

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus Avançado de Poços de Caldas

LETICIA MARTINI BRAZ

**Tratamento anaeróbio da água residuária proveniente da lavagem de
garrafas PET destinadas à reciclagem**

POÇOS DE CALDAS/ MG

2018

LETÍCIA MARTINI BRAZ

Tratamento anaeróbio da água residuária proveniente da lavagem de garrafas PETs destinadas à reciclagem

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal de Alfenas- Campus Poços de Caldas, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Tratamento de águas residuárias.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Giselle Patrícia Sancinetti.

POÇOS DE CALDAS/ MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

B827t Braz, Leticia Martini.

Tratamento anaeróbico da água residuária proveniente da lavagem de garrafas PET destinadas à reciclagem / Leticia Martini Braz. -- Poços de Caldas/MG, 2018.

72 f. --

Orientador(a): Giselle Patrícia Sancinetti.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018. Bibliografia.

1. Água residuária da lavagem de PET. 2. Reator anaeróbico de leiteo fluidificado. 3. Compostos emergentes. I. Sancinetti, Giselle Patrícia. II. Título.

CDD – 628.1

LETÍCIA MARTINI BRAZ

Tratamento anaeróbio da água residuária proveniente da lavagem de garrafas PET destinadas à reciclagem

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas. Orientadora: Prof^a Dr^a Giselle Patrícia Sancinetti.

Aprovada em: 23/02/18

Prof^a: Giselle Patrícia Sancinetti

Instituição: Unifal Assinatura: Giselle

Prof^a: Dorena Oliveira Pires

Instituição: Unesp Assinatura: Dorena

Prof^a: Rafael Paulo de Moura

Instituição: UNIFAL Assinatura: Rafael

Dedico à minha família, eterna inspiração de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar saúde e força para superar as dificuldades e me guiar na realização dos meus sonhos.

Aos meus pais e irmãos, pessoas especiais que amo muito e que independente do momento pelos quais passavam sempre me apoiaram e incentivaram a alcançar os meus objetivos. Amo vocês!

Aos meus avós maternos. Por todo carinho, conselhos e conversas. À minha avó paterna (*in memoriun*). Seu modo de viver me fez enxergar o mundo de forma mais leve. Agradeço a Deus por Ele ter me colocado nesta família. Sempre lembrarei com muito saudosismo de todos os momentos de alegrias compartilhados com vocês.

Ao meu namorado Ricardo, que me auxiliou e incentivou nas horas difíceis, de desânimo e cansaço, acreditando em mim quando eu mesma já não acreditava.

À minha orientadora, professora Giselle, por me acolher desde o TCC durante a graduação e agora durante o mestrado. Agradeço por toda paciência, dedicação, confiança e conhecimentos transmitidos. Você é um grande exemplo de professora.

Aos professores Rafael Brito, Renata, Gunther, Leonardo e Marcos por transmitirem seus conhecimentos durante minha trajetória no PPGCEA. Um agradecimento especial ao professor Leandro Lodi, o qual sempre mostrou aos seus alunos que a vida é uma oportunidade de crescimento, não só profissional, mas pessoal e de valores. Obrigada por formar pessoas melhores para o mundo.

Aos colegas de mestrado e laboratório Rafaela Carvalho de Paula, Mauro Toledo, Luiz Francisco, Mariana Zanetti e Rafael Ferraz. Obrigada por toda ajuda nos momentos de dúvida e desastres operacionais ...(hahaha). Sentirei falta de vocês! Desejo boa sorte a cada um em suas empreitadas!

Às alunas de Iniciação Científica do Biotec, Ana Beatriz, Amanda e Livia que me ajudavam sempre com disposição e boa vontade durante a operação do RALF. Fica aqui o meu “muito obrigada”!

Às minhas amigas Livia, Andrea, Fabiana, Carolina Boaro e Ariadne. Obrigada por toda paciência, palavras de incentivo e por me fazerem uma pessoa melhor.

Ao grupo de técnicos, Marcel, Mansueto, Guilherme, Bruno, Luana, Eveline, Alessandra e Cristiano, os quais me auxiliaram durante toda a realização da parte experimental do mestrado.

Às meninas da limpeza, Dani e Silvana, e à secretária do PPGCEA, Kênia. Obrigada por todo o carinho.

À FAPEMIG pelo financiamento da bolsa de mestrado.

Ao grupo M&G Fibras Brasil pelo fornecimento do efluente utilizado durante o experimento.

Muito obrigada a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte de mais esta conquista da minha vida.

Não peça a Deus milhares de oportunidades, mas sim, coragem e sabedoria para saber conquistá-las.

(Guilherme Guen Hayashida)

RESUMO

Diante do contexto mundial de incentivo à reciclagem, é notória a necessidade do tratamento do efluente líquido gerado na lavagem das garrafas PETs, o qual contém grande quantidade de matéria orgânica e surfactantes. Os surfactantes estão na chamada classe de poluentes emergentes, recentemente identificada, e de difícil tratamento. Para isso, tecnologias biológicas avançadas de tratamento têm sido estudadas, como biorreatores com granulação e imobilização da biomassa. O presente trabalho teve como objetivo o tratamento da água residuária em questão, utilizando um Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado (RALF). O RALF foi inoculado com lodo proveniente do abatedouro de aves DACAR e imobilizado em areia de diâmetro médio entre 1,18 mm e 2,0 mm. O tempo de detenção hidráulica aplicado foi de 24h e o reator alimentado com água residuária de lavagem de garrafas PET destinadas à reciclagem (ARLP), diluída em meio nutricional. Análises físico-químicas de DQO, surfactantes aniônicos, alcalinidade, ácidos voláteis, pH, vazão e sólidos totais foram realizadas para controle e monitoramento. Seis fases de operação foram determinadas, aumentando-se gradativamente e simultaneamente a concentração de matéria orgânica e surfactantes em cada uma delas. As fases foram divididas em: Fase I- Inoculação utilizando glicose como fonte de carbono e DQO de 1000 mg/L; Fase II- Adaptação da biomassa à ARLP com DQO progressivamente aumentada de 100 mg/L a 500 mg/L; Fase III- 1000 mg/L de DQO e 6 mg/L de surfactantes aniônicos (SA); Fase IV- 2000 mg/L de DQO e 15 mg/L de SA; Fase V- 3000 mg/L de DQO e 30 mg/L de SA e Fase VI- 4000 mg/L de DQO e 45 mg/L de SA. As taxas de remoção obtidas para as fases operacionais foram respectivamente: Fase II: 74,69±8% de DQO, Fase III: 85,23±7 de DQO e 51,13±13% de SA, Fase IV: 84,78±4% de DQO e 45,51±5% de SA, Fase V 74,06±6% de DQO e 19,01±19% de SA, e finalmente, Fase VI que apresentou 64,04±8,46% para remoção de DQO e 18,08±20% para SA. Os resultados obtidos mostraram que uma boa taxa de remoção de carga orgânica não implicou em boa remoção de SA e vice-versa. De modo geral, o RALF obteve bom desempenho no tratamento da ARLP para as condições propostas.

Palavras-chave: Água residuária da lavagem de PET. Reator anaeróbio de leito fluidificado. Compostos emergentes.

ABSTRACT

In view of the worldwide context of encouraging recycling, the need to treat the effluent generated in the washing of PET bottles, which contains a large amount of organic matter and surfactants, is notorious. The surfactants are in the so-called emerging class of pollutants, recently identified, and difficult to treat. To this end, advanced biological treatment technologies have been studied, such as bioreactors with granulation and biomass immobilization. The present work had as objective the treatment of the waste water in question, using an Anaerobic Fluidized Bed Reactor (AFBR). The AFBR was inoculated with sludge from the poultry slaughterhouse DACAR and immobilized in sand with a mean diameter between 1.18 mm and 2.0 mm. The hydraulic detention time applied was 24h and the reactor was fed with recycled PET wastewater (RPW) diluted in nutritional medium. Physical and chemical analyzes of COD, anionic surfactants, alkalinity, volatile acids, pH, flow and total solids were performed for control and monitoring. Six phases of operation were determined, gradually increasing the concentration of organic matter and surfactants in each of them, and simultaneously. The phases were divided into: Phase I- Inoculation using glucose as carbon source and COD of 1000 mg / L; Phase II- Adaptation of the biomass to the RPW with COD progressively increased from 100 mg / L to 500 mg / L; Phase III- 1000 mg / L of COD and 6 mg / L of anionic surfactants (AS); Phase IV- 2000 mg / L of COD and 15 mg / L of AS; Phase V- 3000 mg / L of COD and 30 mg / L of AS and Phase VI- 4000 mg / L of COD and 45 mg / L of AS. The removal rates obtained for the operational phases were respectively: Phase II: $74.69 \pm 8\%$ COD, Phase III: $85.23 \pm 7\%$ COD and $51.13 \pm 13\%$ AS, Phase IV: $84.78 \pm 4\%$ of COD and $45.51 \pm 5\%$ of AS, Phase V $74.06 \pm 6\%$ of COD and $19.01 \pm 19\%$ of AS, and finally, Phase VI that presented $64.04 \pm 8.46\%$ for COD removal and $18.08 \pm 20\%$ for AS. The results obtained showed a certain independence of COD removal and AS removal parameters, since a good rate of removal of organic load did not imply good AS removal and vice versa. In general, the AFBR obtained a good performance in the treatment of wastewater according to the proposed conditions.

Keywords: Wastewater from PET washing. Fluidized bed anaerobic reactor. Emerging compounds.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- | Esquema de moagem e lavagem de PETs destinadas à reciclagem | 18 |
| Figura 2- | Posição do Brasil na reciclagem do PET..... | 18 |
| Figura 3- | Formação do agregado micelar em meio polar e apolar..... | 20 |
| Figura 4- | Fases da biodigestão anaeróbia..... | 23 |
| Figura 5- | Comportamento da concentração de substrato ao longo da distância do reator para os regimes hidráulicos de mistura completa e fluxo pistonado | 28 |
| Figura 6- | Água residuária da lavagem de garrafas PET destinadas à reciclagem..... | 29 |
| Figura 7- | Esquema utilizado no ensaio de atividade metanogênica específica com lavagem de biogás..... | 33 |
| Figura 8- | Esquema do RALF utilizado..... | 34 |
| Figura 9- | Fases operacionais do RALF..... | 35 |
| Figura 10- | Variação da concentração de DQO nos ensaios para escolha de inóculo..... | 41 |
| Figura 11- | Variação temporal da DQO filtrada no ensaio de adsorção..... | 41 |
| Figura 12- | Variação temporal da produção de biogás nas triplicatas do AME da ARLP em inóculo DACAR | 42 |
| Figura 13- | Dados médios de produção de metano nas trélicas de C1 ajustados ao modelo de <i>Gompertz</i> modificado (MGM)..... | 46 |
| Figura 14- | Dados médios de produção de metano nas trélicas de C2 ajustados ao modelo de <i>Gompertz</i> modificado (MGM)..... | 46 |
| Figura 15- | Dados médios de produção de metano nas trélicas de C3 ajustados ao modelo de <i>Gompertz</i> modificado (MGM)..... | 46 |
| Figura 16- | RALF conectado aos manômetros para realização do ensaio de mínima fluidificação..... | 48 |
| Figura 17- | Curva característica para determinação da condição de fluidificação mínima..... | 48 |
| Figura 18- | Eficiência de remoção de DQO no decorrer da operação do RALF..... | 51 |
| Figura 19- | Variação da concentração de DQO afluente e efluente na operação do RALF..... | 51 |
| Figura 20- | Variação da concentração de COV aplicada e removida na operação do RALF..... | 53 |
| Figura 21- | Eficiência de remoção de surfactantes aniônicos na operação do RALF..... | 54 |
| Figura 22- | Variação da concentração de surfactantes afluente e efluente na operação do RALF..... | 54 |
| Figura 23- | Variação da carga aplicada e removida de surfactantes afluente e efluente durante a operação do RALF..... | 55 |
| Figura 24- | Variação dos valores de pH afluente e efluente na operação do RALF..... | 57 |

| | | |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 25- | Varição da concentração de alcalinidade total afluente e efluente durante a operação do RALF..... | 58 |
| Figura 26- | Varição da concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente durante a operação do RALF..... | 60 |
| Figura 27- | Evolução do crescimento da biomassa no suporte..... | 61 |
| Figura 28- | Evolução da concentração de Sólidos Voláteis Totais no suporte do RALF na operação..... | 62 |
| Figura 29- | Varição dos valores de DQO, surfactantes, alcalinidade total, ácidos voláteis totais e pH ao longo dos amostradores do RALF..... | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1- Composição nutricional do meio..... | 30 |
| Tabela 2- Subdivisão das condições operacionais do RALF..... | 36 |
| Tabela 3- Análises de monitoramento do RALF..... | 36 |
| Tabela 4- Composição dos lotes de ARLP utilizados no desenvolvimento do trabalho..... | 38 |
| Tabela 5- Caracterizações parciais para ARLP..... | 39 |
| Tabela 6- Remoção de DQO no AME da ARLP em inóculo DACAR..... | 43 |
| Tabela 7- Produção específica de metano nas triplicatas de cada condição..... | 43 |
| Tabela 8- Valores de pH, alcalinidade e ácidos voláteis dos ensaios AME | 44 |
| Tabela 9- Parâmetros da função de Gompertz obtidos pelo ajuste..... | 45 |
| Tabela 10- Resultados do monitoramento das fases operacionais do RALF..... | 49 |
| Tabela 11- Relação AI/AP afluente e efluente para operação do RALF..... | 59 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | OBJETIVOS | 16 |
| 2.1 | Objetivos Gerais | 16 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 16 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 3.1 | O processo de reciclagem do PET e a geração de água residuária | 17 |
| 3.2 | Agentes Surfactantes | 19 |
| 3.3 | Impactos ambientais causados pelo lançamento de surfactantes | 21 |
| 3.4 | Biodegradação anaeróbia | 22 |
| 3.4.1 | Fundamentos da biodigestão | 22 |
| 3.4.2 | Potencial de produção de biogás | 24 |
| 3.5 | Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado | 25 |
| 3.5.1 | Modelos Hidráulicos | 27 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 29 |
| 4.1 | Água residuária de lavagem de PET | 29 |
| 4.2 | Meio Nutricional | 30 |
| 4.3 | Inóculo | 30 |
| 4.3.1 | Ensaio para escolha do lodo de inoculação do RALF | 31 |
| 4.4 | Material suporte | 31 |
| 4.5 | Potencial Metanogênico | 32 |
| 4.6 | RALF | 33 |
| 4.6.1 | Ensaio para determinação da mínima fluidificação | 34 |
| 4.6.2 | Fases Operacionais | 35 |
| 4.7 | Análises Físico- Químicas | 36 |
| 4.8 | Perfis espaciais | 37 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 5.1 | Caracterização da ARLP | 38 |
| 5.2 | Testes preliminares para escolha do inóculo | 40 |
| 5.3 | Ensaio de adsorção no material suporte | 41 |
| 5.4 | Ensaio de Atividade Metanogênica Específica | 42 |
| 5.5 | Ensaio de Mínima Fluidificação | 47 |
| 5.6 | Operação e monitoramento | 49 |
| 5.6.1 | Panorama geral da operação | 49 |
| 5.6.2 | Remoção de matéria orgânica | 50 |
| 5.6.3 | Remoção de surfactantes aniônicos | 53 |

| | | |
|----------|-------------------------------------------------|-----------|
| 5.6.4 | pH, alcalinidade e ácidos voláteis totais | 56 |
| 5.6.5 | Sólidos Voláteis Totais no suporte | 61 |
| 5.6.6 | Perfis espaciais na operação do RALF..... | 62 |
| 6 | CONCLUSÕES | 65 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 66 |
| | REFERÊNCIAS | 67 |
| | ANEXO | 71 |

1 INTRODUÇÃO

A busca por tecnologias de produção renováveis e que proporcionem um desenvolvimento sustentável está cada vez mais intensa. Em contrapartida, o aumento do consumo por parte da sociedade aparece como um empecilho. Este cenário evidencia a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias que promovam a otimização dos recursos já existentes e o uso de alternativas conscientes. Neste contexto destaca-se a reciclagem, no entanto, alguns processos de reciclagem podem também gerar efluente líquido, como é o caso da reciclagem de garrafas PET, a qual necessita ter seu efluente líquido corretamente tratado para, então, ser descartado sem prejuízos ao meio ambiente (GUELBERT, 2007). Devido à adição de produtos de limpeza e agentes surfactantes para a higienização das garrafas PET destinadas à reciclagem, a água residuária de lavagem possui composição complexa e nociva ao meio ambiente, contendo altas concentrações de tensoativos, material orgânico e sólidos suspensos. O Brasil ocupa o 2º lugar mundial na reciclagem de PET, ficando atrás somente do Japão, portanto, fica evidente a necessidade do tratamento deste efluente (ABIPET, 2010).

O tratamento de águas residuárias tem como objetivo remover possíveis contaminantes presentes nos efluentes de modo a atingir níveis aceitáveis, de acordo com a legislação ambiental vigente, CONAMA 430 (2011), a fim de evitar problemas de saúde e ambientais. As tecnologias de tratamento são eficazes na remoção de sólidos, matéria orgânica, patógenos, nutrientes e alguns metais, no entanto, algumas substâncias conhecidas como substâncias emergentes não são facilmente tratadas e estão causando apreensão. Os compostos emergentes incluem os surfactantes, produtos farmacêuticos, pesticidas, antibióticos, hormônios, esteroides, plastificantes, entre outros (HAMZA, 2016).

Uma alternativa promissora é a utilização do tratamento biológico anaeróbico, o qual apresenta baixos custos de implantação e operacionais, além de proporcionar a produção de biogás, que pode ser utilizado como combustível para queima na geração de energia (LETTINGA, 2004). Neste cenário destaca-se o reator anaeróbico de leito fluidificado, o qual contém um meio suporte inorgânico para imobilização da biomassa, promovendo máximo contato entre o substrato e os microrganismos responsáveis pelo processo anaeróbico, o que torna possível e eficaz a remoção de compostos dificilmente biodegradáveis como os surfactantes. Visto isso, o presente trabalho objetivou o estudo da biodegradação anaeróbia como possível tratamento para a água residuária da lavagem de garrafas PET destinadas à reciclagem.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

A presente pesquisa teve como objetivo geral avaliar o desempenho do tratamento biológico em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado (RALF) de água residuária proveniente da lavagem de garrafas PET destinadas ao processo de reciclagem (ARLP)

2.2 Objetivos Específicos

Com o intuito de se atingir o objetivo geral, o trabalho teve como objetivos específicos:

- a) Avaliar o desempenho de remoção de matéria orgânica carbonácea e surfactantes aniônicos em condições de aumento progressivo na DQO e surfactantes afluente;
- b) Avaliar o potencial de atividade metanogênica do lodo em contato com a água residuária da lavagem de PET (ARLP) em diferentes concentrações de matéria orgânica carbonácea e surfactantes aniônicos;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O processo de reciclagem do PET e a geração de água residuária

A garrafa de Politereftalato de Etileno (PET) é a embalagem mais utilizada no Brasil, devido ao seu custo relativamente baixo e à sua capacidade de manter a boa qualidade do produto. No entanto, seu descarte tornou-se um problema, visto que, uma grande quantidade dela é descartada diariamente após o uso do produto (BROEK et al., 1996). Com isso, a legislação de inúmeros locais tornou o produtor e distribuidor das embalagens plásticas responsáveis por seu descarte final. Na Alemanha, o chamado *Dual System* torna a logística inversa responsabilidade do fabricante das embalagens (KOWANO, 2017). O processo de reciclagem surge como uma alternativa de reduzir os impactos ambientais gerados pelo descarte das embalagens PET e obtenção de capital a partir da venda do PET granulado ou floculado para indústrias que o empregam como matéria-prima (GUELBERT, 2007).

No Brasil, a reciclagem tem crescido em média 15% ao ano e consiste quase em sua totalidade da reciclagem mecânica. O processo de reciclagem mecânica é basicamente dividido nas fases de recuperação, onde as embalagens recuperadas são separadas por cor e prensadas, fase de revalorização, em que as garrafas são moídas para produção de flocos e grânulos e fase de transformação, na qual o grânulo de PET será utilizado como matéria-prima para produção de outros produtos como, fibras têxtil, embalagens de produtos não-alimentícios, tubos, dentre outros (ABIPET, 2006).

Contudo, quando o processo de reciclagem envolve a limpeza de resíduos do plástico gera-se água residuária, a qual deve ser analisada, caracterizada e tratada para que não gere qualquer impacto ambiental negativo. A geração da água residuária da lavagem de garrafas PET ocorre durante a etapa preparatória para o processo de reciclagem. A primeira lavagem antecede a etapa na qual ocorre a moagem, e tem o intuito de retirar contaminantes maiores (pedras, tampas soltas, etc). Após a moagem, as embalagens passam por um tanque de descontaminação, local onde, além de ser feita a separação dos rótulos e tampas, ocorre também adição dos produtos químicos de limpeza para beneficiamento do processo (ABIPET, 2006). A Figura 1 apresenta um esquema da linha de moagem e lavagem de PETs.

