



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

LUIZ GALDINO DA SILVA

**DETERMINAÇÃO E REMOÇÃO DO ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO
(LAS) DE ESGOTO DOMÉSTICO EM REATORES HÍBRIDOS SEQUENCIAIS
ANAERÓBIO E AERÓBIO**

Recife - PE

2024

LUIZ GALDINO DA SILVA

**DETERMINAÇÃO E REMOÇÃO DO ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO
(LAS) DE ESGOTO DOMÉSTICO EM REATORES HÍBRIDOS SEQUENCIAIS
ANAERÓBIO E AERÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE em Engenharia Civil. Área de Concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientador: Prof. Dr. Mario Takayuki Kato

Recife - PE

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Luiz Galdino da.

Determinação e Remoção do Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) de Esgoto Doméstico em Reatores Híbridos Sequenciais Anaeróbio e Aeróbio / Luiz Galdino da Silva. - Recife, 2024. 75p.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Tecnologia e Geociências, Pós Graduação em Engenharia Civil. Orientação: Mario Takayuki Kato.

1. Cromatografia Líquida; 2. LAS; 3. Tratamento Anaeróbio e Aeróbio. I. Kato, Mario Takayuki. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 624

LUIZ GALDINO DA SILVA

**DETERMINAÇÃO E REMOÇÃO DO ALQUILBENZENO LINEAR
SULFONADO (LAS) DE ESGOTO DOMÉSTICO EM REATORES
HÍBRIDOS SEQUENCIAIS ANAERÓBIO E AERÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE em Engenharia Civil. Área de Concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Aprovada em 17/07/2024

Orientador: Prof. Dr. Mario Takayuki Kato – UFPE

BANCA EXAMINADORA

participação por videoconferência
Prof.^a Dr.^a Bruna Scandolara Magnus (examinadora interna)
Universidade Federal de Pernambuco

participação por videoconferência
Prof.^a Dr.^a Paula Loureiro Paulo (examinadora externa)
Universidade Federal do Mato Grosso do Sul

participação por videoconferência
Dr.^a Shyrlane Torres Soares Veras (examinadora externa)
Aegea Saneamento

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais **Josefa Maria da Trindade** e **José Galdino da Silva** (*in memoriam*) pela incansável luta durante toda a vida para garantir que eu alcançasse tudo aquilo que almejasse e ao meu irmão **Aluizio Galdino da Silva**. Vocês são exemplos de bons seres humanos com quem tive e tenho a oportunidade de aprender com seus aprendizados que me guiaram e guiam dia a dia para ser alguém melhor.

Um agradecimento mais que especial ao meu **orientador professor Mario Kato**, que muito agradeço por todo conhecimento passado e pelo apoio durante a pesquisa. Foi uma experiência inigualável poder aprender com o senhor.

Também não posso deixar de agradecer às professoras **Lourdinha Florencio**, **Sávia Gavazza** e **Bruna Scandolara Magnus** e aos **professores Fabricio Motteran** e **Wanderli Moreira Leite**, que contribuíram de forma direta ou indireta no desenvolvimento do trabalho, realizando questionamentos pertinentes para uma melhor realização do trabalho.

Agradeço também às professoras **Bruna Scandolara Magnus** e **Paula Loureiro Paulo** e a Dra. **Shyrlanes Torres Soares Veras** por disponibilizarem parte dos seus tempos para avaliar e contribuir com o meu trabalho.

Aos técnicos do laboratório integrado LSA-UFPE (LSA, LAIRE) e LABIOTA, **Ronaldo Fonseca**, **Danúbia Freitas** e **Iago Silva** pelo coleguismo e ajuda ao longo do desenvolvimento desta pesquisa. Aos colegas **Nathália Bonfim** e **Joelinthon Costa**, companheiros de equipe sobre estudos de remoção de LAS em sistemas anaeróbios.

Agradeço também a todos os colegas e amigos conquistados ao longo do tempo que passei no LSA-UFPE e que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.

Finalmente agradeço à **Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE)** por conceder a bolsa de mestrado, que tornou possível que o presente trabalho fosse desenvolvido com total dedicação e à **CEPSA Química (Espanha)** e **DETEN Química (Camaçari BA - Brasil)** por ter financiado o desenvolvimento de várias pesquisas sobre LAS desde 2002.

RESUMO

Foi implantado um método cromatográfico para quantificação de alquilbenzeno linear sulfonato (LAS) no afluente, efluente e lodo de estação de tratamento de esgoto. Na implantação do método cromatográfico foi utilizada uma coluna cromatográfica analítica com fase estacionária de octadecilsilano (fase reversa). Os resultados mostraram que esta coluna, associada aos solventes água, acetonitrila, ácido acético e trietilamina, estes dois últimos compostos utilizados como par iônico, separaram completamente os 4 homólogos constituintes da mistura comercial do LAS e de alguns de seus isômeros de posição. Isso permitiu avaliar qualitativamente a biodegradação do LAS a partir da não identificação de alguns isômeros de posição de seus homólogos nos cromatogramas das análises de amostras reais. Previamente à análise cromatográfica, foi avaliado o pré-tratamento das amostras sem e com colunas de extração em fase sólida. Neste caso, foram testadas as fases estacionárias de quaternário de amônio (troca aniônica forte) e octadecilsilano. A extração em fase sólida foi necessária para amostras de um outro trabalho com água de rios, seja para concentrar o LAS ou para remover interferência na matriz; porém, para amostras dos sistemas de tratamento anaeróbio seguido de aeróbio, a extração em fase sólida mostrou-se desnecessária. A recuperação de homólogos de LAS após os procedimentos analíticos para preparação das amostras foi de 90 a 110%, com precisão de 1 a 5%. Após a implantação do método cromatográfico de análise e de preparação de amostras, foi avaliada a remoção do LAS em dois sistemas de tratamento em escala piloto compostos por tratamento biológico anaeróbio seguido de aeróbio; aos quais foram aplicadas diferentes taxas de recirculação dos efluentes dos reatores aeróbios para os anaeróbios. Cada sistema de tratamento era composto por um reator de manta de lodo e fluxo ascendente mais filtro anaeróbio (reatores anaeróbios), seguido de lodos ativados e biofiltro aeróbio submerso (reatores aeróbios). Os resultados obtidos mostraram que os reatores anaeróbios não foram eficientes na remoção do LAS, principalmente após a recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios para os anaeróbios; pois, as concentrações de LAS efluente dos reatores anaeróbios foram maiores que as do afluente. Já os reatores aeróbios conseguiram remover eficientemente, por adsorção ao lodo e biodegradação, o LAS efluente dos reatores anaeróbios. Esta última foi confirmada a partir da análise dos cromatogramas das amostras, nos quais não foram detectados alguns dos isômeros de posição constituintes do LAS, principalmente os com os grupos fenilsulfonatos mais afastados do grupo metil terminal da cadeia alquílica linear.

