

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

JOSIANE DE OLIVEIRA DO CANTO TIBURCIO

**REMOÇÃO DE ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO (LAS) EM SISTEMA
ANAERÓBIO (UASB) SEGUIDO DE FILTRO BIOLÓGICO DE ALTA TAXA.
ESTUDO DE CASO: ETE DE CRICIÚMA, SC**

CRICIUMA

2016

JOSIANE DE OLIVEIRA DO CANTO TIBURCIO

**REMOÇÃO DE ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO (LAS) EM SISTEMA
ANAERÓBIO (UASB) SEGUIDO DE FILTRO BIOLÓGICO DE ALTA TAXA.
ESTUDO DE CASO: ETE DE CRICIÚMA, SC**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado para obtenção do grau de Engenharia Ambiental no curso de Engenharia Ambiental da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientadora: Prof.^a MSc. Nadja Zim Alexandre

CRICIUMA

2016

JOSIANE DE OLIVEIRA DO CANTO TIBURCIO

**REMOÇÃO DE ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO (LAS) EM SISTEMA
ANAERÓBIO (UASB) SEGUIDO DE FILTRO BIOLÓGICO DE ALTA TAXA.
ESTUDO DE CASO: ETE DE CRICIÚMA, SC**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Engenharia Ambiental, no Curso de Engenharia Ambiental da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

Criciúma, 22 de junho 2016. (data da defesa)

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Nadja Zim Alexandre - Mestre - (UNESC) - Orientador

Prof. José Alfredo Dallarmi da Costa - Mestre - (UNESC)

Prof.^a Marta Valéria Guimarães de Souza Hoffmann - Mestre - (UNESC)

***Dedico este trabalho ao meu filho
Victor e meu esposo Adriano, razões
de minha vida.***

AGRADECIMENTOS

A Deus, que tem me sustentado em todos os momentos.

À minha família, pelo carinho e apoio de sempre, em especial meu esposo e meu filho que estiveram presente em todos os momentos da graduação.

A minha orientadora Nadja Zim Alexandre, não só pela orientação, mas pelas palavras de conforto quando surgiam as dificuldades, por quem tenho muita admiração.

Aos professores pela transmissão do conhecimento.

À CASAN (Companhia Catarinense de Águas e Saneamento), pela disponibilização da estação de tratamento de esgoto e as análises.

Ao supervisor de estágio Engenheiro Antonio Adílio da Silveira.

Ao Engenheiro Gilberto Benedet Jr. por suas contribuições.

A Técnica em Saneamento da GMA/SRS Renata de Oliveira pelo companheirismo.

Aos funcionários do laboratório pelo auxílio nas análises, em especial ao José Luiz Westrup.

Aos colegas de faculdade, especialmente Camila Forgiarini Kauling, pelos anos de convívio e alegrias, amizade que espero continuar vivendo.

Por fim, agradeço aos membros da banca, Professor Msc. José Alfredo Dallarmi da Costa e a Professora Msc. Marta Valéria Guimarães de Souza Hoffmann. Obrigada.

“Posso todas as coisas Naquele que me fortalece.”

Fil. 4:13

RESUMO

No presente trabalho foi estudado a remoção do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), surfactante aniônico mais utilizado em formulações de detergentes e produtos de limpeza que devido ao grande consumo pela sociedade, encontram-se muito presente nos efluentes das estações de tratamento. Os efluentes de origem doméstica são os principais contribuintes do LAS. Mesmo sendo biodegradáveis, os detergentes são de difícil tratamento e necessitam de maior tempo de residência para a sua degradação. Neste estudo avaliou-se a alternativa de tratamento atualmente utilizada pela CASAN na ETE de Criciúma (SC), traçando-se um comparativo com o processo de lodo ativado. Foram avaliadas as eficiências de remoção do surfactante LAS na ETE de Criciúma (UASB seguido de FP) e da ETE Insular (Lodo ativado) a partir do histórico de análises das duas estações. Simultaneamente foram realizadas análises na ETE de Criciúma com objetivo de verificar a eficiência na remoção de LAS em cada etapa do processo de tratamento. As análises foram realizadas pelo método LCK 332 para determinação de surfactante aniônico (LAS), pois são tensoativos que reagem ao azul de metileno. Foram medidos também o pH e a turbidez nas diferentes etapas do tratamento. Dentre as várias técnicas utilizadas para remoção de surfactante encontrada na literatura, observou-se que o processo de lodo ativado tem sido bastante usado para esse tipo de poluente, alcançando eficiência de até 98%. A eficiência média de remoção nas campanhas de 2015 no sistema de tratamento considerando o efluente bruto e efluente final na ETE de Criciúma foi de 24% e na ETE Insular com sistema de lodo ativado a eficiência na remoção obteve se um valor de 95%. O que mostra que o tratamento com lodo ativado é a melhor alternativa para a remoção deste poluente.

Palavras-chave: Surfactante. Remoção de LAS. Lodo ativado. Estação de tratamento de efluente.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Laurilsulfato de sódio: Um detergente sintético.....	17
Figura 2 – Cloreto de alquil-dimetil-benzil-amônio	17
Figura 3 – Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonato Linear (LAS).....	18
Figura 4 – Efeito das ramificações das cadeias no processo de degradabilidade	28
Figura 5 – Localização da Estação de Tratamento de Criciúma	32
Figura 6 – Fluxograma do processo de tratamento UASB seguido FB	33
Figura 7 – Etapas do processo da ETE. a) Tratamento preliminar; b) Reator UASB; c) Filtros Biológicos; d) Decantadores secundários.....	35
Figura 8 – Coleta (A); Amostras identificadas no laboratório (B).....	38
Figura 9 – Reação Azul de metileno e Surfactante aniônico	39
Figura 10 – Kit utilizado para determinação de surfactantes.....	40
Figura 11 – Amostras nas cubetas.....	42
Figura 12 – Concentração de LAS na entrada e saída nas campanhas de 2015	44
Figura 13 – Resultados da amostragem realizada nas etapas da ETE.....	47
Figura 14 – Turbidez nas etapas da ETE	47
Figura 15 – Estação de Tratamento de Esgoto Insular de Florianópolis – CASAN...50	
Figura 16 – Fluxograma de um sistema compostos por UASB seguido por lodo ativado, concepção da nova ETE de Criciúma.....	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Substâncias permitidas no detergente	14
Quadro 2 – Propriedades físico-químicas do LAS.....	21
Quadro 3 – Remoção do ABS e do LAS por processos de tratamento	23
Quadro 4 – Pontos de amostragens.....	37
Quadro 5 – Materiais utilizados na determinação da concentração de LAS	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de LAS após passar por estação de tratamento de esgoto (lodo ativado).....	20
Tabela 2 – Média observada da eficiência na remoção de surfactantes x Taxa de aplicação hidráulica.....	29
Tabela 3 – Resultados das análises da saída dos reatores UASB – Ano 2014.....	33
Tabela 4 – Monitoramento de LAS na ETE Criciúma, ano referência 2015.....	43
Tabela 5 – Resultados estatísticos da concentração de detergente no esgoto bruto e tratado da ETE de Criciúma, considerando intervalo de confiança de 95%.....	44
Tabela 6 – Relação TAH x Eficiência de remoção de Surfactantes.....	45
Tabela 7 – Campanha realizada em todos os pontos da ETE Criciúma – Ano 2016	46
Tabela 8 – Monitoramento de LAS na ETE Insular, ano referencia 2015.....	49
Tabela 9 – Resultados da análise estatística de remoção de surfactantes da ETE Insular de Florianópolis – Ano 2015.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLA	Associação Brasileira da Indústria de Limpeza e Afins
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Alquilbenzeno sulfonado não linear
APHA	American Public Health Association
CASAN	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DP	Desvio Padrão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FBP	Filtro Biológico Percolador
FeCl ₃	Cloreto Férrico
LAS	Alquilbenzeno sulfonado linear
LAB	Alquilbenzeno Linear
MBAS	Substâncias Ativas ao Azul de Metileno
NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica
NBR	Norma Brasileira
POAs	Processos de Oxidação Avançada
SLS	Lauril Sulfato de Sódio
SPC	Carboxilados Sulfofenílicos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SRS	Superintendência Regional de Negócios Sul
TAH	Taxa de Aplicação Hidráulica
TDH	Taxa de Detenção Hidráulica
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket ou Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente em Manto de Lodo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	13
2.1 SURFACTANTES OU TENSOATIVOS	16
2.2 FÍSICO-QUÍMICA DOS SURFACTANTES	21
2.3 IMPACTOS AO MEIO AMBIENTE	23
2.4 BIODEGRADABILIDADE DOS DETERGENTES.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DE CRICIUMA	32
3.1.1 Situação após melhorias	36
3.2 ANÁLISE DOS DADOS EXISTENTES.....	36
3.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA NAS ETAPAS DO TRATAMENTO	37
3.3.1 Amostragem	37
3.3.2 Quantificação de surfactantes	38
3.3.3 Procedimento experimental	40
3.3.4 Procedimento do ensaio	40
3.3.5 Preparação da amostra	41
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	43
5 CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros tensoativos (surfactantes) foram introduzidos durante a Primeira Guerra Mundial devido à escassez de gorduras e óleos usados como matéria prima, mas somente após a Segunda Guerra Mundial com a busca de detergentes sintéticos desenvolveram os Alquilbenzenos ramificados (ABS) com grandes propriedades de limpeza. Mas observou a formação de espumas nas estações de tratamento e rios provenientes da utilização desses tensoativos.

Gardingo (2010) descreve que os primeiros detergentes produzidos apresentavam problemas com relação à degradação natural no meio ambiente, tornando-se altamente poluidores, pois permaneciam nas águas de rios e lagos por um período muito grande.

Com o objetivo de atender a legislação que passou a proibir a fabricação e venda dos tensoativos não-biodegradáveis, os fabricantes mudaram para o (LAS) que são de maior degradabilidade e de menor impacto ao meio ambiente.

O Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) é um surfactante aniônico que foi introduzido no mercado com a finalidade de substituir os surfactantes de longa cadeia carbônica com ramificações (OLIVEIRA, 2010). O LAS é o surfactante aniônico mais utilizado no mundo.

Os surfactantes aniônicos têm participação majoritária nas formulações de detergentes de uso doméstico e industrial, correspondendo de 65 a 70% das vendas mundiais (SOUZA, 2006; TRAJANO, 2011 apud COLPANI, 2012).

Segundo Gonzáles et al. (2004 apud LEITE, 2008) os surfactantes são os mais importantes constituintes de produtos de limpeza, e esses compostos apresentam uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, e está presente em produtos rotineiros usados nos lares, como detergentes e afins.

Os Surfactantes são entendidos como agentes de superfície, também denominados de tensoativos, ou seja, um composto orgânico ou inorgânico que quando dissolvido em água altera a tensão superficial (BONFIM, 2006).

Nos últimos anos a produção e consumo de detergentes tem crescido muito, o uso desses produtos pela sociedade e a possível contaminação no meio ambiente, faz necessários estudos sobre a remoção do LAS nos sistemas de tratamento.

Os Alquilbenzenos sulfonados lineares (LAS) merecem atenção especial, pois são os surfactantes aniônicos mais utilizados, sendo o principal ingrediente em formulações de detergentes e produtos de limpeza (GONZÁLES, 2004; TAVARES, 2008 apud LEITE, 2008).

Devido à preocupação com o meio ambiente e principalmente com a poluição dos recursos hídricos, vem aumentando assim a busca por técnicas que visam à remoção desses contaminantes provenientes dos efluentes.

Com base no que foi exposto, o presente estudo tem como principal objetivo avaliar a remoção de substâncias tensoativas na ETE de Criciúma, SC.

Para que este objetivo seja atendido se fez necessário estabelecer as seguintes metas intermediárias: a) Pesquisar técnicas de remoção de surfactantes; b) Coletar amostras de esgoto nas diferentes etapas da ETE; c) Analisar a concentração de LAS nas diferentes etapas da ETE; d) Avaliar a eficiência em cada etapa de tratamento; e) Comparar a eficiência na remoção de surfactantes entre processos com filtro biológico percolador e lodos ativados.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Agente de limpeza de diversas origens vem sendo utilizado pelo homem ao longo dos tempos. Na composição da maioria destes agentes de limpeza são empregadas substâncias que apresentam a característica de diminuir a tensão superficial da água (BIGARDI, 2003).

Os detergentes são misturas complexas de compostos químicos, tais como agentes tensoativos (surfactantes), aditivos, agentes sequestrantes, peptizantes, anticorrosivos, promotores de espumas, coloides protetores, e alvejantes óticos que promovem melhores condições à ação do surfactante (DEGENS, 1953 apud GARDINGO, 2010).

Os primeiros tensoativos foram desenvolvidos na Alemanha durante a Primeira Guerra Mundial. Devido à falta de matéria prima já que as gorduras eram utilizadas para fins de nutrição, então iniciaram as buscas de detergentes sintéticos. Segundo Waite et al. (1984 apud BONFIM, 2006) o cientista Fritz Gunther desenvolveu o primeiro sabão artificial em 1916.

Após as duas guerras mundiais, já na década de 50, houve o desenvolvimento dos Alquilbenzenos ramificados, obtidos através da sulfonação do propilenotetramérico e do benzeno, obtendo, desta forma, excelentes propriedades de limpeza (BONFIM, 2006).

“Nos Estados Unidos, já no ano de 1953, o consumo de detergentes superava o de sabões.” (ZAGO NETO; PINO, 2011, p 45).

Os detergentes sintéticos mostraram-se mais solúveis do que os sabões e, portanto, mais eficientes, aliando a vantagem de não formar compostos insolúveis com íons divalentes (BAIRD, 2002).

Gardingo (2010) descreve que os primeiros detergentes produzidos apresentavam problemas com relação à degradação natural no meio ambiente, tornando-se altamente poluidores, pois permaneciam nas águas de rios e lagos por um período muito grande.