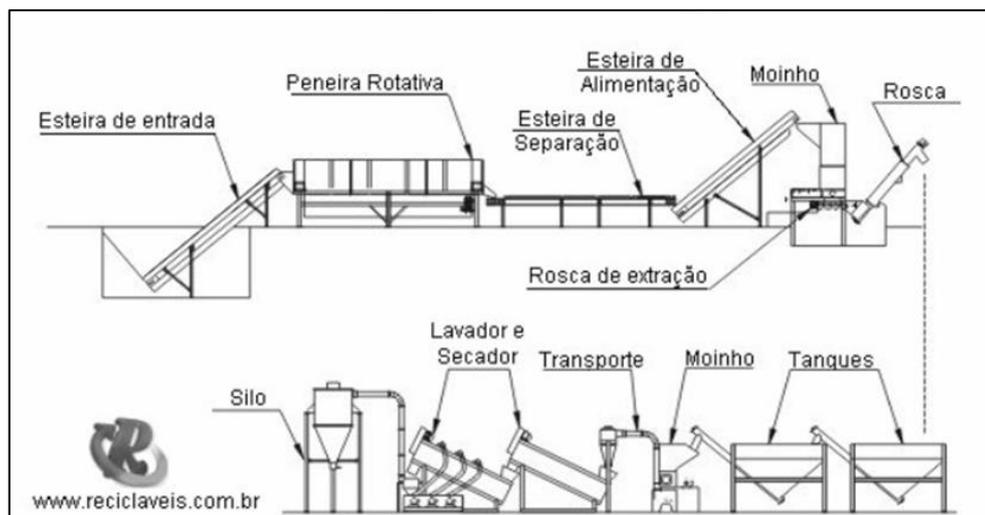


Figura 1- Esquema de moagem e lavagem de PETs destinadas à reciclagem.
Fonte: ABIPET, 2009.

De acordo com Prado (2007), cerca de 15% do total de efluente líquido gerado durante o ciclo de vida do PET é proveniente da etapa de reciclagem. A Figura 2 mostra que o Brasil ocupa uma posição relevante quando se trata da reciclagem de embalagens PET, acentuando a importância do tratamento da água residuária resultante do processo.

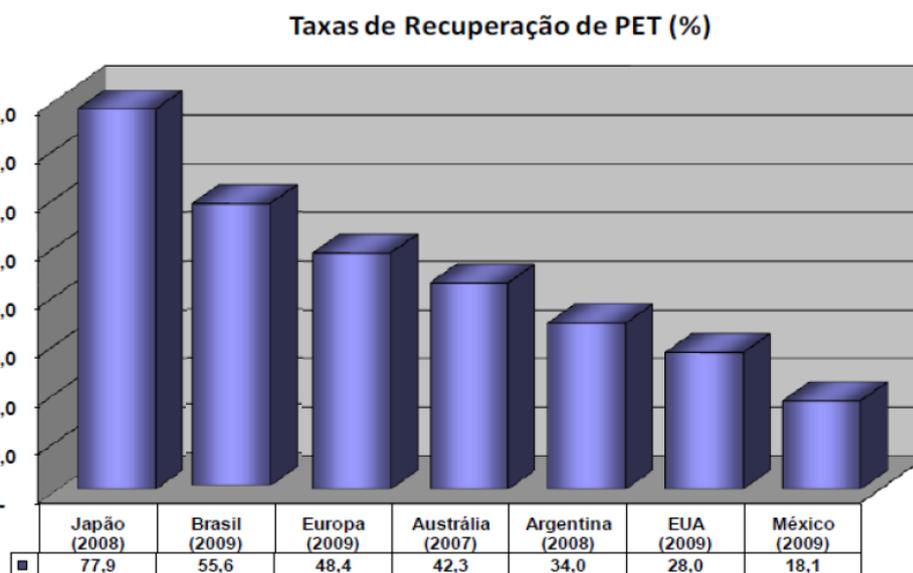


Figura 2- Posição do Brasil na reciclagem do PET.
Fonte: ABIPET, 6º Censo da reciclagem de PET no Brasil 2009/2010.

Devido à sua alta complexidade, o tratamento físico-químico com a utilização de coagulantes e floculantes é uma alternativa para o tratamento da ARLP. Entretanto, a presença das altas concentrações de surfactantes torna este tipo de tratamento pouco atrativo

para as empresas que necessitam tornar seu efluente apto para ser descartado nos cursos hídricos, visto que somente a etapa de floculação-coagulação não é suficiente para tornar a concentração dos surfactantes apropriada ao lançamento no ambiente, exigindo muitas vezes etapas posteriores para polimento, o que torna o processo dispendioso (Braile e Cavalcanti, 1993).

Buss et al. (2015) estudaram o tratamento da água residuária de uma lavanderia industrial, a qual também era rica em tensoativos. Após a análise de diferentes tratamentos, os resultados mostraram que o tratamento por meio da floculação e coagulação, realizado com dosagens de 800 mg/L de sulfato de alumínio, pH 6,5 e 2 mg/L de poliacrilamida removeu satisfatoriamente os sólidos sedimentáveis e suspensos e a DQO, porém não reduziu de forma satisfatória a concentração de surfactantes, a qual permanecia acima do limite determinado pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul (FEPAM). Somente o tratamento em que se aliaram os processos de floculação, coagulação (nas mesmas dosagens do anterior) e adsorção com 2 g/L carvão ativado é que promoveram um efluente tratado com os níveis aceitos pela legislação FEPAM.

Neste contexto destaca-se o tratamento biológico anaeróbio, que oferece excelentes custos de implantação e custos operacionais quando comparado a outros tipos de tratamento, converte a matéria orgânica presente no efluente em recurso renovável para geração de energia, além de poder degradar compostos tóxicos em subprodutos não tóxicos.

Entretanto, como já dito, alguns dos compostos de maior concentração presentes na ARLP são os surfactantes, os quais não são facilmente biodegradáveis e convertidos em biomassa. Ainda assim, de acordo com a portaria nº 112 de 14 de Maio de 1982 do Ministério de Saúde, qualquer substância tensoativa aniônica utilizada nos produtos de limpeza deve ser biodegradável. Visto isso, estudos como os de Oliveira (2010), Braga (2014), Carosia (2011) e Okada (2012) têm sido realizados no intuito de avaliar a remoção desta classe de compostos por meio do tratamento biológico. De acordo com Hamza (2016), uma das tecnologias indicadas para a remoção desta classe de compostos é a utilização de reatores com imobilização da biomassa, objeto de estudo deste trabalho.

3.2 Agentes Surfactantes

Os surfactantes são produtos químicos empregados para limpeza em geral e extensivamente utilizados pelas indústrias produtoras de detergentes, resinas, tintas, pesticidas, lubrificantes, entre outras. Devido às suas características emulsificantes,

proporcionadas por suas longas cadeias carbônicas apolares (hidrofóbicas) e extremidade polar (hidrofílica), conseguem interagir tanto com as substâncias polares (água) como com as apolares (sujeira), o que os tornam difíceis de serem tratados (HAMZA, 2016). Podem ser classificados de acordo com seus radicais hidrofílicos em aniônicos (os que possuem carga negativa), catiônicos (possuem carga positiva), não iônicos (aqueles que não possuem carga) e anfóteros (possuem um átomo de nitrogênio com carga positiva em sua estrutura) (BORSATO et al., 1999).

A presença de altas concentrações de surfactantes no meio líquido origina agregados moleculares conhecidos como micelas, que possuem as partes hidrofílica e hidrofóbica. Tais micelas se formam espontaneamente em solução aquosa a partir da chamada concentração micelar crítica (CMC), as quais promovem a propriedade de limpeza desta classe de compostos (BORSATO et al., 1999). A Figura 3 mostra a formação do agregado micelar.

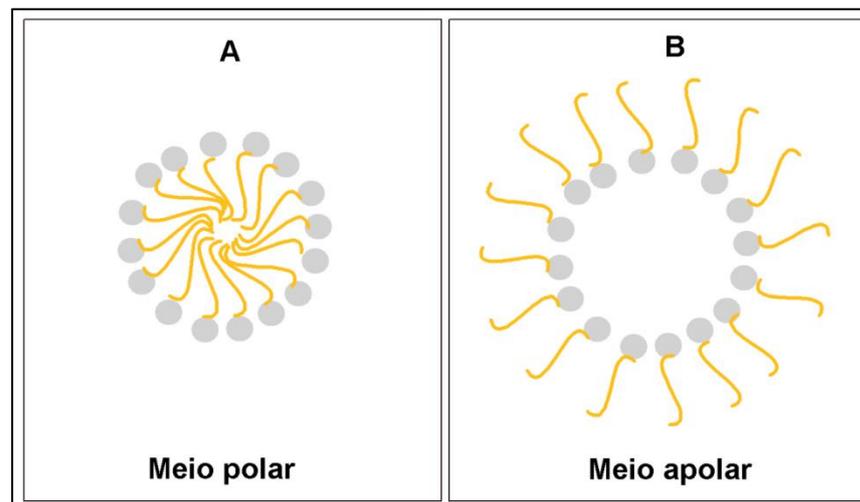


Figura 3- Formação do agregado micelar em meio polar e apolar.
Fonte: FELIPE, 2017.

No entanto, quando os surfactantes são descartados ao meio ambiente sem qualquer tratamento podem ser prejudiciais aos seres vivos ali presentes. Estima-se que cerca de 50% dos surfactantes são emitidos através de águas residuárias superficiais industriais e urbanas, apresentando-se como um dos principais fatores que afetam o ecossistema. No mundo todo, a produção de agentes surfactantes excede três milhões de toneladas ao ano (BARROS et al., 2007). Ressalta-se que os surfactantes estão entre os principais poluentes do esgoto sanitário (METCALF; EDDY, 2003). Segundo Piveli (2002), uma concentração de 2 a 3 mg/L de surfactantes está presente no esgoto, no entanto, ainda de acordo com o mesmo

autor, estes valores parecem não interferir na eficiência de remoção da demanda bioquímica de oxigênio das estações de tratamento.

Os tensoativos aniônicos são preponderantemente utilizados e adicionados à maioria dos produtos de limpeza, são moderadamente solúveis em água e solventes orgânicos devido ao caráter anfifílico, tornando difícil a sua identificação e quantificação no meio ambiente. Ademais, não são voláteis e nem hidrolisados por ácidos ou bases (LI; SCHRODER, 2000).

Os Alquilbenzenosulfonatos (LAS) de cadeia linear são os surfactantes mais popularmente empregados (JURADO, 2006). No Brasil, uma concentração de 0,89 a 10,5 mg/L de LAS foi encontrada em efluente da ETE de Suzano- SP (ZAGATTO; GOLDSTEIN, 1991). Atenção especial deve ser dada a este grupo, visto que são os mais utilizados industrialmente e podem inibir o processo de tratamento anaeróbio. Garcia et al. (2006) estudaram a concentração de inibição para 50% dos indivíduos (IC_{50}) aplicando-se de 3 a 59 mg/L de LAS no processo de digestão anaeróbia de lodo de esgoto e observaram a inibição da atividade metanogênica já na concentração de 10 mg/L do referido tensoativo.

Contudo, o efeito de inibição sobre a biomassa ativa vai depender da fração de surfactante adsorvida no leito do reator, bem como do tempo de exposição deste composto no reator (LETTINGA, 2004).

3.3 Impactos ambientais causados pelo lançamento de surfactantes

A utilização dos surfactantes nos produtos de limpeza é indiscutível, entretanto deve-se dar correto tratamento às águas residuárias geradas devido aos prejuízos causados pelo descarte incorreto dos tensoativos no meio ambiente. Devido a sua estrutura anfifílica, os tensoativos se localizam na superfície do meio líquido, diminuem a tensão superficial da água e, conseqüentemente diminuem o oxigênio dissolvido disponível à biota ali presente, além de produzirem espumas, as quais dificultam o processo de aeração e transportam bactérias e impurezas a longas distâncias (PENTEADO et al., 2006).

Este grupo de poluente merece alta relevância ambiental, haja vista o grande volume de produção e suas propriedades químicas. Muitos organismos aquáticos dependem fundamentalmente da tensão superficial da água (RAND, 1995). Logo, a partir do aumento considerável da utilização desta classe de produtos sintéticos, a Resolução CONAMA nº 357 de 2005 institue que o valor máximo para surfactantes aniônicos é de 0,5 mg/L em águas de Classe 1, 2 e 3.

Alvarez-Munoz (2009) estudaram o efeito da exposição do peixe *Solea Senegalensis* a 26 mg/L de LAS e verificaram danos histopatológicos como fusão lamelar, estagnação do sangue em brânquias, aumento do número de células nas mucosas e gotas lipídicas, descamação epitelial e perda de tecido do intestino. De acordo com Mungray e Kumar (2008), o tensoativo aniônico LAS em concentração maior que 40-60 mg/kg de massa seca pode ter efeito tóxico na reprodução e crescimento de invertebrados.

Quando presente no solo, os tensoativos podem provocar efeitos negativos por facilitarem a liberação de poluentes ambientais polares e apolares, como pesticidas, praguicidas, pentaclorofenol, entre outros (MORAES, 2004). Além disso, podem ocorrer lixiviação e contaminação do lençol freático, contaminando não somente a água subterrânea, mas arrastando poluentes orgânicos hidrofóbicos para os corpos de água.

3.4 Biodegradação anaeróbia

3.4.1 Fundamentos da biodigestão

A biodigestão anaeróbia é um processo que ocorre na ausência de O_2 , onde microrganismos transformam a matéria orgânica complexa em estruturas mais simples. Tem-se como produto deste processo a produção de biogás e um efluente clarificado e mais estabilizado química e microbiologicamente. O processo de fermentação anaeróbia compreende quatro fases distintas (CHERNICHARO, 2007), que podem ser visualizadas na Figura 4.

- a) **Hidrólise (I):** enzimas hidrolíticas extracelulares produzidas pelos microrganismos hidrolisam moléculas complexas dos substratos solúveis (lipídios, proteínas e carboidratos) em micromoléculas (ácidos graxos, aminoácidos e açúcares);
- b) **Acidogênese (II):** bactérias fermentativas acidogênicas utilizam os compostos orgânicos simples gerados na fase da hidrólise para a produção de ácidos orgânicos, tais como os ácidos butírico e propiônico;
- c) **Acetogênese (III):** bactérias acetogênicas oxidam os ácidos orgânicos obtidos na acidogênese em ácido acético, gás carbônico (CO_2) e hidrogênio (H_2), os quais serão substrato para as arqueias metanogênicas;
- d) **Metanogênese (IV):** conversão dos produtos obtidos na acetogênese em gás metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) por meio da ação de arqueias metanogênicas.

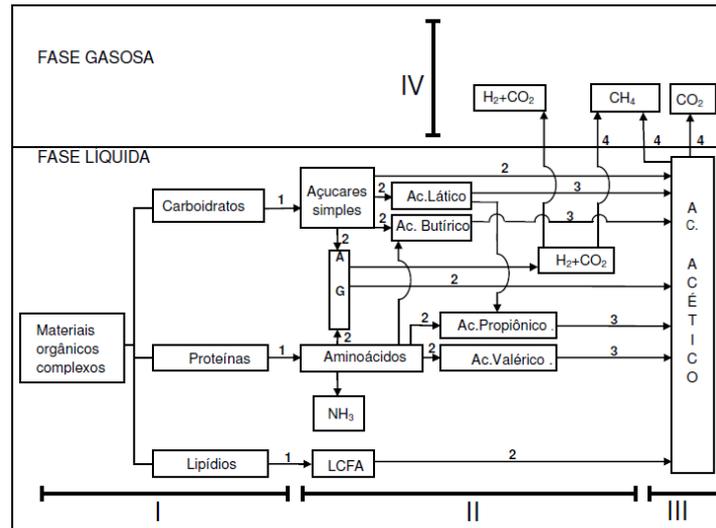


Figura 4- Fases da biodigestão anaeróbica.
Fonte: BALMANT, 2009.

A biodigestão é um processo sensível e sua eficiência depende de fatores tais como nutrientes, temperatura, pH, e tempo de residência. Para que a fermentação e o crescimento microbiano ocorram em condições ótimas no biodigestor, é necessário que haja macro e micronutrientes em concentrações adequadas. Usualmente recomenda-se algo como uma relação carbono: nitrogênio de 20:1 a 30:1 em massa, e uma relação carbono fósforo de 100:1 a 150:1 (VITORATTO, 2004). No que se refere à temperatura, de maneira geral, o aumento da temperatura pode influenciar no aumento da produção de gás. Admite-se como temperatura ótima para biodigestão anaeróbica uma temperatura próxima a 35°C (CORTEZ et al., 2007). Quanto ao pH, as bactérias fermentadoras são seres vivos e necessitam de um meio propício ao seu desenvolvimento, logo, a acidez e alcalinidade são fatores importantes no processo de digestão anaeróbica.

O pH considerado ótimo é de 7 a 7,2 (CORTEZ et al., 2007). Em relação ao teor de umidade do resíduo utilizado leva-se em conta que o biodigestor funciona por carga hidráulica, necessitando de certa quantidade de água para funcionar. Portanto, em matérias orgânicas com baixo teor de umidade acrescenta-se água a fim de atingir uma relação propícia. O tempo de retenção também influi no rendimento do biodigestor. Isso, porque a retirada precoce do substrato do biodigestor resulta em ineficiência pela não utilização de todo o potencial da matéria orgânica, enquanto que a retirada tardia significa ineficiência por perda de tempo desnecessária.

Durante muito tempo acreditava-se que águas residuárias só poderiam ser tratadas com eficiência em reatores aeróbios, aplicando-se o processo anaeróbio somente à digestão de lodos com elevadas concentrações de sólidos orgânicos. O principal empecilho era o elevado

tempo de detenção hidráulica dos reatores anaeróbios para que se obtivessem altas eficiências no tratamento. Em contrapartida, se o TDH era pequeno, então o tempo de retenção celular da biomassa também o era, o que prejudicava o processo. Com a evolução dos conhecimentos em relação à utilização de reatores anaeróbios de alta carga este panorama mudou. Por meio da utilização de reatores com biomassa auto-imobilizada ou immobilizada em suportes inorgânicos inertes conseguiu-se TDHs similares aos de reatores aeróbios e altas eficiências, ampliando e valorizando a aplicabilidade do processo anaeróbio de tratamento (CAMPOS, 1999).

A biodigestão anaeróbia de águas residuárias quando comparada ao processo aeróbio tem vantagens em relação à economia de energia, baixa produção de lodo residual, além de não necessitar de oxigênio, o que pode se apresentar como um problema quando em baixa concentração nos processos aeróbios (CAMPOS, 1999).

3.4.2 Potencial de produção de biogás

No processo de digestão anaeróbia, populações bacterianas interagem para promover a fermentação auto-regulada da matéria orgânica, em que resulta o biogás. No entanto, os grupos microbianos atuantes neste processo são sensíveis e sua eficiência depende de fatores tais como nutrientes, temperatura, pH, presença de compostos inibitórios, entre outros (ROCHA, 2001).

A busca por um parâmetro que fornecesse informações sobre a biomassa anaeróbia levou, então, ao surgimento do chamado Teste de Atividade Metanogênica Específica (AME), o qual consiste na avaliação da capacidade das bactérias metanogênicas converterem o substrato orgânico disponível em biogás, medindo-se a taxa de conversão do substrato em metano/ unidade de biomassa (ROCHA, 2001). Logo, a partir do conhecimento da quantidade de lodo e potencial metanogênico, pode-se estimar a carga máxima possível de ser aplicada a um reator.

A produção de metano, por sua vez, pode ser dimensionada utilizando-se o método de medição volumétrica (CHERNICHARO, 2007). Esse procedimento dispensa o conhecimento prévio da composição do biogás, considerando-se que CO_2 e CH_4 são seus principais constituintes e únicos relevantes para o cálculo da atividade metanogênica específica. Essa consideração é válida uma vez que em pH neutro a maior parte da amônia (NH_3) e metade do sulfeto de hidrogênio (H_2S), se presentes, estarão ionizados e dissolvidos na fase líquida como NH_4^+ e HS^- . Para que se obtenha apenas o metano do biogás gerado é necessário separá-lo do

CO₂. Isto pode ser conseguido passando-se o biogás por uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) de maneira que o CO₂ seja retido na solução de acordo com a Equação 1.



No que diz respeito à produção do biogás, funções sigmoidais, em forma de “S”, podem ser usadas para descrever a produção cumulativa de metano na avaliação da AME de lodos anaeróbios e fornecem parâmetros cinéticos importantes do processo anaeróbio, tais como fase Lag, produção máxima de metano e taxa de produção (FLORENTINO, 2010). Um dos modelos mais comumente utilizado é o chamado Modelo de *Gompertz*. A Equação 2 apresenta a equação básica do modelo modificada (HYARIC,2011).

$$P_{\text{CH}_4}(t) = P_{\text{máx}} \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\text{Máx}} e}{P_{\text{Máx}}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (2)$$

Em que,

P_{CH_4} = Produção cumulativa de metano em função do tempo (mL CH₄);

$P_{\text{máx}}$ = Potencial de produção máxima de metano (mL CH₄);

$R_{\text{Máx}}$ = Taxa máxima de produção de metano (mL CH₄/ d);

λ = Tempo de fase lag (1/d);

$e = \exp(1)$;

3.5 Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado

O reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF) foi desenvolvido por Jewell na década de 70, e consiste num vaso cilíndrico o qual contém um meio suporte inorgânico para imobilização da biomassa, sendo a areia de granulação grosseira, espuma de poliuretano e pellets os mais comumente utilizados (CAMPOS; PEREIRA, 1999). O meio suporte é fluidificado por uma corrente líquida ascendente de alimentação, enquanto no topo do reator um separador assegura a separação do gás produzido, do líquido e sólido. O desenvolvimento do processo anaeróbio de leito fluidificado praticamente eliminou a limitação de difusão de substrato (HICKEY; OWENS, 1981).

