutoras de sulfato e metanogênicas presente no inoculo a um meio sintético contendo o LAS. Em dois frascos de volume útil de 5L foi adicionado uma alíquota de 500mL do lodo anaeróbio do RAFA nomeados: reator de adaptação Metanogênico e reator de adaptação Sulfetogênico (Figura 5).

Os reatores (Figura 5) foram etiquetados e revestidos com papel alumínio e mantidos na estufa com temperatura constante de $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Cada reator foi alimentado com um meio para adaptação e crescimento das BRS e bactérias da digestão anaeróbia.

Figura 5 - Reatores de adaptação Ensaio Metanogênico e Sulfetogênico.



Fonte: Elaborado pela autora

4.2.1 Fase Adaptação - Ensaio Metanogênico

Na adaptação do Ensaio Metanogênico o reator foi alimentado com meio sintético contendo compostos orgânicos (Tabela 1), soluções macronutriente e micronutrientes (Tabela 2). Após 48 horas do acondicionamento da alíquota de 500mL

do lodo, foi iniciada a alimentação com 250 mL do meio três vezes por semana, até completar o volume. Após completar o volume, antes da alimentação foram retirados 250 mL de sobrenadante do reator.

Entre os componentes orgânicos adicionados no meio metanogênico foi adicionado um composto de surfactante para adaptar as bactérias redutoras presentes no lodo.

Tabela 1- Composição do meio sintético metanogênica para adaptação das bactérias.

Componente orgânico	DQO (mg/L)	Composto orgânico	Concentração (g/L)
Proteína	100	Extrato de Carne	0,05 g/L
Carboidratos	50	Glicose	0,05 g/L
	50	Amido	0,017 g/L
Lipídios	250	Óleo de soja	0,25 mL/L
Surfactante	-	Lauril sulfato de sódio	0,005 g/L

Tabela 2 - Preparo da solução estoque de macronutrientes e micronutrientes para adição no meio metanogênico.

	Componente	Composição (g/L)
Micronutrientes	CoCl ₂ .6H ₂ O	0,024
	CaCl ₂ .2H ₂ O	0,1
	H ₃ BO ₃	0,01
	Na ₂ MoO ₄	0,024
	NaCl	1,0
	Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O	0,026
	NiCl ₂ .6H ₂ O	0,12
Macronutriente	CaCO ₃	12,0

CoCl₂.6H₂O: Cloreto de Cobalto hexahidratado; CaCl₂.2H₂O: Cloreto de Cálcio bihidratado; H₃BO₃: Ácido Bórico; Na₂MoO₄: Molibdato de sódio; NaCl: Cloreto de sódio; Na₂SeO₃.5H₂O: Selenito de Sódio pentahidratado; NiCl₂.6H₂O: Cloreto de Níquel hexahidratado; CaCO₃: Carbonato de Cálcio.

Para monitoramento da adaptação, pH e temperatura do inoculo foram medidos todas as semanas com um pHmêtro.

4.2.2 Fase Adaptação - Ensaio Sulfetogênico

O reator contendo 10% v/v do lodo, foi alimentado aproximadamente a cada 48 horas com 250mL do meio Postgate B modificado (Tabela 3) até completar o volume total do reator (5L). A alimentação com meio para adaptação começou após 48 horas do acondicionamento do lodo. Após completar o volume o reator, era retirado 250 mL do sobrenadante e era alimentado com 250 mL do mesmo meio (Tabela 3), três vezes por semana durante quatro meses.

Tabela 3 - Composição do meio sintético Postgate B (g/L).

Componente	Composição (g/L)
Acetato de sódio	7,3241
Lauril sulfato de sódio	0,005
KH ₂ PO ₄	0,5
NH ₄ Cl	1,0
K ₂ SO ₄	3,63
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,06
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,1
Extrato de levedura	0,25
NaHCO ₃	0,5
Na ₂ CO ₃	0,5
Ácido Ascórbico	0,1

KH₂PO₄: Fosfato de Potássio Monobásico; NH₄Cl: Cloreto de amônio; K₂SO₄: Sulfato de Potássio; MgSO₄.7H₂O: Sulfato de Magnésio Heptahidratado; FeSO₄.7H₂O: Sulfato Ferroso; NaHCO₃: Bicarbonato de sódio; Na₂CO₃: Carbonato de sódio.

A concentração do acetato de sódio foi calculada, a partir da DQO necessária para atingir uma razão DQO/sulfato de 5,0gO₂/L. Durante a fase de adaptação foi analisados os parâmetros pH e temperatura toda vez que o reator era alimentado.

4.3 Ensaios em Bateladas – Cinética da redução de sulfato e metanogese

O preparo para os ensaios em batelada da degradação do LAS foi dividida em 4 (quatro) etapas: i) esterilização química com luz UV dos frascos utilizados; ii) preparo dos meios; iii) inoculação e iv) amostragem para realização das análises químicas.

i) Esterização dos Frascos e preparo com o inoculo

Para limpeza dos frascos âmbar de 500mL (Figura 6) foi utilizada a esterilização química com uma solução sulfocrômica e esterilização luz UV por 30 minutos.

Figura 6 - Frascos âmbar para ensaios em batelada.



Fonte: Elaborado pela autora

ii) Preparo do meio

A segunda etapa do ensaio é a preparação do meio sintético Postgate B modificado, que foi dividido em dois meios, Meio I e Meio II (Tabela 4).

MEIO I: Como foram utilizado 3 frascos com o volume de 480mL, o volume total do meio foi de 1,5L. Em 1,5L de água destilada foi dissolvido os reagentes do meio I, sendo que suas massas foram multiplicadas por 1,5. Após a homogeneização o meio foi autoclavado a 110°C por 20 minutos.

MEIO II: No dia da inoculação, em água destilada foi dissolvido os reagentes do meio II, sendo que suas massas foram multiplicadas por 1,5.

O MEIO II foi adicionado ao MEIO I autoclavado, após a homogeneização foram adicionados 432mL do meio nos frascos âmbar de 500mL.

Tabela 4 - Composição do meio Postgate B (g/L) para o ensaio em batelada.

Componente	Composição (g/L)	Meio
Acetato de sódio	7,3241	I
KH ₂ PO ₄	0,5	
NH ₄ Cl	1,0	
K ₂ SO ₄	3,63	
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,06	
Extrato de levedura	0,25	
NaHCO ₃	0,5	
Na ₂ CO ₃	0,5	
Ácido Ascórbico	0,1	
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,1	II
Lauril sulfato de sódio	**	

** A concentração de LAS foi diferente em cada experimento (Tabela 5).

Avaliação da remoção do LAS pelas BRS foi verificada, variando a concentração de LAS (Tabela 5). No experimento 1 não foi adicionado o LAS. Nos experimentos 2, 3 e 4 (Tabela 5) foram adicionados 0,005g/L, 0,010g/L e 0,015g/L de LAS, respectivamente. A melhor remoção de sulfato observada nos experimentos de 2 a 4 foi utilizada no experimento 5, onde foi adicionado como fonte de carbono apenas o LAS (Tabela 5).

Tabela 5 - Ensaios com diferentes concentrações de LAS.

Experimento	Concentração de Acetato de sódio (g/L)	Concentração de LAS (g/L)
Experimento 1	7,3241	0
Experimento 2	7,3241	0,005
Experimento 3	7,3241	0,010
Experimento 4	7,3241	0,015
Experimento 5	0	0,015

Para avaliar a influência do LAS na atividade metanogênica, o meio de cultura metanogênico foi dividido em dois meios, Meio I e Meio II (Tabela 6). A concentração de LAS utilizada foi de 0,015 g/L (Experimento 6).