A utilização deste composto (ABS) na fabricação de detergentes originava tensoativos com cadeias ramificadas e, portanto, de difícil degradação pelas bactérias. Assim sendo, os problemas causados por estes detergentes estavam relacionados às estruturas de suas moléculas (GARDINGO, 2010).

Devido a problemática de poluição por detergentes nos cursos de água no Brasil, foi promulgada em 15 de janeiro de 1976 a Portaria 13 da Secretaria Especial do Meio Ambiente que proibia a existência de espumas sintéticas em águas de todas as classes (GARDINGO, 2010).

A Resolução Normativa nº 01 do Diário Oficial de 1978 (BRASIL, 1978) define as matérias ativas dos detergentes, seus constituintes e algumas substâncias permitidas. No quadro 01 encontram-se as substâncias permitidas.

Quadro 1 – Substâncias permitidas no detergente

Coadjuvantes, aditivos, sinergistas, cargas (solventes e inertes)	
Ingredientes orgânicos	Ingredientes inorgânicos
Ácidos poliam-nos mono ou polihidroxicarboxílicos mono ou polibásicos e seus derivados e seus sais alcalinos	Sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos dos ácidos: clorídrico, sulfúrico, carbônico, hipocloroso, silícico, metasulfuroso, Sulforoso, entre outros
Ácidos carboxílicos alifáticos mono e polibásicos e seus sais alcalinos	Sais alcalinos dos ácidos: tripolifosfórico, pirofosfórico, ortofosfórico, tetrafosfórico, hexametafosfórico.
Ácidos hidroxicarboxílicos mono e polibásicos e seus sais alcalinos	Hidróxidos alcalinos, alcali-terrosos e de amônio
Ácidos carboxílicos aromáticos mono e polibásicos e seus sais alcalinos	Sílica e Silicatos naturais
Copolímeros de ésteres acrílicos ou metacrílicos, carboxilados ou não	Alumino – Silicatos
Ácidos glucônicos e glucoheptônicos e seus derivados	Peróxido de Hidrogênio
Enzimas (amilolíticas, proteolíticas e lipolíticas).	Ácido acético e seus sais
Destilados leves de petróleo	Ácido bórico e seus sais
Caseína e Lecitina	Quartzo e Alumínio
Amino e amidos modificados	Calcita
Lanolina e Pectinas	Zinco e Ferro
Uréia	Dolomita
Alcoóis	Bentonita
Açúcares	Caulim
Éteres e ésteres de celulose	Talco

Fonte: BRASIL, 1978.

No final do ano de 1980, dos detergentes produzidos e consumidos no Brasil, 80% ainda eram não biodegradáveis, mesmo com a proibição da produção e comercialização (GARDINGO, 2010).

A escolha dos tensoativos utilizados por parte dos fabricantes na formulação dos detergentes resulta da ponderação dos custos e propriedades individuais de cada um, de modo a alcançar os menores custos possíveis para determinado desempenho de limpeza exigida (BONFIM, 2006).

Os detergentes biodegradáveis são compostos que possuem cadeia carbônica linear similar aos tipos de cadeias encontradas nas moléculas dos sabões. Nesse tipo de detergente não aparecem ramificações, o que facilita a degradação da molécula por microrganismos (GARDINGO, 2010).

Braile e Cavalcanti (1979, p. 503) dizem que:

Nenhum detergente é biodegradável. Uma substância é realmente biodegradável quando é assimilada perfeitamente pelos microrganismos, sendo utilizada integralmente como fonte de carbono nas oxidações biológicas.

Os mesmos autores afirmam que os detergentes nunca são perfeitamente assimilados, já que para isso seria necessário que houvesse o desdobramento pelos microrganismos, onde esses produziram enzimas específicas.

Os detergentes chegam às Estações de Tratamento de Esgotos através das redes coletoras de esgotos, e nestas, geralmente os mecanismos de degradação não apresentam uma boa eficiência, resultando na presença deles nos corpos receptores (LEITE, 2008).

Pessoa e Jordão (1982, p. 15) dizem que:

Dentro da matéria orgânica dos esgotos encontram-se os surfactantes que são constituídos por moléculas orgânicas com propriedade de formar espuma no corpo receptor ou na estação de tratamento em que o esgoto é lançado. Tendem a se agregar à interface ar-água, e nas unidades de aeração aderem à superfície das bolhas de ar, formando espuma muito estável e difícil de ser quebrada. Os tipos mais comuns é o chamado ABS (alquil-benzeno-sulfonado), típicos dos detergentes sintéticos e que apresenta resistência à ação biológica [...] sendo substituído pelos do tipo "LAS" (alquil-sulfonado-linear) que é Biodegradável.

Segundo a ABIPLA (Associação Brasileira da Indústria de Limpeza e Afins) o Brasil é responsável por quase metade das vendas de produtos de limpeza da América Latina (PENTEADO; SEOUD e CARVALHO, 2006).

2.1 SURFACTANTES OU TENSOATIVOS

Surfactantes são entendidos como agentes de superfície, também denominados de tensoativos (BONFIM, 2006), ou seja, um composto orgânico ou inorgânico que quando dissolvido em água altera a tensão superficial.

A tensão superficial é a tendência que um líquido apresenta de reduzir ao mínimo a sua área superficial. É consequência da existência de forças intermoleculares (SOUZA, 2006).

“Os agentes tensoativos ou surfactantes apresentam uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica isso faz com que esse composto tenha afinidade por gorduras e pela água.” (GONZÁLES et al. 2004 apud LEITE, 2008 p. 15).

Quando um agente tensoativo é adicionado à água, suas moléculas tendem a arranjar-se de modo a minimizar a repulsão entre seus grupos hidrofóbicos e a água. A parte hidrofílica fica na solução e a parte hidrofóbica fica na interface água-ar. Essa disposição provoca uma diminuição da tensão superficial da água (SOUZA, 2006).

Segundo Eaton (1995 apud GARDINGO, 2010) a porção hidrofóbica, constituída por um hidrocarboneto contem entre 10 e 20 átomos de carbono e pode ser um ácido graxo, uma parafina, uma olefina, um alquil benzeno, um álcool, um alquil fenol ou um polioxipropileno.

Ramos e Alem Sobrinho (2002, p. 01) afirmam “entre os poluentes no esgoto, estão os detergentes sintéticos, que em sua formulação são compostos basicamente de surfactantes e aditivos.”

Essas substâncias conhecidas como surfactantes atingem as ETE pelas redes coletoras de esgotos. Os surfactantes são substâncias constituídas de moléculas orgânicas longas com baixa solubilidade em água (LEITE, 2008). E estão presentes em diversos produtos utilizados em todo o mundo como detergentes, sabão e outros.

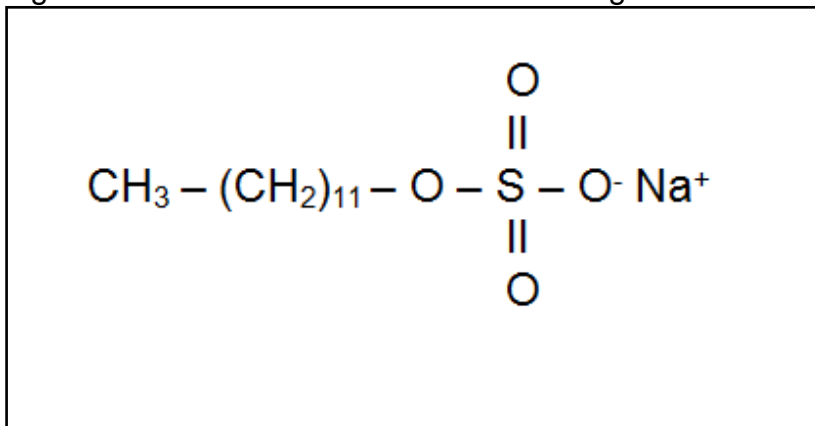
Os autores Ramos e Alem Sobrinho (2002, p. 01) descrevem que:

Os detergentes sintéticos, atualmente têm se apresentado como grande empecilho em muitos sistemas de tratamento, já que em condições anaeróbias os surfactantes não são biodegradados, dificultam a transferência de oxigênio, modificam as características de sedimentação dos sólidos em suspensão, além de, na baixa eficiência de sua remoção, provocam a formação de espuma em corpos d'água [...].

De acordo com Cavalcanti (2009) os agentes tensoativos são também chamados de surfactantes, e podem ser classificados quanto aos radicais hidrofílicos. No mesmo contexto os surfactantes foram classificados por Leite (2008) de acordo com a carga suportada pela estrutura hidrofílica em aniônicos, catiônicos, não iônica.

Braile e Cavalcanti (1979) descrevem os surfactantes aniônicos como sendo aqueles que possuem carga negativa em sua constituição, são os exemplos (Figura 1) dos sabões comuns e produtos sintéticos semelhantes aos sabões.

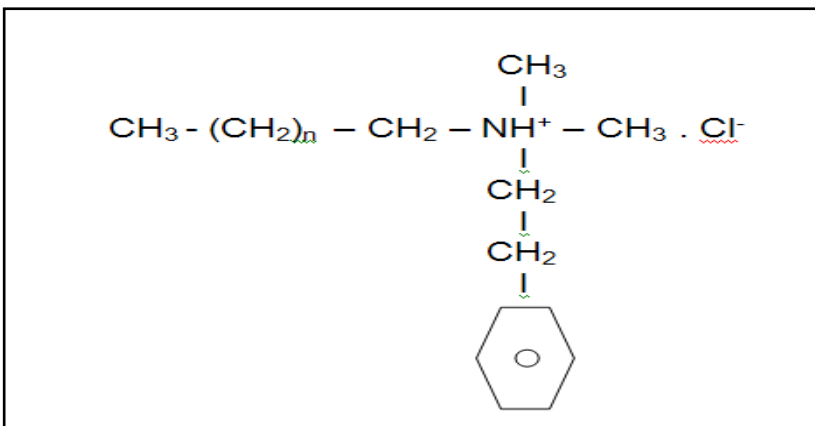
Figura 1 – Laurilsulfato de sódio: Um detergente sintético



Fonte: Braile; Cavalcanti, 1979.

Os mesmos autores definem detergentes catiônicos como sendo aqueles em que o radical orgânico possui carga positiva, os detergentes catiônicos possuem poder bactericida. Todos eles são sais quaternários de amônia (Figura 2).

Figura 2 – Cloreto de alquil-dimetil-benzil-amônio

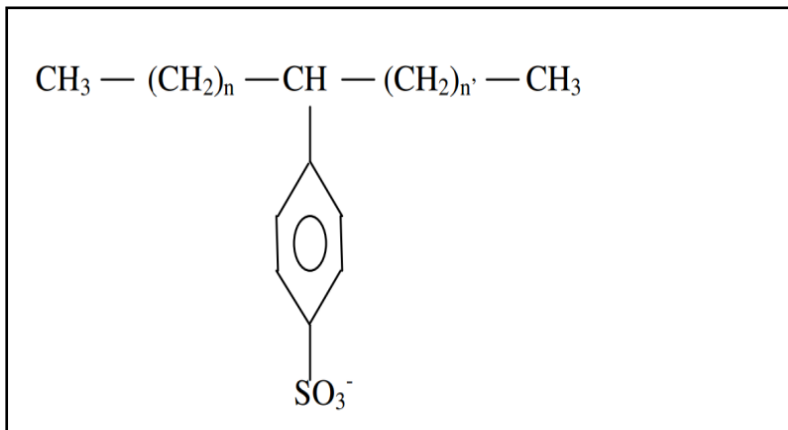


Fonte: Braile; Cavalcanti, 1979.

Os não iônicos são aqueles que não apresentam nenhuma carga em sua molécula e se ionizam na água. Necessitando de polímeros de oxido de etileno na sua molécula para se tornarem solúveis (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

Portanto, o ABS tem sido substituído pelo LAS, na figura 3 representa a sua estrutura molecular.

Figura 3 – Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonato Linear (LAS)



Fonte: Gardingo, 2010.

O Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) é um surfactante aniônico que foi introduzido no mercado mundial em 1964, com a finalidade de substituir o tetrapropilbenzeno sulfonado que apresenta longa cadeia carbônica com ramificações (OLIVEIRA, 2010).

O LAS é um tensoativo aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares variando de C_{10} a C_{16} com predominância de C_{10} a C_{13} (CHITIKELA, 1994 apud GARDINGO, 2010).

Para Bonfim (2006) o LAS é uma mistura de isômeros e homólogos, que contém um anel aromático sulfonado conectado a uma cadeia alquil linear.

“O grupo fenila do LAS pode apresentar substituição em todas as posições dos átomos de carbono da cadeia linear, exceto a posição do carbono 1, podendo formar 26 moléculas diferentes.” (PENTEADO; SEOUD e CARVALHO, 2006, p.1039).

O LAS produzido a partir da sulfonação do Alquilbenzeno Linear (LAB) é o mais importante precursor para a fabricação de tensoativos biodegradável para o setor de detergentes domésticos e produtos de limpeza industriais (OLIVEIRA, 2010).

A matéria prima básica para a produção do LAS é o alquilbenzeno sulfonado (LAB), utilizado mundialmente para produção de detergente líquido e em pó. No Brasil, a única produtora de LAB é a empresa Deten Química responsável pelo fornecimento de 95% do consumo do mercado no país. A sua produção de LAB atingiu 178 mil toneladas em 2012. Do total de surfactantes aniônicos produzidos 84% são LAS (BAIN e COMPANYY, 2014).

Nesta linha de surfactantes sintéticos, o LAS é o tensoativo de maior produção mundial devido o seu emprego na produção de uma elevada percentagem de detergentes (BONFIM, 2006).

Para Oliveira (2010) existem pelo menos três razões para que o LAS seja tão usado:

- As rotas de fabricação são eficazes e as mais econômicas;
- O LAS possui vantagens técnicas e flexíveis na formulação de detergentes inerentes à sua estrutura química e às suas propriedades físico-químicas;
- Os impactos ambientais causados pelo LAS e seus efeitos sobre o meio ambiente são controláveis.