Palavras-chave: Cromatografia líquida; LAS; tratamento anaeróbio/aeróbio.

ABSTRACT

A chromatographic method was implemented for the quantification of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) in the influent, effluent and sludge of a wastewater treatment plant. An analytical chromatographic column with an octadecylsilane stationary phase (reversed phase) was used to implement the chromatographic method. The results showed that this column, combined with the solvents water, acetonitrile, acetic acid and triethylamine, the latter two compounds used as ion pairs, completely separated the 4 homologues that make up the commercial LAS mixture and some of its positional isomers. This allowed a qualitative assessment of the biodegradation of LAS, since some of the positional isomers of its homologues were not identified in the chromatograms of the analyses of real samples. Prior to the chromatographic analysis, the pretreatment of the samples without and with solid phase extraction columns was evaluated. The stationary phases tested were quaternary ammonium (strong anion exchange) and octadecylsilane. Solid phase extraction was necessary for samples from another river water study, either to concentrate the LAS or to remove matrix interferences, but proved unnecessary for samples from anaerobic treatment systems followed by aerobic treatment. The recovery of LAS homologues after the analytical procedures for sample preparation was between 90 and 110%, with an accuracy of 1 to 5%. After the implementation of the chromatographic method of analysis and sample preparation, the removal of LAS was evaluated in two pilot-scale treatment systems consisting of anaerobic biological treatment followed by aerobic treatment, using different rates of recirculation of the effluent from the aerobic to the anaerobic reactors. Each treatment system consisted of an upflow sludge blanket reactor plus anaerobic filter (anaerobic reactors) followed by activated sludge and submerged aerobic biofilter (aerobic reactors). The results obtained showed that the anaerobic reactors were not efficient in removing LAS, especially after recirculation of the treated effluent from the aerobic reactors to the anaerobic reactors, since the concentrations of LAS in the effluent of the anaerobic reactors were higher than those in the influent. The aerobic reactors were able to efficiently remove the LAS effluent from the anaerobic reactors by adsorption to the sludge and biodegradation. The latter was confirmed by analysing the chromatograms of the samples, in which some of the positional isomers constituting LAS were not detected, especially those with phenylsulphonate groups farthest from the terminal methyl group of the linear alkyl chain.

Keywords: Liquid chromatography; LAS; anaerobic/aerobic treatment

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação das partes hidrofóbica e hidrofílica de um surfactante	5
Figura 2 -	Efeitos dos surfactantes na tensão superficial da água	6
Figura 3 -	Ação dos surfactantes na limpeza de utensílios domésticos ou industriais	6
Figura 4 -	Caminho dos surfactantes no meio ambiente	7
Figura 5 -	Espumas nos rios Tietê, Brasil; Santiago, México; Balsillas, Colômbia; Yamuna, Índia, e; no lago Bendallur, Índia, e na praia de Marina Beach, Índia	8
Figura 6 -	Espumas transportadas do rio Balsillas para a cidade de Mosquera (Colômbia)	9
Figura 7 -	Estrutura dos surfactantes aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfotéricos	11
Figura 8 -	Aplicação e consumo de surfactantes em geral no mundo e no Brasil. Consumo e aplicação por classe, por produto versus classe e consumo dos principais surfactantes de cada classe no Brasil	12
Figura 9 -	Fórmulas estruturais dos surfactantes LAS, AES, AS e SAS	13
Figura 10 -	Fórmulas estruturais dos surfactantes LAS e ABS	13
Figura 11 -	Subprodutos da biodegradação primária e total do surfactante LAS	15
Figura 12 -	Fórmulas estruturais dos surfactantes APEO e AES linear e ramificado	16
Figura 13 -	Fórmula estrutural do APEO e do subproduto da sua biodegradação primária aeróbia, os NP	17
Figura 14 -	Fórmula estrutural dos sais quaternários de amônio, DDAC, ATAC e BAC	18
Figura 15 -	Fórmula estrutural dos CAPB, e sua estrutura em meio ácido, básico e neutro	20
Figura 16 -	Estrutura molecular do LAS e isômeros de posição do homólogo C ₁₀	29
Figura 17 -	Mecanismo simplificado da reação de Friedel Crafts com o catalizador HF para síntese do LAB	30
Figura 18 -	Mecanismo simplificado da síntese do LAS pelos mecanismos de sulfonação e posterior neutralização	31
Figura 19 -	Mecanismo proposto para a ω -oxigenação seguida da ω -oxidação e tioesterificação da cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS em ambiente aeróbio	36
Figura 20 -	Mecanismo proposto para as β -oxidações da cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS em ambiente aeróbio	36
Figura 21 -	Mecanismo proposto para a dessulfonação e clivagem do anel aromático dos homólogos e isômeros do LAS em ambiente aeróbio	37