MEIO I: No preparo da solução do Meio I foram adicionadas 15mL da solução de macronutriente e 1,5mL da solução micronitrientes (Tabela 2). O volume total do meio foi de 1,5L. Em 1,5L de água destilada foi dissolvido os reagentes do meio I (Tabela 6), sendo que suas massas foram multiplicadas por 1,5. Após a homogeneização o meio foi autoclavado a 110°C por 20 minutos.

MEIO II: No dia da inoculação, em água destilada foi dissolvido o reagente do meio II, sendo que sua massa foi multiplicada por 1,5.

O MEIO II foi adicionado ao MEIO I autoclavado, após a homogeneização foram adicionados 432mL do meio nos frascos âmbar de 500mL.

Tabela 6 - Meio sintético metanogênico.

Componente orgânico	DQO (mg/L)	Composto orgânico	Concentração	Meio
Proteína	100	Extrato de Carne	0,05 g/L	I
Carboidratos	50	Glicose	0,05 g/L	
	50	Amido	0,017 g/L	
Lipídios	250	Óleo de soja	0,25 mL/L	

Surfactante	-	Lauril sulfato de sódio	0,015 g/L	II
-------------	---	----------------------------	-----------	----

iii) Inoculação (após 24 horas de repouso do lodo):

Foram utilizados frascos âmbar de volume total 500 mL, sendo considerado um volume útil de 480 mL, devido ao headspace necessário para os gases produzidos. Nos experimentos de 1 a 5 foi adicionado uma alíquota de 48 mL do inoculo do reator de adaptação sulfetogênico, e no experimento 6, 48 mL do inoculo do reator Metanogênico, correspondente a 10% do volume útil. Cada experimento, foi realizado em triplicata denominados Ensaio A, Ensaio B e Ensaio C.

Os meios I e II foram preparados 24 horas após a adição do inoculo nos frascos. Para evitar o aparecimento de culturas, o meio I e II foram preparados e esterilizados no mesmo dia da inoculação. O meio II foi homogeneizado ao meio I autoclavado, formando o meio completo (meio I e II).

Nos frascos Ensaio A, Ensaio B e Ensaio C foram adicionados 432mL do meio completo. Após a adição do meio nos frascos, eles foram vedados com tampas de vedação interna e lacrados com fita tipo Silver-tape (Figura 6). Com os frascos lacrados, uma torneira de 3 vias foi adicionada na tampa de cada frasco, para que com o auxílio de seringas alíquotas de 6mL fossem retiradas diariamente.

iv) Coleta de alíquota do ensaio para as análises:

As primeiras alíquotas foram retiradas após a inoculação e foram denominadas de T0. Nas primeiras 48 horas, foram realizadas seis coletas com intervalo de aproximadamente seis horas. Após as 48 horas, as coletas foram diárias. O experimento teve duração de aproximadamente 216 horas (9 dias).

Alíquotas de 6mL foram colocadas em tubos falcon de 15 mL para análise dos parâmetros: pH (pHmêtro), temperatura (pHmêtro), sulfato (Método turbimétrico) e DQO (Método StardantMethods, 2005).

Após a coleta da amostra o pH e temperatura foram medidos no pHmêtro imediatamente. Para a análise de sulfato 1mL da amostra era colocado em outro tudo falcon de 15mL, contendo 9mL de água destilada com cristais de cloreto de cobre (CuCl_2), para precipitar o sulfeto presente na amostra.

Após retirar 1mL para a análise de sulfato, foi adicionado a amostra uma gota de ácido sulfúrico concentrado, para a preservação da amostra para a análise de DQO. Todas as amostras foram preservadas na geladeira até o momento da análise.

4.4 Análises Químicas

4.4.1 Determinação da temperatura e pH

As análises de temperatura e pH foram realizadas em equipamento multiparâmetro do modelo HQ 40 multi da marca Hach.

4.4.2 Determinação da demanda química de oxigênio - DQO

As análises de DQO foram realizadas segundo o “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” (APHA, 20012).

Para efetuar a leitura da concentração de DQO no espectrofotômetro a 600nm, utilizando a curva de calibração previamente preparada, as amostras coletadas no experimento foram previamente centrifugadas, 2,5mL da amostra diluída foi transferido para o tubo de vidro, junto com 1,5mL da solução digestora e, 3,5mL do reagente ácido sulfúrico / sulfato de prata. Os tubos foram colocados em um digestor a $150 \pm 2^\circ\text{C}$ por duas horas.

4.4.3 Determinação de concentração de sulfato

Para a determinação da concentração do sulfato foi utilizado o método turbidímetro, seguindo a metodologia proposta por Kolmert; Wikstrom; Hallberg (2000).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

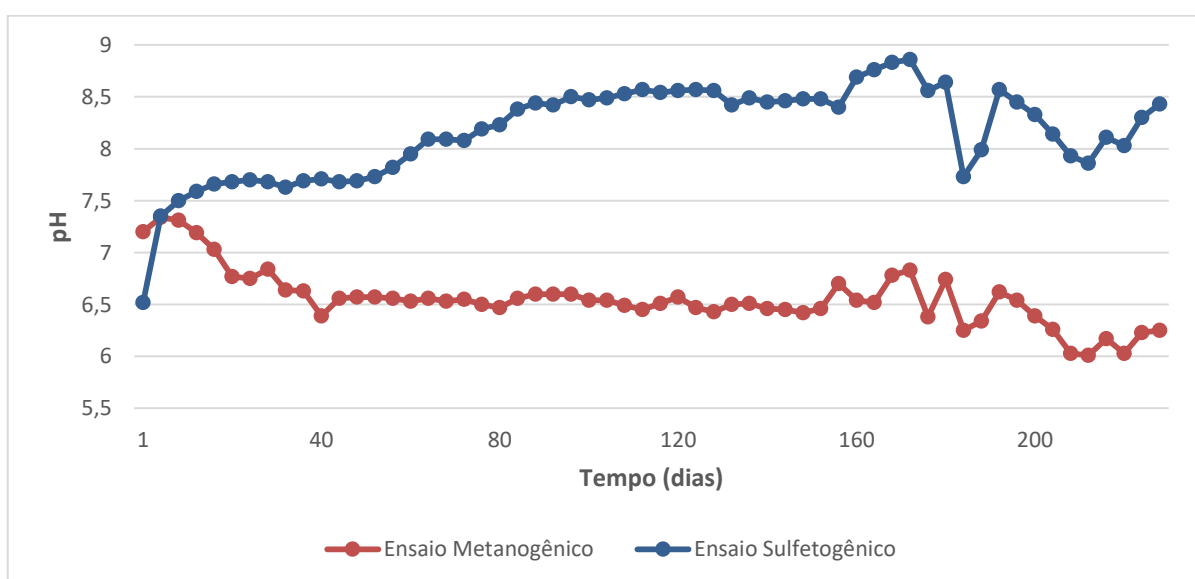
5.1 Monitoramento da Fase de Adaptação

A Figura 7 apresenta o monitoramento do parâmetro pH nos reatores de adaptação dos ensaios metanogênico e sulfetogênico. O reator foi adaptado com esgoto sintético com meio específico para atividade metanogênica e o outro com meio específico para atividade sulfetogênica. Os resultados foram coletados por aproximadamente 230 dias.