Em todo o mundo, o consumo de LAS passa das 3,0 milhões de toneladas anuais das quais apenas para a América do Sul, se destinaram cerca de 9% desse montante (TAVARES, 2008 apud LEITE, 2008).

Os tensoativos aniônicos têm participação majoritária nas formulações de detergentes de uso doméstico e industrial correspondendo de 65 a 70% das vendas mundiais. Os detergentes em pó, por exemplo, são formulados com 12% de surfactantes (SOUZA, 2006; TRAJANO, 2011 apud COLPANI, 2012).

No Brasil, 61% em volume dos tensoativos são utilizados pelos setores de produtos de limpeza doméstica, no uso industrial são utilizados 22%, já nos setores comercial, cosmético e produtos de higiene pessoal 13% em volume de tensoativos utilizados. Importante ressaltar que os tensoativos utilizados em aplicações domésticas tendem a possuir menor custo quando comparado aos utilizados nas indústrias e no comércio (BAIN e COMPANYY, 2014).

A maior parte de tensoativos aniônicos é utilizada em sabões em pó para roupas, correspondendo a 59% do volume de uso de produtos aniônicos e 33% do volume total de tensoativos (BAIN e COMPANYY, 2014).

Os Alquilbenzenos sulfonados de cadeia linear (LAS) merecem atenção especial, uma vez que são os surfactantes aniônicos mais utilizados, sendo o principal ingrediente em formulações de detergentes e produtos de limpeza (GONZÁLES, 2004; TAVARES, 2008 apud LEITE, 2008).

Devido ao uso generalizado e elevado consumo, surfactantes e seus produtos de degradação tem sido detectado em várias concentrações em águas superficiais, sedimentos de rios e solo (OLIVEIRA, 2010). A tabela 1 mostra os resultados.

Tabela 1 – Concentração de LAS após passar por estação de tratamento de esgoto (lodo ativado)

Amostra	Concentração	Referencias
Efluente	1,09 mg/L	HOLT et al., 1998
Lodo	30,20 mg/L	BERNA et al., 1989

Fonte: Oliveira, 2010.

Brunner et al. (1988), De Henau et al. (1989), Bevia et al. (1989) e Holt et al. (1989) têm reportado concentrações de LAS variando de 1 a 32 mg.L⁻¹ em esgotos predominantemente domésticos (MORITA; SANTANA, 2005).

O surfactante tem diferentes comportamentos e destinos no ambiente. Os catiônicos e não iônicos têm maior adsorção em solo e sedimentos do que os aniônicos, tais como, LAS (YING, 2006 apud OLIVEIRA 2010).

De acordo com Nunes (2004) os esgotos sanitários possuem de 3 a 6 mg.L⁻¹ de detergentes. As indústrias de detergentes descarregam efluentes líquidos com cerca de 2000 mg.L⁻¹ do princípio ativo.

Martins (2001 apud GARDINGO, 2010, p. 21) descreve que:

Os detergentes podem exercer efeitos tóxicos sobre os ecossistemas aquáticos. Os sulfonatos de alquilbenzeno de cadeia linear (LAS) têm substituído progressivamente os sulfonatos de alquilbenzeno de cadeia ramificada (ABS), por serem considerados biodegradáveis.

“Os surfactantes usados em produtos, após o uso são enviados a estações de tratamento e, então, descartados no ambiente através de descarga do efluente em águas superficiais.” (OLIVEIRA, 2010, p. 6).

2.2 FÍSICO-QUÍMICAS DOS SURFACTANTES

De acordo com o número de átomos de carbono e a posição do grupo fenila na cadeia linear, o LAS pode apresentar propriedades físico-químicas diferentes conforme quadro 2 (GARDINGO, 2010).

Penteado; Seoud e Carvalho (2006) afirmam que o LAS é uma mistura de inúmeros homólogos e isômeros com diferentes massas moleculares conforme quadro 2.

Quadro 2 – Propriedades físico-químicas do LAS

Alquilbenzeno sulfonado linear								
	C ¹⁰	C ¹⁰	C ¹¹	C ¹¹	C ¹²	C ¹²	C ¹³	C ¹³
Isômero	IE ^a	II ^b	IE	II	IE	II	IE	II
Massa molar	320	320	334	334	348	348	362	362
Sol.(g.L ⁻¹)	20	20	15	15	10	10	5	5
K (d ⁻¹) ^c	2,0	1,33	2,6	1,73	3,38	2,25	4,39	2,93
Kp (L.kg ⁻¹) ^d	220	220	1000	1000	3070	3070	9330	9330

Fonte: Gardingo, 2010.

^aisômero externo; ^b isômero interno; ^c constante de biodegradação; ^d coeficiente de participação no lodo.

Nessa mistura estão presentes homólogos que possuem número de átomos de carbono diferentes na cadeia alquílica. De acordo com a posição do grupo fenila na cadeia carbônica tem-se os diversos isômeros de um determinado homólogo (PENTEADO; SEOUD e CARVALHO, 2006).

Entre os fatores que afetam a biodegradação de LAS está sua estrutura. Como mostra o quadro 2, o tamanho da cadeia linear e a posição do grupo fenila na cadeia alquílica interfere na constante de biodegradação (k) (DE HENAU, 1989 apud GARDINGO, 2010).

Por outro lado, os demais componentes das formulações comerciais, tais como enzimas, polímeros naturais modificados e sintéticos e branqueadores ópticos podem afetar a remoção do tensoativo do meio ambiente (GARDINGO, 2010).

Estes compostos sulfonados apresentam as mesmas características de limpeza dos seus antecessores, com a vantagem de uma maior biodegradabilidade

quando comparado ao alquilbenzeno sulfonado não linear (ABS), composto de baixa biodegradabilidade (BONFIM, 2006).

A utilização do LAS em uma extensa gama de formulações está ligada às seguintes características: grande poder de limpeza; excelente solubilidade, mesmo em baixas temperaturas; elevado poder espumante; boa biodegradabilidade e baixo custo (SANCHES-MARTINEZ et.al., 2005 apud LEITE, 2008).

Atualmente, o LAS representa mais de 40% de todo o surfactante utilizado no mundo. O consumo mundial em 2000 foi em torno de 2,5 milhões de toneladas (SANZ et.al., 2003 apud OLIVEIRA, 2010).

A presença de LAS em água residuárias é proveniente de atividades domésticas (1 a 22 mg.L⁻¹) e pode variar, de acordo com seu uso, em processos industriais (SCOTT; JONES, 2000 apud OLIVEIRA, 2010).

Os detergentes modernos concentrados contêm cerca de 20% por peso de tensoativos. Assim sendo, uma dosagem de detergente doméstico de 5 g.L⁻¹, originará uma água de lavagem com 1g de tensoativos, isto é 0,1% por peso (BASF, 2004 apud BONFIM, 2006).

Esses detergentes são constituídos essencialmente por três compostos bases: tensoativos (agente umedecedor), um agente complexante e uma base para reagir e neutralizar os ácidos presentes na solução (WAITE et. al., 1984 apud BONFIM, 2006).

Como já visto, os agentes tensoativos tem características em comum, possuem uma parte da molécula hidrofílica e outra parte hidrofóbica (OLIVEIRA 2010).

Os surfactantes tendem a se difundir entre fases fluídas com polaridades diferentes (óleo\água e água\óleo), isso em função de grupos apolar e polar na mesma molécula, e são substâncias tensoativas (METCALF & EDDY, 2003).

2.3 IMPACTOS AO MEIO AMBIENTE

A presença de LAS nos corpos d'água pode ocasionar impacto ambiental devido possíveis alterações na atividade biológica de microrganismos vivos (COLPANI, 2012).

Os detergentes têm sido responsabilizados pela aceleração da eutrofização. Além de a maioria dos detergentes comerciais empregados serem ricos em fósforo (GARDINGO, 2010).

Estudos comprovaram que os sulfonatos de alquilbenzeno de cadeia ramificada (ABS) tinham grande resistência à degradação biológica, devido poucos microrganismos capazes de romper ligações de átomos de carbono quaternários. Por essa razão, os resíduos de detergentes atravessam intactas as estações de tratamento de esgoto, permanecendo longos períodos nas águas receptoras (BRAILE; CAVALCANTI, 1979). Conforme quadro 3, uma comparação entre a porcentagem de degradação do LAS e o ABS.

Quadro 3 – Remoção do ABS e do LAS por processos de tratamento

Processo	(%) Porcentagem de remoção média	
	ABS	LAS
Sedimentação primária	2 - 3	2 - 3
Lagoa de estabilização aeróbia	15	56,2
Lagoa de estabilização facultativa	30	93,1
Filtros biológicos	35	84,7
Lodo ativado	45 - 50	90

Fonte: Braile; Cavalcanti, 1979.

Na busca de solucionar o problema de baixa biodegradabilidade dos ABS no meio ambiente e atender as legislações vigentes, foram desenvolvidas rotas para produção de tensoativos com cadeias alquílicas lineares, os quais pela ausência de ramificação possuem melhor biodegradabilidade (COLPANI, 2012).

De acordo com Braile e Cavalcanti (1979) há algumas opções para tratamento de esgoto que contenha detergentes:

- Dentro do sistema lodos ativados, quando se verificar o problema em relação à espuma deve-se instalar um sistema de remoção (adsorção ou concentração-remoção);

- O sistema de filtros biológicos ou valo de oxidação, segundo o caso;
- A lagoa de estabilização é um sistema bom para grande quantidade de detergentes e volumes pequenos de despejos;
- Os sistemas anaeróbios apesar de lentos são muitas vezes mais vantajosos.

Segundo Gardingo (2010) existem vantagens e desvantagens no que se refere ao processo de produção dos surfactantes, pois na produção do LAS o consumo de energia é maior quando comparado com a produção do lauril sulfato de sódio (SLS). E o LAS libera níveis superiores de óxidos de nitrogênio, enxofre e hidrocarbonetos quanto que na produção do SLS há mais liberação monóxido de carbono, e acarreta em um aumento dos sais sólidos dissolvidos e suspensos nos efluentes do processo.

O lauril sulfato de sódio (SLS) ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) é um surfactante aniônico que é usado em produtos de uso profissional e doméstico, tanto em escala industrial quanto de produção artesanal, em cosméticos e produtos para a higiene, tais como pastas de dente, xampus, cremes de barbear, algumas aspirinas solúveis e espumas de banho pelo seu efeito espessante e sua habilidade em criar um mousse. Também é usado em produtos de limpeza (BRUNNER, 1988 apud COLPANI, 2012).

Segundo Pentead; Seoud e Carvalho (2006) o LAS possui elevada toxicidade. Dentre os 39 componentes que são utilizados na formulação dos detergentes domésticos, verificou-se que os tensoativos são responsáveis por 10,4 a 98,8% da toxicidade medida através de testes biológicos. O aumento do tamanho da cadeia do LAS provoca um aumento da toxicidade.

“Os esgotos domésticos veiculados por sistemas de esgotamento dinâmico são, na realidade, a maior fonte de contribuição de fósforo.” (SPERLING, 2002, p. 160).

O uso de detergentes a base de polifosfatos influencia significativamente os teores de fósforo das águas residuárias e podem ser responsáveis por quase metade da contribuição de fósforo nos esgotos sanitários (SPERLING, 2002).

O fósforo presente nos detergentes e nas águas residuárias brutas ocorre na forma de polifosfatos solúveis ou, após hidrólise, na forma de ortofosfatos. O

fósforo originário dos detergentes pode representar até 50% da concentração de fósforo total no esgoto doméstico (MOTA; SPERLING, 2009).

As concentrações de fósforo nos esgotos sanitários variam de acordo com aspectos nutricionais, urbanização e grau de desenvolvimento industrial (MOTA; SPERLING, 2009).

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005) orienta quanto aos limites de substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno, na qual os limites toleráveis para águas doces de classe 1, 2 e 3 é $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS e para águas salinas e salobras é $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de LAS. No entanto, esta Resolução não cita padrões máximos de surfactantes aniônicos em efluentes.

O artigo 177 da Lei nº 14.675 de 13 de abril de 2009 (Santa Catarina, 2009) estabelece como padrão de emissão a concentração máxima de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno.

2.4 BIODEGRADABILIDADE DOS DETERGENTES

Os primeiros detergentes produzidos apresentavam problemas com relação à degradação pelo meio ambiente, tornando-se altamente poluidores, pois permaneciam nas águas de rios, lagos, etc. por um período muito grande. Neste caso, devido a permanente agitação das águas, causavam a formação de espuma, cobrindo a superfície de rios, estações de tratamento e redes de esgoto (ZAGO NETO; PINO, 2011).

O crescimento da preocupação ambiental, combinado com novas legislações de controle do meio ambiente levou à procura por surfactantes biodegradáveis como alternativas aos produtos existentes (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Os surfactantes são substâncias constituídas de moléculas orgânicas longas com baixa solubilidade em água (SOUZA et al., 2006).

A maior utilização dos surfactantes se concentra na indústria de produtos de limpeza como sabões e detergentes, na indústria de petróleo e na indústria de cosméticos e produtos de higiene (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Para o caso de detergentes, a sua maioria inibe o crescimento ou destrói microrganismos. Detergentes catiônicos tendem a destruir bactérias anaeróbias,

enquanto detergentes não iônicos são praticamente inertes. Normalmente, a pequena quantidade de detergentes catiônicos nos sistemas de esgotos pode ser neutralizada por grandes quantidades de aniônicos (BENN, 1981 apud SOUZA et al., 2006).

Os compostos poluentes sintéticos apresentam estruturas complexas de difícil biodegradação, geralmente desconhecidos das bactérias. Detergentes como alquilbenzenos sulfonados lineares (LAS) e ramificados são degradados por processos biológicos aeróbios e anaeróbios (SOUZA et al., 2006).

“Os detergentes, nunca são perfeitamente assimilados, sendo necessário seu desdobramento pela atividade de microrganismo os quais são forçados a produzir enzimas específicas.” (BRAILE; CAVALCANTI, 1979, p.503).