Foi desenvolvido com o objetivo de aumentar a concentração de biomassa por unidade de volume e também eliminar os problemas de caminhos preferenciais, muito recorrentes nos

reatores de leito fixo utilizados no tratamento de águas residuárias (CAMPOS; PEREIRA, 1999).

Destaca-se em relação a outros reatores de tratamento anaeróbio devido a uma série de fatores que contribuem para a sua eficiência, tais como: máximo contato entre o líquido e o meio suporte, baixa resistência difusional no filme líquido, bom controle da espessura do filme biológico, possibilidade de operar em ampla faixa de concentração orgânica, entre outros (HICKEY; OWENS, 1981). Entretanto, altas taxas de remoção apenas serão possíveis se houver a imobilização de um consórcio microbiano anaeróbio específico balanceado, podendo-se alcançar altos tempos de retenção do lodo, custos relativamente baixos, baixa concentração de intermediários inibidores específicos e cinética de degradação aumentada (LETTINGA, 1997).

Em reator de leito fluidificado os microrganismos anaeróbios crescem formando um filme na superfície das partículas suporte, portanto, alta concentração de biomassa é conseguida num espaço reduzido, o que proporciona o tratamento com TDH reduzido, podendo ser tratada alta carga de matéria orgânica (CHERNICARO, 1997).

Com relação ao tratamento de surfactantes em RALF, estudos sobre a degradação biológica de tensoativos aniônicos como os Alquilbenzeno Sulfanados (LAS) foram realizados e mostraram resultados satisfatórios.

Oliveira (2010) operou um RALF em escala de bancada utilizando areia de granulação grosseira como material suporte para imobilização da biomassa e TDH de 18 horas. O reator foi operado por 270 dias com concentrações crescentes de LAS e média de 32,3 mg/L, e os resultados obtidos indicaram uma remoção de 93% do tensoativo em questão.

Braga (2014) também operou um RALF com biomassa imobilizada em areia e TDH de 19,4 horas. A alimentação do reator era feita com uma mistura de água residuária de lavanderia comercial e substrato sintético com sacarose, obtendo-se uma média de 60% e 88% de remoção de LAS e DQO, respectivamente, durante o período de operação.

Destaca-se que, até o momento, tratando-se de remoção anaeróbia de surfactantes aniônicos, estudos como os aqui citados foram realizados utilizando efluente sintético de LAS (Oliveira, 2010; Carosia, 2011; Okada, 2012) e efluente real de lavanderia comercial (Braga, 2014), todavia, nenhum estudo sobre o tratamento anaeróbio da ARLP real havia sido realizado, o que torna este trabalho inédito.

3.6 Modelos Hidráulicos

De acordo com Von Sperling (1996), o modelo hidráulico de um reator é função do tipo de fluxo e do padrão de mistura da unidade, sendo este último dependente da forma geométrica do reator, quantidade de energia introduzida por unidade de volume, tamanho ou escala da unidade, entre outros. Em termos de fluxo têm-se duas condições, sendo elas fluxo intermitente (em batelada) e contínuo (entrada e saída contínuas). Já em termos de padrão de mistura dois modelos hidráulicos básicos se destacam: fluxo em pistão e mistura completa.

No fluxo pistonado as partículas de fluido entram continuamente em uma extremidade do reator e são descarregadas na outra extremidade, todas na mesma sequência em que entraram, ou seja, o fluxo se processa similar a um êmbolo, sem misturas longitudinais. Cada elemento é exposto ao tratamento pelo mesmo período de tempo (como num reator batelada), o qual é equivalente ao tempo de detenção hidráulica. Geralmente, esta configuração de fluxo é visualizada em tanques longos, com elevada relação comprimento-largura, o que proporciona diferentes concentrações dos parâmetros analisados ao longo do comprimento do reator (VON SPERLING, 1996).

Já no modelo de mistura completa, as partículas que entram são imediatamente dispersas por todo o reator e, o fluxo de entrada e saída são contínuos. Logo, um reator de mistura completa é aquele no qual seu conteúdo está em completa e perfeita homogeneização, sendo os parâmetros dentro do reator iguais em qualquer ponto coletado. Encontra-se comumente esta configuração de fluxo em reatores tipo tanque agitado (CSTR) e reatores com altas taxas de recirculação (VON SPERLING, 1996).

Aplicando-se a utilização de reatores na área de tratamento de águas residuárias, no que diz respeito à ordem cinética de reação, uma considerável parte das reações de biodegradação possui cinética de 1ª ordem, como, por exemplo, a cinética de remoção de matéria orgânica, excetuando-se os casos em que sua concentração disponível é muito baixa, o que torna a taxa de biodegradação praticamente constante e a reação passa a se processar como de ordem zero (VON SPERLING, 1996).

Portanto, para substâncias biodegradáveis em reações de cinética de 1ª ordem, tem-se as Equações 3 e 4, para os regimes de mistura completa e fluxo em pistão, respectivamente. A Figura 5 apresenta os perfis de concentração destas substâncias ao longo da altura/comprimento do reator para os regimes hidráulicos aqui comentados (VON SPERLING, 1996).

Mistura completa:
$$C = \frac{C_0}{(1+kt)} \quad (3)$$

Fluxo pistonado:
$$C = C_0 \cdot \exp(-kt) \quad (4)$$

Sendo,

C = Concentração efluente de substrato, mg/L

C_0 = Concentração inicial de substrato, mg/L

k = constante cinética de remoção de substrato, 1/d

t = Tempo de detenção hidráulico, d

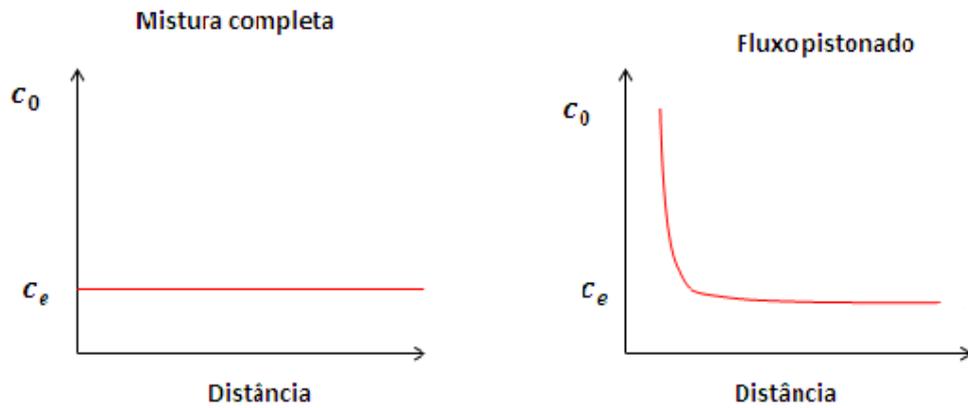


Figura 5- Comportamento da concentração de substrato ao longo da distância do reator para os regimes hidráulicos de mistura completa e fluxo pistonado.
Fonte: VON SPERLING, 1996.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Biotecnologia Anaeróbia da Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas.

4.1 Água residuária de lavagem de PET

A ARLP foi coletada na planta de reciclagem da empresa *M&G Fibras Brasil*, localizada no município de Poços de Caldas, MG, Brasil. Cada lote de garrafas destinadas à reciclagem era lavado com uma mistura de 3,4 ml/L de detergente, 2,4 ml/L de soda cáustica, 0,70 ml/L de umectante e 1,1 ml/L de antiespumante. Cerca de 4m³ de água residuária eram gerados por tonelada de garrafa no processo de lavagem.

Três coletas durante a realização desta pesquisa ocorreram em datas distintas, sendo elas nos meses de 10/2016, 06/2017 e 09/2017. Logo, três diferentes lotes de ARLP foram utilizados no decorrer do trabalho. O efluente foi armazenado e mantido sob refrigeração à temperatura de 5°C, a fim de evitar sua auto-degradação. A Figura 6 apresenta a água residuária em questão.



Figura 6- Água residuária da lavagem de garrafas PET destinadas à reciclagem.
Fonte: Do autor.

Uma caracterização do efluente foi feita e será apresentada no item 5.1. Os valores foram obtidos por meio da análise das três amostras distintas de ARLP coletadas.

4.2 Meio nutricional

O meio nutricional foi sintetizado de acordo com Del Nery (1987), substituindo-se a glicose pela ARLP como principal fonte de carbono. A Tabela 1 mostra a composição básica dos nutrientes.

Tabela 1- Composição nutricional do meio.

| Composto | Concentração (mg/L) |
|-----------------------------------------------------|---------------------|
| NH_2CON_2 | 62,5 |
| $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,5 |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 2,5 |
| $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,25 |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 23,5 |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,04 |
| SeO_2 | 0,035 |
| KH_2PO_4 | 42,5 |
| K_2HPO_4 | 10,85 |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 16,7 |
| NaHCO_3 | 1000,0 |

Fonte: Del Nery, 1987.

Devido às altas concentrações de matéria orgânica carbonácea, a ARLP era diluída em meio nutricional, de modo que se obtivessem as concentrações previstas de DQO para cada fase operacional. Com isso, conseqüente aumento na concentração de surfactantes aniônicos também era obtido, devido ao aumento do volume de ARLP diluída conforme o decorrer das fases de operação.

4.3 Inóculo

Com o intuito de utilizar um lodo que melhor se adaptasse à água residuária em questão, dois lodos anaeróbios foram testados para a inoculação do RALF, sendo eles: lodo proveniente do reator UASB do abatedouro de aves DACAR, localizado no município de Tietê- SP, e o lodo do reator UASB do abatedouro de aves ROSAVES, localizado no município de Pereiras- SP. Análises de sólidos voláteis totais foram realizadas em ambos os lodos. Ademais, os inóculos foram mantidos sob refrigeração até sua utilização.

4.3.1 Ensaio para escolha do lodo de inoculação do RALF

A escolha do lodo foi baseada nos resultados obtidos na remoção de DQO em testes preliminares, utilizando-se dois biorreatores confeccionados em frascos Duran® de 500 ml, operados em batelada. O volume reacional foi de 300 ml, sendo 10% deste volume composto pelo inóculo, e o restante pela água residuária proveniente da lavagem, diluída em meio nutricional. Os frascos foram mantidos sob condições anaeróbias; temperatura (35°C) e agitação (150 rpm) foram controladas com auxílio de uma incubadora refrigerada tipo *shaker*. A condição anaeróbia foi obtida fluxionando-se gás nitrogênio durante 5 min nos frascos, antes de serem lacrados com um septo de borracha e uma tampa tipo rosca com um furo no centro para facilitar a retirada de amostras com o auxílio de uma seringa. Iniciou-se o ensaio com DQO de 1000 mg/L e posteriormente aumentou-se para 2000 mg/L, totalizando-se 48 dias de ensaio. As análises de DQO eram realizadas 3x por semana (ciclo de 48h), e a condição só foi aumentada quando se notou estabilidade na remoção da DQO.

4.4 Material suporte

A biomassa do reator anaeróbio de leito fluidificado foi imobilizada em 600g de areia de granulação grosseira. O diâmetro médio (D_m) dos grãos foi de $1,18\text{mm} < D_m < 2,0\text{mm}$ e densidade de $2,3 \text{ g/cm}^3$, previamente determinados pela realização de separação granulométrica utilizando-se uma série de peneiras *Tyler*. Após, a areia foi submetida à secagem em estufa (105°C) por 24h, sendo a biomassa posteriormente imobilizada na areia de acordo com metodologia descrita por Oliveira (2010).

Além disso, um ensaio foi realizado com o intuito de averiguar possível adsorção da ARLP no suporte. O teste foi conduzido em condição anaeróbia utilizando-se 2 frascos Duran® de 500 ml, sendo o primeiro meio reacional composto por 300 ml de ARLP bruta e 30g de areia, e o segundo branco, somente com 300 ml de ARLP bruta. A temperatura foi controlada em 35°C e agitação em 150 rpm com o auxílio de uma incubadora refrigerada tipo *shaker*. A condição anaeróbia foi obtida fluxionando-se gás nitrogênio por 5 minutos, antes dos frascos serem lacrados com um septo de borracha e uma tampa tipo rosca com um furo no centro para facilitar a retirada das amostras. Os ensaios tiveram duração total de 58 dias e análises de DQO eram realizadas a cada 48h.

4.5 Potencial Metanogênico

A fim de avaliar o potencial de produção de biogás do lodo escolhido em ARLP e, averiguar a toxicidade da carga orgânica aplicada à biomassa, testes de AME (Atividade Metanogênica Específica) foram realizados. Os testes de potencial metanogênico foram feitos utilizando-se frascos Duran® de 500 ml como biorreatores, conduzidos em batelada e em triplicata. Os biorreatores foram preenchidos com 30 ml de inóculo granular proveniente de reator UASB do abatedouro de aves DACAR, lodo já previamente escolhido a partir dos ensaios para avaliação de inóculo, e uma mistura de ARLP em meio nutricional, de modo a totalizar 300 ml no frasco. A mistura foi feita a fim de se obter as concentrações de DQO de 2000 mg/L (C1), 5000 mg/L (C2) e 10000 mg/L (C3). Além disso, um ensaio controle (B) contendo apenas água e inóculo foi feito.

Cada biorreator foi conectado, por meio de mangueiras, a um frasco contendo solução de NaOH 15 g/L, utilizada para a lavagem do biogás produzido. O frasco de hidróxido de sódio por sua vez estava conectado a uma proveta graduada, utilizada para mensurar o volume de metano produzido no ensaio.

Os biorreatores foram mantidos sob condições anaeróbias, obtidas fluxionando-se gás nitrogênio no interior dos frascos de reação por 5 min. A temperatura foi mantida em $33\pm 2^{\circ}\text{C}$ e a agitação em 150 rpm com o auxílio de uma incubadora tipo *shaker*. A Figura 7 apresenta o aparato experimental utilizado.

Análises de DQO, pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais foram feitas no início e final do ensaio, além de sólidos totais de cada biorreator. Cada ensaio teve duração de 80h. Ressalta-se que a concentração de surfactantes aniônicos não foi medida na realização destes ensaios, apesar dos biorreatores terem operado na presença dos tensoativos presentes na ARLP.

A fim de obter os parâmetros cinéticos para o metabolismo anaeróbio desta água residuária, os dados foram ajustados de acordo com o Modelo de *Gompertz*, o qual também foi utilizado por BRAGA (2014). Os parâmetros cinéticos $P_{\text{Máx}}$, $R_{\text{Máx}}$ e λ foram estimados utilizando-se a função Solver Microsoft Excel 2010.



Figura 7- Esquema utilizado no ensaio de atividade metanogênica específica com lavagem de biogás.
Fonte: Do autor.

4.6 RALF

Devido aos bons resultados de remoção de matéria orgânica e surfactantes aniônicos obtidos pelos autores citados no item 3.5, determinou-se a escolha do reator de leito fluidificado para o estudo em questão.

O RALF utilizado era composto basicamente por um cilindro acrílico com diâmetro externo de 51,0 mm, interno de 48,0 mm e comprimento total de 106,0 cm, totalizando volume útil de 1,91 L e total de 2,16L. A Figura 8 mostra um esquema do sistema de reator utilizado e suas dimensões.

A recirculação no reator foi realizada com o auxílio de uma bomba centrífuga *Worker* 195197, enquanto a alimentação do meio foi feita com bomba peristáltica *Gilson* MINIPLUS® Evolution. A vazão de alimentação utilizada foi de 60 ml/min, o TDH aplicado foi de 24 horas e a temperatura de operação foi mantida em torno de $33 \pm 2^\circ\text{C}$, utilizando-se uma câmara de refrigeração na qual o reator foi colocado.

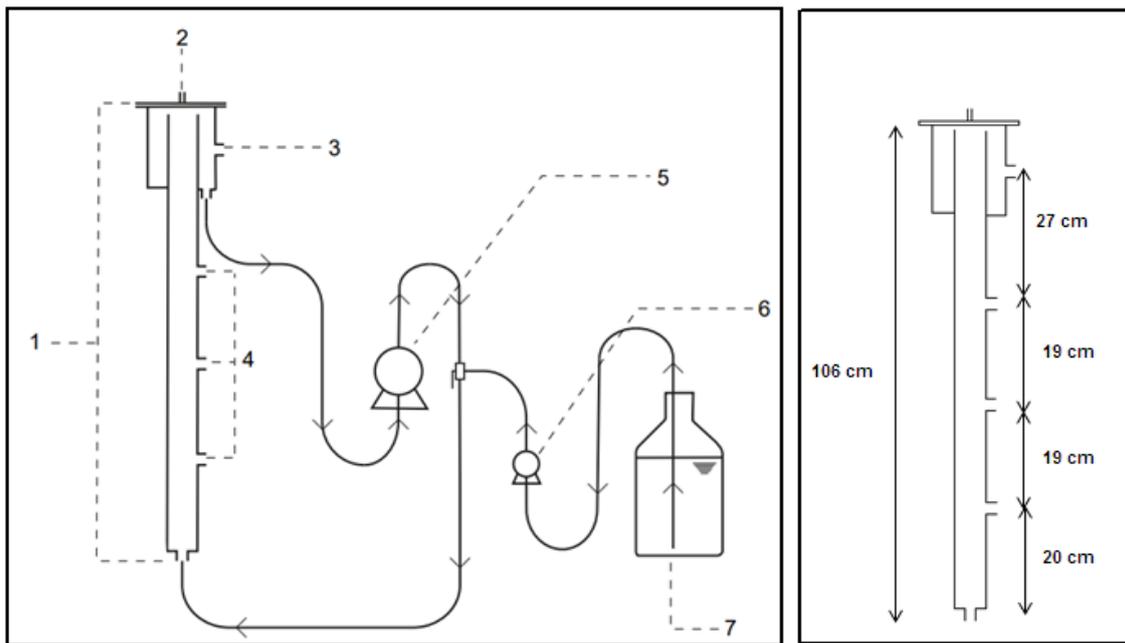


Figura 8: Esquema do RALF utilizado, onde 1-Reator anaeróbio de leito fluidificado, 2- Saída de biogás, 3- Saída de efluente, 4- Amostradores, 5- Bomba de recirculação, 6- Bomba de alimentação, 7- Galão de alimentação.

Fonte: Do autor.

4.6.1 Ensaio para determinação da mínima fluidificação

Muitas definições para a fluidificação foram propostas, no entanto uma definição bastante respeitada diz que um leito trifásico é fluidificado quando a mistura gás/líquido/sólido assume propriedades macroscópicas de um fluido homogêneo, fazendo com que a queda de pressão hidrostática possa ser determinada através da densidade média da mistura multiplicada pela aceleração da gravidade, ou seja, a queda de pressão ao longo do leito é linear em relação à velocidade e, a partir de um valor específico (velocidade de mínima fluidificação), permanece constante (ASIF; IBRAHIM, 2002).

A determinação da velocidade mínima de fluidificação é um parâmetro essencial para a operação de um reator fluidificado, visto que a partir desta velocidade há um bom contato entre as fases. Para sistemas bifásicos (líquido-sólido), um gráfico de gradiente de pressão no leito em função da vazão do líquido resulta em duas regiões lineares, cuja interseção fornece o valor de velocidade de mínima fluidificação. Diez-Blanco et al. (1995) observaram que embora o reator anaeróbio de leito fluidificado seja notadamente classificado como trifásico, ele pode ser estudado como leito bifásico, considerando-se desprezível o biogás retido no biofilme.

Visto isso, a vazão para mínima fluidificação do material suporte foi conseguida a partir do gráfico de variação de pressão (ΔP) *versus* vazão de recirculação (Q_r), obtido com os dados gerados pelo auxílio de dois manômetros Classe A ABNT conectados ao reator. O RALF foi inicialmente preenchido com o material suporte, já previamente pesado, até a altura de leito de 22-23 cm. A vazão da bomba de recirculação foi aumentada lenta e gradativamente, coletando-se ao todo 13 pontos a diferentes vazões.

4.6.2 Fases operacionais

A Figura 9 apresenta um diagrama operacional separando-se as diferentes fases e as condições propostas para operação do reator de leito fluidificado. Ressalta-se que, devido a problemas ocorridos durante a Fase III, uma subdivisão das fases de operação do RALF foi feita para melhor compreensão dos resultados, e está exposta na Tabela 2. O RALF foi inoculado com lodo DACAR, já previamente escolhido de acordo com os resultados dos ensaios dispostos no item 4.3.1. O período de inoculação durou 10 dias em circuito fechado, o que implica somente em recirculação ligada, permanecendo a entrada e saída fechadas. Neste período o reator foi alimentado com meio nutricional utilizando-se glicose como fonte de carbono e totalizando DQO de 1000 mg/L, a qual foi medida diariamente até que fosse removida quase em sua totalidade.