Observa-se valores de pH compreendidos entre 6,01 e 7,34, com valor médio de 6,55, para atividade metanogênica, sendo uma faixa adequada para o crescimento das bactérias metanogênicas, concordando com estudos de Mesquita (2015); enquanto no reator de adaptação sulfetogênica os valores de pH ficaram entre 6,52 e 8,86, com valor médio igual a 8,16 (Figura 7).

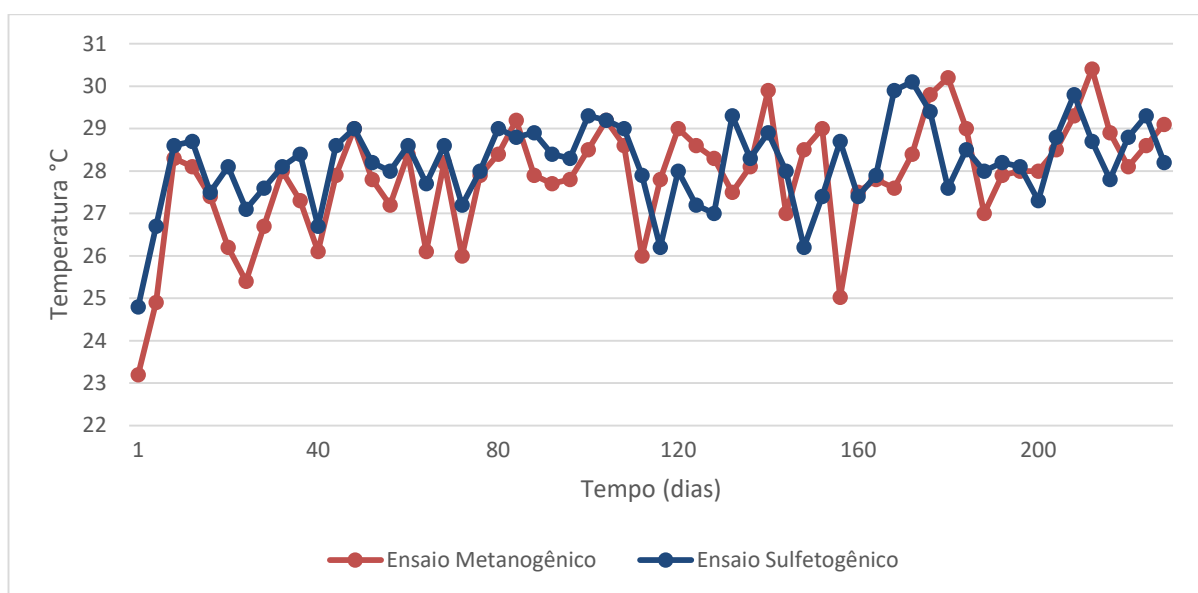
Os resultados do ensaio metanogênico são concordantes com o argumento de Speece (1996 apud Pinheiro Filho, 2008), que defende que as bactérias acidogênicas crescem mais rapidamente e são menos sensíveis a variações ambientais quando comparadas com as metanogênicas acetoclásticas.

Figura 7- Monitoramento do pH dos reatores de atividade metogênica e atividade sulfetogênica.



No ensaio metanogênico a temperatura variou entre 23,2°C e 30,4°C (Figura 8), com a média de 27,8°C. Já no ensaio sulfetogênico os valores variaram de 24,8°C e 30,1°C, com a média de 28,2°C. De acordo com Lens e colaboradores (2002 apud MESQUITA, 2015), esses parâmetros estão compreendidos dentro das condições ideais de crescimento das BRS.

Figura 8 - Monitoramento da temperatura dos reatores de atividade metanogênica e atividade sulfetogênica.

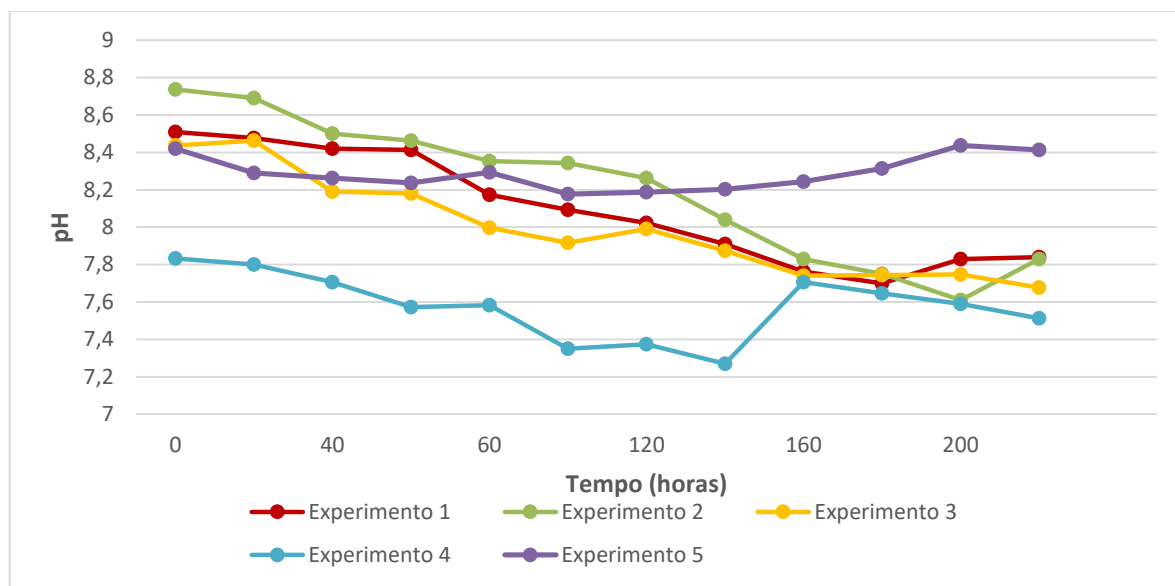


5.2 Ensaio Sulfetogênico

Nos experimentos sulfetogênicos (Figura 9) observa-se que durante aproximadamente 230 horas de experimento, o pH reduziu significativamente, em todos os experimentos 8,5 para 7,6. Apenas no Experimento 5 o pH não reduziu significativamente no começo, variando muito pouco durante todo o experimento.

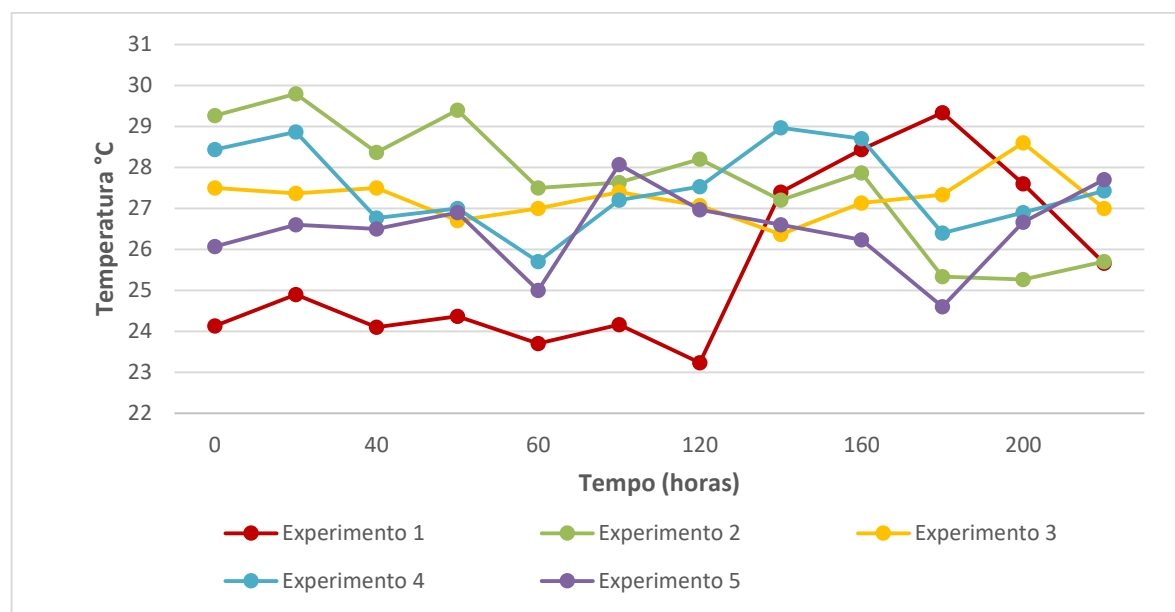
A redução pH acontece devido ao processo de fermentação realizado por micro-organismos fermentativos que competem com as BRS pelo LAS, produzindo ácidos orgânicos, que podem ser utilizados pelas BRS. O mesmo comportamento foi observado nos estudos usando o glicerol como fonte de carbono em reator anaeróbico (MESQUITA, 2015).

