



II-447 - TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES COM ELEVADO TEOR DE SURFACTANTE

Silvia Peres de Castro

Bacharel em Licenciatura Plena em Química. Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental CCT/UEPB.

Joelma Dias

Graduanda em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Estadual da Paraíba- UEPB. Aluna de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq/UEPB.

Luciene Gonçalves Rosa

Bióloga pela Universidade Estadual da Paraíba; Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente pelo PRODEMA/UFPB/UEPB. Aluna do doutorado em Recursos Naturais, UFCG.

José Tavares de Sousa

Mestre em Engenharia Civil, UFPB (1986), Doutor em Hidráulica e Saneamento, USP (1996). Professor do Departamento de Química – Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Wilton Silva Lopes

Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA UFPB/UEPB (2000), Doutor em Química, UFPB (2005). Professor do Departamento de Química – Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Endereço⁽¹⁾: Rua Augusto Borborema, 240 - Cruzeiro. CEP: 58106-130. Campina Grande - PB
e-mail: silvia_peres_castro@hotmail.com

RESUMO

O presente trabalho objetivou tratar efluentes com diferentes concentrações de substâncias surfactantes, através do sistema anaeróbio. Foi instalado e monitorado um reator UASB com volume total de 8,8L. Esse reator foi alimentado com substrato sintético, constituído por uma concentração de surfactante: ácido dodecil benzeno sulfônico, na proporção de 0,1 e de 0,5%, e com correção de pH através de hidróxido de sódio. O reator foi alimentado diariamente com o substrato diluído em esgoto bruto. A partir dos resultados obtidos pode-se verificar que o comportamento do pH no afluente e efluente do reator UASB utilizando ácido a 0,1% e a 0,5% nos respectivos tratamentos não foi submetido a variações altas. Comparando os tratamentos 1 e 2 do respectivo reator UASB, em relação aos sólidos totais observou-se uma média de remoção de 57% para o tratamento 1 e 32% para o tratamento 2. Com relação a remoção de DQO durante o período de monitoramento, a eficiência média foi de 45% para o tratamento com o ácido a concentração de 0,1% e de 56% para o tratamento com ácido a 0,5%. Portanto, verifica-se que o sistema experimental não alcançou resultados que atendesse as exigências previstas na legislação ambiental. Dessa forma, podem-se sugerir como alternativas, a utilização de um pós-tratamento para melhorar a qualidade dos efluentes tratados.

PALAVRAS-CHAVE: ácido sulfônico; LAS; reator UASB.

INTRODUÇÃO

Os surfactantes apresentam grande relevância no mundo inteiro, estima-se que anualmente cerca de 7,2 milhões de toneladas desses compostos químicos são produzidos mundialmente, sendo utilizados em diversos setores industriais, tais como: serviços de limpeza (sabões e detergentes), indústria de petróleo, de cosméticos e produtos de higiene, em indústria têxtil, em formulação de pesticidas, em produtos farmacêuticos, na recuperação de óleo, dentre outros (YING, 2006; NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Durante muito tempo, foi produzido e encontrado nos detergentes sintéticos o surfactante tipo alquibenzenos sulfonados ramificados (ABS), mas, devido a sua resistência à degradação por meios biológicos, a indústria desenvolveu os surfactantes do tipo LAS, análogo ao ABS na capacidade de limpeza, entretanto, com a característica de serem biodegradáveis. Atualmente o LAS representa um dos principais constituintes dos detergentes sintéticos, pertencentes ao grupo dos surfactantes aniônicos. Estima-se que o consumo mundial do LAS em 2000 alcançou cerca de 2,5 milhões de toneladas (PANIZZA, 2005).

As substâncias surfactantes são constituídas por moléculas anfipáticas, que apresentam uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. O grupo apolar é freqüentemente formado por uma cadeia de



hidrocarboneto, que não é facilmente dissolvido na água, enquanto o grupo polar apresenta característica de excelente solvente na água. Quando exposta em uma solução de água e óleo, esses grupos se posicionam formando diferentes interfaces: a fase hidrofóbica se posiciona para interface hidrofóbica (óleo), e a fase hidrofílica para a fase hidrofílica (METCALF e EDDY, 2003; MULLIGAN, 2005).

O LAS é constituído por uma anel aromático sulfonado na posição *para*, que se liga a cadeias alquiladas lineares variando de C_{10} a C_{16} com predominância de C_{10} a C_{13} ^{11,12} (SANZ, et.al., 2003).