A partir de então, a fonte de carbono foi trocada pela ARLP, iniciando-se a fase de adaptação do reator com o efluente em questão e posterior aumento progressivo das condições de concentração de matéria orgânica e surfactantes, sendo a diluição da ARLP baseada nos valores de DQO previstos para a operação.

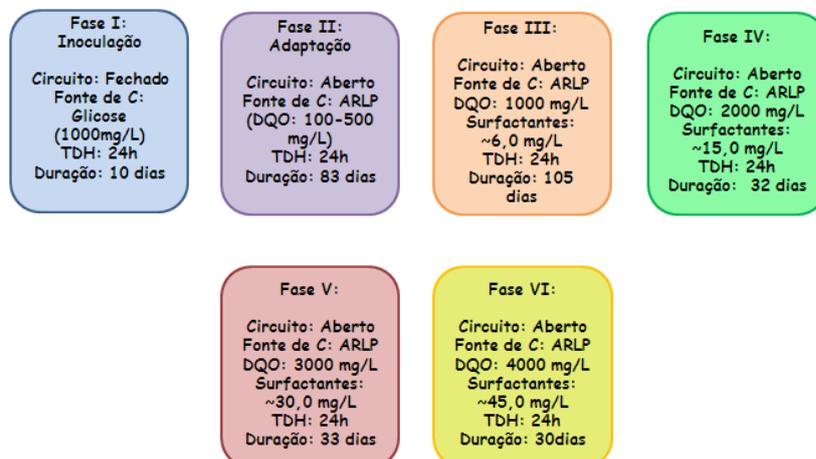


Figura 9- Fases operacionais do RALF.
Fonte: Do autor.

Tabela 2- Subdivisão das condições operacionais do RALF.

| Fase | Tempo de operação | Condição afluyente DQO (mg/L) | Condição afluyente tensoativos aniônicos (mg/L) |
|-------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| I | 10 dias | 1000 | 0 |
| II a | 0-8 | 100 | — |
| II b | 9-63 | 200 | — |
| II c | 64-82 | 300 | — |
| II d | 83-103 | 500 | — |
| III a | 104-145 | 1000 | — |
| III b | 146-148 | 1000 | 6 |
| III c | 149-182 | 500 | 3 |
| III d | 183-250 | 1000 | 6 |
| III e | 251-267 | 1000 | 6 |
| IV | 268-300 | 2000 | 15 |
| V | 301-336 | 3000 | 30 |
| VI | 337-367 | 4000 | 45 |

(*) Valores de tensoativos aniônicos estimados a partir da DQO.

Fonte: Do autor.

4.7 Análises Físico-Químicas

A operação do reator foi monitorada por meio de análises afluyente e efluyente de DQO, surfactantes aniônicos, pH, alcalinidade, ácidos voláteis totais e vazão. Também foram realizadas análises de sólidos totais no material suporte do RALF, por meio da coleta de areia com biomassa pelos amostradores do reator. As análises eram realizadas em duplicata. A Tabela 3 apresenta a frequência com que eram realizadas e as metodologias utilizadas. Destaca-se que, as análises de surfactantes aniônicos foram iniciadas somente a partir da Fase III de operação do RALF, devido à definição do método adequado a ser utilizado, sendo este o Método das Substâncias Ativas em Azul de Metileno (Anexo A).

Tabela 3- Análises de monitoramento do RALF.

| Parâmetro | Frequência | Metodologia |
|------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| DQO | 4X na semana | APHA 5220 |
| Surfactantes aniônicos | 2X na semana | JURADO, 2006 |
| Alcalinidade e ácidos totais | 1X na semana | RIPLEY, 1986; DILALLO, 1961 |
| pH | 4X na semana | APHA |
| Vazão | 4X na semana | |
| Sólidos Totais no suporte | A cada mudança de fase operacional | APHA 2540 |

Fonte: Do autor.

4.8 Perfis espaciais

Além das análises para monitoramento de operação, a cada mudança de fases do RALF um perfil espacial era realizado com o intuito de se monitorar o comportamento das variáveis do sistema ao longo da altura do reator, isto é, averiguar se os parâmetros analisados estavam de acordo com o regime hidráulico esperado, o regime de mistura completa, haja vista a alta taxa de recirculação do RALF utilizado neste estudo.

Para isto, o reator era alimentado de acordo com as condições previstas em cada etapa e, após 24h, alíquotas eram retiradas de cada um dos 3 amostradores, além da entrada e saída para a realização de análises de pH, alcalinidade, ácidos voláteis totais, surfactantes aniônicos e DQO, além da quantificação de sólidos totais do suporte do reator. Para a coleta de amostras durante o perfil, ambas as correntes eram interrompidas, ou seja, tanto a recirculação bem como a alimentação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização ARLP

A Tabela 4 apresenta os resultados da caracterização da ARLP obtidos nos três lotes distintos de garrafas coletados, os quais foram utilizados durante o trabalho.

Tabela 4- Composição dos lotes de ARLP utilizados no desenvolvimento do trabalho.

| Parâmetro analisado | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Determinação | Método |
|-------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|--------------|
| Data da coleta | (10/2016) | (06/2017) | (09/2017) | | |
| DQO (mg/L) | 28403 | 25082 | 10250 | Espectrofotométrica | APHA 5220 |
| pH | 6,91 | 6,37 | 6,32 | Potenciométrica | APHA |
| Sólidos Totais (ST) (mg/L) | 11584 | 10684 | 6920 | Gravimétrica | APHA 2540 |
| ST Fixos (mg/L) | 2656 | 3182 | 2360 | Gravimétrica | APHA 2540 |
| ST Voláteis (mg/L) | 8928 | 7502 | 4560 | Gravimétrica | APHA 2540 |
| Sólidos Suspensos Totais (SS) (mg/L) | 2680 | 2700 | 1780 | Gravimétrica | APHA 2540 |
| SS Fixos (mg/L) | 180 | 400 | 1500 | Gravimétrica | APHA 2540 |
| SS Voláteis (mg/L) | 2500 | 2300 | 280 | Gravimétrica | APHA 2540 |
| Sólidos Totais Dissolvidos (SD) (mg/L) | 8904 | 7984 | 5140 | Gravimétrica | APHA 2540 |
| SD Fixos (mg/L) | 2476 | 2782 | 860 | Gravimétrica | APHA 2540 |
| SD Voláteis (mg/L) | 6428 | 5202 | 4280 | Gravimétrica | APHA 2540 |
| Alcalinidade (mg/L) | 176,4 | 159,2 | 68,0 | Titulométrica | RIPLEY, 1986 |
| Ácidos Voláteis Totais (mg/L) | 734,4 | 1238,4 | 1051,2 | Titulométrica | DILALLO,1961 |
| Fosfato (mg/L) | 14,26 | 60,4 | — | Espectrofotométrica | APHA 4500 C |
| Sulfato (mg/L) | <5,0 | 14,11 | — | Espectrofotométrica | APHA 4500 E |
| Manganês (mg/L) | 0,629 | 1,8 | — | ICP-AES | APHA 3120 B |
| Alumínio (mg/L) | 32,6 | 259,9 | — | ICP-AES | APHA 3120 B |
| Cálcio (mg/L) | 37,25 | 238,4 | — | ICP-AES | APHA 3120 B |
| Potássio (mg/L) | 56,6 | 88,8 | — | AAS | APHA 3111 D |
| Sódio (mg/L) | 705,5 | 971,2 | — | AAS | APHA 3111 D |
| Cádmio (mg/L) | <0,001 | 0,0013 | — | ICP-MS | APHA 3120 A |
| Cromo (mg/L) | 0,1 | 0,45 | — | ICP-AES | APHA 3120 B |
| Chumbo (mg/L) | 0,034 | 0,155 | — | ICP-MS | APHA 3120 A |
| Níquel (mg/L) | 0,046 | 0,183 | — | ICP-MS | APHA 3120 A |
| Ferro (mg/L) | 16,3 | 179,7 | — | ICP-AES | APHA 3120 B |
| Surfactantes Aniônicos (mg/L) | 150,49 | 226,39 | 107,62 | Espectrofotométrica | JURADO, 2006 |

(*) Correção de pH no interior da fábrica antecedendo as coletas: pH bruto da ARLP ~11

Fonte: Do autor.

A partir dos resultados das análises apresentadas pela Tabela 4 confirma-se a necessidade do tratamento adequado da ARLP. Como pode ser observado, as análises mostraram variações nas concentrações das variáveis avaliadas no efluente real, apesar de possuírem a mesma fonte, isto é, garrafas PET pós-consumo, e homogeneização prévia de cada uma das amostras antecedendo as análises. Tais resultados podem ser explicados pela diversidade de contaminantes presentes nas garrafas PET encaminhadas para reciclagem.

A ARLP é um efluente caracterizado principalmente por sua alta concentração de surfactantes e DQO. As altas concentrações de surfactantes são advindas da adição dos produtos de limpeza na água de lavagem e, os valores de DQO devido às impurezas contidas nas embalagens e aos próprios tensoativos, os quais também contribuem para o aumento dos valores de carga orgânica. Verificou-se concentrações de surfactantes aniônicos entre 107,62 mg/L e 226,39 mg/L, e DQO variando de 10250 mg/L até 28403 mg/L.

Santos (2005) caracterizou o efluente advindo da lavagem de PETs pós-consumo, a fim de avaliar as condições ótimas para limpeza das embalagens. De acordo com o autor, três diferentes lotes foram analisados, assim como neste trabalho. A Tabela 5 apresenta o intervalo dos valores dos parâmetros obtidos pelo autor e no trabalho atual.

Tabela 5- Caracterizações parciais para ARLP.

| Parâmetro | SANTOS (2005) (mg/L) | | Trabalho atual (mg/L) | |
|---------------------------------|-------------------------|--------|--------------------------|--------|
| | Mínimo | Máximo | Mínimo | Máximo |
| Sólidos Totais (ST) | 5180 | 5455 | 6920 | 11584 |
| ST Fixos | 1910 | 2060 | 2360 | 3182 |
| ST Voláteis | 3120 | 3545 | 4560 | 8928 |
| Sólidos Suspensos (SS) | 732 | 1136 | 1780 | 2700 |
| SS Fixos | 586 | 829 | 180 | 1500 |
| SS Voláteis | 135 | 307 | 280 | 2500 |
| Sólidos dissolvidos (SD) | 4723 | 3783 | 5140 | 8904 |
| SD fixos | 1166 | 1442 | 860 | 2782 |
| SD voláteis | 2985 | 3399 | 4280 | 6428 |
| DQO | 750 | 983 | 10250 | 28403 |
| Pb | 0,8 | 1,84 | 0,034 | 0,155 |
| Cd | 0,04 | 0,06 | <0,001 | 0,0013 |
| Mn | 0,07 | 0,08 | 0,629 | 1,8 |
| Fe | 6,73 | 7,86 | 16,3 | 179,7 |

Fonte: Adaptado de SANTOS, 2005.

Analogamente aos resultados obtidos nesta pesquisa, concentrações de metal pesado como Pb e Cd foram detectadas nos lotes analisados. O autor atribuiu tais concentrações ao contato dos rótulos e etiquetas das garrafas com a solução de soda cáustica, que pode ter provocado a “liberação” destes compostos. Destaca-se que, tais concentrações foram baixas e

estão dentro dos limites previstos pela Resolução nº 430 de 13 de Maio de 2011 do CONAMA, sendo estes limites de 0,5 mg/L para o Pb e 0,2 mg/L para o Cd. Teores de Fe e Mn também foram detectados, isto provavelmente devido à dissolução a partir de minerais presentes no solo dos locais onde as garrafas estavam dispostas.

Ademais, foi verificada a presença de alguns micronutrientes essenciais ao processo anaeróbio, tais como Ca, Ni, K e Na, os quais poderiam auxiliar no processo de tratamento deste efluente.

No que diz respeito à concentração dos sólidos, nota-se altas concentrações em ambas as caracterizações do efluente em questão, provavelmente devido às sujidades das garrafas destinadas à reciclagem, as quais são mais dificilmente decantadas em razão da alta concentração de surfactantes também presente na ARLP. Wollner et al. (1954) estudaram alternativas para o tratamento e reciclagem do efluente de lavanderias da marinha dos Estados Unidos, utilizando-se processos de floculação-coagulação. Durante o trabalho observou-se que a água residuária era rica em surfactantes e que, para concentrações de surfactantes acima de 5 mg/L, o processo de coagulação e floculação era inibido, dificultando o clareamento da água de lavanderia.

Vale ressaltar que, os dados obtidos podem ser utilizados apenas para fins de orientação, visto que a concentração dos constituintes da ARLP pode variar consideravelmente de acordo com o lote, condições locais do armazenamento prévio das garrafas PET descartadas, entre outros.

5.2 Testes preliminares para escolha do inóculo

A concentração de sólidos voláteis totais medida no lodo DACAR foi de 40.272 mg/L, enquanto no ROSAVES foi de 23.608 mg/L. A Figura 10 apresenta os resultados dos testes preliminares para a escolha do lodo de inoculação do RALF. Nota-se que o lodo DACAR obteve melhor eficiência de remoção de DQO em todos os ensaios, quando comparado aos reatores inoculados com lodo ROSAVES. Para a condição de 1000 mg/L de DQO os frascos com lodo DACAR obtiveram remoção de até 86,88%, enquanto os ROSAVES alcançaram remoção máxima de 67,43%. Na condição de 2000 mg/L de DQO as remoções foram de 96,89% para o lodo DACAR e 87,1% para o ROSAVES, mostrando uma melhor e mais rápida adaptação do lodo DACAR à ARLP. Portanto, diante dos resultados obtidos, o lodo granular selecionado para a inoculação do RALF foi o lodo proveniente do abatedouro DACAR.

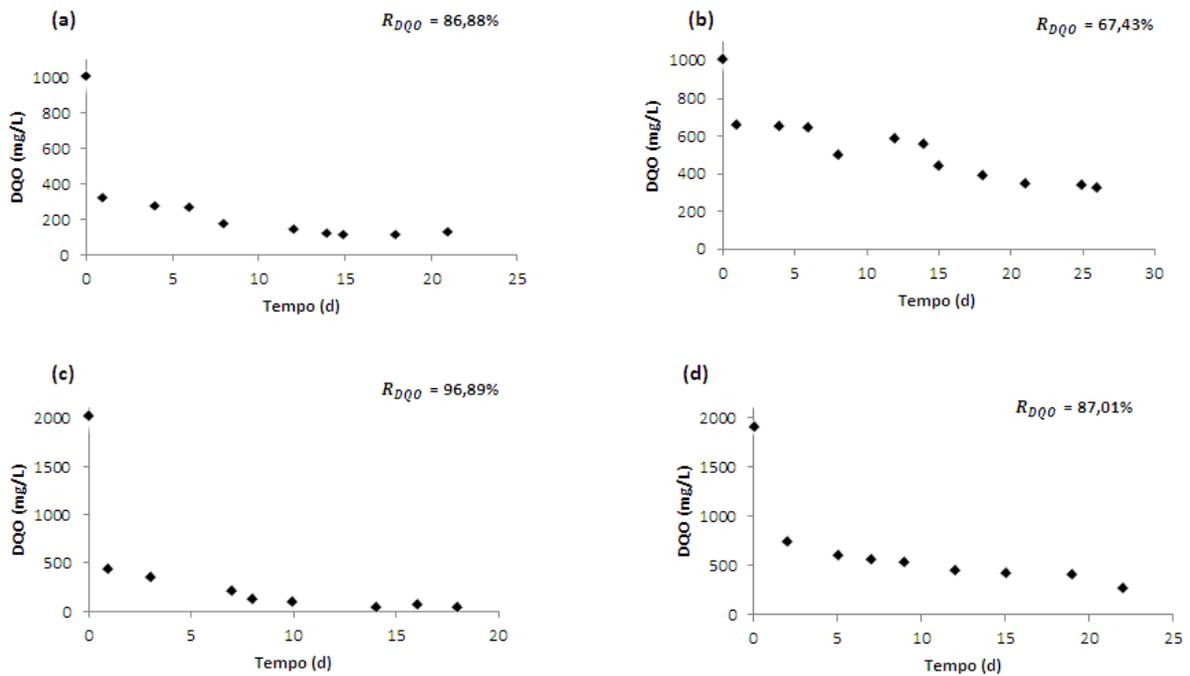


Figura 10- Variação temporal de concentração de DQO nos ensaios para escolha de inóculo, onde R_{DQO} é a porcentagem de remoção de DQO em cada ensaio. (a) Frasco com DQO de 1000 mg/L inoculado com lodo DACAR, (b) Frasco com DQO de 1000 mg/L inoculado com lodo ROSAVES, (c) Frasco com DQO de 2000 mg/L inoculado com lodo DACAR e (d) Frasco com DQO de 2000 mg/L inoculado com lodo ROSAVES.
Fonte: Do autor.

5.3 Ensaio de adsorção no material suporte

A Figura 11 mostra o resultado do ensaio de adsorção da ARLP bruta em areia. Em 58 dias de ensaio, percebeu-se diminuição de 17,05% na DQO do frasco de ARLP bruta + areia e 14,20 % de redução no frasco branco, sem qualquer material suporte.

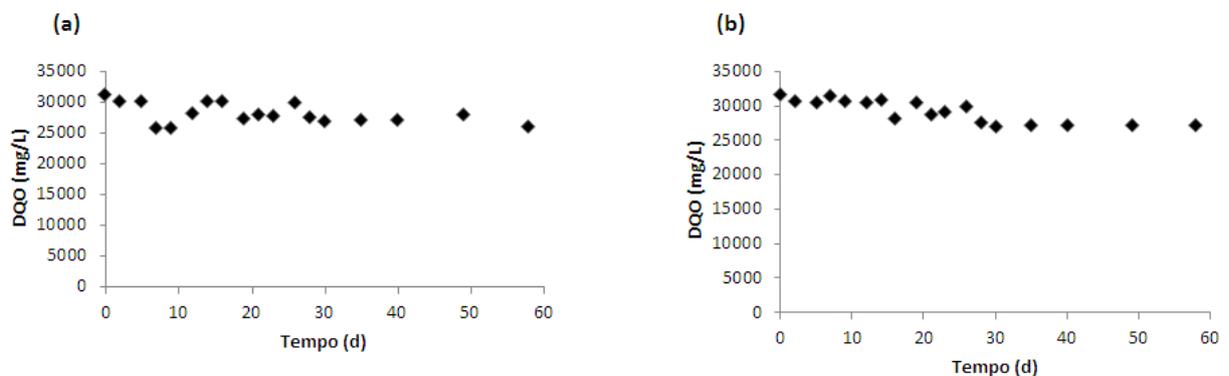


Figura 11- Variação temporal da DQO filtrada no ensaio de adsorção. (a) Frasco com areia + ARLP bruta, (b) Frasco somente com ARLP bruta.
Fonte: Do autor.

Possivelmente, essa diminuição da DQO no frasco branco foi devido à auto-degradação do efluente nas condições de ensaio, enquanto a % de redução no frasco contendo o material suporte pode ter sido devido à adsorção do efluente na areia, adicionada à % de auto degradação da ARLP. Por meio de um balanço simples é possível chegar ao resultado de que a porcentagem de adsorção da ARLP em areia seria de 2,85%, no entanto, esta porcentagem é muito baixa e pode estar contida dentro do próprio erro de análise de DQO, que é de 9,6%. Portanto, é aceitável admitir que não houve adsorção da água residuária no suporte utilizado.

5.4 Ensaio de Atividade Metanogênica Específica

O teste de potencial metanogênico foi realizado em 80 horas. Os maiores valores de produção acumulada máxima de metano obtidos foram 15 mL, 109 mL, 151 mL e 157 mL para as séries experimentais controle (B), C1 (DQO:2000 mg/L), C2 (DQO:5000 mg/L) e C3 (DQO:10000 mg/L), respectivamente. Observou-se produção acumulada similar entre as triplicatas, com exceção de uma das triplicatas de C3 (C3A2). A Figura 12 apresenta o resultado da produção de metano para cada condição analisada.