Figura 9 - Evolução temporal do pH durante o monitoramento do ensaio sulfetogênico com diferentes concentrações de LAS.



Assim como no ensaio de adaptação sulfetogênico os valores da temperatura dos experimentos sulfetogênicos, variaram de 23,2°C e 29,9°C (Figura 10), com a média de 27,8°C. De acordo com Lens e colaboradores (2002 apud MESQUITA, 2015), esses parâmetros estão compreendidos dentro das condições ideais de crescimento das BRS.

Figura 10 - Evolução temporal da temperatura durante o monitoramento do ensaio sulfetogênico com diferentes concentrações de LAS.



O ensaio com reator sulfetogênico em batelada apresentou remoção de sulfato de 14,14%, 18,58%, 32,11%, 40,16% e 25,65% (Tabela 7), para as respectivas concentrações iniciais de LAS de 0 g/L, 0,005 g/L, 0,010 g/L e 0,015 g/L com a adição de acetado de sódio de 7,32 g/L e no experimento 5 contendo apenas 0,015 g/L de LAS.

Comparando os resultados obtidos com outra fonte de carbono avaliada, como glicerol puro, glicerol bruto derivado de óleo residual e glicerol bruto derivado de gordura suína com as respectivas eficiências de 10,72%, 33,66% e 17,59% (MESQUITA, 2015), observa-se que os melhores resultados de remoção de sulfato estão nos reatores anaeróbios com LAS e Acetado como fontes de carbono, com eficiência de 14,14%, 18,58%, 32,11% e 40,16% (Tabela 7). Utilizando somente o LAS a eficiência é muito baixa, sendo necessária outra fonte de carbono para obter maior eficiência na remoção de sulfato.

Tabela 7 - Remoção e eficiência de remoção média de sulfato em diferentes concentrações de LAS no reator sulfetogênico.

Experimento	Concentração de Acetato de sódio (g/L)	Concentração inicial de LAS (g/L)	Remoção de Sulfato (mg/L)	Eficiência média (%)
1	7,3241	0	296,18	14,14
2	7,3241	0,005	450,52	18,58
3	7,3241	0,010	674,48	32,11
4	7,3241	0,015	781,25	40,16
5	0	0,015	553,13	25,65

Nas primeiras 48 horas, concomitante com a queda do pH (produção de ácidos) observa-se a redução do sulfato (Figuras 11, 12) no meio. As BRS ao utilizarem o LAS e/ou os ácidos orgânicos, produtos metabólicos da fermentação, como fonte de carbono, reduzem o sulfato a íons sulfeto e bicarbonatos (HCO_3^-), neutralizando a acidez do meio e o deixando com pH constante. Este padrão constante do pH pode ser observado após as 160 horas dos experimentos.

Figura 11 - Evolução temporal da concentração de sulfato durante o monitoramento nos experimentos com diferentes concentrações de LAS.

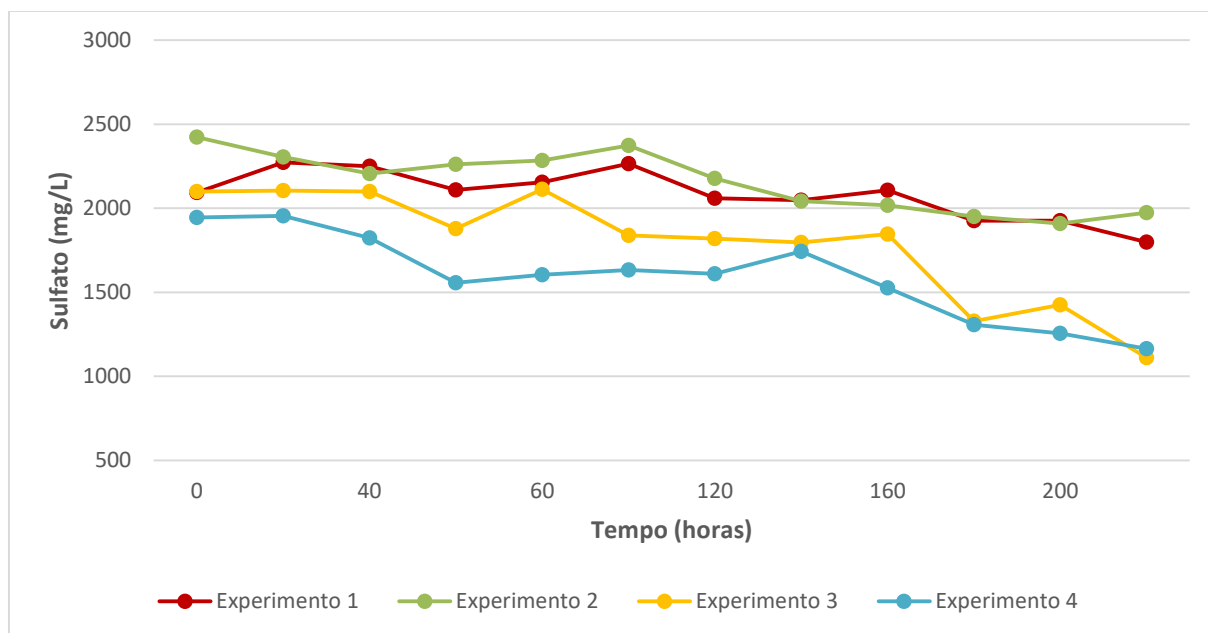
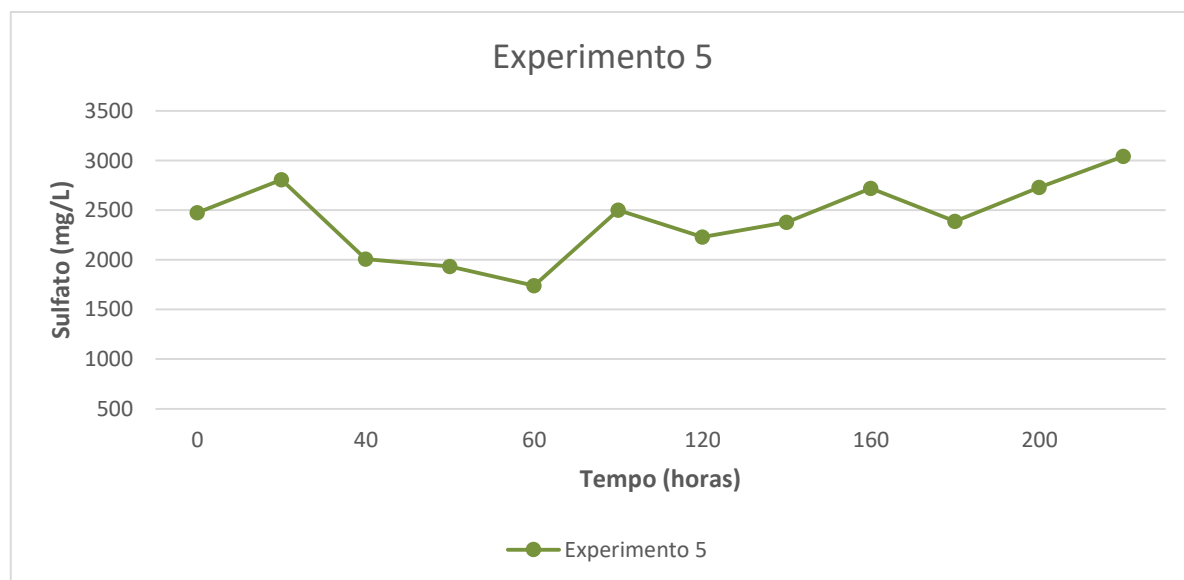