Figura 22 -	Mecanismo proposto para a oxidação e tioesterificação da cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS em ambiente anaeróbico pela adição de fumarato	38
Figura 23 -	Mecanismo proposto para as β -oxidações da cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS em ambiente anaeróbico	38
Figura 24 -	Estrutura molecular com os raios atômicos e preenchimento de espaço dos isômeros 2-fenil-C ₁₀ -LAS e 5-fenil-C ₁₀ -LAS	39
Figura 25 -	Esquema ilustrativo dos reatores em escala piloto utilizados no trabalho	41
Figura 26 -	Concentrador de amostras a vácuo e cromatógrafo líquido do LSA-UFPE utilizados na preparação de amostras e determinação de LAS	46
Figura 27 -	Cromatograma do LAS no padrão comercial e amostras de esgoto	51
Figura 28 -	Cromatograma da análise de LAS em efluente doméstico tratado pela tecnologia aeróbia	52
Figura 29 -	Cromatogramas da análise do homólogo C ₁₀ do LAS e seus respectivos isômeros de posição 2, 3, 4 e 5 - fenil no início do experimento, seguido da análise após 30 dias e 40 dias do início do experimento	53
Figura 30 -	Cromatogramas da análise de LAS em lodo de ETE, sedimento e água de rio	54
Figura 31 -	Cromatogramas da análise de LAS em água superficial (rio) sem pré-tratamento por SPE	55
Figura 32 -	Concentrações pontuais de LAS no afluente e efluente das unidades anaeróbicas e aeróbicas dos sistemas de tratamento 1 (a) e 2 (b) na taxa de recirculação de 0%	58
Figura 33 -	Concentrações pontuais de LAS no afluente e efluente das unidades anaeróbicas e aeróbicas dos sistemas de tratamento 1 (a) e 2 (b) na taxa de recirculação de 50%	59
Figura 34 -	Concentrações pontuais de LAS no afluente e efluente das unidades anaeróbicas e aeróbicas dos sistemas de tratamento 1 (a) e 2 (b) na taxa de recirculação de 100%	59
Figura 35 -	Concentrações médias de LAS nos afluentes e efluentes dos sistemas de tratamento 1 (a) e 2 (b) nas taxas de recirculação de 0, 50 e 100%	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Principais aplicações do LAS, AES, AS e SAS	14
Tabela 2 -	Valores estimados da PNEC para os surfactantes AES, AS, SAS e LAS na União Europeia	14
Tabela 3 -	Biodegradação aeróbia, anaeróbia e $t_{1/2}$ em águas de rios dos surfactantes AES, AS, SAS e LAS	15
Tabela 4 -	Principais aplicações dos AE e APEO	17
Tabela 5 -	Valores estimados da PNEC para os AE e APEO	17
Tabela 6 -	Biodegradação dos AE e APEO em ambiente aeróbio, anaeróbio e $t_{1/2}$ em águas de rios	18
Tabela 7 -	Principais aplicações dos QAC mais consumidos	19
Tabela 8 -	Biodegradação dos DDAC, ATAC e BAC em ambiente aeróbio, anaeróbio e água de rio	19
Tabela 9 -	Biodegradação do CAPB em ambiente aeróbio e anaeróbio	21
Tabela 10 -	Métodos espectrofotométricos para determinação de surfactantes totais	21
Tabela 11 -	Valores de K_s para diferentes surfactantes em diferentes matrizes	23
Tabela 12 -	Concentração e remoção de surfactantes aniônicos em ETE	25
Tabela 13 -	Concentração e remoção de surfactantes não iônicos em ETE	26
Tabela 14 -	Concentração e remoção de surfactantes catiônicos em ETE	27
Tabela 15 -	Concentrações de surfactantes aniônicos, não iônicos e catiônicos em lodo de ETE submetido a digestão aeróbia e anaeróbia	28
Tabela 16 -	Composição percentual dos homólogos na mistura do LAS comercial	29
Tabela 17 -	Composição percentual dos isômeros de posição na mistura do LAS comercial	31
Tabela 18 -	Concentrações efluentes e remoção de LAS comercial em ETE em escala plena ao redor do mundo	32
Tabela 19 -	Classificação da dureza das águas	33
Tabela 20 -	Valores do K_{ps} do $\text{Ca}(\text{LAS})_2$ e seus homólogos	33
Tabela 21 -	Estimativas a partir de dados experimentais para a massa molecular, solubilidade e coeficiente de adsorção dos homólogos do LAS em lodo	34
Tabela 22 -	Concentrações de LAS em lodos de ETE anaeróbia e aeróbia	35
Tabela 23 -	Relação entre os coeficientes de adsorção dos homólogos do LAS e a dureza das águas	35

Tabela 24 -	Dimensões e condições operacionais dos reatores dos sistemas de tratamento 1 e 2	42
Tabela 25 -	Taxas de recirculação número de coletas e tempo de duração dos experimentos em cada taxa de recirculação aplicada ao efluente tratado dos reatores aeróbios	43
Tabela 26 -	Velocidades ascensionais e TDH do efluente nas unidades anaeróbias e aeróbias dos sistemas de tratamento 1 e 2 nas diferentes taxas de recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios	44
Tabela 27 -	Pontos de coleta e descrição das amostras coletadas	44
Tabela 28 -	Parâmetros metodológicos para a identificação e quantificação dos homólogos do LAS por CLAE-UV-vis	45
Tabela 29 -	ANOVA e teste-F para comprovar a adequação dos dados experimentais a uma equação de regressão linear (curva de calibração)	48
Tabela 30 -	Equações matemáticas para determinação do LD, LQ e erro experimental dos valores de LQ pelos parâmetros da curva de calibração	49
Figura 31 -	Equações matemáticas para determinação da precisão, exatidão e coeficiente de variação do método analítico de preparação de amostras e cromatográfico	50
Tabela 32 -	Resultados da ANOVA para a validação da equação de regressão do homólogo C ₁₀ do LAS	56
Tabela 33 -	Resultados da ANOVA para a validação da equação de regressão do homólogo C ₁₁ do LAS	56
Tabela 34 -	Resultados da ANOVA para a validação da equação de regressão do homólogo C ₁₂ do LAS	56
Tabela 35 -	Resultados da ANOVA para a validação da equação de regressão do homólogo C ₁₃ do LAS	56
Tabela 36 -	Coeficientes das equações de regressão e limites de detecção e quantificação do método cromatográfico para quantificação dos 4 homólogos do LAS	57
Tabela 37 -	Recuperação, precisão e coeficientes de variação (CV) para a determinação dos homólogos do LAS em amostras de afluente e efluente doméstico	58
Tabela 38 -	Carga de LAS afluente e efluente aos reatores anaeróbios e aeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2	61
Tabela 39 -	Remoção percentual de LAS nos reatores anaeróbios e aeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2	62