Apesar da grande importância econômica dos surfactantes, a eliminação desses compostos no ambiente tem ocasionado diversos problemas ambientais, devido a elevada resistência à degradação por meios biológicos e geralmente estão presentes em altos níveis nas águas residuárias domésticas e industriais. Entre os problemas ambientais ocasionados pela liberação e acúmulo do surfactante LAS nos corpos hídricos está a formação de camadas de espumas, o que acarreta a diminuição da tensão superficial dos fluidos, na diminuição da permeabilidade da luz, na concentração do oxigênio dissolvido, acarretando desequilíbrios dos ecossistemas aquáticos, além da incapacidade de autodepuração, e eutrofização artificial de corpos d'água, quando ocorre agregação de fosfatos (HRSAK, et.al., 1995; METCALF e EDDY, 2003; PENTEADO, et. al., 2006).

Para amenizar esses impactos a legislação ambiental através da Portaria nº 874, de 5/11/98, da Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (BRASIL, 1998), fixou como padrão de referência de biodegradabilidade o n-dodecilbenzeno sulfonato de sódio e considera biodegradáveis substâncias tenso-ativas aniônicas com grau de biodegradabilidade mínima de 90% em relação ao padrão. E mais recente, a Resolução de Nº 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005), prescreve o lançamento limite de substâncias tenso-ativas de 0,5 mg/L LAS para águas doces e 0,2 mg/L LAS para águas salinas e salobras.

Estudos comprovam que as bactérias anaeróbias podem utilizar os sulfonados aromáticos como fonte de carbono e energia. A biodegradação do LAS envolve a quebra da cadeia alquílica, do grupo sulfonato e finalmente do anel aromático. A etapa final na mineralização do LAS é a abertura do anel aromático. Quando isto ocorre há formação de biomassa, gás carbônico, água e sulfato de sódio. Na degradação biológica do LAS, a etapa mais difícil é a ruptura da ligação do radical alquila com o anel aromático.

As potencialidades dos sistemas anaeróbios de tratamento de resíduos, tais como: o baixo custo, a simplicidade operacional e baixa produção de sólidos, aliadas às elevadas temperaturas, encontradas no Brasil, têm ocasionados patamares de destaque a esses sistemas de tratamento, principalmente os reatores de UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).

Considerando-se a necessidade de se ampliar os conhecimentos a cerca da degradação do LAS em condições anaeróbias, associadas à necessidade de se utilizar tecnologias acessíveis economicamente e de fácil operação, esse trabalho objetivou tratar efluentes com diferentes concentrações de substâncias surfactantes, através de sistema anaeróbio.

MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário (EXTRABES), localizado no bairro do Tambor, na cidade de Campina Grande/ PB, com coordenadas geográficas de 07° 13' S e 35° 52' W e altitude de 550 m.

Para a realização do trabalho experimental foi instalado e monitorado um reator UASB, com 0,15 de diâmetro, altura de 0,50 m e volume total de 8,8L, sendo o volume útil de 8,2L. O tempo de detenção hidráulica foi de doze horas, com uma vazão de alimentação de 16,4L/dia e Carga orgânica aplicada variou de 2,40 a 8,07Kg DQO.dia⁻¹.m⁻³. Esses parâmetros físicos e operacionais utilizados no sistema experimental estão apresentados na Tabela 1.



Tabela 1: Parâmetros físicos e operacionais do reator UASB

Parâmetros operacionais do reator UASB	
Altura do reator (m)	0,50
Diâmetro (m)	0,15
Volume total (m ³)	8,80
Volume útil (L)	8,2
Forma de alimentação	contínua
Volume do inóculo (L)	2,5
TDH (h)	12,0
Vazão média (L/dia)	16,4
Carga aplicada (kg.DQO.dia ⁻¹ .m ⁻³)	2,40 a 8,07

Preparação do Substrato

Para a alimentação do reator UASB, foi sintetizado um substrato constituído por uma concentração de surfactante, a base de ácido sulfônico (ácido dodecil benzeno sulfônico), nas proporções de 0,1% e de 0,5%, diluído em esgoto bruto, considerado no presente trabalho como T₁ e T₂, por fim foi adicionado hidróxido de sódio para correção do pH.