Figura 12 - Evolução temporal da concentração de sulfato durante o monitoramento do Experimento 5 com 0,015 g/L de LAS.



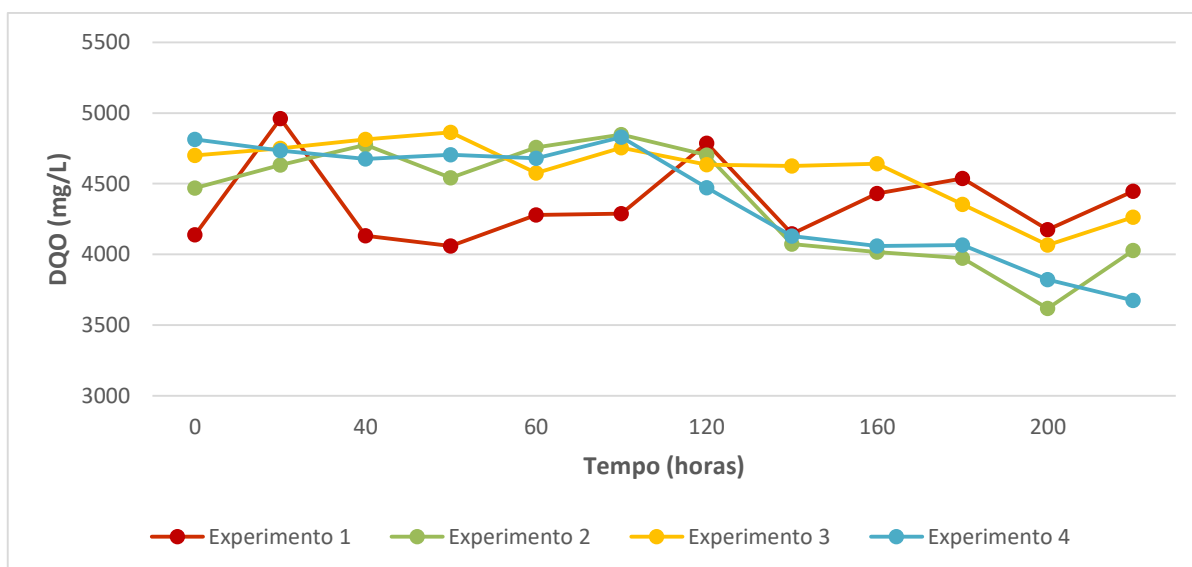
A degradação da fonte de carbono (Acetato e LAS) nos experimentos foi avaliada pelo consumo da DQO (Figura 13). No experimento 1 observa-se uma contaminação no meio, uma vez que, ocorreu um consumo de DQO de 234 mg/L (Tabela 8). nos experimentos 2 e 3 o consumo de DQO foi de 605 e 488 mg/L,

respectivamente. Enquanto, o melhor consumo foi observado no experimento 4, de 746 mg/L, concomitante com a melhor redução de sulfato de 40% (Tabela 7).

Tabela 8 – Consumo final e eficiência média de DQO no ensaio em batelada com diferentes concentrações de LAS.

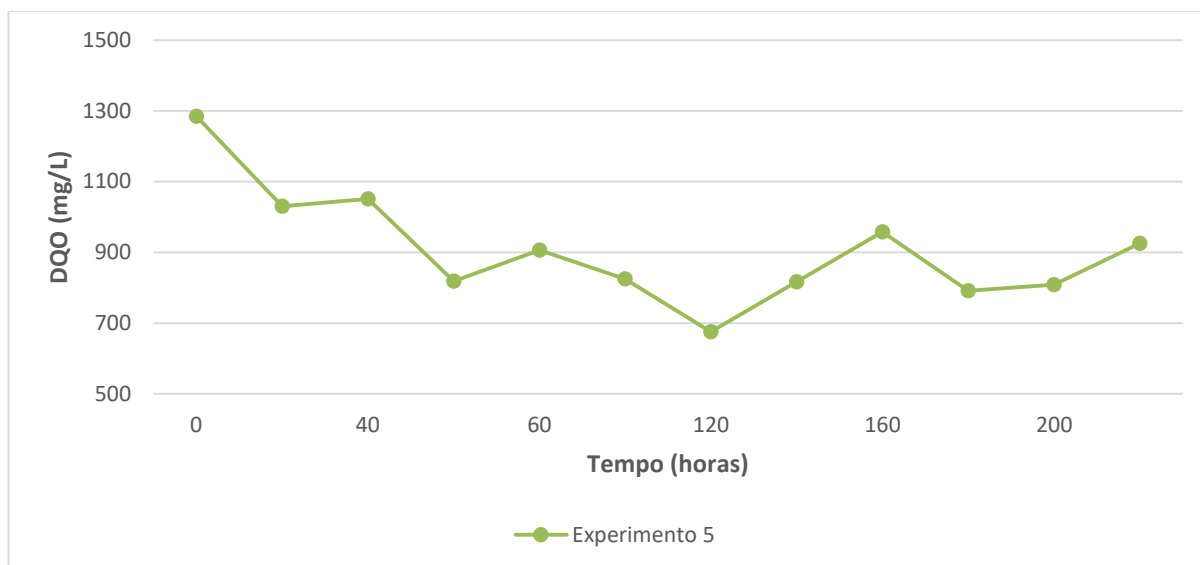
Experimento	Concentração de Acetato de sódio (g/L)	Concentração inicial de LAS (mg/L)	Consumo Final de DQO (mg/L)	Eficiência média (%)
1	7,3241	0	234,37	4,63
2	7,3241	5	605,00	9,89
3	7,3241	10	487,5	9,30
4	7,3241	15	745,83	23,63
5	0	15	476,67	28,02

Figura 13 - Evolução temporal da DQO durante o monitoramento dos experimentos com diferentes concentrações de LAS.