Tabela 40 - Tratamento estatístico (teste-t) aplicado para avaliar a eficiência de remoção do LAS nos reatores anaeróbios, aeróbios e nos sistemas de tratamento 1 e 2 62

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	JUSTIFICATIVA PARA O TRABALHO	3
3	OBJETIVOS	4
3.1	GERAL	4
3.2	ESPECÍFICOS	4
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1	SURFACTANTES: INFORMAÇÕES GERAIS	5
4.1.1	Definição e aplicações	5
4.1.2	Tensão superficial e interfacial	5
4.1.3	Impactos ambientais	7
4.1.4	Principais classes dos surfactantes sintéticos	10
4.1.5	Consumo de surfactantes sintéticos no mundo e no Brasil.....	11
4.2	SURFACTANTES: CONSUMO, APLICAÇÕES, TOXICIDADE E BIODEGRADAÇÃO.....	13
4.2.1	Surfactantes aniônicos.....	13
4.2.1.1	Consumo	13
4.2.1.2	Aplicações.....	14
4.2.1.3	Toxicidade.....	14
4.2.1.4	Biodegradação	15
4.2.2	Surfactantes não iônicos	16
4.2.2.1	Consumo	16
4.2.2.2	Aplicações.....	17
4.2.2.3	Toxicidade.....	17
4.2.2.4	Biodegradação	17
4.2.3	Surfactantes catiônicos.....	18
4.2.3.1	Consumo	18
4.2.3.2	Aplicações.....	19
4.2.3.3	Biodegradação	19
4.2.4	Surfactantes anfotéricos	19
4.2.4.1	Consumo e aplicações.....	20

4.2.4.2 Biodegradação	20
4.3 REMOÇÃO DE SURFACTANTES EM ETE	21
4.3.1 Métodos analíticos para determinação de surfactantes	21
4.3.2 Síntese da legislação ambiental brasileira acerca de surfactantes no ambiente.....	22
4.3.3 Concentrações e remoção de surfactantes em ETE.....	22
4.4 ALQUILBENZENO LINEAR SULFONATO (LAS)	29
4.4.1 Estrutura química e composição do LAS comercial	29
4.4.2 Síntese industrial do LAS comercial.....	30
4.4.3 Remoção de LAS em ETE	32
4.4.3.1 Considerações gerais da remoção de LAS em ETE convencionais em escala plena.....	32
4.4.3.2 Precipitação do LAS pelos íons Ca^{2+} e/ou Mg^{2+}	33
4.4.3.3 Adsorção do LAS do lodo.....	34
4.4.3.4 Mecanismo de biodegradação do LAS por micro-organismos aeróbios.....	35
4.4.3.5 Mecanismo de biodegradação do LAS por micro-organismos anaeróbios.....	37
4.4.3.6 Influência da estrutura química dos isômeros de posição do LAS na sua biodegradação.....	39
5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	40
5.1 LOCAL DO ESTUDO.....	40
5.2 CONFIGURAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO EM ESCALA PILOTO	40
5.3 INÓCULO DOS REATORES ANAERÓBIO E AERÓBIO	41
5.4 DIMENSÕES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS REATORES.....	41
5.5 TAXAS DE RECIRCULAÇÃO E PERIODICIDADE DAS COLETAS	42
5.6 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS REATORES APÓS A RECIRCULAÇÃO.....	43
5.7 COLETA DE AMOSTRAS.....	44
5.8 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO LAS NAS AMOSTRAS	45
5.8.1 Método cromatográfico.....	45
5.8.2 Preparação das amostras aquosas para análise cromatográfica.....	46
5.8.3 Validação do método cromatográfico.....	46
5.8.3.1 Seletividade do método cromatográfico.....	47
5.8.3.2 Linearidade do método cromatográfico.....	47
5.8.3.3 Limites de detecção e quantificação do método cromatográfico.....	48

5.8.3.4	Exatidão e precisão do método analítico de preparação de amostras.....	49
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6.1	VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINAÇÃO DE LAS.....	51
6.1.1	Seletividade.....	51
6.1.2	Validação das curvas de calibração e limites de detecção e quantificação do método.....	55
6.1.3	Exatidão e precisão da metodologia analítica	57
6.2	QUANTIFICAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES E REMOÇÃO DE LAS	58
6.2.1	Concentrações pontuais de LAS no afluente e efluente dos sistemas de tratamento.....	58
6.2.2	Concentrações médias de LAS no afluente e efluente dos sistemas de tratamento.....	60
6.2.3	Remoção de LAS nos reatores anaeróbios e aeróbios dos sistemas de tratamento.....	61
7	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

As interações entre população e o meio ambiente têm causado danos a ambos, onde as diversas atividades humanas poluem os recursos naturais, necessários para a qualidade e desenvolvimento da sociedade humana. O aumento populacional e o desenvolvimento econômico e industrial das últimas décadas, levaram a um aumento de compostos sintéticos tóxicos no meio ambiente; e, conseqüentemente, para os seres humanos, que utilizam os recursos naturais. Em 2019, foi estimado que cerca de 208,6 milhões de toneladas de compostos sintéticos tóxicos ao meio ambiente foram lançados no ar, água e solo; dos quais, 81,8 milhões de toneladas são tóxicos à saúde humana (VILLARREAL-REYES *et al.*, 2022).