Na degradação metabólica destes detergentes o primeiro passo é a dessulfonação do anel benzeno, seguido pela oxidação da cadeia alquílica por via biológica comum de B-oxidação e, finalmente, a ruptura do anel aromático sulfonado, degradando a dióxido de carbono, água e sulfato (VAZOLLER, 2004 apud SOUZA et. al., 2006).

Uma das formas de remover tais compostos orgânicos residuais do meio ambiente é a utilização dos processos bioquímicos, ou biodegradação (BONFIM, 2006). Considerando que o fator importante dos diferentes tensoativos é a diferença de biodegradabilidade entre eles.

Vários fatores interferem na biodegradabilidade do LAS, tais como concentração de oxigênio dissolvido, complexação com tensoativos catiônicos provenientes, por ex., de amaciantes de roupa, formação de sais insolúveis de cálcio e magnésio, presença de outros nutrientes orgânicos e variação do pH durante a degradação aeróbica (COLPANI, 2012).

Estes processos de biodegradação modificam as estruturas químicas em questão, transformando-as em um ou mais produtos com propriedades químicas e físicas particulares (SALES et al., 1999 apud BONFIM, 2006).

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

A presença de LAS nos processos de tratamento de efluentes por microrganismos anaeróbicos tem causado efeito inibidor na atividade acidogênica e metanogênica, devido à relação sintrófica existente entre as diferentes populações de microrganismos (COLPANI, 2012).

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para remover surfactantes de soluções aquosas, tal como degradação biológica, oxidação avançada e adsorção (COLPANI, 2012).

No entanto, o tratamento biológico aeróbio é considerado um dos mais eficientes, mas gera elevado volume de lodo que deverá ser disposto no ambiente posteriormente. Processos de oxidação avançada podem ser onerosos e pode gerar poluição secundária devido a emprego de reagentes químicos (MI-NA et al., 2005 apud COLPANI, 2012).

A oxidação avançada é o processo no qual elétrons são removidos de uma substância. No entanto, estes processos de degradação ainda possuem aplicações restritas (ROMANELLI, 2004 apud COLPANI, 2012).

Entre os processos empregados, tem sido amplamente estudada a adsorção de surfactantes e esta vem apresentando elevada eficiência de remoção e interesse econômico com a utilização de materiais adsorventes de baixo custo (COLPANI, 2012).

Existem muitos fatores químicos e ambientais que afetam a biodegradabilidade de surfactantes. Os mais importantes são a estrutura química do surfactante e as condições físico-químicas do meio. Diferentes surfactantes têm diferentes possibilidades de degradação no ambiente (YING, 2006 apud OLIVEIRA, 2010).

Devido à incompleta remoção de LAS em estações de tratamento de esgoto, alguns resíduos do surfactante juntamente com os intermediários de sua lise, como por exemplo, os carboxilados sulfonílicos (SPC), entram no corpo receptor. Em determinadas condições, devido à presença do anel aromático que é resistente à degradação, o LAS poderá manter-se na água mesmo após o tratamento biológico (OLIVEIRA, 2010).

No entanto, porcentagens elevadas de remoção (acima de 97%) foram obtidas em alguns sistemas de tratamento utilizando processos aeróbios. Culturas mistas de microrganismos encontradas no ambiente ou em estações de tratamento podem degradar o LAS por processo aeróbio (SCHOBEL, 1989 apud OLIVEIRA,

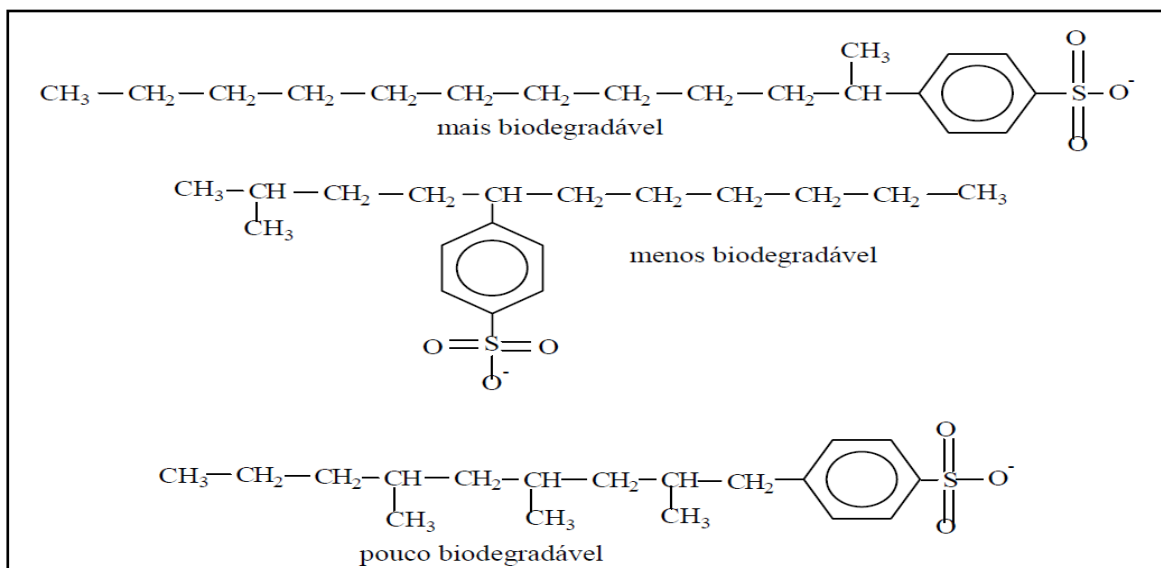
2010), em etapas definidas como biodegradação primária e final (SCOTT; JONES, 2000 apud OLIVEIRA, 2010).

A velocidade de degradação é mais rápida para homólogos de LAS com maior cadeia alquílica (por exemplo, 14 carbonos) e, mais lenta para isômeros que apresentam o grupo sulfonil no meio da cadeia (SCOTT e JONES, 2000 apud OLIVEIRA, 2010).

A degradação do LAS é mais rápida que a do ABS, porque um tensoativo é mais biodegradável quanto mais linear for seu radical lipofílico (apolar) (SOUZA, 2006).

A presença de muitas ramificações gera uma taxa de biodegradação extremamente lenta. Portanto, dentre os compostos apresentados a seguir, o isômero 2-fenil alcano degrada-se mais rapidamente (Figura 4).

Figura 4 – Efeito das ramificações das cadeias no processo de degradabilidade



Fonte: Souza, 2006.

Almendariz et.al., (2001 apud OLIVEIRA, 2010) estudaram a degradação do LAS em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) operado em dois estágios, um acidogênico e outro metanogênico. No reator acidogênico foi adicionado *Pseudomonas aeruginosa* que sob condições aeróbias utiliza LAS como fonte de carbono.

Os resultados indicaram para concentração de 20 mg.L⁻¹ de LAS houve degradação de 41%, que ocorreu principalmente no primeiro estágio pela atividade das bactérias acidogênicas. Embora o surfactante tenha adsorvido no lodo, não

inibiu os microrganismos e a produção de ácido acético. No entanto, no reator metanogênico os microrganismos foram inibidos pela presença de LAS, porém recuperados quando o surfactante foi retirado da alimentação (OLIVEIRA, 2010).

A degradação de surfactantes através da atividade microbiana é a primeira transformação ocorrer no ambiente. É um processo importante para remover surfactantes presentes em estações de tratamento (OLIVEIRA, 2010).

Leite (2008, p. 17) diz que “a remoção desse surfactante se inicia na rede coletora de esgoto, por ação metabólica dos microrganismos ativos no esgoto, adsorção em sólidos e precipitação, na forma de sais de cálcio.”

Os surfactantes são considerados biodegradáveis e sua remoção de águas residuárias tem se restringido a tratamentos biológicos convencionais (MANOUSAKI et al., 2004 apud OLIVEIRA, 2010).

“Na rede coletora podem ser degradados de 50% a 60% do LAS consumido, dependendo de sua extensão, tempo de residência e atividade dos microrganismos presentes.” (LEITE, 2008, p. 17).

Ramos e Alem Sobrinho (2002) avaliaram um sistema de pós-tratamento de efluente de reator UASB utilizando um filtro biológico percolador seguido por decantador secundário, destacando a remoção de surfactantes observando o tempo de detenção hidráulica (Tabela 2). Constatou-se que as eficiências de remoção de DQO, SST e surfactantes aumentaram com o decréscimo da taxa de aplicação hidráulica (TAH) e que a eficiência de remoção de surfactantes esteve relacionada com a eficiência de remoção de DQO, em todas as etapas.

Tabela 2 – Média observada da eficiência na remoção de surfactantes x Taxa de aplicação hidráulica

Taxa de aplicação hidráulica (TAH)	Eficiência média remoção de SURF	Intervalo de confiança de ρ de 95%
30 m ³ / m ² .dia	28%	(0,21; 0,36)
20 m ³ / m ² .dia	55%	(0,35; 0,76)
10 m ³ / m ² .dia	80%	(0,66; 0,94)

Fonte: Ramos; Alem Sobrinho, 2000.

Tendo em vista suas facilidades de operação, manutenção, baixo custo e baixo consumo de energia, os filtros biológicos percoladores encaixam-se

perfeitamente como uma das alternativas para o pós-tratamento de efluentes anaeróbios, podendo encontrar uma elevada adequabilidade no Brasil (RAMOS; ALEM SOBRINHO, 2002).

Souza et al., (2006) investigaram a biodegradação por processo anaeróbio, e observaram que a degradação se deve a DQO dos surfactantes, pois à medida que as concentrações dos surfactantes aumentavam havia um retardo por partes das bactérias. Isso ficou evidente que os LAS são biodegradáveis em condições anaeróbias.

Na degradação aeróbia de LAS, o tratamento biológico ainda oferece as melhores condições por apresentar custos relativamente baixos quando comparado ao tratamento físico-químico. Até final da década de 90, acreditava-se que esse composto (LAS) não podia ser degradado pelo processo biológico anaeróbio. Mas recentemente comprovou-se que isso é possível (OLIVEIRA, 2010).

Para Gardingo (2010) o tratamento biológico apresenta algumas desvantagens mesmo sendo uma alternativa viável, como por exemplo, os problemas causados pela inibição na atividade de microrganismos responsáveis pela degradação dos contaminantes.

Nos tratamentos físico-químicos, a oxidação química emergiu como uma tecnologia promissora. Em geral, os processos de oxidação química (onde há a produção de um radical como agente oxidante) são chamados de processos de oxidação avançada (DARRELL, 2001 apud GARDINGO, 2010).

Os processos de oxidação avançada (POAs) são métodos promissores para tratamento de orgânicos não biodegradáveis (DOAN; SAIDI, 2008 apud OLIVEIRA, 2010).

As técnicas de adsorção podem ser amplamente aplicadas para a remoção de diversos poluentes orgânicos, devido características como elevada área superficial, baixo custo, alta capacidade de adsorção e número de grupos funcionais superficiais (MOURÃO et al., 2011 apud COLPANI, 2012).

Segundo Sotelo et al., (2011 apud COLPANI, 2012) o emprego de carvões ativados tem sido considerado a mais eficiente metodologia para remoção de poluentes orgânicos.

Basar et. al., (2004 apud OLIVEIRA, 2010) estudaram a remoção de surfactantes em águas residuais sintéticas através da adsorção por carvão ativado, seguida de microfiltração para separação de partículas, comparando com a remoção

de LAS (aniônico) em processo contínuo com recirculação. O melhor resultado de remoção foi com a microfiltração quando comparadas a adsorção.

A biodegradabilidade geralmente depende da existência de condições aeróbias. O tratamento aeróbio do esgoto, ou a presença de condições de oxigenação intensa de águas receptoras, permite a redução acentuada dos possíveis danos decorrentes da ação desses surfactantes (SOUZA, 2006).

A remoção de surfactantes nos efluentes tem despertado interesse no desenvolvimento de diversas tecnologias devido ao risco de poluição e redução na eficiência e outros processos de tratamento de efluentes pela presença deste composto orgânico (COLPANI, 2012).

Cavalli et al., (1993 apud BONFIM, 2006) trabalhando em Torino (Itália), monitoraram a degradação aeróbia do LAS em uma ETE com sistema de lodos ativados, com tempo de detenção hidráulica de 4 horas, observaram uma remoção de 98% do LAS, onde 18 a 19% permaneceram precipitado no sistema ou adsorvido no lodo, concluindo que o LAS tem fácil biodegradação, perdendo sua propriedade tensoativa ligeiramente no primeiro estágio do processo.

Fauser et al., (2002 apud BONFIM, 2006) também monitoraram uma ETE operando em sistema de lodos ativados, com 4 horas de TDH, em Roskild (Dinamarca), e verificaram a remoção e biodegradação de acordo com os valores encontrados por Cavalli et al., (1993 apud BONFIM, 2006).

Para Castro (2010) o tratamento aeróbio de efluentes através de lodos ativados apresenta uma série de vantagens em relação a outros.