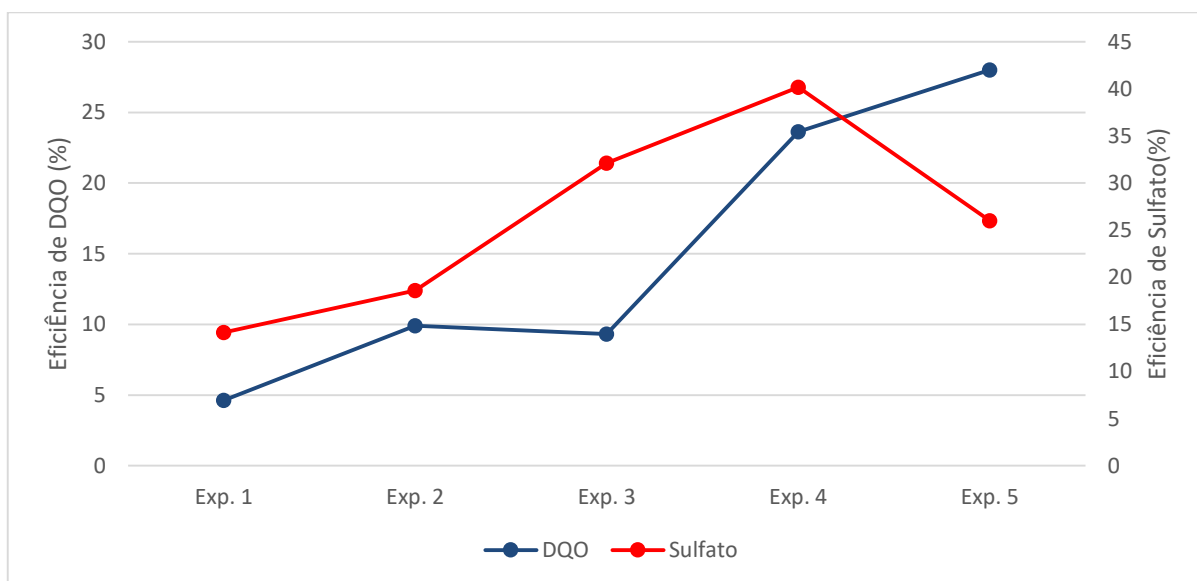
O Experimento 5 contendo apenas 0,015 g/L de LAS, obteve a remoção de sulfato 553 mg/L, com eficiência de 26%. O consumo final de DQO de 476,67 mg/L (Figura 14), e eficiência de 28%.

Figura 14 - Evolução temporal da DQO durante o monitoramento do Experimento 5 com 0,015 g/L de LAS sem Acetato.



A Figura 15, relaciona a eficiência de DQO e de sulfato em cada experimento, podendo verificar que nos Experimentos 1, 2, 3 e 4, a eficiência da remoção de DQO como a remoção de sulfato aumenta com o aumento da concentração de LAS. O melhor resultado obtido foi no Experimento 4, com 0,015 g/L de LAS e 7,32 g/L de Acetato, o consumo final de DQO foi de 745,83 mg/L e a eficiência de remoção de sulfato de 40%.

Figura 15 - Eficiências de DQO e Sulfato nos experimentos Sulfetogênicos.



Analisando as eficiências do Experimento 5 (Figura15), podemos observar a degradação de LAS pelas bactérias redutoras de sulfato, o meio contendo apenas LAS foi utilizado pelas BRS como fonte de carbono para reduzir 553mg/L de sulfato, obtendo a eficiência de 26%. Podemos relacionar estes resultados com o pH do experimento, que comparado com os experimentos 1 ao 4 não reduziu, concluindo que não foi uma redução pelas bactérias fermentativas, que provocam a acidogênese, acidificando o meio.

5.3 Ensaio Metanogênico

O experimento metanogênico foi realizado para avaliar a presença do LAS na rota metanogênica.

Nas primeiras 48 horas observa-se uma queda no pH (Figura 16) e, seu posterior aumento, esta redução pode ser provocada por uma etapa de acidogênese, que tem a participação de bactérias fermentativas, que segundo Barretos e Campos (2009 apud MESQUITA, 2015) estão presentes na rota metanogênica. Nessa etapa há a formação de ácidos orgânicos, que acidificam o meio, levando ao aumento do pH, após o ácido entrar em equilíbrio o pH se mantém constante.

Quando a etapa de metanogênese acontece, um dos produtos finais das reações é o íon bicarbonato (HCO_3^-), mantendo o tamponamento do meio, deixando o pH constante, fato observado em todos ensaios com diferentes fontes de carbono, com glicerol puro, glicerol bruto derivado de óleo residual e glicerol bruto derivado de gordura suína (MESQUITA, 2015).

Figura 16 - Evolução temporal do pH durante o monitoramento do ensaio metanogênico com a concentração de 0,015 g/L de LAS.

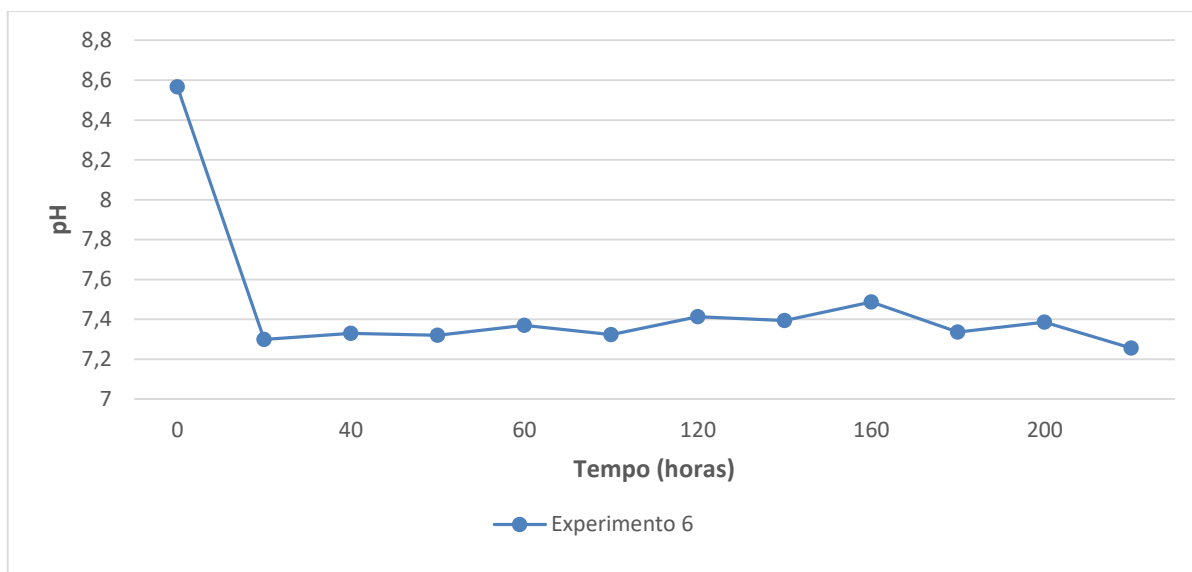
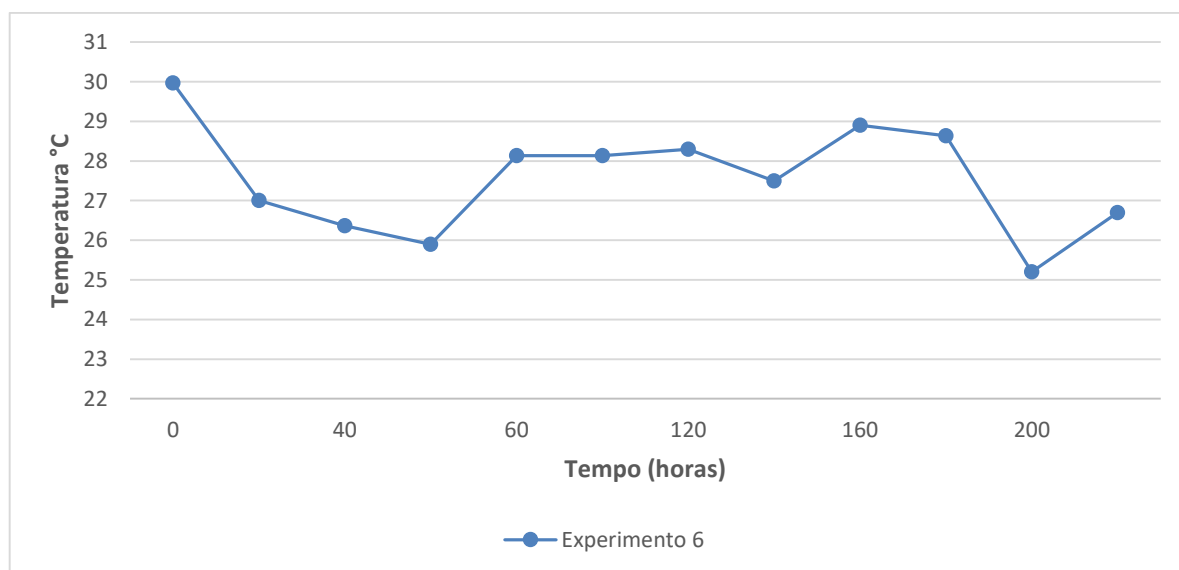