A identificação e quantificação de antigos e novos compostos sintéticos e/ou naturais (fármacos, estrogênios, pesticidas, retardadores de chama, petroderivados, etc) teve um grande avanço nas últimas décadas, principalmente devido ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de equipamentos analíticos. Estes permitiram identificar, quantificar e estudar os possíveis efeitos tóxicos destes poluentes no meio ambiente e na saúde humana. No entanto, muitos pesquisadores vêm negligenciando o estudo de poluentes antigos, como o alquilbenzeno linear sulfonato (LAS), que pode potencializar os efeitos negativos dos poluentes emergentes, além da sua própria toxicidade para o meio ambiente (LUO *et al.*, 2023).

O LAS é um surfactante aniônico sintético e o princípio ativo dos detergentes para lavar louças e sabões para lavar roupas, sendo o de maior produção e consumo mundial, com uma estimativa de consumo nos países mais industrializados de aproximadamente 3 toneladas/ano (SILVA *et al.*, 2019).

Ao LAS, por ser o surfactante de maior produção e consumo mundial, têm-se atribuído vários impactos ambientais; dos quais são relatados a solubilização de compostos xenobióticos no ambiente aquático, formação de espumas, diminuição da permeabilidade da luz e oxigenação da superfície aquática, diminuição dos micro-organismos do ecossistema aquático e terrestre (BONFIN *et al.*, 2016).

No entanto, a falta de tratamento dos esgotos é a principal causa dos impactos ambientais associados ao LAS e aos demais poluentes presentes nos esgotos. O Brasil produz diariamente cerca de 9,1 milhões de toneladas de esgoto, destes, 43% é coletado e tratado, 18% é coletado e não tratado, 12% é coletado em fossa séptica e 27% não é coletado (ANA, 2017).

A biodegradação aeróbica do LAS é bem definida e conhecida, chegando a 99,9% em estações de tratamento de esgotos (ETE) com lodos ativados (HERA, 2013). Já nos sistemas anaeróbios, resultados prévios mostraram que a biodegradação anaeróbia do LAS não é

significativa; e que os principais mecanismos de sua remoção nestes sistemas são a sua adsorção e precipitação como sais de cálcio e magnésio ao lodo (50 a 68%) (BONFIN *et al.*, 2016). A menor eficiência também tem sido atribuída à inibição dos micro-organismos anaeróbios pelo próprio LAS, constatada em experimentos em escala de laboratório; que em concentrações de 6 a 100 mg.L⁻¹, inibiu a produção de biogás entre 0 e 50% (SILVA *et al.*, 2017b).

Entretanto, em ETE anaeróbias em escala plena, os efeitos negativos do LAS, observados nos testes laboratoriais, podem ser negligenciados, já que nos sistemas em escala plena, a remoção da matéria orgânica e a produção de biogás não são afetadas (WOLF; FEIJTEL, 1998). Isto porque os micro-organismos adaptaram-se a presença do LAS, já que nos sistemas reais, há um suplemento constante de compostos mais facilmente biodegradáveis que ele; ou seja, uma fonte de energia mais facilmente assimilável pelos micro-organismos.

2 JUSTIFICATIVA PARA O TRABALHO

No Brasil, o número de ETE com tratamento anaeróbio tiveram um aumento significativo nas últimas décadas, ainda que estas unidades estejam associadas com um pós-tratamento aeróbio (HAANDEL *et al.*, 2006). O tratamento anaeróbio de esgotos no Brasil é eficiente devido as altas temperaturas na maior parte do país, principalmente no Nordeste (30° C), se comparado aos países situados acima e abaixo da linha do equador e trópico de capricórnio, respectivamente, que marcam temperaturas até muito abaixo de 0 °C; como, por exemplo, os EUA e países europeus. As altas temperaturas favorecem o aumento, atividade metabólica e diversidade dos micro-organismos anaeróbios (HAANDEL *et al.*, 2006). Até o ano de 2017, existiam em todo o Brasil, 3668 ETE, destas, 37% utilizavam alguma unidade anaeróbia; como, reatores anaeróbios (505), lagoas anaeróbias (360) e filtros anaeróbios (215) (ANA, 2017a). Já, na região metropolitana do Recife, estado de Pernambuco, onde o presente trabalho foi realizado, existiam, até 2013, 29 ETE, destas, 13 utilizavam reatores anaeróbios como núcleo central do sistema (45%). No entanto, está previsto para 2035, a implantação de 23 ETE com reatores anaeróbios como núcleo central do tratamento (ANA, 2017b).

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Quantificar as concentrações de LAS em esgoto doméstico não tratado e sua remoção em sistemas de tratamento com tecnologia anaeróbia seguido de aeróbia pela cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção ultravioleta (CLAE-UV).

3.2 ESPECÍFICOS

- Determinar a eficiência de remoção do LAS de esgoto doméstico não tratado em cada unidade de tratamento de um sistema anaeróbio seguido de aeróbio.
- Avaliar a influência de diferentes taxas de recirculação do efluente tratado em um sistema de tratamento anaeróbio seguido de aeróbio na remoção do LAS em cada unidade do sistema.
- Comparar as concentrações efluentes e a remoção do LAS em um sistema de tratamento anaeróbio seguido de aeróbio com diferentes tempos de detenção hidráulica na unidade aeróbia.
- Comprovar a proficiência do método CLAE em realizar a identificação e quantificação do LAS.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

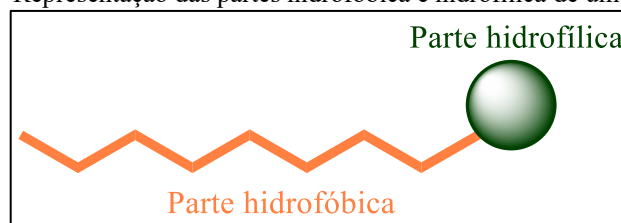
4.1 SURFACTANTES: INFORMAÇÕES GERAIS

4.1.1 Definição e aplicações

Os surfactantes, também denominados tensoativos, são substâncias anfífilas, ou seja, possuem uma parte hidrofóbica (não polar) e outra hidrofílica (polar). A parte hidrofóbica de um surfactante é composta por uma cadeia alquílica; enquanto, a hidrofílica, por uma espécie com carga elétrica fixa ou ressonante (Figura 1) (FELIPE; DIAS, 2017; MANIASSO, 2001).