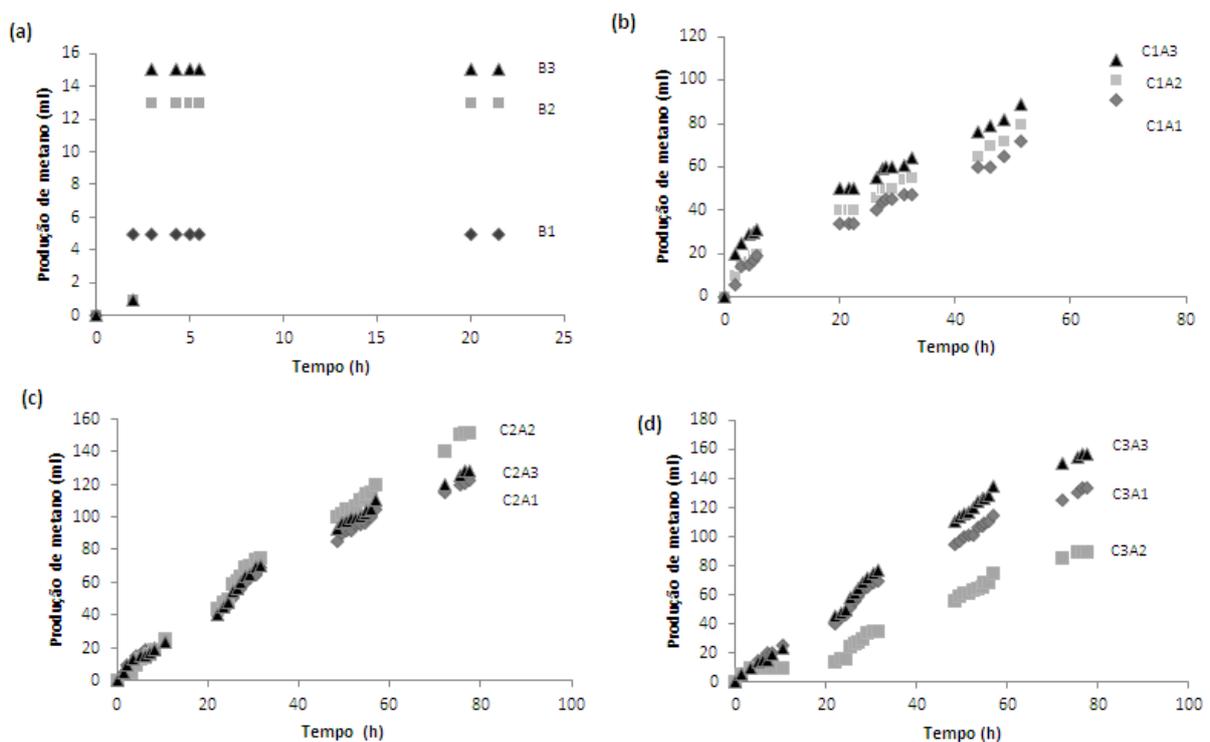


Figura 12- Variação temporal da produção de biogás nas triplicatas do AME da ARLP em inóculo DACAR. (a) Branco, (b) C1(DQO:2000 mg/L), (c) C2 (DQO:5000 mg/L) e (d) C3 (DQO: 10000 mg/L)

Fonte: Do autor.

Aparente estabilização dos biorreatores controle (B), C1, C2 e C3 foram verificadas com cerca de 21h, 68h, 78h e 78h, respectivamente. A Tabela 6 apresenta as concentrações médias de DQO iniciais em cada ensaio, bem como a % de remoção e carga de DQO removida. Como dito na caracterização da água residuária deste estudo, além dos surfactantes, compostos mais facilmente biodegradáveis faziam parte de sua composição, o que favoreceu o processo de biodigestão anaeróbia.

Tabela 6- Remoção de DQO no AME da ARLP em inóculo DACAR.

| Amostras | Condição | | Remoção Média de DQO (%) | Carga DQO removida (mg/L.h) |
|---------------|----------------|---------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------|
| | DQO (mg/L) | Surfactantes (mg/L) | | |
| Branco | 62,78 ± 6 | 0 | DQO Final maior que inicial: morte de biomassa | 0 |
| C1 | 2159,92 ± 5 | ~12 | 67,81% ± 0,44 | 21,54 ± 0,18 |
| C2 | 6081,23 ± 231 | ~30 | 67,58% ± 2,66 | 53,08 ± 3,56 |
| C3 | 11481,32 ± 204 | ~60 | 59,14% ± 2,90 | 87,57 ± 3,50 |

(*) Concentração inicial de surfactantes baseada na estimativa a partir dos valores de DQO.
Fonte: Do autor.

Em relação aos valores de DQO, foi possível notar um decaimento na % de remoção de matéria orgânica nas triplicatas de C3. Apesar da aparente queda, na verdade, tratando-se os dados como carga orgânica removida, tais cargas apresentaram tendência crescente a cada condição de ensaio, sendo a carga orgânica média removida na primeira condição (C1) igual a 21,54 mg/L.h, 53,08 mg/L.h em C2 e 87,57 mg/L.h em C3. Deste modo, fica evidenciado que a água residuária de lavagem de PETs não interferiu negativamente na remoção de matéria orgânica total. A Tabela 7 apresenta os resultados de produção específica de metano para cada frasco do teste de AME.

Tabela 7- Produção específica de metano nas triplicatas de cada condição.

| Condição | Produção metano acumulada (mL) | Sólidos Totais Voláteis (STV) (mg/L) | Produção específica (mL metano/ mg STV) |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| B | 11±5,29 | 20,63±0,36 | 17,68±8,32 |
| C1 | 100±9 | 22,36±1,00 | 149,60±19,89 |
| C2 | 133,67±15,30 | 29,32±3,52 | 154,75±36,95 |
| C3 | 126,67±34,58 | 30,12±1,32 | 141,40±44,05 |

Fonte: Do autor.

De acordo com os resultados da Tabela 7, nota-se que nas séries com maiores concentrações de matéria orgânica (C2 e C3) foram observados os maiores valores médios de sólidos totais voláteis, enquanto que os maiores valores médios de produção específica de metano foram advindos das triplicatas de C2. Além disso, verificou-se aumento na produção de metano com o aumento da concentração de DQO nos frascos até a condição de 5000 mg/L (C2), no entanto, a produção nos frascos de 10000 mg/L (C3) foi semelhante à produção na condição C2, não prevalecendo a tendência gradativa de aumento de produção de biogás com o aumento da concentração de matéria orgânica. Também foi possível observar uma pequena produção acumulada ($11 \pm 5,29$ mL) de metano no frasco controle (B), a qual pode ser atribuída à atividade endógena do lodo utilizado. A Tabela 8 apresenta os valores de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais para os frascos controle (B), C1, C2 e C3.

Tabela 8- Valores de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis totais dos ensaios AME.

| Condição | | pH | Alcalinidade Total | Ácidos Voláteis |
|-----------|---------|------------------|--------------------|---------------------|
| | | | (mg/L) | Totais (mg/L) |
| B | Entrada | $7,64 \pm 0,01$ | $2 \pm 0,16$ | $16,32 \pm 1,79$ |
| | Saída | $7,91 \pm 0,07$ | $38,13 \pm 1,35$ | $54,72 \pm 4,07$ |
| C1 | Entrada | $8,56 \pm 0,004$ | $94,4 \pm 0,65$ | $228,48 \pm 1,35$ |
| | Saída | $7,88 \pm 0,03$ | $158,13 \pm 5,63$ | $132,48 \pm 16,46$ |
| C2 | Entrada | $7,58 \pm 0,02$ | $104,8 \pm 1,13$ | $404,16 \pm 16,68$ |
| | Saída | $7,97 \pm 0,10$ | $168,8 \pm 2,35$ | $352,32 \pm 5,91$ |
| C3 | Entrada | $7,42 \pm 0,004$ | $128 \pm 4,71$ | $732,48 \pm 15,65$ |
| | Saída | $8,06 \pm 0,22$ | $169,33 \pm 29,15$ | $639,36 \pm 102,41$ |

Fonte: Do autor.

Valores de pH final maiores que os iniciais para as séries experimentais foram observados, tendência também notada nos valores de alcalinidade total inicial e final. Estes resultados podem ser explicados pela geração de alcalinidade a bicarbonato do próprio processo anaeróbio, os quais neutralizavam os ácidos intermediários da biodigestão. No entanto, para as triplicatas de C1 (DQO: 2000 mg/L), notou-se valores de pH iniciais maiores que os finais. A priori, pensa-se que uma possível acidificação pode ter ocorrido, no entanto, quando se analisam também os valores de alcalinidade e ácidos iniciais e finais destes frascos, conclui-se que não houve acidificação no processo. Possivelmente, os valores mais altos de pH iniciais encontrados nos biorreatores de C1 podem ser explicados pelo menor volume de ARLP (pH~6,3) diluída em meio nutricional Del Nery (1987) (pH~8,9). Para que se atingissem as concentrações iniciais de DQO previstas, para cada condição um volume diferente de ARLP foi diluída, sendo o pH diminuído conforme o maior volume de efluente utilizado.

Já em relação aos ácidos voláteis totais, foi possível notar um aumento considerável de sua concentração inicial e final com o aumento da concentração de DQO das condições. Tal aumento também pode ser atribuído ao volume de água residuária diluída em meio nutricional, volume crescente para que se atingissem as concentrações de DQO previstas. Todavia, os valores de ácidos na saída foram menores que os da entrada, mostrando que a geração de alcalinidade pelo próprio processo e o bicarbonato de sódio adicionado ao meio nutricional foram eficientes no tamponamento das reações do metabolismo anaeróbio, com exceção do frasco C3A2, no qual a concentração de ácidos final foi maior (777,6 mg/L) que a inicial (737,28 mg/L).

Uma hipótese que provavelmente explica o aumento dos ácidos voláteis totais no frasco C3A2 é o acúmulo de ácidos intermediários gerados no processo de biodegradação incompleta do substrato, o que pode ter provocado a menor produção de metano acumulada (89 mL) em comparação aos outros frascos nesta mesma condição (C3A1= 134 mL e C3A3= 157 mL). No entanto, até o momento não se sabe o motivo de tal fato ter ocorrido somente em um dos frascos da condição C3. Talvez este fosse o indício de que, a partir da concentração de surfactantes (~60 mg/L) na qual os biorreatores desta condição operavam, o processo anaeróbio poderia estar sendo submetido ao início de uma desestabilização.

No que diz respeito aos desvios das análises, baixos valores foram observados entre as triplicatas, o que indica a boa repetibilidade dos ensaios, excetuando-se as análises de ácidos totais de saída dos biorreatores de C3, com desvio aumentado significativamente devido ao biorreator C3A2. Como já comentado, o biorreator apresentou concentração de ácidos final (777,6 mg/L) bem superior aos outros dois desta condição (C3A1: 532,8 mg/L e C3A3: 607,68 mg/L).

Por meio do ajuste da equação de *Gompertz* modificada (Equação 2) foi possível determinar a produção acumulada de metano (teórica), a taxa de produção de metano e a duração da fase *lag* de cada condição experimental. As Figuras 13, 14 e 15 apresentam as condições C1, C2 e C3, respectivamente ajustadas, e a Tabela 9 os parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste.

Tabela 9- Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste de *Gompertz*.

| Condição | Produção máxima de metano obtida pelo modelo (mL) | Taxa de produção específica (mL/ mg SVT.h) | Fase Lag (h) |
|----------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------|
| C1 | 289,79 | 2,29 | 0,1 |
| C2 | 122,24 | 2,54 | 0,82 |
| C3 | 150,96 | 2,26 | 3,52 |

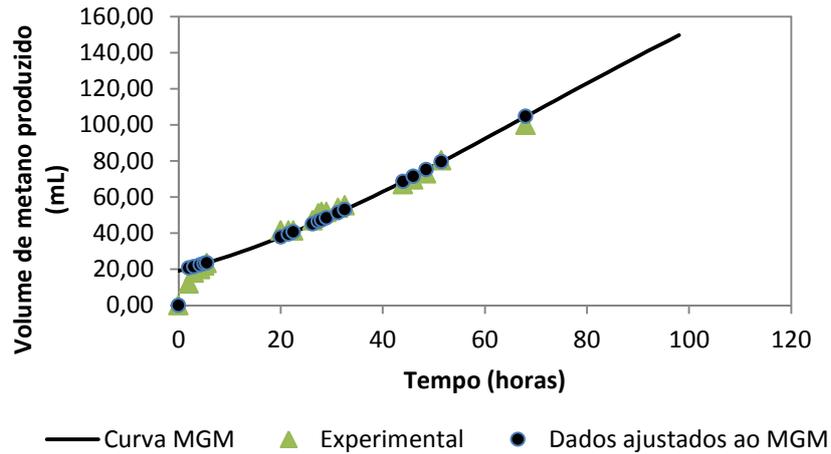


Figura 13- Dados médios de produção de metano nas réplicas de C1 ajustados ao modelo de *Gompertz* modificado (MGM).

Fonte: Do autor.

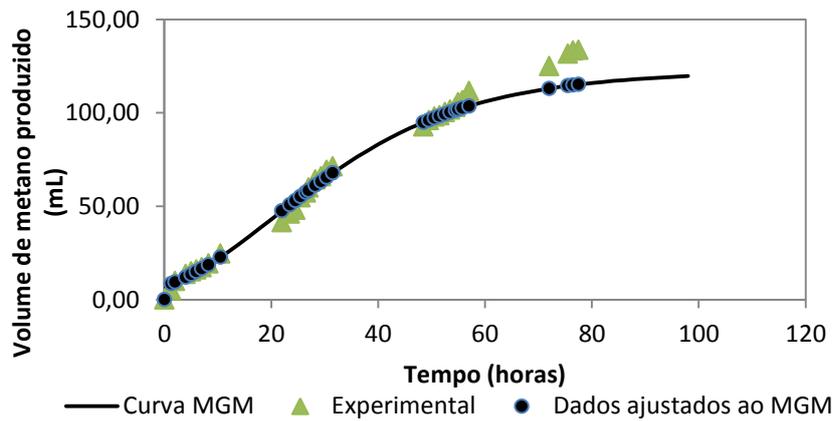


Figura 14- Dados médios de produção de metano nas réplicas de C2 ajustados ao modelo de *Gompertz* modificado (MGM).

Fonte: Do autor.

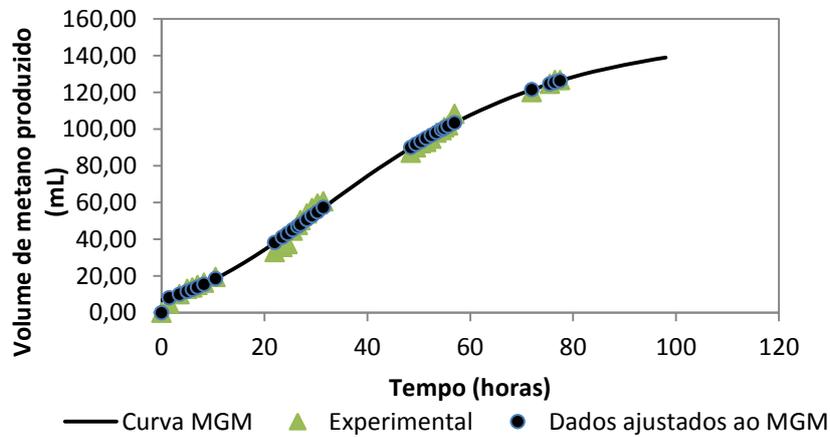


Figura 15- Dados médios de produção de metano nas réplicas de C1 ajustados ao modelo de *Gompertz* modificado (MGM).

Fonte: Do autor.

Nota-se pela Figura 13 que o modelo aparentemente superestimou a produção de biogás na condição C1 (DQO: 2000 mg/L). De acordo com o modelo de *Gompertz* a produção máxima estaria perto de 289,79 ml de metano ao final do ensaio, o que não ocorreu, haja vista que a tréplica desta condição que alcançou a maior produção deslocou 109 ml de NaOH na proveta. No entanto, ao analisar a curva ajustada, observa-se um claro comportamento ascendente, o que sugere que, possivelmente, os biorreatores de C1 não teriam se estabilizado ainda nas 68h decorridas de ensaio, ou seja, não foram obtidos os pontos experimentais suficientes para o modelo em questão. Outro ponto que sustenta esta hipótese é a proximidade dos valores da taxa de produção específica para as três condições propostas. Portanto, a fim de averiguar a real produção de metano nesta condição, o ensaio deveria ter sido mantido em funcionamento por tempo superior a 68h.

Já para as condições C2 (DQO: 5000 mg/L) e C3 (DQO: 10000 mg/L) a produção máxima média de metano obtida experimentalmente foi bem próxima à prevista pelo modelo utilizado: 133,67 ml para C2 e 126,67 ml para C3. Esperava-se que, devido às maiores concentrações de surfactantes presentes na condição C3 (~60 mg/L) a produção de metano fosse significativamente menor em relação à de C2. No entanto, ambas obtiveram produções parecidas. Braga (2014) obteve resultado semelhante ao deste estudo, e constatou que o aumento gradativo na concentração de LAS de 47,2 mg/L para 75,4 mg/L não interferiu negativamente na produção de metano em função do tempo.

No que concerne à fase *lag*, de acordo com o ajuste de *Gompertz*, observou-se que quanto maior a concentração de matéria orgânica dos frascos, maior a fase *lag* do processo. Tal resultado está de acordo com o exposto por Esposito et al. (2012). Segundo estes autores, quanto maior a biodegradabilidade do substrato maior a taxa de produção de metano, ou seja, mais próxima do eixo Y será a curva, indicando menor fase *lag*. Entretanto, quanto maior a concentração ou a complexidade da matéria orgânica, menor será a taxa de produção de metano durante essa fase inicial, como o observado neste estudo. Este fato resultou em uma distância da curva de produção acumulada de metano a partir do eixo Y durante a fase inicial.

Sendo assim, diante dos resultados obtidos no teste de AME, esperou-se um bom desempenho do RALF nas condições propostas.

5.5 Ensaio de mínima fluidificação

Como já citado no item 4.6.1, 13 pontos de variação de pressão (ΔP) e vazão de recirculação (Q_r) foram determinados no ensaio, utilizando-se 600g de areia com diâmetro

médio entre $1,18\text{mm} < D_m < 2,0\text{mm}$, o qual totalizou 22,8 cm de altura no leito inicial empacotado e porosidade de 0,35. A Figura 16 mostra o RALF conectado aos manômetros antes da realização do ensaio e os dados obtidos estão apresentados na Figura 17.



Figura 16- RALF conectado aos manômetros para realização do ensaio de mínima fluidificação.
Fonte: Do autor.

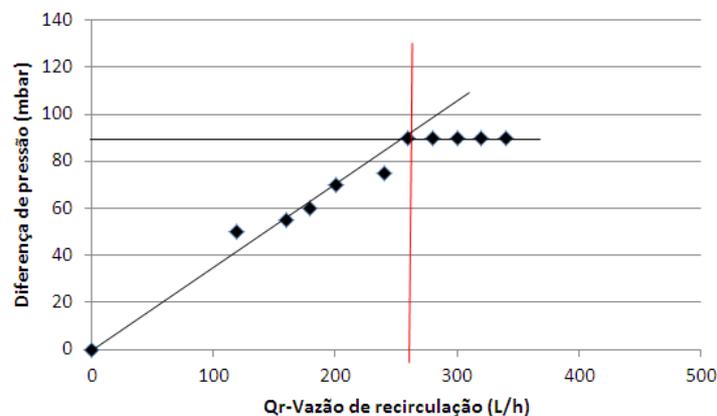


Figura 17- Curva característica para determinação da condição de fluidificação mínima.
Fonte: Do autor.

A vazão mínima de fluidificação obtida foi de aproximadamente 260L/h. Silva (1985) recomenda que se utilize valor 30% acima, correspondente à cerca de 340 L/h, no entanto, nesta vazão o leito se apresentava muito agitado, o que poderia prejudicar a imobilização da biomassa na areia. Portanto, a vazão de 300 L/h foi adotada para a recirculação no RALF, equivalente a um grau de mistura de 5000 vezes, obtendo-se assim uma boa fluidificação do leito e aderência do lodo no suporte.

5.6 Operação e Monitoramento

5.6.1 Panorama geral da operação

A operação foi iniciada inoculando-se a biomassa em areia, a qual permaneceu em regime fechado durante 10 dias. Como citado em 4.6.2, o substrato utilizado para inoculação foi composto pelo meio nutricional Del Nery (1987) com concentração de DQO de 1000 mg/L de glicose. Após verificação de consumo quase total da glicose, o circuito foi aberto e o RALF alimentado com a ARLP. A Tabela 10 apresenta um resumo de monitoramento do reator. Para melhor compreensão dos dados as Fases II e III foram subdivididas.

Tabela 10- Resultados do monitoramento das fases operacionais do RALF.

| Fase de operação | Remoção Média DQO (%) | Remoção Média Surfactante aniônico (%) | pH | Alcalinidade Total Efluente (mg/L) | Ácidos Totais Efluente (mg/L) |
|------------------|-----------------------|----------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Fase IIa | 23,49 ± 16,06 | ----- | 8,58 ± 0,14 | ----- | ----- |
| Fase IIb | 90,21 ± 5,75 | ----- | 8,54 ± 0,16 | 79,06 ± 4,26 | 43,2 ± 11,21 |
| Fase IIc | 90,95 ± 5,64 | ----- | 8,54 ± 0,18 | 89,02 ± 3,68 | 39,36 ± 13,0 |
| Fase IId | 94,10 ± 7,08 | ----- | 8,82 ± 0,32 | 94,2 ± 4,6 | 50,4 ± 7,2 |
| Fase IIIa | 85,23 ± 7,94 | ----- | 8,78 ± 0,12 | 101,06 ± 3,35 | 48 ± 7,82 |
| Fase IIIb (*) | 36,20 ± 34,60 | ----- | 8,57 ± 0,15 | 98,3 ± 1,30 | 48 ± 7,82 |
| Fase IIIc (**) | 73,99 ± 19,05 | ----- | 8,61 ± 0,20 | 90,8 ± 2,8 | 38,16 ± 2,59 |
| Fase IIId | 62,43 ± 13,20 | 33,27 ± 12,04 | 8,66 ± 0,25 | 91,84 ± 14,20 | 119,66 ± 75 |
| Fase IIIe (***) | 82,00 ± 3,30 | 51,13 ± 13,11 | 8,53 ± 0,1 | 96,0 ± 5,58 | 68,16 ± 31,42 |
| Fase IV | 85,32 ± 3,2 | 50,65 ± 12,3 | 8,42 ± 0,12 | 112,6 ± 6,98 | 79,2 ± 27,82 |
| Fase V | 74,06 ± 6,17 | 23,12 ± 19,06 | 8,31 ± 0,34 | 144,4 ± 34,4 | 259,92 ± 89,9 |
| Fase VI | 64,06 ± 8,46 | 18,08 ± 20,22 | 8,18 ± 0,34 | 126,4 ± 13,33 | 336 ± 71,83 |

(*)Vazamento na bomba de recirculação/ Problema no controle de T;

(**)Necessidade de redução de DQO para não acidificação do reator;

(***)Volta do controle de T.