Figura 17 - Evolução temporal da temperatura durante o monitoramento do ensaio metanogênico com a concentração de 0,015 g/L de LAS.



A evolução temporal da temperatura durante o monitoramento do Experimento metanogênico é mostrado na Figura 17 e ficou compreendida entre 25,2°C a 30,0°C, dentro do intervalo adequado para o crescimento das bactérias metanogênicas,

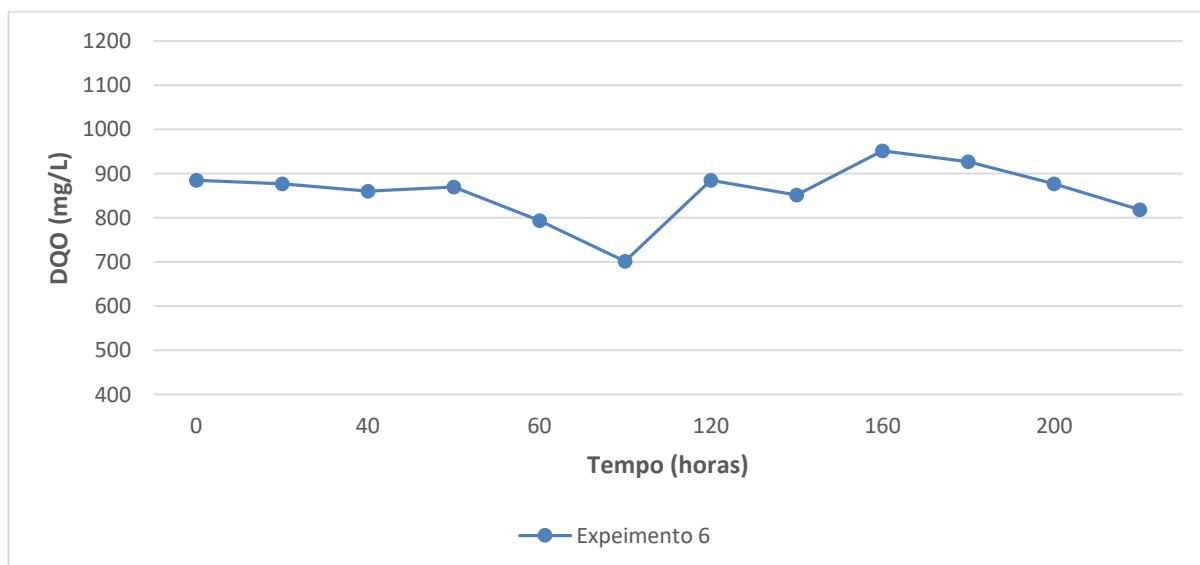
A remoção final de DQO na rota metanogênica (Figura 18) foi de 183 mg/L em um tempo de 72 horas, e uma eficiência menor que 21%, o aumento de concentração de LAS no ensaio, comparado com a concentração de 0,005 g/L da fase de adaptação,

pode ter causado a desestabilização do sistema e/ou a inibição nas bactérias metanogênicas. Após as 72 horas a concentração de DQO aumentou devido a produção de subprodutos.

Segundo Pinheiro Filho (2008), quando LAS foi adicionado na alimentação a 0,032 g/L, durante a terceira fase de seu experimento, observou-se considerável redução na remoção de DQO efluente nesse período, a eficiência caiu de 83% para 53%, com a média observada no efluente durante essa etapa foi de 288 ± 72 mg/L de DQO. Essa variação se deve à desestabilização do sistema observada quando foi aumentada a concentração de LAS na alimentação.

Quando a concentração de LAS foi reduzida a 0,010 g/L, observou-se melhora na remoção de DQO, a eficiência média elevou-se para 70%. O autor concluiu que o sistema foi sensível à concentração do LAS e este influenciou negativamente a remoção de matéria orgânica. Em concentrações entre 20 e 50% podem restringir as vias de sua degradação e concentrações maiores podem ainda ter efeito inibitório total em sistemas anaeróbios de tratamento (MANOUSAKI et al. 2004 apud PINHEIRO FILHO 2008).

Figura 18 - Evolução temporal da DQO durante o monitoramento do Experimento 6 com 0,015 g/L de LAS.



6 CONCLUSÃO

Os resultados de pH e a temperatura obtidos neste trabalho estão dentro da faixa de pH, entre 6,0 e 9,0, e a temperatura de 20°C a 40°C, ideal para crescimento das bactérias redutoras de sulfato.

O experimento com reator sulfetogênico apresentou a remoção de sulfato de até 40,16% para a concentração de 0,015 g/L de LAS e 7,32 g/L de Acetato de sódio, apresentando o consumo final de DQO de 745,83 mg/L.

No experimento avaliando apenas o LAS como fonte de carbono para as BRS, a redução de sulfato foi de 553 mg/L, e eficiência de 26%, concluindo que as BRS degradaram o LAS.

Na avaliação da degradação do LAS pela rota metanogênica, a evolução temporal do pH mostra a atividade de bactérias matanogênicas, a temperatura dentro do intervalo adequado para o crescimento destas bactérias. Mas a baixa remoção de DQO de apenas 183 mg/L mostra que o LAS pode ter inibindo o sistema anaeróbio de tratamento.

7 REFERÊNCIAS

APHA - American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environmental Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, ed. 21, Washington, EUA, 2005.

BERTOLETTI, E. **Tratabilidade e toxicidade de efluentes industriais**. Engenharia Sanitária, v. 28, n. 1, p. 38–41, jan. 1989.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução N° 357/2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em 29/08/2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria N° 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível

em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acessado em 15/09/2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> 2005. Acessado em: 15/09/2017.

COLPANI, Gustavo Lopes. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias**. 2012. 109 f. Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

COPAM - CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. **Deliberação normativa N° 01, de 05 de maio de 2008**. Publicação: Diário do Executivo de Minas Gerais, em 13 de maio de 2008, Retificação: Diário do Executivo de Minas Gerais, em 20 de maio de 2008.