A maior aplicação dos surfactantes, é como princípio ativo de detergentes, sabões em pó, desinfetantes e amaciantes de roupas, que são essenciais na limpeza doméstica, comercial, industrial e institucional; e, também, nos produtos de higiene e cuidados pessoais, como, xampus, condicionadores de cabelo, sabonetes, cremes dentais, cosméticos, etc. Os surfactantes também são utilizados, mais em menor quantidade, quando comparado aos produtos de limpeza e cuidados pessoais, em lubrificante de máquinas industriais, produtos farmacêuticos e perfumes, por exemplo (MANIASSO, 2001).

Figura 1 - Representação das partes hidrofóbica e hidrofílica de um surfactante

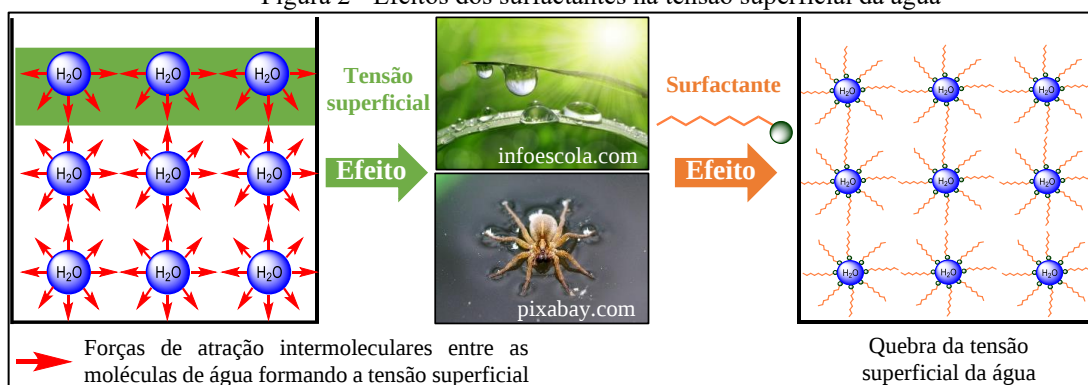


Fonte: o autor (2024).

4.1.2 Tensão superficial e interfacial

A principal propriedade dos surfactantes é sua capacidade de quebrar a tensão superficial e interfacial entre líquidos imiscíveis, favorecendo a miscibilidade de compostos polares e não polares; por exemplo, água (polar) e óleo (não polar) (MANIASSO, 2001). A tensão superficial e interfacial pode ser definida como a formação de uma película elástica superficial entre a interface de líquidos imiscíveis (FELIPE; DIAS, 2017). Na Figura 2, é apresentado uma ilustração de como se dar a tensão superficial na superfície da água, e sua implicação em fenômenos naturais; tais como, a possibilidade de pequenos e médios animais conseguirem se alimentar e se reproduzirem na superfície aquática.

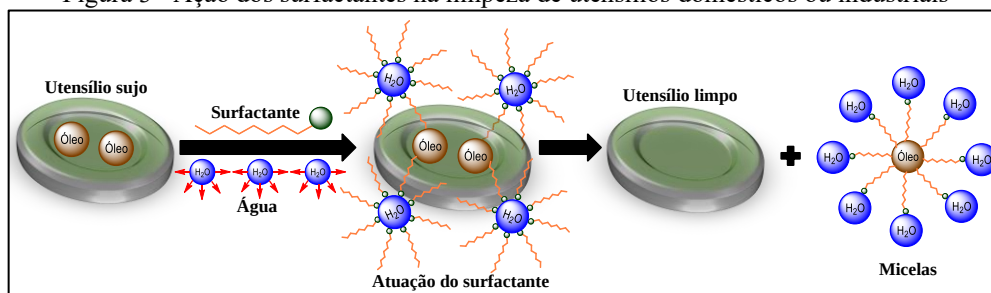
Figura 2 - Efeitos dos surfactantes na tensão superficial da água



Fonte: o autor (2024).

A quebra da tensão superficial ou interfacial de líquidos, faz dos surfactantes, um excelente composto para remoção da sujidade de compostos insolúveis em água nas atividades humanas cotidianas, como, por exemplo, na lavagem de louças, roupas, pisos de estabelecimentos residenciais e comerciais; nas quais, são amplamente utilizados a partir dos detergentes, sabões em pó e desinfetantes, que tem os surfactantes como princípio ativo na sua formulação (FELIPE; DIAS, 2017). Na Figura 3 é apresentada uma ilustração que exemplifica a ação dos surfactantes na lavagem de utensílios domésticos ou industriais, a qual é potencializada pela agitação e formação das espumas; que favorecem a remoção da sujidade gordurosa das superfícies dos utensílios para a água. No entanto, os surfactantes só conseguem remover substâncias gordurosas de utensílios domésticos e industriais quando há a formação de micelas (RIZZATTI; ZANETTE; MELLO, 2009). As micelas são formadas quando a parte hidrofílica do surfactante se liga as moléculas de água e, a parte hidrofóbica, as gorduras (Figura 3); entretanto, a formação de micelas só ocorre quando a concentração de surfactante no meio reacional atinge sua concentração micelar crítica (CMC), a qual é diferente para os diferentes surfactantes (MANIASSO, 2001). Quando um surfactante atinge sua CMC, a micela formada possui de 30 a 200 monômeros do surfactante, e diâmetro de 3 a 6 nm (MANIASSO, 2001; RIZZATTI; ZANETTE; MELLO, 2009).