Fonte: Do autor.

De acordo com a Tabela 10 nota-se baixa remoção de DQO na condição de 100 mg/L, cerca de 23,49 ± 16 % apenas, e posterior melhora nas condições seguintes, sinal da adaptação do lodo à água residuária. A remoção média para as condições de 200, 300 e 500 mg/L de DQO foram altas, todas acima de 90%, permanecendo a boa performance na

condição de 1000 mg/L. Ademais um aumento progressivo da alcalinidade efluente e baixa concentração de ácidos totais durante a operação do RALF foi verificado, sendo este mais um indicativo do bom desempenho do tratamento anaeróbio do efluente.

Ao final da Fase III houve um vazamento no cabeçote da bomba de recirculação, o que provocou o esvaziamento completo do reator, a necessidade de troca da bomba e redução na condição operacional de 1000 mg/L para 500 mg/L de DQO, a fim de evitar sua acidificação. No entanto, a nova bomba de recirculação instalada provocou o aquecimento do fluido no interior do RALF, refletindo diretamente no processo anaeróbio, que teve sua eficiência extremamente prejudicada, visto que a T atingida (~55°C) era bem maior do que a T ideal para o processo (35°C). Foi notável o aumento da quantidade de ácidos efluente neste período de processo, a qual foi de $48 \pm 7,82$ mg/L para a concentração de $119,66 \pm 75$ mg/L, além do aumento de sólidos voláteis na corrente de saída do RALF, notados durante o processo de filtração da amostra efluente, o que indica provável morte de biomassa.

Visser et al.(1993) estudaram o efeito do choque de temperatura em um reator UASB mesofílico que tratava água residuária sintética rica em sulfato. Os resultados mostraram que para a exposição prolongada a temperaturas acima de 55°C a eficiência do reator caiu consideravelmente.

Portanto, foi necessário um sistema de controle de temperatura para contornar o problema, o qual foi obtido através de uma câmara de refrigeração onde o reator permaneceu instalado. A partir de então a melhora no processo anaeróbio foi significativa e conseguiu-se proceder com as fases de operação programadas, as quais se mantiveram com eficiências médias de remoção de DQO acima de 70%, com exceção da fase final do reator, na qual se obteve 64,06%.

5.6.2 Remoção de matéria orgânica

As Figuras 18 e 19 apresentam as eficiências de remoção de DQO e as concentrações afluentes e efluentes de DQO no RALF ao longo da operação, respectivamente.

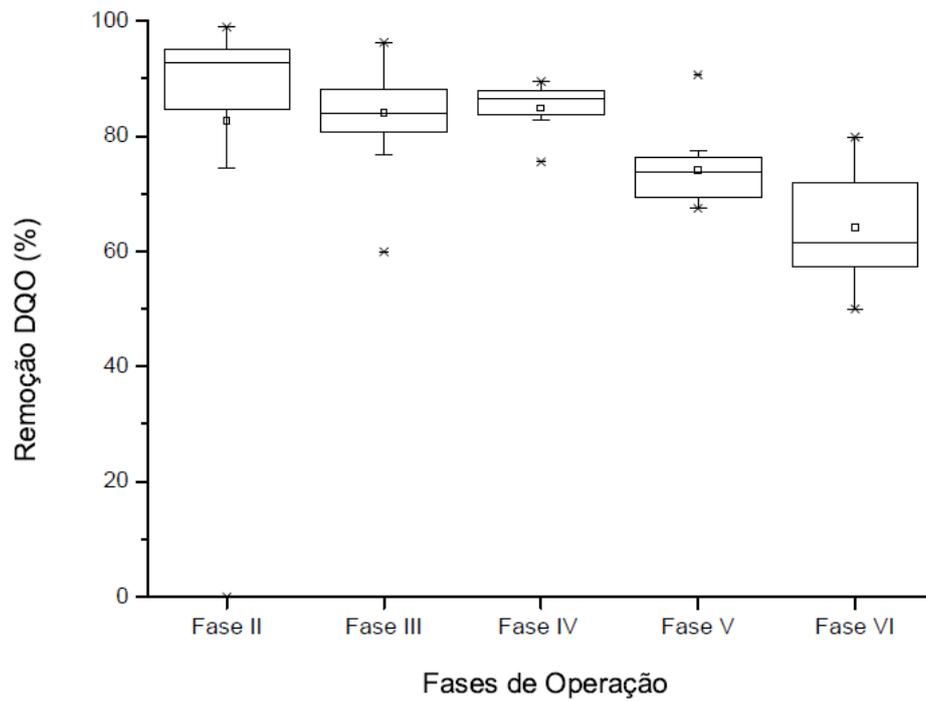


Figura 18- Eficiências de remoção de DQO no decorrer da operação do RALF.
Fonte: Do autor.

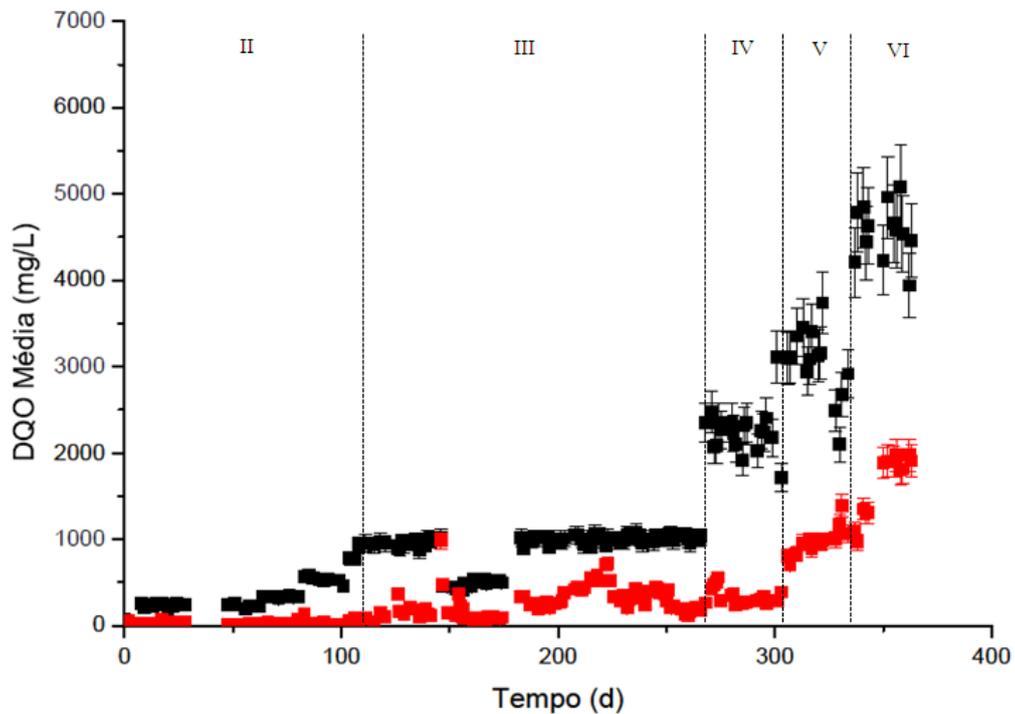


Figura 19- Variação da concentração de DQO afluente (■) e efluente (■) durante a operação do RALF, sendo I (10 d), II (0 a 103 dias), III (104 a 267 dias), IV (268 a 300 dias), V (301 a 336) e VI (337 a 363 dias). Erro da metodologia de análise: 9,6%.

Fonte: Do autor.

Na primeira fase (Fase Ia) a concentração de DQO foi de 100 mg/L. O período de duração desta condição foi de 8 dias e eficiência média de $23,49 \pm 16\%$, valor baixo explicado pela fase inicial de adaptação da biomassa ao efluente. Logo após, a condição foi aumentada para 200 mg/L de DQO durante 54 dias, na qual o reator obteve remoção de $90,21 \pm 5\%$, seguidas pelo aumento progressivo da concentração de DQO (Fases Iic e IId) até que se atingisse 500 mg/L de DQO, final da fase de adaptação do RALF. Ressalta-se que, apesar de a concentração de surfactantes não ser quantificada nestas fases, o reator já operava na presença de tensoativos presentes no efluente real utilizado para sua alimentação.

Durante a Fase IId a eficiência de remoção de DQO obtida foi de $94,10 \pm 7\%$. Tal resultado foi superior ao obtido por Oliveira (2010) e Carosia (2011) que observaram eficiência de $89 \pm 2\%$ e $87,2 \pm 5,4\%$, respectivamente, na remoção de matéria orgânica ao utilizarem a mesma configuração de reator do presente trabalho, porém, alimentados somente com substrato sintético sem surfactante durante a fase de adaptação da biomassa, com TDH de 18h e 15h, nesta ordem.

A alta eficiência na remoção de carga orgânica permaneceu durante as Fases III (DQO: 1000 mg/L) e IV (DQO: 2000 mg/L), excetuando-se nos períodos de problemas operacionais, como já citado no item anterior. Na etapa III atingiu-se $82 \pm 3\%$ de remoção de DQO, enquanto na IV obteve-se um pequeno aumento para $84,78 \pm 4\%$, cada fase operada durante 105 e 32 dias, respectivamente.

Oliveira (2010) avaliou a remoção de matéria orgânica e LAS em reator anaeróbio de leito fluidificado e obteve eficiência de remoção de DQO ($90,16 \pm 3\%$) próxima às observadas nas Fases II e III deste estudo, porém para 647 mg/L de DQO afluente. Diferente do presente estudo, a autora utilizou alimentação com água residuária sintética, composta de $647,67 \pm 44$ mg/L de DQO e concentração de LAS padrão (Sigma®) variando de 8 mg/L a 46 mg/L conforme o passar da operação.

Na quinta e sexta etapas, percebeu-se redução considerável na remoção de DQO, na qual a eficiência do RALF foi de $84,78 \pm 4\%$ (Fase IV) para $74,06 \pm 6\%$ (Fase V) e posteriormente $64,06 \pm 8\%$ (Fase VI). Contudo, ao analisar a carga orgânica aplicada (COV) e removida, nota-se a continuidade da tendência de aumento progressivo de remoção de COV, a qual passou de $1675,32 \pm 149$ mg/L.d durante a etapa IV para $2032,52 \pm 334$ mg/L.d na Fase V e $2594,77 \pm 428$ mg/L.d na Fase VI (Figura 20). Tal tendência pôde ser observada durante toda a operação do reator. Assim, pode-se afirmar que o aumento gradual da concentração de surfactantes aniônicos (6-45 mg/L) não inibiu os microrganismos responsáveis pela remoção da matéria orgânica.

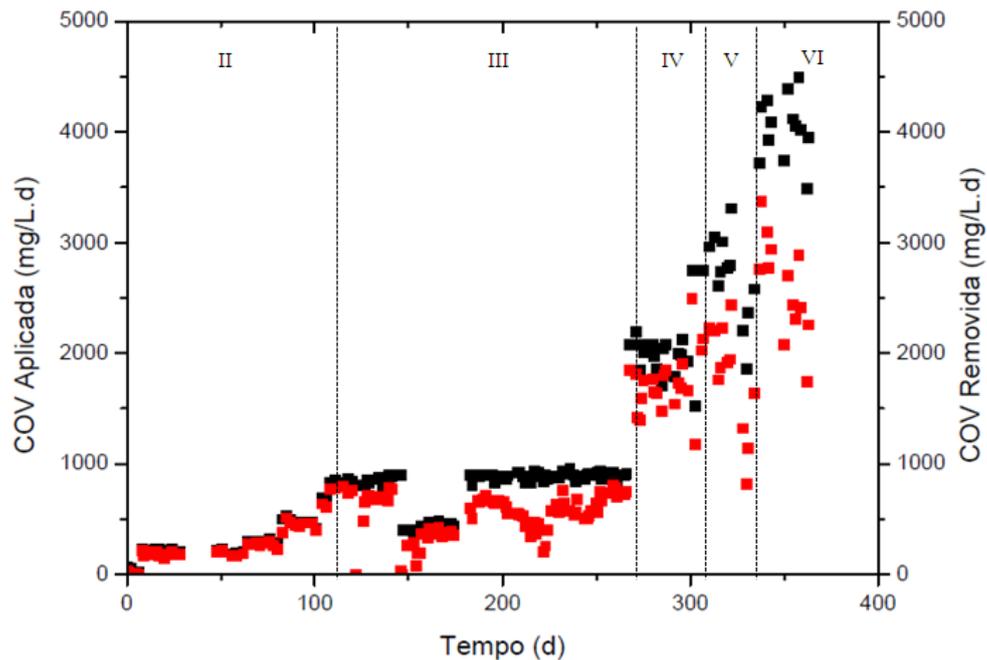


Figura 20- Variação da concentração de COV aplicada (■) e removida (■) durante a operação do RALF, sendo I (10 d), II (0 a 103 dias), III (104 a 267 dias), IV (268 a 300 dias), V (301 a 336) e VI (337 a 363 dias).
Fonte: Do autor.

Braga (2014) operou um RALF alimentado com uma mistura de água residuária de lavanderia e substrato sintético com sacarose, adotando-se TDH de 19,4h, e também notou certa instabilidade na % de remoção de matéria orgânica com o aumento da COV aplicada. No entanto, diferente deste trabalho, a COV removida também variou em sentido ascendente e descendente durante o período de operação, variação a qual a autora atribuiu ao aumento da concentração de surfactantes, mudança no TDH e retirada da sacarose do substrato.

Destaca-se que, água residuária deste estudo (ARLP) é mais complexa quando se compara aos estudos com águas sintéticas, isto devido à variedade de compostos presentes, e ainda assim se obteve alta eficiência de remoção de matéria orgânica com a aplicação do RALF durante toda operação do reator.

5.6.3 Remoção de surfactantes aniônicos

As Figuras 21 e 22 apresentam a remoção de surfactantes aniônicos e a variação da concentração de surfactantes aniônicos afluente e efluente, respectivamente, durante as fases operacionais do RALF. Vale ressaltar que este parâmetro foi quantificado somente a partir da fase III d.

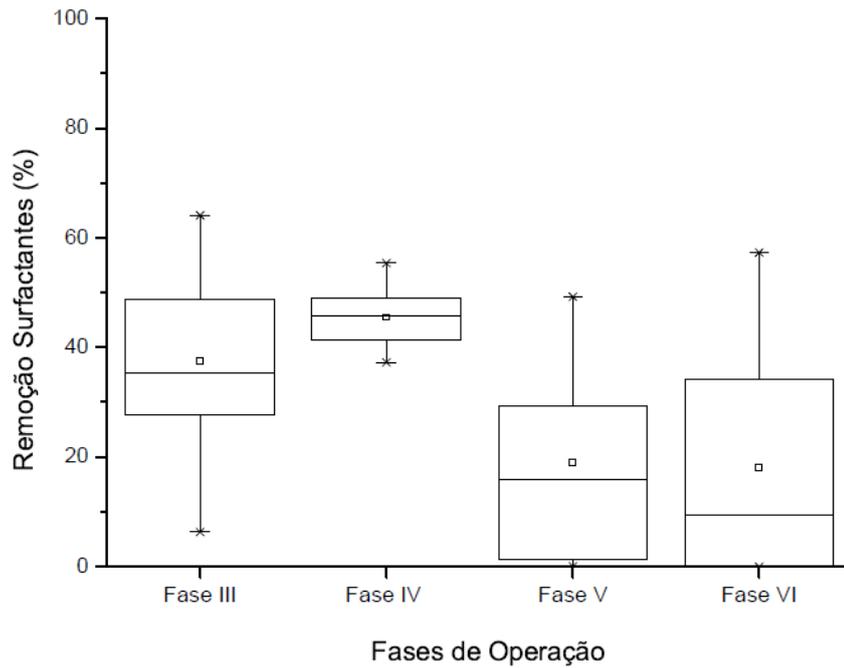


Figura 21- Eficiência de remoção de surfactantes aniônicos no decorrer da operação do RALF.
Fonte: Do autor.

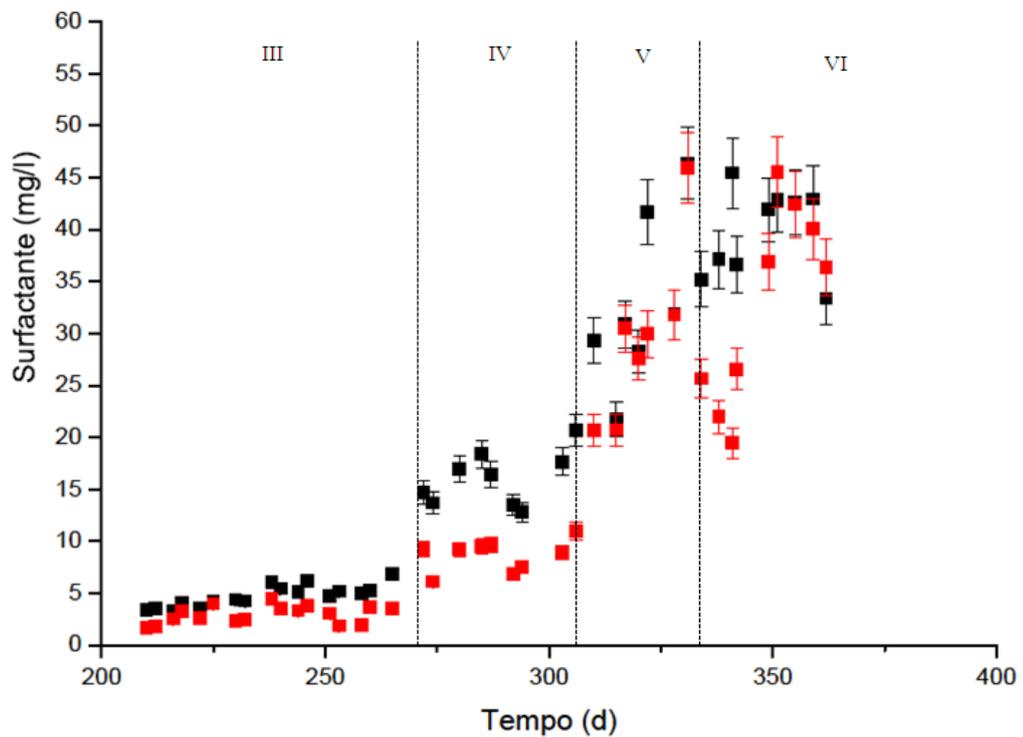


Figura 22- Variação da concentração de surfactantes afluente (■) e efluente (■) durante a operação do RALF, sendo III (104 a 267 dias), IV (268 a 300 dias), V (301 a 336) e VI (337 a 363 dias). Erro da metodologia de análise: 7,42%.
Fonte: Do autor.

No que diz respeito aos tensoativos durante a operação do RALF, na Fase III a taxa de remoção obtida foi de $51,13 \pm 13\%$, seguida de $45,51 \pm 5\%$ para a Fase IV, $19,01 \pm 19\%$ para a Fase V e $18,08 \pm 20\%$ para a fase final (VI), observando-se a diminuição contínua destas taxas com o decorrer das fases operacionais.

Carosia (2011) estudou a degradação de detergente de uso doméstico em reator anaeróbio de leito fluidificado e obteve remoção de 47,6% de LAS para concentração afluenta de 14,4 mg/L, resultado semelhante a deste estudo, no qual alcançou $45,51 \pm 5\%$ de remoção de surfactantes aniônicos para concentração afluenta de 15 mg/L. Ainda segunda a autora, foi constatado que a presença do detergente não interferiu na boa remoção de DQO do reator, 85,8% para 607 mg/L de DQO afluenta. O resultado corrobora com o deste trabalho, visto que a remoção média de DQO no RALF permaneceu alta, em torno de $83,34\% \pm 6,48$ para 363 dias de operação, mesmo não apresentando alta média de remoção dos surfactantes aniônicos durante este mesmo tempo ($33,4\% \pm 14,07$).

A Figura 23 apresenta o gráfico de carga de surfactantes aplicada e removida ao longo da operação do RALF.