DMAE - DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTO DE UBERLÂNDIA. **Programa de Monitoramento de Efluentes é fundamental para o bom funcionamento do nosso tratamento de esgoto**. Disponível em: <<http://www.dmae.mg.gov.br/?pagina=Conteudo&id=784>>. Acessado em 15/09/2017.

DUARTE, I.C.S. **Caracterização Microbiológica da Remoção de 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 - USP, São Carlos - SP, 2006.

KOLMERT, A. WIKSTROM, P. HALLBERG, K. B. **A fast and simple turbidimetric method for the determination of sulfate in sulfate-reducing bacterial cultures**. Journal of Microbiological Methods, v. 41, p. 179–184, 2000.

MACEDO, Thaís Zaninetti. **Avaliação da influência da fonte suplementar de carbono na remoção de alquilbenzeno linear sulfonado de água de lavanderia e comunidade microbiana relacionada em reator anaeróbio de leito fluidificado**. 2015. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Escola de Engenharia de São Carlos, Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

MESQUITA, Fernanda Oliveira de. **Uso do glicerol como fonte de carbono nas rotas metabólicas metanogênica e sulfetogênica em reatores em batelada**. 2015. 43 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia, 2015.

OLIVEIRA, Lorena Lima de. **Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) e Caracterização Microbiana em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado**. 2010. 178 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo - USP, São Carlos - SP, 2010.

PINHEIRO FILHO, J. D. **Degradação de Alquilbenzeno Linear Sulfonado em Reator Anaeróbio Operado em Bateladas Sequenciais com Biomassa Imobilizada em Carvão Vegetal**. São Carlos: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2008. 85 p.

PERES, S. D. **Técnicas Aplicadas ao Tratamento e Redução dos Efluentes Líquidos de uma Empresa de Saneantes Dominossanitários**. Porto Alegre: Dissertação de Mestrado. Programa de Mestrado Profissionalizante em Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. 113 p.

SUÁREZ, L. et al. **Membrane technology for the recovery of detergent compounds: A review**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 18, n. 6, p. 1859–1873, 25 nov. 2012.

TIBURCIO, Josiane de Oliveira do Canto. **Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) em sistema anaeróbio (UASB) seguido de filtro biológico de alta taxa. Estudo de caso: ETE de Criciúma, SC**. 2016. 59 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, Criciúma, 2016.

UBERLÂNDIA. Prefeitura do Município de Uberlândia. **Decreto N° 13.481, de 22 de junho de 2012**. Dispõe sobre o programa de recebimento e monitoramento de efluentes não domésticos do município de Uberlândia-MG – Premend e Revoga o Decreto N° 10.643, de 16 de abril de 2007. Disponível em: <http://www.uberlandia.mg.gov.br/uploads/cms_b_arquivos/5646.pdf>. Acessado em 15/09/2017.

VILELA, Rogerio Silveira. **Remoção de matéria orgânica de águas residuárias com elevada concentração de sulato pelas vias sulfetogênica e metanogênica combinadas**. 2012. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Ciências e Engenharia, Universidade de São Paulo - Usp, São Carlos - Sp, 2012.

8 ANEXO 1 – Resumo dos estudos de remoção de LAS que variaram o co-substrato adicionado.

Reator	Alimentação	Composição substrato	Fonte de LAS	LAS inicial	Eficiência de remoção	Referência
UASB	LAS mais fontes de carbono	Mix de acetato propionato, butirato, lactato, metanol, etanol e sacarose	Padrão	4-5 mg.L ⁻¹ .dia ⁻¹	64%	Sanz et al., 2003
UASB	Somente LAS	-	Padrão	4-5 mg.L ⁻¹ .dia ⁻¹	85%	Sanz et al., 2003
Batelada	LAS mais meio mínimo M9	-	Padrão	200 mg.L ⁻¹	36%	Khleifat, 2006
Batelada	LAS mais caldo nutriente	Peptona, extrato de carne e extrato de levedura	Padrão	200 mg.L ⁻¹	70%	Khleifat, 2006
Batelada	LAS mais fonte de carbono	Glicose, Manitol, sacarose, maltose e succinato	Padrão	300 mg.L ⁻¹	100%	Abboud et al., 2007
Batelada	LAS mais fonte de nitrogênio	Nitrato de amônio, cloreto de amônio, caseína, extrato de levedura e triptona	Padrão	300 mg.L ⁻¹	90%	Abboud et al., 2007
RAHLF	LAS mais fonte de carbono e nitrogênio	Extrato de carne, amido e sacarose	Padrão	14 mg.L ⁻¹	20%	Duarte et al., 2008
RAHLF	LAS mais fonte de nitrogênio	Extrato de levedura e sacarose	Padrão	14 mg.L ⁻¹	37%	Duarte et al., 2008
Bateladas sequenciais	LAS mais fonte de carbono e nitrogênio	Extrato de levedura, amido e sacarose	Padrão	22 mg.L ⁻¹	24%-37%	Duarte, 2010a
Bateladas sequenciais	Somente LAS	-	Padrão	22 mg.L ⁻¹	53%	Duarte, 2010a

Fonte: MACEDO, 2015.

Resumo dos estudos de remoção de LAS que variaram o co-substrato adicionado (continuação)

Reator	Alimentação	Composição substrato	Fonte de LAS	LAS inicial	Eficiência de remoção	Referência
RALF	LAS mais fonte de carbono e nitrogênio	Extrato de levedura, sacarose e etanol	Sabão em pó	7 mg.L ⁻¹	33%	Ferreira, 2012
RALF	LAS mais fonte de carbono e nitrogênio	Extrato de levedura, sacarose e etanol	Sabão em pó	14 mg.L ⁻¹	39%	Ferreira, 2012
RALF	LAS mais fonte de carbono e nitrogênio	Extrato de levedura e sacarose	Sabão em pó	16 mg.L ⁻¹	41%	Ferreira, 2012
RALF	LAS mais fonte de carbono e nitrogênio	Extrato de levedura e etanol	Sabão em pó	14 mg.L ⁻¹	48%	Carosia, et al. 2014
UASB	LAS mais fonte de carbono	Álcoois de cadeia curta (etanol/metanol)	Padrão	14 mg.L ⁻¹	29-41%	Okada et al., 2013 ^a
UASB	LAS mais fonte de nitrogênio	Extrato de levedura	Padrão	14 mg.L ⁻¹	50%	Okada et al., 2013 ^a
UASB	LAS mais fonte de carbono e nitrogênio	Extrato de levedura, metanol e etanol (0,18±0,06 g DQO/g STV.d)	Padrão	12 mg.L ⁻¹	37-53%	Okada et al., 2013b
UASB	LAS mais fonte de carbono e nitrogênio	Extrato de levedura, metanol e etanol (0,03±0,01 g DQO/g STV.d)	Padrão	12 mg.L ⁻¹	76%	Okada et al., 2013b
RALF	LAS mais fonte de carbono e nitrogênio	Extrato de levedura e sacarose	Água residuária de lavanderia comercial	9 mg.L ⁻¹	75%	Braga, 2014
RALF	LAS mais fonte de carbono e nitrogênio	Extrato de levedura e sacarose	Água residuária de lavanderia comercial	23 mg.L ⁻¹	65%	Braga, 2014
RALF	LAS mais fonte de nitrogênio	Extrato de levedura	Água residuária de lavanderia comercial	28 mg.L ⁻¹	39%	Braga, 2014

Fonte: MACEDO, 2015