Inoculação do reator

O reator UASB foi inoculado com aproximadamente 30% do seu volume útil, com lodo anaeróbio, conforme recomenda Chernicharo (1997). O reator foi alimentado diariamente, com o substrato sintetizado diluído em esgoto bruto. Este afluente era levado continuamente até o reator UASB com o auxílio de uma bomba de pulso e as vazões eram registradas duas vezes ao longo do dia. No lodo utilizado para inocular o reator e no material afluente e efluente do UASB, foram analisados os seguintes parâmetros: sólidos totais, DQO, pH, alcalinidade e ácidos graxos. Os parâmetros foram determinados de acordo com os métodos preconizados por APHA (1998).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as tendências das evoluções temporais do pH, no material afluente e efluente do reator, considerando os tratamentos 1 e 2, com concentrações de ácido a 0,1% e 0,5% respectivamente.

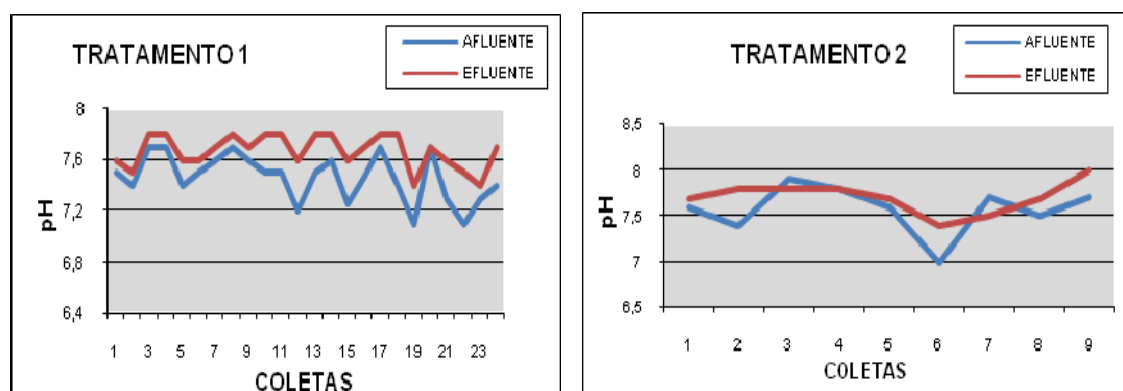


Figura 1 - Comportamento do pH no afluente e efluente do reator UASB utilizando ácido a 0,1% e a 0,5% nos respectivos tratamentos.

Observando-se os dados expostos na Figura 1, verifica-se que o pH afluente do reator UASB com ácido a 0,1% teve uma variação de 7,1 a 7,7, visto que o pH foi corrigido para aproximadamente 7,0 no substrato sintetizado, esta variação pode ter sido ocasionada pela adição do esgoto bruto, que, segundo Metcalf; Eddy (2003), tem um pH na faixa de 6,5 a 7,5. O pH efluente permaneceu na faixa de 7,4 a 7,8.

Com relação ao ácido em concentração de 0,5%, percebe-se que a variação do pH do afluente manteve-se em torno de 7,0 a 7,6, enquanto o efluente variou de 7,4 a 8,0. Desse modo, pode-se entender que o reator UASB não foi submetido a grandes variações de pH, ao ponto de interferir na atuação principalmente das arqueas metanogênicas, pois como afirma Barana (2001), tanto as arqueas acidogênicas e essencialmente as metanogênicas, apresentam um pH ótimo de crescimento em torno de 7,0.

Nievas et. al. (2005) em experimento com hidrocarbonetos provenientes de navios, verificou que a biodegradação sofre intensa influência do fator pH, destacando que para reduzir o tempo de detenção hidráulica, o meio de cultura deve ser neutralizado, apresentando faixa ótima em torno de pH 6.5 -7.5, de forma a aumentar a taxa do biodegradação.

As tendências dos sólidos totais na presença de ácido com concentração a 0,1% e na presença de ácido com concentração a 0,5% durante o período de monitoramento do sistema experimental, estão representadas na Figura 2 respectivamente.