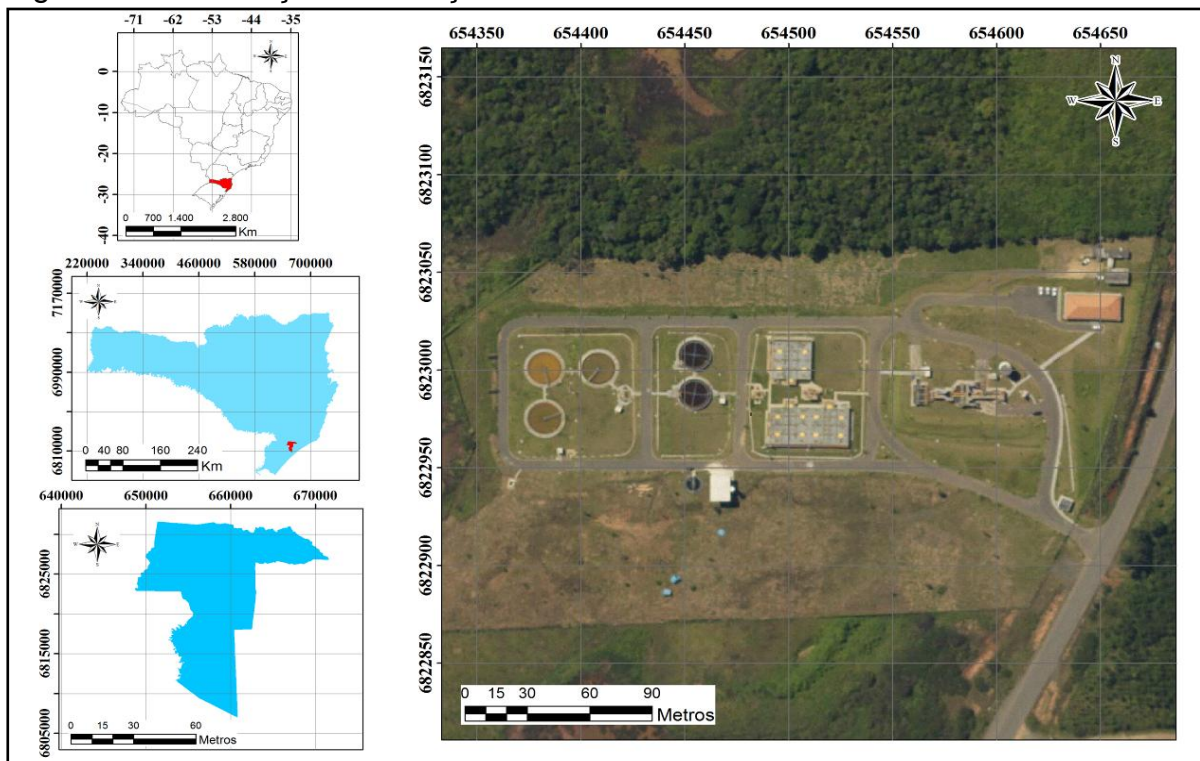
O sistema de lodos ativados é um dos mais difundidos do mundo e também muito utilizado no Brasil. Sua escolha muitas vezes é feita pela qualidade do seu efluente e pela redução dos requisitos de área (SPERLING, 1997).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DE CRICIUMA

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) situada no bairro Santa Luzia, Criciúma, sul de Santa Catarina (Figura 5), com início de suas atividades em 2010 teve concepção definida no projeto da Themag Engenharia, com a utilização de Sistema Anaeróbio (UASB) seguido de Filtro Biológico de Alta Taxa.

Figura 5 – Localização da Estação de Tratamento de Criciúma

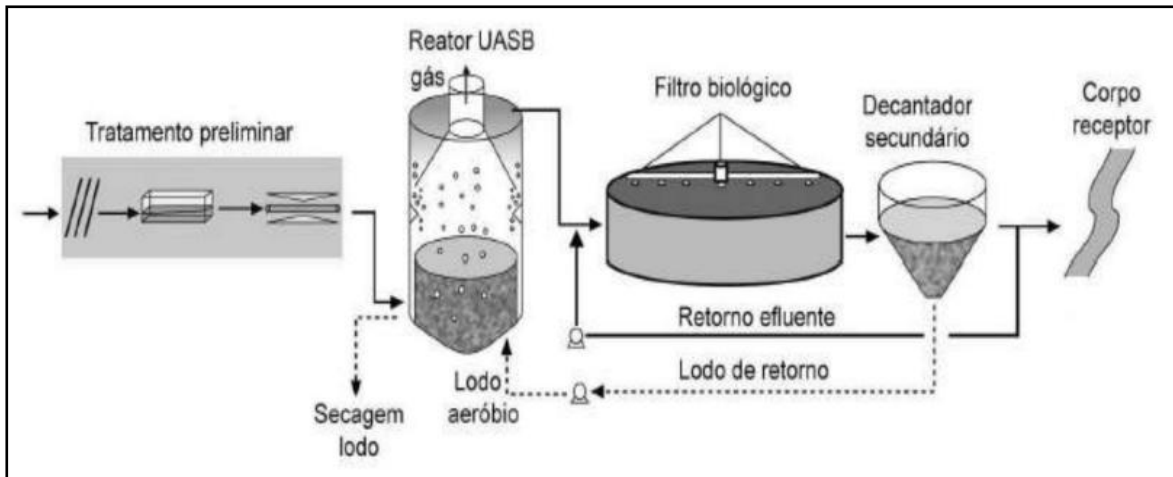


Fonte: Soratto, 2016.

A ETE de Criciúma foi projetada em 2006 para atender 42 mil habitantes e uma vazão máxima estimada de $157,11 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. Tendo o mesmo projeto apontado para o ano de 2015 valores de aproximadamente 81 mil habitantes, com vazão de $180 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ (CASAN, 2006).

O sistema principal da ETE de Criciúma (Figura 6) é composto de grade e desarenador, caixa de gordura, reator UASB, filtro biológico percolador e decantador secundário.

Figura 6 – Fluxograma do processo de tratamento UASB seguido FB



Fonte: Sperling, 2005.

Em consulta à Gerência Operacional da SRS, a vazão de operação atual da ETE é de 87 L.s^{-1} , com pico de 130 L.s^{-1} . Atualmente a unidade atende uma população de 80.000 habitantes, abrangendo os seguintes bairros Centro, Santa Augusta, Michel, Santa Bárbara, Pinheirinho, Teresa Cristina, Paraíso, São Francisco, São Cristóvão, Boa vista, Santo Antônio, Operária Nova, Santa Catarina, Vera Cruz e Pio Correa.

Na tabela 3 são apresentados os resultados de alguns dos parâmetros analisados na saída dos três reatores UASB no ano de 2014. Foram duas análises por mês, totalizando 24 análises no ano de referência que resultou na média apresentada.

Tabela 3 – Resultados das análises da saída dos reatores UASB – Ano 2014

Análises	pH	Alcalinidade (mg/L)	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	Sulfetos (mg/L de S)
Média	7,0	246,3	101,8	233,9	4,5
Desvio padrão	0,2	58,9	63,1	126,1	6,6

Fonte: CASAN, 2015.

O gradeamento é a primeira etapa da ETE de Criciúma, sendo realizada a partir de uma grade de limpeza mecanizada.

Para Nunes (2004) essa remoção de sólidos grosseiros é feita frequentemente por meio de grades, onde os materiais de dimensões maiores ficam retidos no espaçamento entre as barras.

Na etapa seguinte, os dois desarenadores são utilizados para remoção de sólidos com características arenosas. Os equipamentos são do tipo mecanizado e dimensionados para atender a taxa de aplicação superficial definida pela NBR 12209 (ABNT, 2011) que estabelece a taxa de 600 a 1300 m³/m².d (CASAN, 2006).

“As finalidades básicas da remoção de areias são as de proteger as bombas, válvulas de retenção, registros, canalizações, evitando entupimento e abrasão.” (NUNES, 2004, p. 99).

No pré-tratamento é adicionado Cloreto Férrico com a finalidade de precipitação e reação química do fósforo.

A ETE conta em seguida com três caixas de gorduras com aeração forçada. As gorduras flutam e os raspadores as removem para uma calha que conduz este resíduo para as caçambas, e nestas seguem para aterro sanitário (CASAN, 2006).

Segundo Braile e Cavalcante (1979, p. 12) “a remoção de gordura evita odor desagradável, aderências aos equipamentos da rede de esgoto além de proteger os corpos receptores e evita prejudicarem o tratamento biológico.”

Os módulos UASB são responsáveis pela redução da matéria orgânica no tratamento dos esgotos. A ETE conta com 3 reatores que funcionam em paralelo (CASAN, 2006). No entanto, o seu efluente necessita de tratamento complementar, uma vez que processos anaeróbios normalmente apresentam eficiência em torno de 50% (SPERLING, 2005).

Com esse objetivo, a ETE de Criciúma possui 2 filtros biológicos percoladores de alta taxa, os quais são responsáveis pelo pós-tratamento dos UASB. Espera-se que os filtros promovam redução total na carga orgânica do sistema da ordem de pelo menos 90%. É um filtro aeróbio que consome energia elétrica para a movimentação das pás de distribuição da água (CASAN, 2006).

Para Sperling (2005) o Filtro Biológico Percolador (FBP) pode ser de leito de material grosseiro (pedras, brita, escória de alto-forno, ripas) ou material plástico, sobre o qual o esgoto é aplicado, percolando em direção ao fundo. A percolação permite o crescimento bacteriano na superfície da pedra ou material de enchimento na forma de uma película fixa.

O percolado do filtro contém sólidos em suspensão que são removidos em 3 decantadores secundários. O efluente do decantador é conduzido através de um emissário ao rio Sangão.

O lodo dos decantadores é encaminhado através de recalque ao início do processo, ou seja, no tratamento preliminar, visando através da recirculação uma melhor qualidade e redução na quantidade de lodo a ser descartado via UASB. O floco biológico vai se formar e sedimentar nos decantadores, os raspadores vão acumular o lodo no centro, que o dispensa numa bomba que retorna o lodo para o início do tratamento (CASAN, 2006).

Com a utilização do Filtro Percolador de Alta Taxa seguido de decantador secundário (Figura 7C, 7D), se terá o retorno dos lodos produzidos no tratamento biológico aeróbio para estabilização no reator UASB (Figura 7B) e haverá ainda o retorno do líquido drenado, na caixa de limpeza da areia, na limpeza da caixa de gordura e no prédio de secagem, para a entrada do processo (Figura 7A) (CASAN, 2006).

Considerando que o UASB tem grande capacidade de armazenamento de lodo, é utilizado 01 adensador por gravidade para atender às condições de final de plano da população atendida (CASAN, 2006; CASAN, 2015). O lodo descartado no UASB é desaguado na centrífuga (CASAN, 2006).

Figura 7 – Etapas do processo da ETE. a) Tratamento preliminar; b) Reator UASB; c) Filtros Biológicos; d) Decantadores secundários



Fonte: CASAN, 2006.

3.1.1 Situação após melhorias

As melhorias a serem realizadas na ETE de Criciúma foram desenvolvidas a partir das instalações existentes. O projeto foi elaborado pela Divisão de Projetos de Esgoto da CASAN. A principal alteração prevista é a troca dos Filtros Percoladores por Tanques de Aeração. Desta forma, o efluente do UASB será conduzido para processos de tratamento tipo lodo ativado, com objetivo de reduzir a emissão de odores provenientes da ETE, melhorando a qualidade do efluente final.

Cada módulo ou reator terá a capacidade de atender uma vazão de 45 L.s⁻¹, sendo necessária, a instalação de 03 módulos, totalizando 135 L.s⁻¹ quando estiverem implantados (CASAN, 2015).

Para o dimensionamento também se considerou a concentração média de DBO afluente na entrada dos tanques de aeração (101,80 mg.L⁻¹), conforme valores na tabela 3 (CASAN, 2006).

Para o sistema de aeração se faz necessária a construção da casa para os sopradores. E para o lodo dos decantadores secundários será construída uma elevatória. Esta recalca os lodos dos decantadores secundários e os encaminha até o início do tratamento preliminar para, então, serem descartados nos reatores UASB (CASAN, 2015).

Com a implantação do sistema de lodos ativados, mostrou-se necessária também a implantação de uma elevatória de recirculação de lodo, que irá receber o lodo dos decantadores seguindo para os Tanques de Aeração. Esta elevatória foi projetada para operar continuamente (CASAN, 2015).

3.2 ANÁLISE DOS DADOS EXISTENTES

Para avaliar a eficiência na remoção de LAS na estação de tratamento de Criciúma foram avaliados os dados históricos de 2015 (CASAN, 2015). Totalizando 24 campanhas no esgoto bruto e esgoto tratado. Foram descartados os resultados inconsistentes o que resultou em 10 campanhas utilizadas.

Para efeito de comparação e avaliação da situação após as melhorias na ETE de Criciúma, foram considerados os dados da ETE Insular de Florianópolis que

opera por lodos ativados. Os dados foram tratados estatisticamente. Tal análise levou em conta o intervalo de confiança de 95% de certeza ($\alpha < 0,05$).

3.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA NAS ETAPAS DO TRATAMENTO

3.3.1 Amostragem

As amostras foram obtidas no esgoto afluyente a cada etapa de tratamento, com objetivo de verificar se ocorre remoção de LAS em cada uma das etapas, e caso positivo, qual a eficiência na remoção.

Foram anotados no momento da amostragem, os dados de temperatura, vazão na entrada da ETE e tempo de residência no UASB e Filtro Percolador.

Foi realizada amostragem simples tomando-se os cuidados que a operação requer com relação à segurança pessoal (uso de luvas e botas) (Figura 8). As amostras foram obtidas no dia 28/03/2016, pela manhã com dias antecedentes de chuvas. O quadro 4 mostra os respectivos horários da coleta. O volume de cada amostra foi de 300 mL.

Foram amostrados os seguintes pontos: a) na entrada da estação (ponto P1); esgoto bruto após adição do Cloreto Férrico (ponto P2); na entrada do UASB (ponto P3); na saída do reator UASB (conjunto de todas as 3 células - ponto P4), na saída do Filtro Biológico (ponto P5) e na saída do decantador secundário (ponto P6).

Quadro 4 – Pontos de amostragens

Ponto de amostragem	Horário da Coleta
Efluente bruto (P1)	10h10min
Tratamento preliminar (P2)	10h22min
Entrada UASB (P3)	09h55min
Saída UASB (P4)	09h48min
Filtro biológico (P5)	09h35min
Decantador secundário (P6)	09h20min

Fonte: Da autora, 2016.

Figura 8 – Coleta (A); Amostras identificadas no laboratório (B)



Fonte: Da autora, 2016.