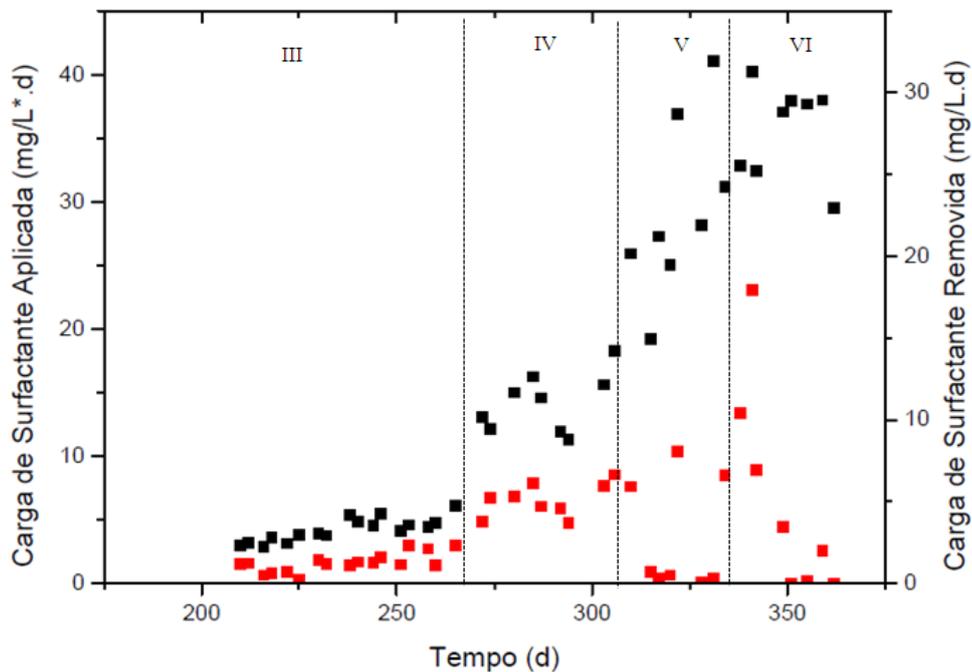


Figura 23- Variação da carga aplicada (■) e removida (■) de surfactantes aniônicos durante a operação do RALF, sendo III (104 a 267 dias), IV (268 a 300 dias), V (301 a 336) e VI (337 a 363 dias).
Fonte: Do autor.

Nota-se o contínuo aumento da carga de surfactantes introduzida no reator conforme as fases operacionais, entretanto, a tendência de aumento progressivo na carga removida não

foi observada. Grandes variações nas cargas removidas foram obtidas pelo RALF, provavelmente provocadas pelos próprios surfactantes presentes na ARLP. Braga (2014) obteve resultados semelhantes, com grande variação na remoção de LAS da água de lavanderia comercial, a qual era utilizada para alimentar o reator, e atribuiu esta variação à presença dos próprios tensoativos e xenobióticos contidos no efluente real utilizado.

Oliveira, et al. (2009) avaliaram a degradação de surfactantes aniônicos em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF). Para concentrações em torno de 14 mg/L obtiveram remoção de 35% apenas de todo LAS adicionado, contudo a remoção de matéria orgânica se manteve acima de 90%, sendo mais um indicativo de comportamento semelhante ao reator operado nesta pesquisa.

Uma hipótese para a explicação deste resultado é o fato de os compostos orgânicos carbonáceos possuírem melhor biodegradabilidade quando comparados aos surfactantes aniônicos. Logo, quanto maior a disponibilidade de compostos mais facilmente assimiláveis pela comunidade bacteriana do reator, menor a quantidade de surfactantes biodegradados no processo. Isso explica os baixos pontos de remoção de tensoativos nas condições de maior concentração de DQO (Fase V- DQO:3000 mg/L e SA 30 mg/L ; Fase VI- DQO:4000 mg/L e SA:45 mg/L), em que foi verificado aumento na carga orgânica removida não acompanhado do aumento de carga de surfactantes removida.

Okada (2012) chegou à conclusão similar em estudo feito em reator UASB, onde se avaliou a degradação de LAS na presença de diferentes co-substratos (metanol, etanol e extrato de levedura) e diferentes concentrações destes co-substratos, com TDH de 24h e 14 ± 2 mg/L de LAS. O referido autor observou que a remoção de LAS foi maior na presença de co-substrato complexo (50%; extrato de levedura) que na presença de álcoois de cadeia curta (29-31%; metanol e etanol). Além disso, notou-se que a maior degradação do surfactante havia ocorrido quando se aplicou a menor concentração de co-substratos (carga orgânica), a qual atingiu 76% com carga orgânica específica de 0,03 gDQO/g STV.d.

5.6.4 pH, alcalinidade e ácidos voláteis totais

A Figura 24 apresenta a variação temporal dos valores de pH afluente e efluente ao longo da operação do RALF.

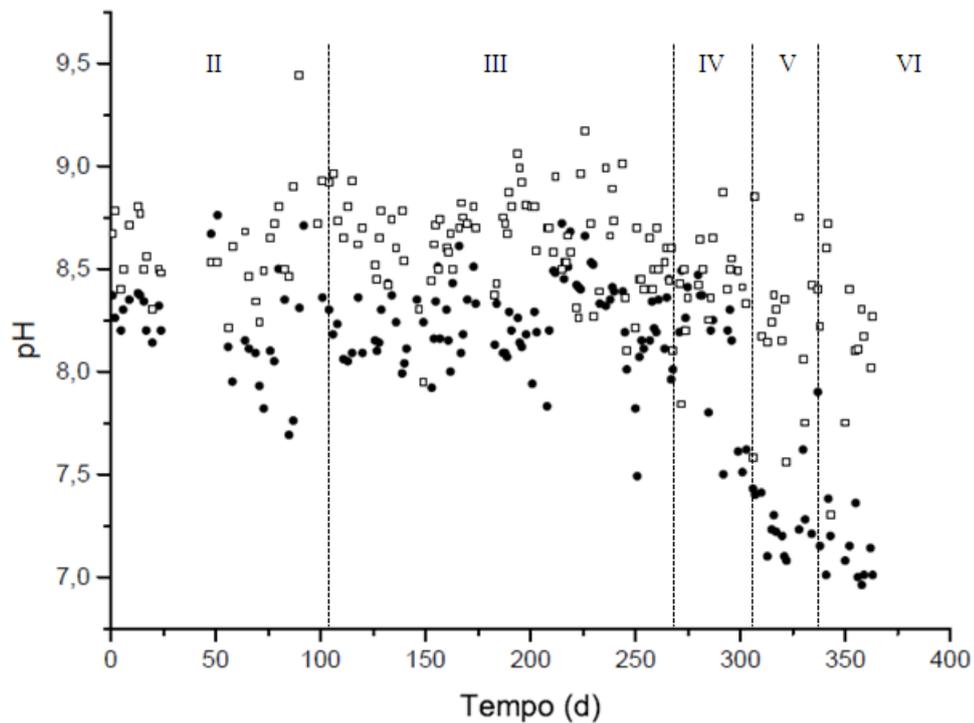


Figura 24- Variação dos valores de pH afluente (●) e efluente (□) durante a operação do RALF, sendo I (10 d), II (0 a 103 dias), III (104 a 267 dias), IV (268 a 300 dias), V (301 a 336) e VI (337 a 363 dias).
Fonte: Do autor.

Observou-se durante toda a operação do reator que os valores de pH afluente e efluente ficaram todos entre 7 e 9, ou seja, em faixa ótima para a metanogênese. A diluição da ARLP em meio nutricional alterou o pH afluente de ~6,3 para ~8,0, favorecendo deste modo o processo anaeróbio, que caso não estivesse em condições adequadas de tamponamento poderia ser influenciado negativamente. Por isso, o equilíbrio de tamponamento foi conseguido por meio da adição de bicarbonato de sódio ao meio nutricional e pela alta vazão de recirculação (300L/h). Baixos valores de desvio padrão foram observados para o pH em todas as etapas de operação.

Durante o período das Fases II a IV o pH afluente manteve-se em torno de $8,2 \pm 0,22$, no entanto, nas Fases V e VI observou-se uma queda nestes valores, os quais atingiram $7,24 \pm 0,2$. Isto devido à adição de maiores volumes de ARLP em meio nutricional para que se atingissem as concentrações de DQO e surfactantes previstas. Contudo, o pH efluente permaneceu na mesma faixa durante toda a operação do RALF, cerca de $8,8 \pm 0,3$, independente do aumento progressivo das concentrações de matéria orgânica e tensoativos.

O resultado foi um pouco acima do obtido por Oliveira (2010) que verificou pH efluente de $8,0 \pm 0,2$, ao utilizar reator de leito fluidificado para remoção de LAS e matéria orgânica ($24,4 \pm 3,7$ mg/L de LAS padrão Sigma® e 647 mg/L de DQO).

Com relação à alcalinidade, sua importância em sistemas anaeróbios ocorre especialmente devido à produção de CO_2 e ácidos voláteis, ambos intermediários do metabolismo anaeróbio. Estes ácidos demandam alcalinidade para sua neutralização de modo que o pH não seja reduzido, fato que poderia inibir a atividade principalmente dos grupos microbianos metanogênicos.

Observou-se tendência crescente dos valores de alcalinidade total no efluente conforme avançadas as etapas de operação do reator, como mostra a Figura 25, ou seja, o aumento da carga orgânica e da concentração de surfactantes provocou um aumento nos valores de alcalinidade total de saída, atingindo o valor máximo de $200 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ ao final da etapa V.

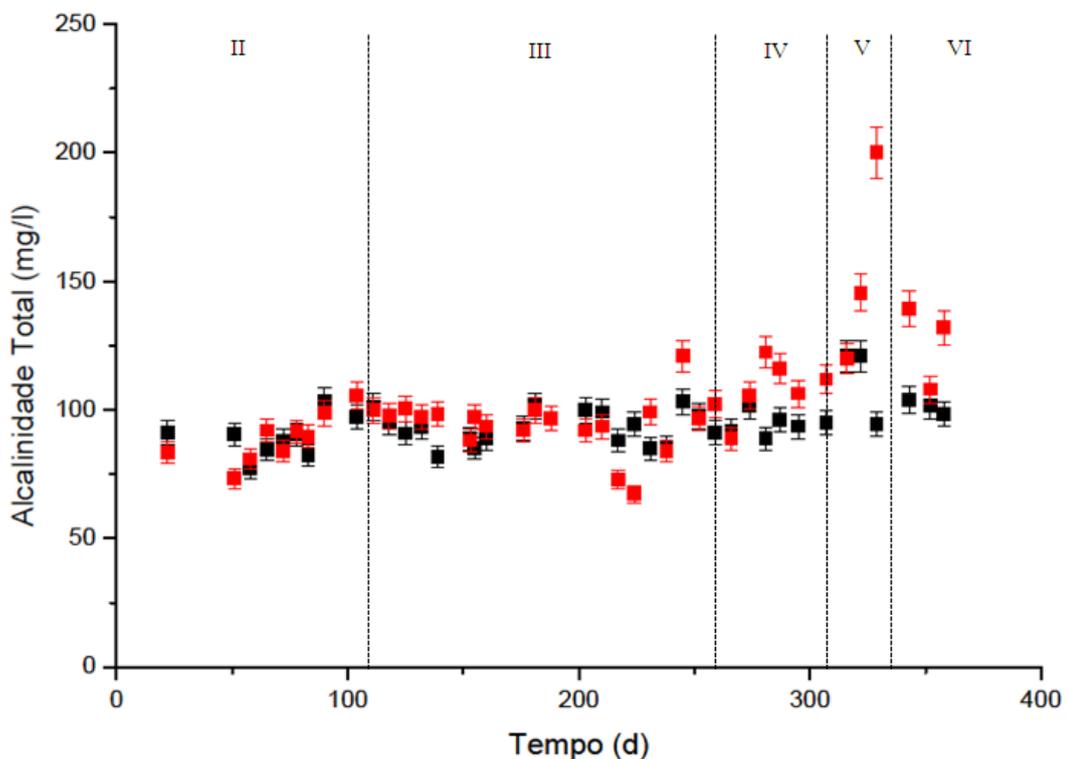


Figura 25- Variação da concentração de alcalinidade total afluente (■) e efluente (■) durante a operação do RALF, sendo I (10 d), II (0 a 103 dias), III (104 a 267 dias), IV (268 a 300 dias), V (301 a 336) e VI (337 a 363 dias). Erro da metodologia de análise: 5%.
Fonte: Do autor.

Valores de alcalinidade total afluentes inferiores aos efluentes foram percebidos no decorrer do tempo, sendo os valores médios de operação de $94,43 \pm 8,77 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ na entrada e $102,06 \pm 22,54 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ na saída. Este resultado pode ser explicado pela geração de alcalinidade de bicarbonatos advinda da biodegradação da água residuária no processo anaeróbio. Tal característica também foi observada por Carosia (2011) e Braga

(2014). Ambas as autoras verificaram resultados de alcalinidade total maiores no efluente do reator em relação ao afluente, fato semelhante ao registrado no presente estudo. Carosia obteve 460 ± 102 mg CaCO₃/L no efluente e 389 ± 124 mgCaCO₃/L no afluente, enquanto Braga observou $296,6 \pm 30,6$ mgCaCO₃/L afluente e $324,4 \pm 68$ mgCaCO₃/L afluente.

No que se refere à relação alcalinidade intermediária (devido aos sais de ácidos voláteis) e parcial (devido ao bicarbonato) (AI/AP), segundo Ripley et al. (1986), relação acima de 0,4 indica ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia. Entretanto, Foresti (1994) e Chernicharo (2007) afirmam que, devido às particularidades de cada efluente, relação AI/AP superior a 0,4 pode não afetar o desempenho do sistema, o que pôde ser observado neste estudo, haja vista as altas relações AI/AP e o bom desempenho do reator. A Tabela 11 apresenta a relação média AI/AP para todas as fases de operação do RALF.

Tabela 11- Relação AI/AP afluente e efluente para operação do RALF.

| Fase operacional | Amostra | Relação AI/AP |
|------------------|----------|-----------------|
| I | Afluente | — |
| | Efluente | — |
| II | Afluente | $1,23 \pm 0,16$ |
| | Efluente | $1,17 \pm 0,12$ |
| III | Afluente | $1,15 \pm 0,04$ |
| | Efluente | $1,22 \pm 0,25$ |
| IV | Afluente | $1,26 \pm 0,08$ |
| | Efluente | $1,26 \pm 0,07$ |
| V | Afluente | $1,54 \pm 0,14$ |
| | Efluente | $1,21 \pm 0,07$ |
| VI | Afluente | $1,77 \pm 0,04$ |
| | Efluente | $1,32 \pm 0,05$ |

Fonte: Do autor.

Tem-se que, sem exceção, todos os valores de AI/AP estiveram acima de 1,0 tanto para o afluente bem como para o efluente. Contudo, o tamponamento conseguido pela geração de alcalinidade do próprio processo e pela adição de bicarbonato de sódio ao meio de alimentação foi eficiente, proporcionando estabilidade ao sistema e altas taxas de remoção de matéria orgânica.

O processo de degradação anaeróbia é complexo, com formação de diversos produtos metabólicos intermediários que devem ser mantidos em equilíbrio dinâmico para evitar comprometimento do sistema (SPEECE, 1996). A instabilidade do processo anaeróbio ocorre quando a velocidade de produção de ácidos for maior que seu consumo, acarretando diminuição do pH e inibição da atividade de arqueias metanogênicas sensíveis as mudanças

nas condições ambientais (RIBAS et al., 2007). A Figura 26 apresenta a variação dos valores afluente e efluente de ácidos voláteis totais na operação do RALF.

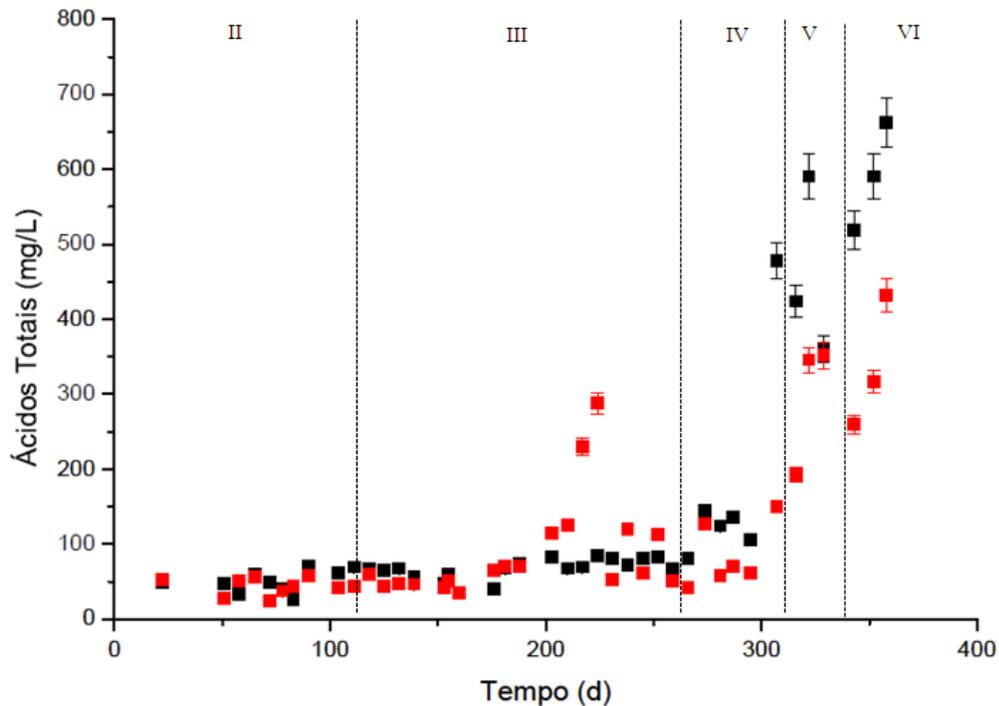


Figura 26- Variação da concentração de ácidos voláteis totais afluente (■) e efluente (■) durante a operação do RALF, sendo I (10 d), II (0 a 103 dias), III (104 a 267 dias), IV (268 a 300 dias), V (301 a 336) e VI (337 a 363 dias). Erro da metodologia de análise: 5%.

Fonte: Do autor.

Observa-se um aumento considerável na concentração de ácidos voláteis totais (AVT) afluente e efluente com o decorrer de operação do reator, especialmente a partir das Fases V e VI, onde no afluente os AVT subiram de $127,08 \pm 14$ mg HAc/L (Fase IV) para $462,96 \pm 84$ mg HAc/L (Fase V) e posteriormente $590,4 \pm 58$ mg HAc/L (Fase VI). Já os valores do efluente foram de $79,2 \pm 27$ mg HAc/L (Fase IV) para $259,92 \pm 89$ mg HAc/L (Fase V) e após 336 ± 71 mg HAc/L (Fase VI).

Entretanto, ambos os aumentos, afluente e efluente, podem ser explicados pelo maior volume de ARLP utilizada na diluição em meio nutricional para que se atingissem as concentrações de DQO previstas. Fato que sustenta esta hipótese é a redução média de acidez no processo de biodegradação no RALF, a qual durante todas as fases de operação permaneceu positiva, ou seja, a concentração média de ácidos voláteis totais na entrada do reator permaneceu maior que a concentração média na saída.

5.6.5 Sólidos Voláteis Totais no suporte

O monitoramento da concentração de sólidos totais no suporte do reator fluidificado era feito a cada mudança operacional, como citado no item 4.6, a fim de se obter uma estimativa sobre o crescimento da biomassa. O aumento da concentração de biomassa no suporte pôde ser visto a olho nu, como mostra a Figura 27, além do aumento na concentração de sólidos totais voláteis da areia ao longo da operação do RALF (Figura 28), o que comprova este crescimento, a boa aderência e adaptação da biomassa ao sistema. Destaca-se que o ensaio branco, contendo apenas areia sem biomassa imobilizada, apontou concentração média de sólidos voláteis totais de $1957,5 \pm 207$ mg/L.



Figura 27- Evolução do crescimento da biomassa no suporte. a) Areia antes da inoculação, b) Areia ao final da operação e c) Mudança na coloração da areia devido ao crescimento da biomassa ao longo da operação do reator. Fonte: Do autor.

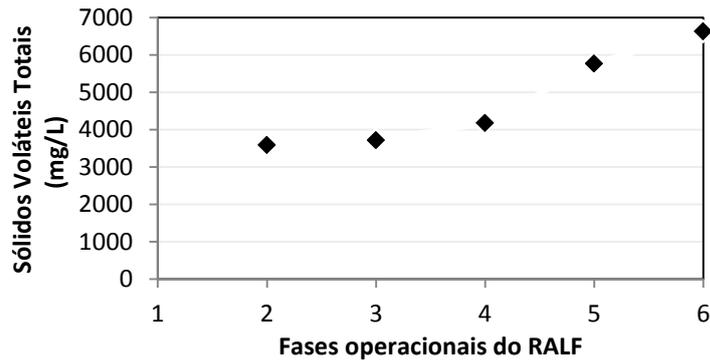


Figura 28- Evolução da concentração de Sólidos Voláteis Totais no suporte do RALF durante o período de operação.
Fonte: Do autor.