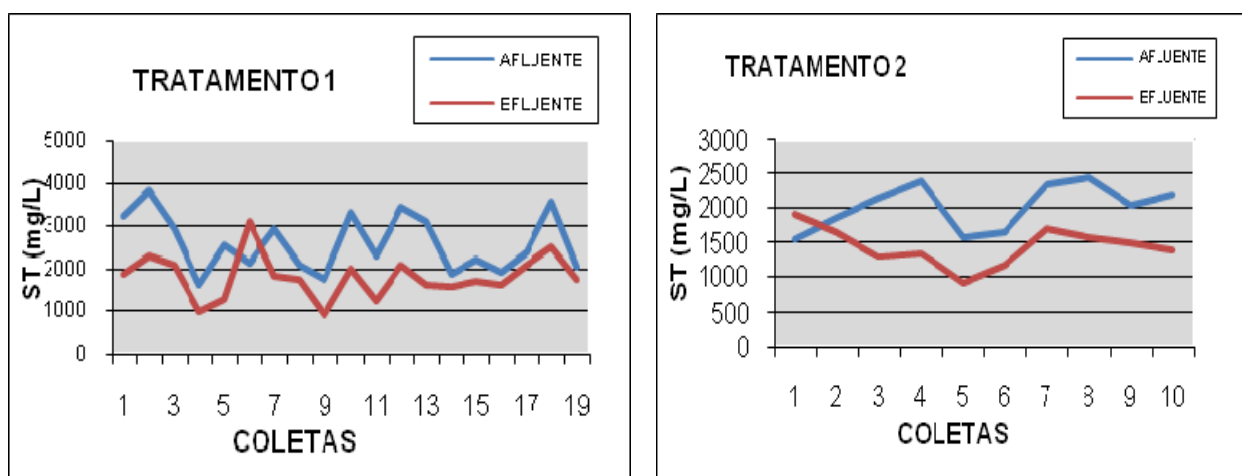


Figura 2 - Comportamento dos Sólidos Totais no afluente e efluente do reator UASB utilizando ácido a 0,1% e a 0,5% nos respectivos tratamentos.

Analisando os resultados expostos na Figura 2 pode-se verificar que os sólidos totais na presença do ácido com concentração a 0,1%, apresentou para o afluente uma variação de 3824 mg.L^{-1} a 1612 mg.L^{-1} e para o efluente a variação de 2092 mg.L^{-1} a 904 mg.L^{-1} . Os sólidos totais na presença do ácido com concentração a 0,5%, sofreu alterações para o afluente entre 2408 mg.L^{-1} a 1560 mg.L^{-1} , e para o efluente em torno de 1720 mg.L^{-1} a 916 mg.L^{-1} , afirmando uma eficiência média de remoção de sólidos totais de aproximadamente 32%. Percebe-se que o processo obteve uma eficiência considerável, e embora a concentração do ácido a 0,1% tenha apresentado uma remoção mais elevada, vale salientar que o período de monitoramento foi relativamente maior que o monitoramento do ácido a concentração do ácido a 0,5%.

Na Figuras 3 encontram-se os valores de DQO nos tratamentos 1 e 2, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

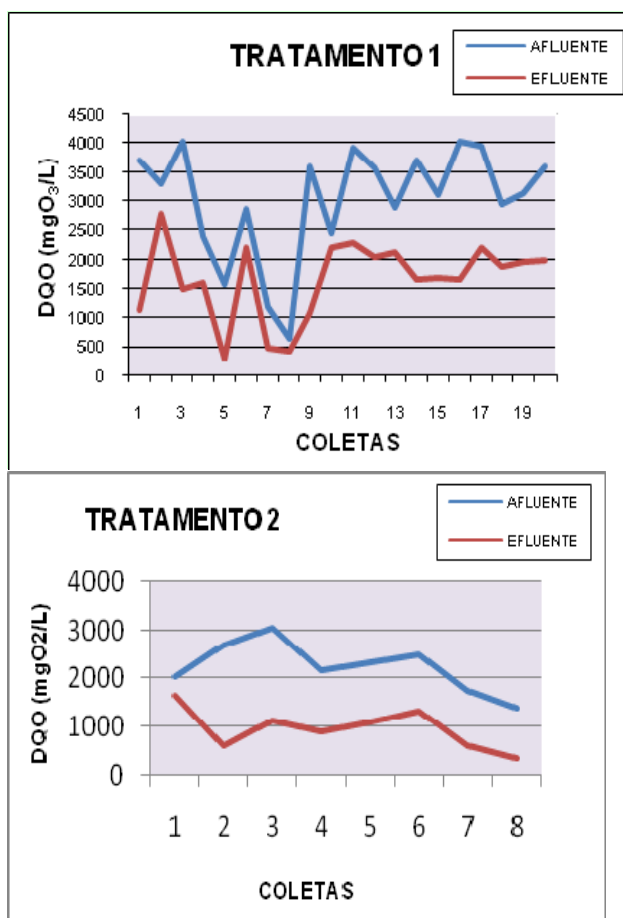


Figura 3 - Comportamento do DQO no afluente e efluente do reator UASB utilizando utilizando ácido a 0,1% e a 0,5% nos respectivos tratamentos.