3.3.2 Quantificação de surfactantes

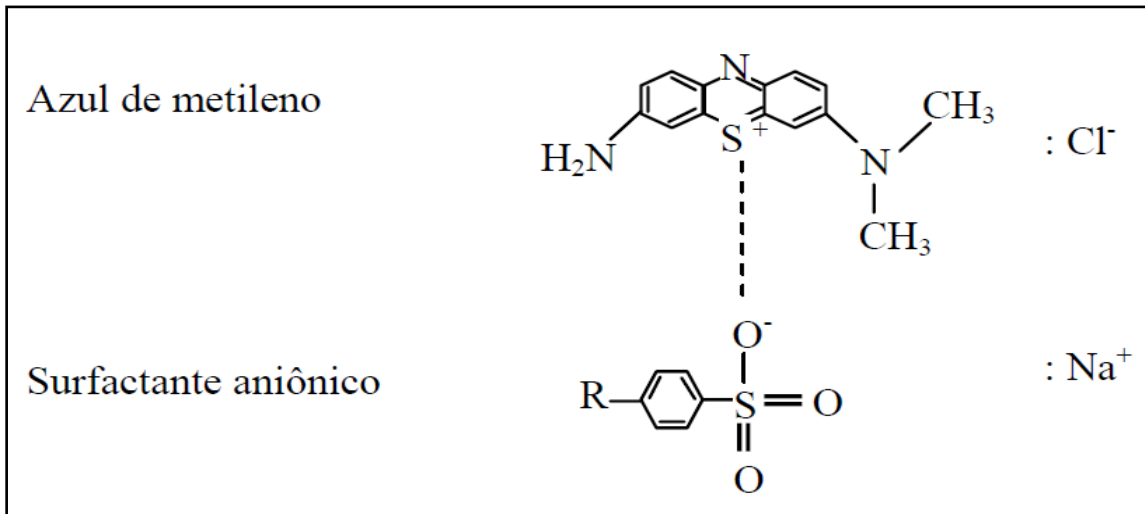
Os surfactantes aniônicos Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) são conhecidos no contexto analítico como MBAS (Substâncias Ativas ao Azul de Metileno: “Methylene Blue Active Substances”) (GARDINGO, 2010).

O método espectrofotométrico com o azul de metileno é comumente usado para determinar as concentrações de surfactantes aniônicos em águas e efluentes. As análises para determinação da concentração de surfactantes foram realizadas através do kit fornecido pela CASAN, denominado LCK 332.

O método é aplicável para determinações em água de abastecimento, águas residuais e despejos domésticos e apresenta sensibilidade na faixa de 0,05 a 2 mg.L⁻¹ (CASAN,2015).

O azul de metileno é um pigmento catiônico, que combinado com um ânion, tais como o cloreto ou o sulfato, não pode ser extraído da água com o clorofórmio. No entanto, se um surfactante aniônico estiver presente na amostra (Figura 9) seu ânion associa-se com o cátion do azul de metileno, formando um par de íons ou uma associação de íons - de uma forma semelhante à interação entre surfactantes aniônicos e catiônicos (MORITA; SANTANA, 2005).

Figura 9 – Reação Azul de metileno e Surfactante aniônico



Fonte: Morita; Santana, 2005.

Para os procedimentos foram utilizados os reagentes e equipamentos no processo e na determinação de surfactantes, pelo método do azul de metileno (MBAS) apresentado no quadro 5.

Quadro 5 – Materiais utilizados na determinação da concentração de LAS

MATÉRIAS E EQUIPAMENTOS	REAGENTES E PADRÕES
Espectrofômetro DR 2800 para leitura	Kit para determinação de Surfactantes (aniônicos) LCK 332
Pipetas graduadas de 5 mL ou pipeta automática	
Relógio	Solução Padrão de Surfactantes ≥ 5,0 mg/L
Balão 100 mL	
Suporte para tubos	
Água destilada	
Papel absorvente	
Turbídmetro	
pHmetro	

Fonte: Da autora, 2016.

O Kit LCK 332 (Figura 10) para determinação de Surfactantes (aniônicos) é composto por:

- Solução A (LCK 332 A);

- Solução B (LCK 332 B);
- Cubetas de reação.

Figura 10 – Kit utilizado para determinação de surfactantes



Fonte: Da autora, 2016.

3.3.3 Procedimento experimental

Antes de iniciar o trabalho em laboratório algumas verificações foram necessárias:

- A temperatura ambiente deve estar na faixa de 20 a 25°C;
- O uso de jaleco e luvas que é indispensável;
- As Cubetas de reação foram numeradas de acordo com as amostras a serem analisadas;
- O valor do pH foi verificado, pois o recomendado da amostra é estar dentro intervalo de 4 a 9; se necessário ajustar.

3.3.4 Procedimento do ensaio

As amostras coletadas em frascos de polietileno com 300 mL de efluente, devidamente identificados conforme pontos de amostragem foram levados ao laboratório de análises de efluentes Sul/Serra da ETE, localizado na ETE de Criciúma.

O pH foi verificado com o uso de um pHmetro aferido em tampão 4,0 e 7,0. O pH recomendado fica entre 4 a 9 e a temperatura ideal das amostras entre 5 a 25°C. Utilizou-se o turbidímetro para verificar a turbidez (NTU) ambos no efluente sem diluição.

3.3.5 Preparação da amostra

No laboratório, foram feitas as diluições em água destilada para completar as amostras de 100 mL. Para assim obter a leitura no Espectrofômetro.

O princípio de leitura dos agentes tensoativos aniônicos é a reação com azul de metileno para formar complexos, os quais são extraídos em clorofórmio e avaliados fotometricamente (CASAN, 2015). Para a execução do ensaio seguiu-se os seguintes passos:

Passo 1: Pipetou-se a quantidade 3,5 mL de amostra na cubeta.

Passo 2: Pipetou-se 0,4 mL de solução A. (LCK 332 A).

Passo 3: Pipetou-se 0,2 mL de reagente B (LCK 332 B).

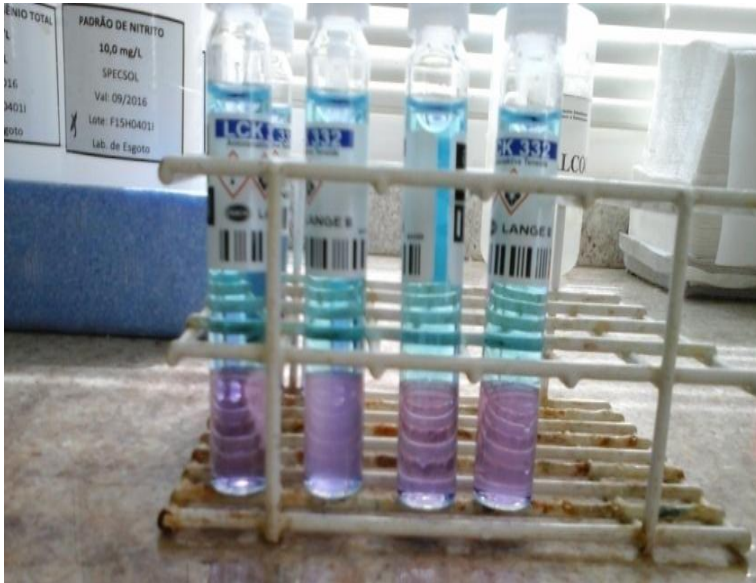
Passo 4: Agitou-se o tubo por 60 segundos.

Passo 5: Deixando na posição vertical por 10 minutos para permitir a separação de fases (Figura 11).

Passo 6: Feito a limpeza do tubo para fazer a leitura.

Passo 7: E no display obteve-se o resultado em mg.L^{-1} de Surfactante Aniônico.

Figura 11 – Amostras nas cubetas



Fonte: Da autora, 2016.

A concentração de surfactantes ou detergente na amostra é expresso no Espectrofômetro em mg.L^{-1} de MBAS. E então se multiplica pelo valor da diluição.

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os dados relativos ao monitoramento da ETE de Criciúma durante o ano de 2015 encontram-se na tabela 4. Neste período o tratamento adotado consistiu nas etapas que correspondem ao pré-tratamento, seguidas dos reatores UASB, filtro biológico percolador e decantador secundário.

Tabela 4 – Monitoramento de LAS na ETE Criciúma, ano referência 2015

Data	Efluente bruto			Efluente final			% Remoção	
	pH	LAS (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	LAS (mg/L)	DQO (mg/L)	LAS (mg/L)	DQO (mg/L)
12/1/2015	5,3	1,8	253	7,0	1,5	79	17	69
26/1/2015	6,4	1,9	178	7,5	1,7	64	11	64
9/3/2015	6,5	13,6	635	7,5	9,5	130	30	79
11/5/2015	6,6	11,8	89	7,3	10,7	24	9	73
10/6/2015	6,4	5,8	412	7,2	5,1	243	12	41
24/8/2015	7,5	13,2	427	7,5	11,5	185	13	57
28/10/2015	6,8	13,9	314	7,6	7,8	115	44	64
25/11/2015	6,8	9,7	247	7,1	5,6	178	42	28
9/12/2015	6,3	11,9	279	7,1	10,6	249	11	11
22/12/2015	6,3	16	309	7,4	11,9	137	26	56
Média	6,5	9,9	314	7,3	7,6	140	24	54

Fonte: CASAN, 2015 adaptado pela autora, 2016.

Com relação à eficiência na remoção de detergentes na ETE de Criciúma, os dados do ano de 2015 apontaram para uma eficiência média de 24%. No entanto, a análise estatística dos dados aplicada ao parâmetro de interesse no presente estudo, mostra que não há diferença significativa entre a concentração de detergente do efluente bruto e tratado. A tabela 5 mostra os resultados da análise estatística.

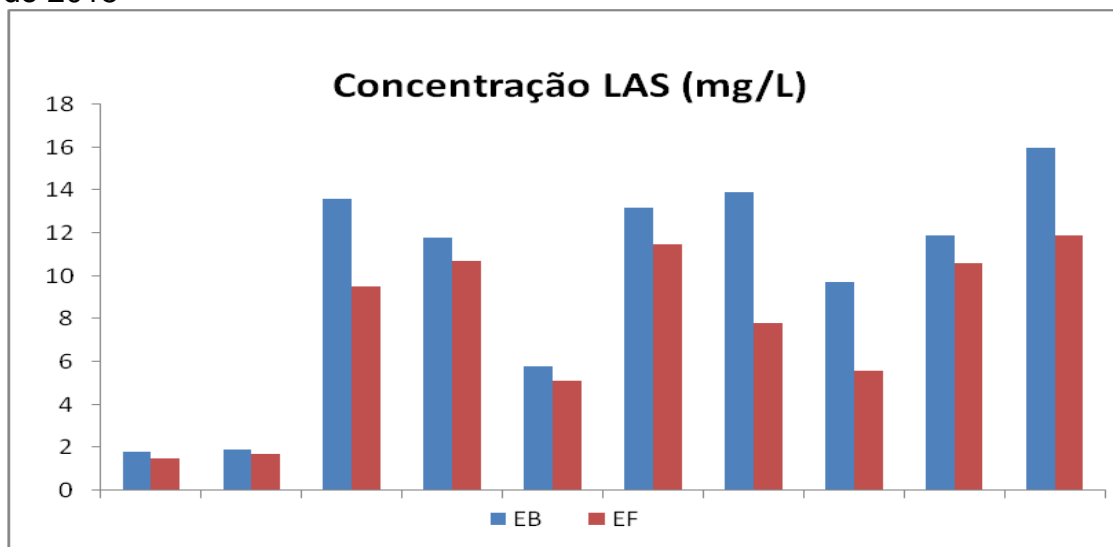
Tabela 5 – Resultados estatísticos da concentração de detergente no esgoto bruto e tratado da ETE de Criciúma, considerando intervalo de confiança de 95%

	Média	Mínimo	Máximo	DP	Lim. Inf.	Lim.Sup.
Esgoto bruto	9,9	1,8	16	5,1	5,5	14,4
Esgoto tratado	7,6	1,5	11,9	3,9	4,2	11,0

Fonte: Da Autora, 2016.

A figura 12 mostra a variação nas concentrações das médias das campanhas durante o ano de 2015 na ETE, no efluente bruto (entrada) e saída (efluente saída do decantador).

Figura 12 – Concentração de LAS no efluente bruto e efluente final nas campanhas de 2015



Fonte: Da Autora, 2016.

Alguns autores afirmam que a eficiência de remoção de surfactantes está ligada a eficiência de remoção de DQO. A eficiência registrada na ETE em relação à DQO no qual os resultados encontram-se na tabela 4, a média do efluente bruto foi de 314 mg.L⁻¹ e do efluente na saída de decantador foi de 140 mg.L⁻¹, uma eficiência de 54% de DQO e 24% de remoção do Surfactante.

Na literatura encontram-se dados que indica que a baixa remoção de DQO é atribuído ao fato de o surfactante inibir a atividade biológica durante o

processo de biodegradação. Mungray (2008 apud CASTRO, 2010) em seu experimento teve valores de DQO para esgoto bruto que variava de 222 a 685 mg.L⁻¹. Liwarska (2006 apud CASTRO, 2010) obtiveram valores de DQO de 20 a 160 mg.L⁻¹ e constatou que a remoção de DQO foi 10% mais baixa devido à presença de surfactante.

Souza et al., (2006) investigaram a biodegradação por processo anaeróbio, e constataram que havia retardo das bactérias à medida que as concentrações dos surfactantes aumentavam.

Nas ETEs o tempo de detenção hidráulica (TDH) que se refere ao tempo de passagem do esgoto pelo sistema de tratamento também é considerado importante. Foi dimensionado no projeto da ETE de Criciúma um tempo de detenção hidráulica (TDH) para UASB de 7 a 9 horas com eficiência de aproximadamente 68% para o DQO. Para o Filtro Biológico (FB) o TDH de projeto varia entre 6 e 12 horas, atualmente esse tempo é de 8 horas.

O filtro biológico percolador foi dimensionado no projeto inicial com taxas de aplicação hidráulica (TAH) de 59,4 m³/m².dia para ano de 2015.