Figura 3 - Ação dos surfactantes na limpeza de utensílios domésticos ou industriais



Fonte: o autor (2024).

Embora a quebra da tensão superficial e interfacial entre líquidos imiscíveis, promovida por surfactantes seja benéfica nas atividades de limpeza, o que o tornou um composto indispensável para a humanidade; seus efeitos nos corpos hídricos, quando lançados indiscriminadamente, principalmente, devido ao lançamento de esgoto não tratado, são indesejáveis (PENTEADO *et al.*, 2006).

4.1.3 Impactos ambientais

Os surfactantes, quando presentes nos corpos hídricos, dependendo da sua concentração e classe, causam efeitos tóxicos aos micro-organismos, o que compromete a autodepuração das águas e, consecutivamente, sua qualidade (PENTEADO *et al.*, 2006). Vale salientar que as águas superficiais são amplamente utilizadas no abastecimento público e na agricultura (irrigação); e que também, recebem efluentes domésticos, comerciais, institucionais e industriais, muitas vezes sem tratamento adequado. Tendo em vista que os surfactantes são utilizados nas atividades de limpeza doméstica, comercial, institucional e industrial, ele acaba se tornando um dos principais compostos poluidores das águas superficiais (BONFIM *et al.*, 2016; PALMER; HATLEY, 2018; SILVA *et al.*, 2017a).

A ampla utilização de produtos que contém surfactantes nas atividades de limpeza, (15930 Mkg em todo o mundo no ano de 2014), fez destes compostos químicos um dos mais estudados nos efluentes domésticos, comerciais, institucionais, industriais e corpos hídricos (água e sedimento) (PALMER; HATLEY, 2018); este último, o destino final dos surfactantes, seja por via indireta, após o lançamento de efluentes tratados nas estações de tratamento de efluentes (ETE), ou direta, pelo lançamento de esgoto não tratado (BONFIM *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2017a). Na Figura 4 é apresentado o caminho por qual os surfactantes, a partir do esgoto bruto, alcançam diferentes matrizes ambientais.



Fonte: o autor (2024). Adaptado de imagens da internet e do LSA-UFPE.

O impacto ambiental mais visível dos surfactantes é a presença de espumas na superfície aquática de rios, lagos e mares, comumente relatada em matérias jornalísticas. Um conhecido caso de espumas no Brasil é no Rio Tietê em Pirapora do Bom Jesus (SP), com imagens altamente impactantes pelas suas dimensões e bastante divulgadas pela mídia nacional (Figura 5a) (PORTAL ESTADÃO, 2015). Outros casos similares são as dos rios Santiago no México (PORTAL VERDEBANDERA, 2013) (Figura 5b), Balsillas na Colômbia (PORTAL R7, 2022) (Figura 5c) e Yamuna em Nova Delhi na Índia (PORTAL CNN, 2021) (Figura 5d); e, no lago, Bendallur em Bangalore na Índia (PORTAL G1, 2017) (Figura 5e) e na praia de Marina Beach em Chennai na Índia (PORTAL METROPOLES, 2022) (Figura 5f), amplamente divulgados em matérias jornalistas nacionais e internacionais. A ocorrência de espumas em superfícies aquáticas tem em comum o fato de serem relatadas mais frequentemente em rios, lagos e mares de países em desenvolvimento, nos quais, o esgotamento sanitário é deficiente, ou seja, não atende toda a população. No Brasil, por exemplo, a Agência Nacional de Águas (ANA), em relatório publicado em 2017, traz um panorama do tratamento de esgoto no Brasil. Este produz, diariamente, 9,1 milhões de toneladas, dos quais, 43% é coletado e tratado, 18% é coletado e não tratado, 12% é coletado em fossa séptica e 27% não é coletado (ANA, 2017).

Figura 5 - Espumas nos rios Tiête, Brasil (a); Santiago, México (b); Balsillas, Colômbia (c); Yamuna, Índia (d), e; no lago Bendallur (e), Índia e na praia de Marina Beach, Índia (f)



Fonte: o autor (2024). Adaptado de imagens da internet.

As espumas formadas na superfície das águas contêm em seu interior compostos químicos tóxicos, como, por exemplo, gás sulfídrico e metano, formados a partir da degradação anaeróbia de compostos orgânicos nos corpos hídricos. A formação destes compostos deve-se a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido na superfície aquática, que é comprometida pelas as espumas; que impedem o contato do ar atmosférico com a superfície

aquática, favorecendo o estabelecimento de um ambiente anaeróbio. Fora os poluentes químicos, as espumas também transportam, em seu interior, poluentes biológicos, como, por exemplo, patógenos, como os vírus e bactérias, a localidades distantes do ponto de contaminação, como municípios de cidades próximas a ele (PENTEADO *et al.*, 2006). Na Figura 6 são apresentados registros fotográficos da dispersão de poluentes químicos e patogênicos do ponto de contaminação, á bairros de cidades próximas a ele, devido ao carreamento das espumas pelos ventos. Estes registros fotográficos são de um dos bairros da cidade de Mosquera (Colômbia) (Figura 6), que foram “invadidas” por espumas formadas no rio Balsillas (Figura 5c), que recebe efluentes sem tratamento adequado.

Figura 6 - Espumas transportadas do rio Balsillas para a cidade de Mosquera (Colômbia)



Fonte: o autor (2024). Adaptado de imagens da internet.