Analisando a Figura 4 verificam-se que os valores de DQO no substrato com concentração de ácido a 0,1% apresentando uma variação de $1200\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ a $4037\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ no afluente, enquanto no efluente obteve-se $1091\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ a $2296\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$, demonstrando uma eficiência de remoção média de DQO de 45%. Esses resultados aproximam-se dos valores encontrados em trabalho realizado por Duarte et al. (2005), com dois reatores anaeróbios horizontais de leito fixo com biomassa imobilizada, tratando LAS com diferentes concentrações nutritivas, o qual obteve uma remoção de DQO em torno de 50%.

Para o Tratamento 2 ácido na concentração de 0,5% como expresso na Figura 3, a variação foi de $2704\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ a $1402\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ para o efluente, enquanto para o efluente apresentou uma variação de 1665 a $607\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$, tendo assim, uma eficiência bem significativa de 56% de remoção de DQO.

Sanz, et. al. (2003) operando dois reatores UASB com surfactantes obtiveram uma remoção de até 91%, enfatizando esse potencial de remoção ocorreu devido a presença de microrganismos capazes de utilizar os constituintes do LAS como fonte de carbono. Ogbulie, et. al. (2008) estudando a biodegradação de detergentes através da flora bacteriana aquática do rio Otamiri, na Nigéria, constatou que cinco gêneros de bactérias (*Pseudomonas*, *Bacillus*, *Actinomyces*, *Corynebacterium* e *Staphylococcus aureus*) utilizaram o LAS como fonte de carbono.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas condições de operação do sistema a remoção de matéria orgânica expressa na forma de DQO foi 45% e 56% para os Tratamentos 1 e 2 respectivamente. Este pré-tratamento é significativo, no entanto, o efluente produzido exige um pós-tratamento para que possa ser lançado no ambiente seguindo as exigências da legislação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA- American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20ª Edition., Washington D.C, 1998.
2. BARANA, A. C. **Avaliação de Tratamento de Manipueira em Biodigestores Fase Acidogênica e Metanogênica**. Botucatu, 2001. 82p. Tese (Doutorado em agronomia – área de concentração em energia na agricultura). Faculdade de Ciências Agronômicas, Faculdade Estadual Paulista.
3. _____. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Ministério do Meio Ambiente do Brasil. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 05 de maio 2005.
4. _____. Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. **PORTARIA Nº 874 de 05 de novembro de 1998**. Dispõe sobre a Biodegradabilidade dos tensoativos aniônicos para produtos Saneantes domissanitários. Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 05 de novembro de 1998.
5. CHERNICHARO, C. A. L. Reatores anaeróbios. Belo Horizonte: DESA/UFGM, 1997.
6. DUARTE, I. C. S.; et. al. **Tratamento de linear alquilbenzeno sulfonato em reator anaeróbio horizontal de leito fixo**. In: anais do IV SEMINÁRIO DO PROJETO TEMÁTICO. São Carlos/SP, 2005.
7. HRSACK, D. et. al. **Biodegradation of linear alkylbenzenesulphonates (LAS) by methanotrophic-heterotrophic cultures**. In: Journal Applied Bacteriology, v. 78 (1995), 487-494.
8. MULLIGAN, C.N. **Environmental application for biosurfactants**. In: Environmental Pollution, v. 133, p. 183-198, 2005.
9. NIEVAS, M. L. et. al. **Effect of pH modification on bilge waste biodegradation by a native microbial community**. In: Internacional Biodeterioration & Biodegradation. Vol. 56, Out/2005.
10. NITSCHINE, M.; PASTORE, G. M. **Biossurfactante: Propriedades e aplicações**. In: Química Nova, v. 25, nº 5. São Paulo, Sept/ Oct, 2002.
11. OGBULIE, T. E.; et. al. **Biodegradação de detergentes pela flora aquática bacteriana do rio Otamiri, Nigéria**. In: African Journal of Biotechnology. Vol. 7 (6), pp. 824-830. Mar/2008.
12. PANIZZA, M.; et. al. **Electrochemical degradation of anionic surfactants**. In: Journal of Applied Electrochemistry, 35:357–361, 2005.
13. PENTEADO, J. C. P. et. al. **Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica**. In: Quim. Nova, Vol. 29, No. 5, 1038-1046, 2006.
14. METCALF & EDDY. Wastewater engineering treatment disposal reuse. 4ªed. New York: McGraw- Hill Book, 2003.
15. SANZ, J. L. et. al. **Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors**. In: Biodegradation, v. 14: 57-64, 2003.
16. YING, G. G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. In: Environment Internacional, v. 32 , 417- 431, 2006.