Sabe-se que a vazão média diária da ETE de Criciúma de 87 L.s⁻¹ com uma área de 132,7 m² e sendo utilizados dois filtros biológicos, significa que a taxa de aplicação hidráulica atual está em torno de 28 m³/m².dia em cada FB. Valor próximo ao do projeto.

Segundo os autores Ramos e Alem Sobrinho (2002) a eficiência na remoção de surfactantes pode estar diretamente associada ao aumento das taxas de aplicação hidráulica (Tabela 6). Justificando que quando as Taxas de Aplicações Hidráulicas forem menores o esgoto ficará maior tempo em contato com o biofilme.

Os resultados apresentados no estudo estão de acordo com a literatura, ficando dentro dos valores encontrados por Ramos e Alem Sobrinho (2002).

Tabela 6 – Relação TAH x Eficiência de remoção de Surfactantes

Taxa de aplicação hidráulica (TAH)	Eficiência média remoção de Surfactantes
30 m ³ / m ² .dia	28%
20 m ³ / m ² .dia	55%
10 m ³ / m ² .dia	80%

Fonte: Adaptada de Ramos e Alem Sobrinho, 2002.

Sendo assim as TAH maiores não apresentam um bom resultado nas remoções de surfactantes. De acordo com a literatura esse valor quando elevado poderá apresentar uma baixa eficiência na remoção de surfactante na ETE.

Para avaliar o comportamento da ETE de Criciúma na remoção do LAS, foi realizada uma campanha amostral envolvendo cada uma das etapas da ETE. A tabela 7 mostra os resultados obtidos.

Tabela 7 – Campanha realizada em todos os pontos da ETE Criciúma – Ano 2016

Etapa de tratamento	LAS (mg/L)	pH	Turbidez (NTU)
Efluente Bruto	45,0	6,6	163
Após adição de FeCl ₃	50,0	6,6	199
Afluente do UASB	34,0	6,8	555
Efluente do UASB	38,8	7,1	1430
Efluente do Filtro Percolador	19,4	7,7	1070
Efluente final (efluente do decantador)	8,6	7,6	133

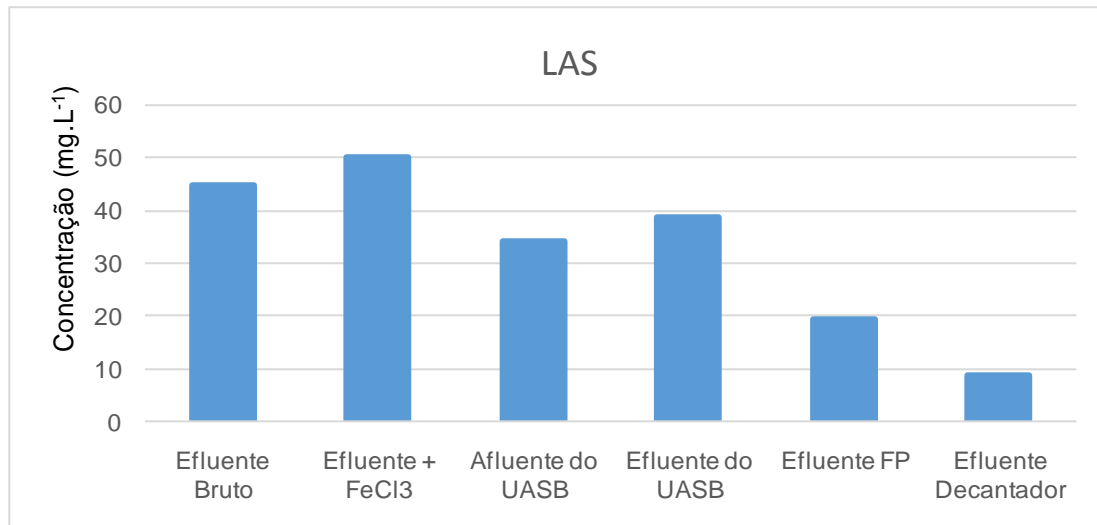
Fonte: Da Autora, 2016.

Os resultados do pH (Tabela 7) encontram-se em conformidade com os relatos da literatura, pois de acordo Metcalf & Eddy (2003) o pH ideal para o tratamento biológico deve ser entre 6,5 e 7,5. Nesta faixa, o pH é favorável ao crescimento dos microrganismos degradantes da matéria orgânica e ao mesmo tempo favorece as reações químicas e bioquímicas que geralmente ocorrem no processo biológico.

Observou-se que na etapa dos filtros biológicos na ETE Criciúma houve uma eficiência de 50% para remoção do LAS, como mostra a figura 13. Verificou-se que nos resultados da amostragem não houve remoção de LAS no UASB, onde o efluente apresentou maior turbidez.

A eficiência global na amostragem resultou em 80% estando de acordo com a literatura. Braile e Cavalcanti (1979) apresentaram os filtros biológicos como uma das opções de tratamento de esgoto eficientes para remoção de LAS, onde estudos apontaram porcentagem de remoção de LAS entorno de 84%.

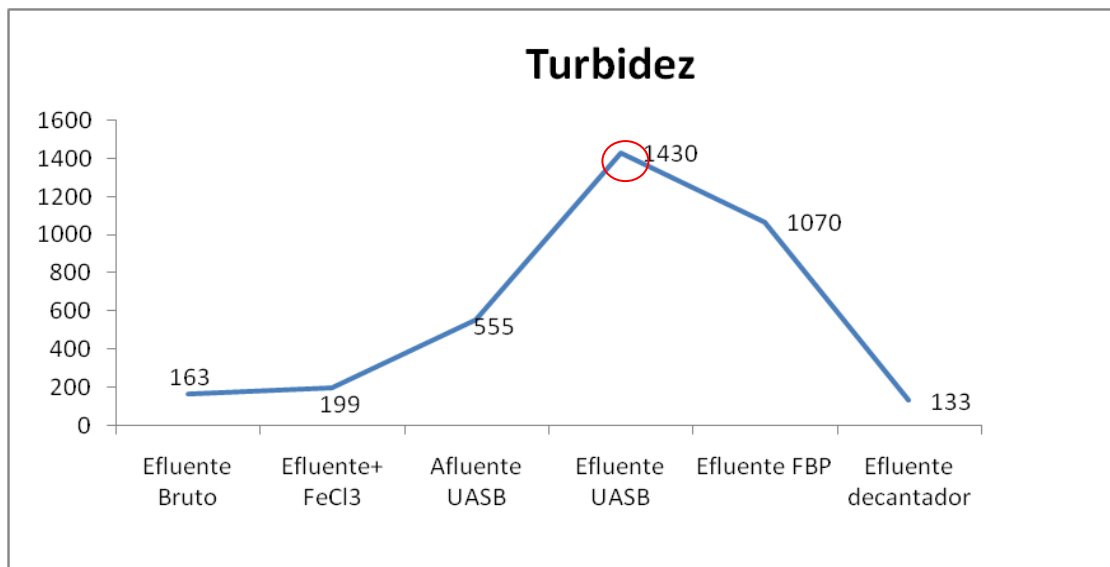
Figura 13 – Resultados da amostragem realizada nas etapas da ETE



Fonte: Da Autora, 2016.

Durante a campanha de monitoramento para avaliação da ETE de Criciúma quanto à remoção de LAS, pode-se observar uma grande variação na turbidez, havendo um valor máximo 1430 NTU e um mínimo de 133 NTU (Figura 14). Isto deve ter ocorrido pelo não funcionamento da centrífuga nesse período da amostragem. Nesse caso, para que não houvesse interferência no resultado da leitura de detergentes, foi necessária a filtragem das amostras devido aos sólidos suspensos presentes na amostra, o que interfere na leitura do Espectrofômetro, comprometendo a quantificação do LAS.

Figura 14 – Turbidez nas etapas da ETE



Fonte: Da Autora, 2016.

Os interferentes positivos e negativos podem alterar os resultados das análises. Alguns interferentes positivos como outros MBAS, sulfonatos orgânicos, substâncias inorgânicas como cloretos e sulfatos, podem transferir maior ou menor quantidade de azul de metileno para a fase de clorofórmio durante a análise, apresentando falsos resultados. Os interferentes negativos podem ser resultado da presença de surfactantes catiônicos, pois competem com o azul de metileno na formação do par iônico (APHA, 1998 apud VICENTE, 2004). A Turbidez da amostra também interfere positivamente no resultado analítico.

Observaram-se nos resultados das análises de detergente realizadas nas diferentes etapas da ETE de Criciúma, valores acima do limite de lançamento de 2,0 mg.L⁻¹ estabelecido pela lei 14675/2009 (SANTA CATARINA, 2009) do Código Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina.

Alguns autores defendem que a eficiência da remoção se dá de acordo com o tratamento empregado.

Assim sendo, dentre as várias técnicas utilizadas para remoção de surfactante, vários estudos consideram que o tratamento biológico aeróbio, mesmo gerando elevado volume de lodo que deverá ser disposto adequadamente, apresentando facilidade de operação e baixos custos, é alternativa ideal para o pós-tratamento de efluentes anaeróbios (COLPANI, 2012).

No tratamento de efluentes pelo processo de lodos ativados, uma proporção do LAS é removida por meio de adsorção durante a sedimentação do lodo e não sofrerá um tratamento aeróbio normal, uma vez que esse fluxo de lodo não alcançará o tanque de aeração adequadamente (BONFIM, 2006).

Avaliando o estudo de outros autores que mencionam processos de tratamento por lodos ativados, é possível perceber que o LAS adsorvido permanece junto ao lodo até que este possa atingir a região adequadamente aerada do sistema de tratamento (COLPANI, 2012). Para o autor, a adsorção de surfactantes tem sido amplamente estudada e vem apresentando elevada eficiência de remoção.

O processo de lodo ativado e o reator UASB são amplamente usados para o tratamento desse tipo de poluentes (MUNGRAY e KUMAR, 2008 apud CASTRO, 2009). Em reatores UASB em escala reduzida foram obtidas remoções de 40-80% de LAS (SANZ et al., 2003 apud CASTRO, 2009).

Castro et al. (2010) no seu experimento com lodo ativado utilizando DQO como indicativo de remoção mostraram que é possível o tratamento de LAS, mesmo

tendo obtido uma baixa eficiência de remoção. Apresentam como alternativa a utilização de um pós-tratamento para melhorar a qualidade dos efluentes tratados.

Para avaliar a remoção de LAS em tratamento de lodo ativado, utilizaram-se como referência as análises da ETE Insular de Florianópolis no ano de 2015. Os resultados encontram-se na tabela 8.

Tabela 8 – Monitoramento de LAS na ETE Insular, ano referência 2015

Data	Efluente Bruto			Efluente Final			% Remoção	
	pH	LAS (mg/L)	DQO (mg/L)	pH	LAS (mg/L)	DQO (mg/L)	LAS (mg/L)	DQO (mg/L)
6/1/2015	8,3	5,9	326	7,9	0,2	68	97	79
3/2/2015	7,7	2,5	162	7,4	0,2	30	92	82
4/3/2015	7,6	4,7	181	7,4	0,3	34	94	81
14/4/2015	7,3	4,4	222	7,4	0,2	37	95	83
19/5/2015	7,6	3,6	231	7,1	0,5	29	86	87
9/6/2015	7,5	4,8	206	7,2	0,1	30	98	86
28/7/2015	7,3	4,3	189	7,2	0,2	48	95	75
25/8/2015	7,5	3,6	283	7,5	0,2	29	94	90
1/9/2015	7,4	3,4	324	7,1	0,2	57	94	83
8/10/2015	7,5	5,7	255	7,3	0,2	30	96	88
24/11/2015	7,6	5,9	242	7,3	0,2	30	97	88
8/12/2015	7,3	4,7	242	7,2	0,2	34	96	86
Média	7,6	4,5	238	7,3	0,2	38	95	84

Fonte: CASAN, 2015 adaptado pela autora, 2016.

A eficiência na remoção de detergentes na ETE Insular, utilizando os dados de 2015 apontou uma eficiência média 95%. A análise estatística dos dados aplicada ao parâmetro de interesse fica evidente uma diferença significativa entre a concentração de detergente do efluente no gradeamento e no efluente tratado, os resultados da análise estatística se encontram na tabela 9.

Para Braile e Cavalcanti (1979) a eficiência de remoção de LAS em sistemas por lodo ativado em efluentes pode chegar a uma porcentagem média de

90%. Outros valores aproximados também foram encontrados por Bruchet et al., (2002 apud LEITE, 2008) durante suas pesquisas encontrou 98,2% de remoção de LAS em estações com tratamento por lodo ativado.

Sendo assim, os resultados encontrados na ETE Insular condizem com os valores da literatura.

A alta eficiência do tratamento por lodo ativado é mais evidente quando se observa que atualmente é o sistema de tratamento mais usado para depuração de efluentes sanitários e industriais contaminados de carga orgânica (CASTRO, 2009).

Tabela 9 – Resultados da análise estatística de remoção de surfactantes da ETE Insular de Florianópolis – Ano 2015

	Média	Mínimo	Máximo	DP	Lim. Inf.	Lim.Sup.
Gradeamento	4,5	2,5	5,9	2,1	2,6	4,7
Esgoto tratado	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,3

Fonte: Da Autora, 2016.

Em consulta ao Setor de Operação e Manutenção de Esgoto da CASAN de Florianópolis, a ETE Insular (Figura 15) em 2015 atendeu 124.813 habitantes com uma vazão média diária tratada de 170 L.s⁻¹. Conforme a NBR 13969 (ABNT, 1997) que determina a contribuição diária de despejos e de carga orgânica por tipo de prédio e de ocupantes, a ETE Insular encontra-se dentro dos parâmetros estabelecidos com vazão per capta de 117,6 L.hab.d⁻¹.