Durante as 3 primeiras etapas, após 266 dias, sugere-se que houve um crescimento, porém mais baixo quando comparado aos das fases posteriores, passando de uma concentração de 3590 mg/L (Fase II) para 3720 mg/L (Fase III). Já no decorrer das fases IV, V e VI os sólidos voláteis na areia aumentaram progressivamente, atingindo os valores de 4175 mg/L, 5770 e 6630 mg/L, respectivamente.

5.6.6 Perfis espaciais na operação do RALF

O comportamento de mistura do RALF foi verificado por meio da realização dos perfis espaciais como descrito no item 4.8. A Figura 29 apresenta os resultados obtidos para cada uma das variáveis analisadas nos cinco perfis durante a operação do reator.

É interessante observar que, já graficamente, é possível notar a tendência predominante do regime de mistura completa no RALF. Excetuando-se os valores de entrada, os quais eram mensurados anteriormente à sua introdução no reator, observa-se certa proximidade nas concentrações de DQO e surfactantes ao longo da altura do RALF em cada perfil realizado. Tal característica se deve à corrente de recirculação utilizada para fluidificação das partículas de areia, a qual proporcionou um coeficiente de mistura de 5000 vezes.

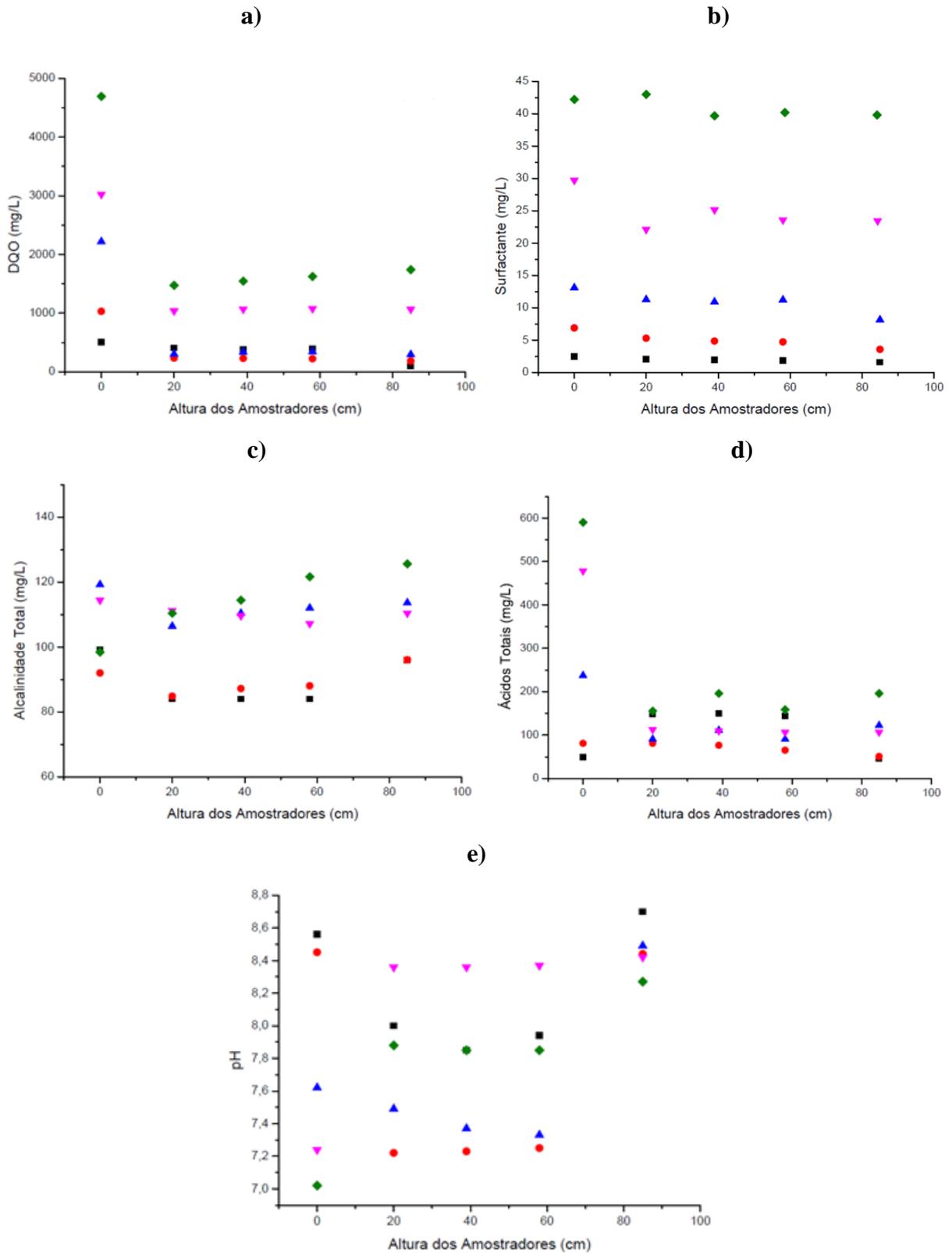


Figura 29- Variação dos valores de a) DQO, b) Surfactantes aniônicos, c) Alcalinidade, d) Ácidos Voláteis Totais e e) pH ao longo da altura dos amostradores do RALF, sendo ■ Perfil 1, ● Perfil 2, ▲ Perfil 3, ▼ Perfil 4 e ◆ Perfil 5.
Fonte: Do autor.

Em relação ao pH, observa-se uma pequena redução nos valores compreendidos entre o primeiro (20 cm) e terceiro (60 cm) amostrador. Este resultado se deve ao fato de que esta área compreende o local onde a biomassa imobilizada ao suporte estava localizada. Logo, o processo anaeróbio e a geração de seus ácidos intermediários ocorriam ali, local onde também se verificaram as maiores concentrações de ácidos voláteis totais.

No que diz respeito à alcalinidade, comportamento contrário ao descrito no parágrafo anterior pode ser notado, observando-se pequenos aumentos nas concentrações de saída do reator (86 cm), local já relativamente afastado da região de imobilização da biomassa e, portanto, onde o bicarbonato já não era tão assiduamente consumido para neutralização dos ácidos do processo anaeróbio. Vale ressaltar que, a diferença notada entre estes valores das variáveis ao longo da altura do reator foi pequena, não comprometendo a hipótese de comportamento predominante de mistura completa.

Logo, confirmou-se a condição de mistura completa no reator durante todo o período de operação.

6 CONCLUSÕES

Por meio dos resultados aqui obtidos e discutidos no decorrer do trabalho foi possível concluir que:

- Por meio dos testes de atividade metanogênica específica esperou-se um bom desempenho do RALF operado com ARLP até as condições previstas, o que pôde ser comprovado pelos resultados apresentados;
- O reator anaeróbio de leito fluidificado permaneceu eficiente na remoção de matéria orgânica afluyente, mesmo com a concentração de DQO e surfactantes aniônicos aumentada progressivamente.
- Os bons resultados foram possíveis devido ao efeito de diluição pela recirculação e ótimas condições de transferência de massa proporcionadas pela configuração de reator escolhida;
- A maior remoção de DQO obtida, de 98,87%, foi na fase II-d (DQO:500 mg/L), enquanto a melhor remoção de surfactantes foi na fase III-e (DQO:1000 mg/L e SA: 6 mg/L), a qual atingiu 64,09%;
- Os resultados obtidos na biodegradação de surfactantes aniônicos durante a operação se assemelharam aos encontrados na literatura para efluentes de lavanderia;

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como possíveis pontos a serem estudados para melhoria do processo de tratamento anaeróbio da água residuária proveniente da lavagem de PETs:

- Tratamento da água residuária em questão SEM a adição dos micronutrientes utilizados no meio de alimentação deste trabalho;
- Avaliação do potencial metanogênico da ARLP para a produção de biogás em reatores contínuos;
- Avanço das condições operacionais em RALF até que se verifique a concentração crítica para o processo anaeróbio utilizando ARLP como substrato principal e biomassa progressivamente adaptada;
- Avaliar condições operacionais alterando-se o TDH do reator;
- Determinar as espécies microbianas essenciais e ao processo de biodegradação anaeróbia dos surfactantes aniônicos.

REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira da Indústria do PET. (ABIPET). **Reciclagem de Embalagens PET**. 2010. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarIntitucional&id=69>> Acesso em: 20 maio 2016.
- AGNELLI, J.A.M, et al. **Polymer recycling: Brazil situation**. São Carlos, Polímeros Ciência e Tecnologia, 1996. p. 9–18.
- ALVAREZ-MUÑOZ, D. et al. Oxidative stress and histopathology damage related to the metabolism of dodecylbenzene sulfonate in Senegalese sole. **Chemosphere**, v. 74, p. 1216-1223, 2009.
- AMORIM, E. L.C. **Desempenho do reator de leito fluidificado operando sob condições de aumento progressivo de carga orgânica no tratamento de fenol**. 2007. 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2007).
- ANGELIDAKI, I. et al. Anaerobic bioprocessing of sewage sludge, focusing on degradation of linear alkylbenzene sulfonates (LAS). **Water Science and Technology**, v.49, n.10,p.115-122, 2004.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. (APHA). **Standard Methods for the examination for water and wastewater**. 22th ed. New York, 2012.
- AQUINO, S. F. et al. Metodologias para determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em Lodos Anaeróbios. **Eng. Sanit. Ambient**, v. 12, n. 2, p. 192-201, abr./jun. 2007.
- ASIF, M.; IBRAHIM, A.A. Minimum fluidization velocity and defluidization behavior of binary-solid liquid-fluidized. **Powder Technology**, v. 126, n.3, p.241-254, 2002.
- BALMANT, W. **Concepção, construção e operação de um biodigestor e modelagem matemática da biodigestão anaeróbica**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2009. 60p.
- BARROS, F. F. C. et al. Surfactina: propriedades químicas, tecnológicas e funcionais para aplicações em alimentos. **Quím. Nova**, v.30, n.2 , p. 409-414, 2007
- BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Detergentes naturais e sintéticos**. Londrina: Editora UEL, 1999. 131p.
- BRAGA, J. K. **Caracterização microbiana e degradação de surfactante aniônico em reator anaeróbio de leito fluidificado com água residuária de lavanderia**. 2014. 257 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2014.
- BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo: CETESB, 1993. 764 p.
- BROEK, W.H.A.M. et al. Plastic identification by remote sensing spectroscopic NIR imaging using Kernel partial least squares. **Chemom Intell Lab Syst**, v. 35, p. 187-197, 1996.
- BUSS, M. V. et al. Tratamento dos efluentes de uma lavanderia industrial: Avaliação da capacidade de diferentes processos de tratamento. **Revista de Engenharia Civil Imed**, Santa Catarina, v. 1, n. 2, p.2-10, nov. 2015.

CAMPOS, J. R. et al. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: Copyright- Abes, 1999. 464 p.

CAMPOS, J.R.; PEREIRA, J.A.R. Reator Anaeróbio de Leito Expandido/Fluidificado. In: CAMPOS, J.R. **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Dispersão Controlada no Solo**, PROSAB/ABES, 199-219, 1999.

CAROSIA, M.F. **Caracterização microbiológica e degradação de detergente de uso doméstico em reator anaeróbio de leito fluidificado**. 2011.90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2011.

CHERNICHARO, C. A . L. **Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2007. 380 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. (CONAMA). **Resolução nº430 de 13 de maio de 2011**. Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional. 2011.

CORTEZ, L. A. B. et al. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007.

DEL NERY, V. **Utilização de lodo anaeróbio imobilizado em gel no estudo de partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo**. 1987. 214 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 1987.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. R. Volatile acids by Direct Titration. **Journal Pollution Control Federation**, v. 23, n. 4, p. 356-365, 1961.

DIEZ-BLANCO; ENCINA, G.P.A.; POLANCO, F.F. Effects of biofilm growth, gas and liquid velocities on the expansion of anaerobic fluidized bed-reactor (AFBR). **Water Research**, v.29, n.7, p.1649-1654, 1995.

DUARTE, I.C.S. et al. Evaluation of the microbial diversity in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor treating linear alkylbenzene sulfonate. **Biodegradation**, v.19, p.375-385, 2008.

ESPOSITO, G. et al. Bio-methane potential tests to measure the biogas production from the digestion and co-digestion of complex organic substrates. **The Open Environmental Engineering Journal**, v. 5, p. 1-8, 2012.

FELIPE, L.O. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. **Química Nova na Escola**, São Paulo, p. 228-236, ago. 2017.

FLORENTINO, Helenice de Oliveira; BISCARO, Adriana de Fátima Vilela; PASSOS, José Raimundo de Souza. Funções Sigmoidais aplicadas na determinação da Atividade Metanogênica Específica- AME. **Revista Brasileira de Biometria**, São Paulo, v. 28, n. 1, p.141-150, dez. 2010.

FORESTI, E. (1994). Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: TALLERY SEMINARIO LATINO AMERICANO TRATAMIENTO ANAEROBIO DE ÁGUAS RESIDUALES, 3., 1994, Montevidéo. **Anais...** Montevidéo: Universidad de La República, 1994. p.97-110.

GARCIA, M. T. et al. Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge. **Water Research**, v. 40, n. 15, p. 2958-2964, 2006.

- GUELBERT, T. F. et al. A embalagem PET e a reciclagem: uma visão econômica e sustentável para o planeta. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 27., 2007, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2007.
- HAMZA, R. A.; IORHEMEN, O. T.; TAY, J. H. Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, Alberta, p. 161-175, jan. 2016.
- HYCKEY, R.F.; OWENS, R.W. Methane generation from thigh-strenght industrial wastes with the anaerobic biological fluidized bed. **Biotechnology and Bioengineering.**, v. 23, p. 399-413, 1981.
- HYARIC, R. L. et al. Influence of substrate concentration and moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate spiked with propionate. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p.822-827, jan. 2011.
- JURADO, E. et al. Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests. **Chemosphere**, v. 65, p. 278-285, 2006.
- KAWANO, M. **A Política Nacional de Resíduos Sólidos e a logística reversa**. 2017. Disponível em: <<http://inpar.eco.br/a-politica-nacional-de-residuos-solidos-e-a-logistica-reversa/>>. Acesso em: 23 nov. 2017.
- LETTINGA, G. et al. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review. **Bioresource Technology**, Brazil, p. 1105-1118, 8 dez. 2004.
- LI, H. Q.; SCHRODER, H. F. Surfactants – standard determination methods in comparison with substance specific mass spectrometric methods and toxicity testing by *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. **Water Science & Technology**, v. 42, n. 7-8, p. 391-398, 2000.
- METCALF; EDDY. Inc. **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**. 4.ed. NewYork: Ed. McGraw – Hill Book, 2003, 1815 p.
- MORAES, M. C. F. **Estudos dos efeitos da radiação ionizante na toxicidade aguda de efluentes que apresentam surfactantes aniônicos**. Dissertação (Mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2004.
- MUNGRAY, A.K., P. Degradation of anionic surfactantes during drying of UABSR sludges on sand drying beds. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p.995-1002, 2008.
- OKADA, D. Y. **Degradação de surfactante aniônico em reator UASB com água residuária de lavanderia**. 2012. 237 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2012.
- OLIVEIRA, L.L. et al. Influence of support material on the immobilization of biomass for the degradation of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic reactors. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p.1261-1268, 2009.
- OLIVEIRA, L.L. **Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) e caracterização microbiana em Reator Anaeróbico de Leito Fluidificado**. 2010. 178 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2010.

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

PRADO, M. R. **Análise do inventário do ciclo de vida de embalagens de vidro, alumínio e PET utilizadas em uma indústria de refrigerante no Brasil**. 2007. 188 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, 2007.

PIVELLI, R. P. Qualidade das águas. Apostila do curso Qualidade Ambiental I. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública – USP, 2002.

RAND, G. M. **Fundamental of aquatic toxicology: effects, environmental. Fate and Risk Assessment**. 2. Ed. United States: Taylor & Francis, 1995.

RIBAS, M. M.; MORAES, E. M.; FORESTI, E. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbio. **Revista Engenharia Florestal**, Rio de Janeiro, v.12, n. 3, p. 240-246, 2007.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J.C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digester of High-Strength Wastes. **Journal Water pollution Control Federation**, v. 58, n.5, p.406-411, 1986.

ROCHA, M. A. G. **Avaliação e comparação entre a atividade metanogênica específica de lodos de esgotos domésticos e industriais**. João Pessoa: Abes- Trabalhos Técnicos, 2001. 8 p.

SANTOS, A.S.F. et al. Characterization of effluents through a typical plastic recycling process: An evaluation of cleaning performance and environmental pollution. **Resources, Conservation And Recycling**, São Carlos, p. 159-171, 2 jun. 2005.

SILVA, E.L. **Tratamento anaeróbio de fenol em reator de leito fluidificado trifásico**. 1985. 425 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 1985.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Nashville, 1996, 393 p.

WOLLNER, H.J.; KUMIN, V.M., KAHN, P.A. Clarification by flotation and Re-use of laundry waste-water. **Sewage and Industrial Wastes**, New York: John Wiley Sons, Inc. 1982. 123p.

VISSER, A., GAO, Y., LETTINGA, G. Effects of short-term temperature increases on the mesophilic anaerobic breakdown of sulfate containing synthetic wastewater. **Water Research**, v. 27, n. 4, p. 541–550, 1993.

VITORATTO, E. **Tratamento de efluentes líquidos orgânicos: sistemas anaeróbios**. São Paulo: Faculdade Oswaldo Cruz, 2004.

VON SPERLIG, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1996. 945 p.

ZAGATTO, P. A.; GOLDSTEIN, E. G. Toxicidade em águas do Estado de São Paulo. **Revista CETESB de Tecnologia: Ambiente**, v.5, p.13-20, 1991.

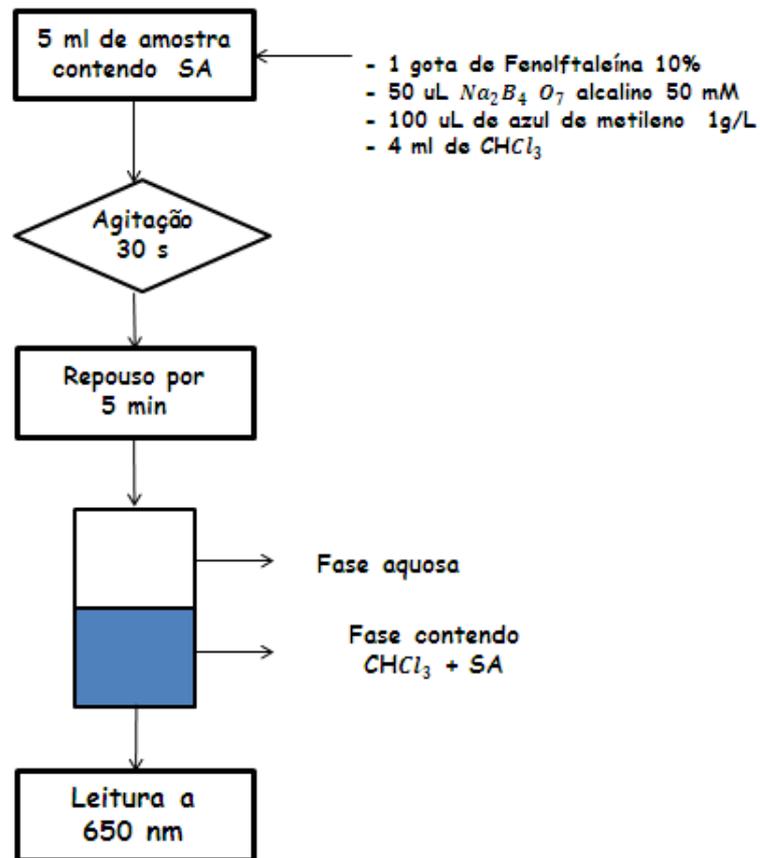


Figura A2: Esquema do método simplificado das substâncias ativas em azul de metileno.
Fonte: JURADO, 2006.

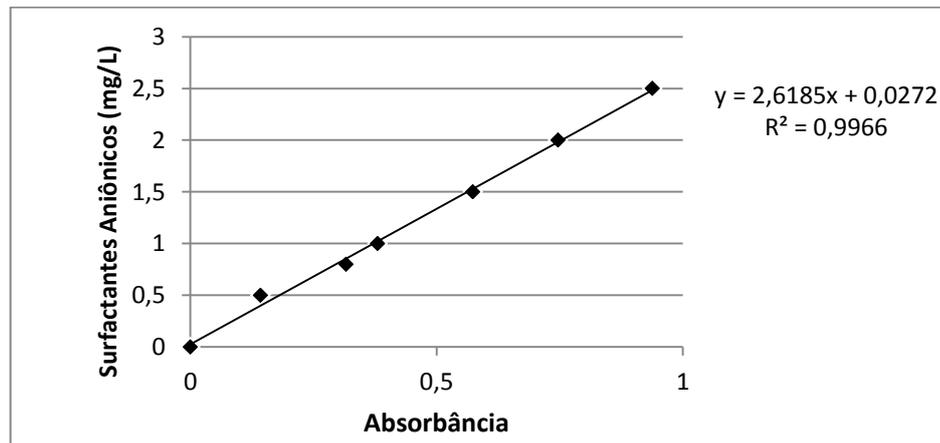


Figura A3: Curva de calibração obtida para utilização no método das substâncias ativas em azul de metileno.
Fonte: Do autor.