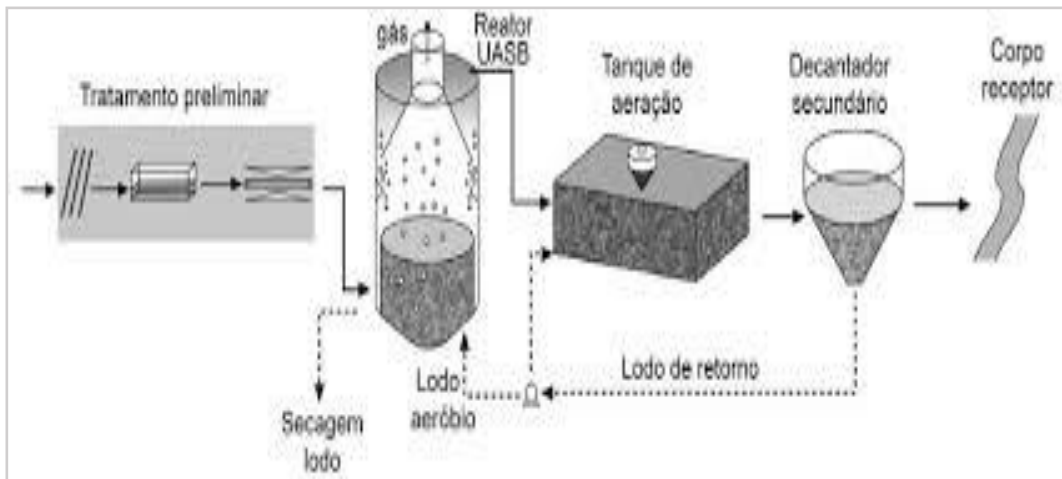
Figura 15 – Estação de Tratamento de Esgoto Insular de Florianópolis – CASAN



Fonte: CASAN, 2004.

A nova configuração da ETE de Criciúma contará com sistema de lodo ativado. A figura 16 ilustra as etapas dos tratamentos após melhoria na ETE de Criciúma.

Figura 16 – Fluxograma de um sistema compostos por UASB seguido por lodo ativado, concepção da nova ETE de Criciúma



Fonte: Sperling, 2005.

De acordo com o projeto de melhorias da ETE de Criciúma (CASAN, 2015), o tempo de detenção hidráulica (TDH) resultante em dois tanques de aeração será 5,17h, onde a área de cada reator será 167,4 m² com volume de 837,08 m³ e vazão em cada reator de 45 L.s⁻¹, totalizando 135 L.s⁻¹ quando os três módulos estiverem implantados.

5 CONCLUSÃO

Considerando as concentrações de LAS nas análises e na amostragem realizada na Estação de Tratamento de Criciúma para a realização deste trabalho, percebeu-se o quanto se faz uso de produtos contendo tensoativos pela sociedade.

Analisando os resultados estatísticos obtidos nas campanhas realizadas pela CASAN verificou-se que a eficiência alcançada pelo sistema atual UASB seguido de Filtro Biológico na remoção de LAS foi de 24%, e na amostragem realizada em todas as etapas do sistema da ETE foi notável a remoção de LAS com eficiência de 50% no filtro biológico percolador. A amostragem realizada para este estudo apontou uma eficiência global de remoção de LAS na ETE de Criciúma de 80%, o que significa que é possível o tratamento de LAS em sistemas UASB seguido de Filtro percolador conforme encontrado na literatura.

A TAH na ETE de Criciúma fica em torno de $28\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ no filtro, haja visto que a taxa de aplicação hidráulica como apresentado nas pesquisas pode influenciar na eficiência de remoção, sendo que quanto maior a taxa de aplicação, menor será tal remoção.

Observou-se ainda que a ETE de Criciúma com o sistema UASB seguido de FBP não atende o padrão de emissão da Legislação Estadual pertinente, sendo de $2,0\text{ mg.L}^{-1}$ para substâncias que reagem ao azul de metileno.

No estudo comparativo entre o sistema atual e o sistema futuro da ETE Criciúma, avaliaram-se os resultados obtidos na ETE Insular de Florianópolis que faz uso de lodo ativado e pode-se observar um melhor desempenho no efluente final chegando a uma eficiência de 95%, tendo uma alta capacidade de remoção no tratamento. Este desempenho da ETE Insular está de acordo com o que recomenda a literatura para sistema de lodos ativados, sendo que a mesma atende o padrão de emissão estabelecido pela Legislação.

Analisando esses dados e as melhorias que serão realizadas na ETE de Criciúma na qual passará a ter pós-tratamento por lodo ativado, espera-se que na nova situação, venha a se adequar aos padrões vigentes, apresentando uma maior eficiência na remoção de surfactantes.

Chama a atenção ainda, a elevada concentração de LAS no esgoto bruto de Criciúma frente ao esgoto bruto de Florianópolis. Não foi possível avaliar se a contribuição per capita em Florianópolis é maior do que a de Criciúma, o que seria

um indicativo de maior diluição nos despejos daquela cidade. Porém, é possível que em função das características regionais, o esgoto de Criciúma apresente constituintes que venham a interferir positivamente no método de determinação do LAS adotado pela CASAN.

Desta forma, sugere-se que a empresa avalie a aplicação de outros métodos analíticos ou que desenvolva metodologia que venha a compensar esta possível interferência.

Além disso, sugere-se que se ampliem as análises na ETE, avaliando as eficiências em cada etapa do processo o que possibilita a intervenção pontual visando o aumento de eficiência. Esta indicação deve ser adotada após a implantação das melhorias na ETE.

Outro ponto importante é a inclusão do parâmetro de DQO no monitoramento, uma vez que este parâmetro está relacionado com o processo de degradação do LAS.

Sugere-se continuidade de estudos referentes à relação de remoção de detergentes com agentes interferentes, a partir da análise de sulfato no efluente bruto.

Por último, confirmando que a concentração de LAS no esgoto bruto de Criciúma é realmente maior que a concentração em Florianópolis, sugere-se que a CASAN promova atividades relacionadas à conscientização da população no sentido de incentivar um uso mais responsável destes produtos químicos.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13969**: Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro - RJ: Moderna, 1997. 60 p. Disponível em: <http://www.acquasana.com.br/legislacao/nbr_13969.pdf>. Acesso em: 02 jun. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12209**: Elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgoto sanitários. 2 ed. Rio de Janeiro, 2011. 53 p. Disponível em: <http://www.acquasana.com.br/legislacao/nbr_12209.pdf>. Acesso em: 02 jun. 2016.

BAIN E COMPANY (São Paulo). **POTENCIAL DE DIVERSIFICAÇÃO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA**: Relatório 4 - Tensoativos. São Paulo: Bain e Company, 2014. 52 p. Disponível em: <http://www.chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_rel4_tensoativos.pdf>. Acesso em: 02 jun. 2016.

BAIRD, Colin. **Química ambiental**. 2.ed Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BIGARDI, Tatiana A. Russo et al. Destino de Surfactantes Aniônicos em ETE do Tipo Lagoa Aerada Seguida de Lagoa de Decantação. **Revista Engenharia Virtual: Engenharia Sanitária E Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p.45-48, 03 maio 2003. Trimestral. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes/v8n1/v8n12n05.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2016.

BONFIM, Jefferson Henrique. **Remoção de Surfactantes (LAS) no Tratamento Anaeróbio de Esgotos domésticos**. 2006. 112 f. Dissertação (Mestrado) -Curso de Engenharia Civil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006. Disponível em: <<http://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/5515>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

BRAILE, Pedro. Marcio; CAVALCANTI, José Eduardo W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1979. 764 p.

BRASIL. Resolução Normativa nº 01, de 27 de novembro de 1978. **Aprova as normas a serem obedecidas pelos detergentes e seus congêneres**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/resol/01_78.htm#>. Acesso em: 28 mar. 2016.

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2016.

CASAN (Santa Catarina). Companhia Catarinense de Águas e Saneamento. **Projeto da Estação de Tratamento de Esgoto**: memorial descritivo sistema de

esgotamento sanitário de Criciúma. Florianópolis, 2006. 41p.

CASAN (Santa Catarina). Companhia Catarinense de Águas e Saneamento. **Projeto de melhorias na estação de tratamento de esgoto de Criciúma**. Florianópolis, 2015.19 p.

CASTRO, Sílvia Peres de. **Avaliação da Aplicabilidade de Processos Biológicos no Tratamento de Efluentes Oleosos com Elevada Carga Orgânica 65 p.**

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Da Paraíba, Campina Grande, 2009. Disponível em:

<<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp023727.pdf> >. Acesso em: 10 Mai.2016.

CASTRO, Sílvia Peres de et. al. Estudo sobre o tratamento biológico do lodo ativado em efluentes com alto teor de surfactante. In:ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS- GRADUAÇÃO,X.2010. Paraíba. **Anais...** Brasil, 21 a 22 de outubro de 2010. Disponível em:

<http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2010/anais/arquivos/0078_0311_01.pdf>.

Acesso em: 17 mai. 2016.

CAVALCANTI, José Eduardo W. A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. São Paulo: Engenho, 2009. 453 p.

CHAGAS, Wellington Ferreira. **Estudo de patógenos e metais em lodo digerido bruto e higienizado para fins agrícolas, das estações de tratamento de esgotos da Ilha do Governador e da Penha no estado do Rio de Janeiro**.1999. 89 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2000. Disponível em:

<<http://portaldeseres.icict.fiocruz.br/pdf/FIOCRUZ/2000/chagaswfm/capa.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

COLPANI, Gustavo Lopes. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias**. 2012. 109 f.

Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/100645> >.

Acesso em: 28 mar. 2016.

GARDINGO, Mariana de Faria. **Tratamento de águas e efluentes contendo surfactantes através do sistema peróxido de hidrogênio / hipoclorito**. 2010. 80 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/16388/16388_1.PDF >.

Acesso em: 28 fev. 2016.

LEITE, Gustavo de Souza. **Caracterização, por Espectrometria de Massa, dos Micropoluentes Presentes no Esgoto Bruto e nos Efluentes de um Sistema Combinado Anaeróbio-Aeróbio**. 2008. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

Disponível em:

<http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/2210/1/DISSERTAÇÃO_CaracterizaçãoEspectrometriaMassas.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2016.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: treatment and reuse**. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003. 1819 p.

MORITA, Dione Mari; SANTANA, José Marcos. Comparação entre o método do azul de metileno e cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) para determinação das concentrações de surfactantes aniônicos em esgotos sanitários. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 23.2005. Campo Grande. **Anais...** Mato Grosso, 18 a 23 de setembro de 2005. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/II-289.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

MOTA, Francisco Suetônio Bastos; SPERLING, Marcos von. (Coord.) (.) PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO. Nutrientes de esgoto sanitário / utilização e remoção. Rio de Janeiro: ABES 2009. 430 p. Disponível em: <http://www.bib.unesc.net>. Acesso em: 25 fev.2016.

NITSCHKE, Márcia; PASTORE Glaucia Maria. Biosurfactante: Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 772-776, 11 março 2002. Disponível em: <<www.scielo.br/pdf/qn/v25n5/31068.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

NUNES, José Alves. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 4.ed Aracaju, SE: Gráfica Editora J. Andrade, 2004. 298 p.

OLIVEIRA, Lorena Lima de. **Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) e Caracterização Microbiana em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado**. 2010. 156 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-27042010-132127/pt-br.php> >. Acesso em: 02 mar. 2016.

PENTEADO, Jose Carlos; SEOUD, Omar A. El; CARVALHO, Lilian R. F. Alquilbenzeno Sulfonado Linear: Uma Abordagem Ambiental Analítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p.1038-1046, 18 maio 2006. Disponível em: <www.scielo.br/pdf/qn/v29n5/31068.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2016.

PESSÔA, Constantino Arruda; JORDÃO, Eduardo Pacheco, **Tratamento de esgotos domésticos**, v.1: concepções clássicas de tratamento de esgotos. 2. Ed. – Rio de Janeiro: ABES 1982. 536 p.

RAMOS, Renato Giani; ALEM SOBRINHO, Pedro. Remoção de Surfactantes no Pós-Tratamento de Efluente de Reator UASB Utilizando Filtro Biológico Percolador. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITÁRIA Y AMBIENTAL.28. 2002. Cancun. **Anais...** México, 27 a 31 de outubro de 2002. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/ii-115.pdf>>. Acesso em: 17 fev. 2016.

SANTA CATARINA (Estado). LEI Nº 14.675, de 13 de abril de 2009. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências. Disponível em: < http://www.alesc.sc.gov.br/portal_alesc/legislacao >. Acesso em: 21 abr. 2016.

SOUZA, Amauri Geraldo de. **Ensaio de Biodegradação de Surfactantes em Resíduos Industriais. 2006. 95 p.** Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Departamento de Ciências Naturais Pós-Graduação Multidisciplinar em Física, Química e Neurociências, Universidade Federal de São João Del-Rei, Minas Gerais, 2006. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp023727.pdf>>. Acesso em: 08. Abr.2016.

SOUZA, José Tavares de et al. Tratamento anaeróbio de efluente com presença de óleo mineral e surfactante. In: SIMPOSIO LUSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA, XII. 2006. Figueira da Foz. **Anais eletrônicos...** Portugal: APRH, 2006. Disponível em: < http://www.aprh.pt/xii_silubesa/COMUNICACOES/97.PDF>. Acesso em: 22 fev. 2016.

SPERLING, Marcos Von. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 2.ed Belo Horizonte: DESA, 2002. 243 p.

SPERLING, Marcos Von. **Lodos ativados.** Vol. 4, Belo Horizonte: DESA/ UFMG, 1997.

SPERLING, Marcos Von. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias.** Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3 ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2005. 452 p.

VICENTE, Juliano. **Determinação de surfactantes aniônicos em efluentes de postos revendedores de combustíveis da região da Grande Florianópolis.** 2004. 27 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/105138/Juliano_Vicente.pdf?sequence=1>. Acesso em: 19 maio 2016.

ZAGO NETO, Odone Gino; PINO, José Claudio Del. **TRABALHANDO A QUÍMICA DOS SABÕES E DETERGENTES.** 2011. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.quimica.seed.pr.gov.br/arquivos/File/AIQ_2011/saboes_ufrgs.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2016.