A presença de espumas na superfície aquática de rios, mares e lagos, também leva a diminuição da permeabilidade da luz e da concentração de oxigênio dissolvido na superfície aquática, o que compromete os processos de autodepuração e, consecutivamente, a qualidade das águas superficiais (PENTEADO *et al.*, 2006). Embora não tão visivelmente pronunciado como a formação de espumas na superfície aquática, a presença de surfactantes em corpos hídricos, também leva a solubilização de compostos xenobióticos não polares; por exemplo, hidrocarbonetos poli e monoaromáticos, pesticidas, fármacos, hormônios naturais e sintéticos, que juntamente com os surfactantes, comprometem a atividade dos micro-organismos aquáticos e terrestres nos processos de autodepuração e qualidade das águas superficiais (PENTEADO *et al.*, 2006). Aos surfactantes em geral, também são associados a ocorrência de danos às brânquias de peixes e diminuição da taxa de crescimento de organismos invertebrados do solo (MUNGRAY; KUMAR, 2009); e, quando se ligam às proteínas e membranas fosfolipídicas dos micro-organismos, aumenta a permeabilidade das membranas e vesículas biológicas, causando a perda de compostos de baixa massa molecular, resultando na morte celular ou dano por perda de íons ou aminoácidos. Eles também se ligam à membrana plasmática e a macromoléculas (peptídeos, enzimas, DNA etc), alterando a morfologia, estrutura fosfolipídica e função

biológica dos micro-organismos (CSERHÁTI *et al.*, 2002; LIWARSKA-BIZUKOJC; BIZUKOJC, 2007).

A principal causa das espumas nos rios, estações de tratamento de esgotos (ETE) e água (ETA), sem dúvida, deve-se a presença de surfactantes, mas é equivocado apontar apenas os surfactantes sintéticos, utilizados em produtos de limpeza, como sendo a principal causa das espumas. Estudos realizados desde o final da década de 1960, apontam uma considerável contribuição dos surfactantes naturais, sintetizados por bactérias, microalgas e plantas aquáticas (CAPODICI *et al.*, 2015; COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2020). No entanto, a presença de surfactantes sintéticos, assim como nutrientes, matéria orgânica, fármacos, hormônios e etc, em rios, deve-se, principalmente, a falta de tratamento adequado dos esgotos domésticos, comerciais, institucionais e industriais.

Em ETE e ETA que utilizam sistemas de aeração, é comum a presença de espumas, sendo duas as fontes principais, os surfactantes sintéticos e os biológicos. Este último produzido e excretado por bactérias filamentosas, também chamadas de formadoras de espumas (*Gordonia e Nocardia amarae*, *Microthrix parvicella*, *Mycolata* e *Nostocoida limicola* III). As relações entre matéria orgânica e nutrientes (DBO:N:P) diferentes da proporção 100:5:1, favorecem o crescimento acentuado de bactérias filamentosas, e consequentemente, a produção de surfactantes biológicos (CAPODICI *et al.*, 2015). Ademais, a degradação de substratos, decomposição de biomassa, desprendimento de material polimérico da superfície celular, hidrólise bacteriana de polímeros extracelulares e condições de estresse bacteriano (p.e. deficiência de nutrientes e idade elevada do lodo), são outros fatores biológicos que contribuem para a formação de espumas nas ETE e ETA (CAPODICI *et al.*, 2015; COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2020).

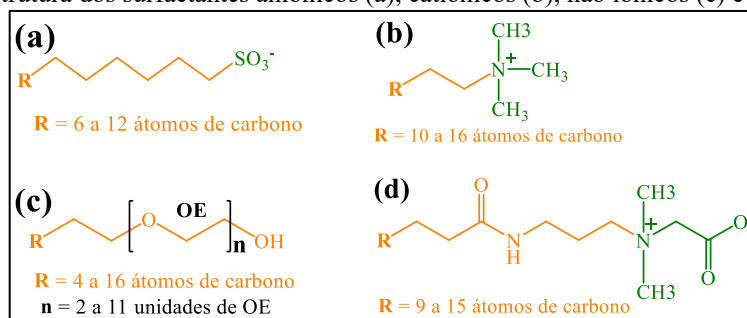
4.1.4 Principais classes dos surfactantes sintéticos

As principais classes dos surfactantes sintéticos, as quais são definidas com base na carga elétrica que apresentam na parte hidrofílica, são as dos surfactantes aniônicos (possuem carga negativa) (Figura 7a), catiônicos (possuem carga positiva) (Figura 7b), não iônicos (não possuem carga aparente) (Figura 7c) e anfotéricos (apresentam carga negativa e positiva) (Figura 7d). Este último, dependendo do pH do meio, pode atuar como um surfactante aniônico em pH alcalino, catiônico em pH ácido e não iônico em pH neutro (FELIPE; DIAS, 2017).

Vale salientar que a composição dos surfactantes utilizados em produtos de limpeza são uma mistura de homólogos, que neste caso, são compostos químicos pertencentes a uma mesma

função química, só que com diferentes quantidades de átomos de carbono em sua estrutura principal; e/ou, também, isômeros de posição, que são compostos químicos com mesma massa molecular e função química, mas diferem pela posição de um grupo funcional (HERA-SAS, 2005; PENTEADO *et al.*, 2006). Isto leva a formação de diversos surfactantes de um mesmo tipo, devido, principalmente, a variação da quantidade de átomos de carbono da cadeia alquílica linear (BRUNO *et al.*, 2002; ISMAIL; TEZEL; PAVLOSTATHIS, 2010; LARA-MARTIN; GONZÁLEZ-MAZO; BROWNAWELL, 2011; LI *et al.*, 2018). Como exemplo, cita-se o álcool etoxilado (Figura 7a), um surfactante aniônico, que comercialmente é uma mistura de 7 compostos homólogos, com cadeia alquílicas lineares variando de 12 a 18 átomos de carbono (HERA-AS, 2002).

Figura 7 - Estrutura dos surfactantes aniônicos (a), catiônicos (b), não iônicos (c) e anfotéricos (d)



Fonte: o autor (2024). Adaptado de Felipe; Dias. (2017). Abreviações: OE - óxido de etileno.

4.1.5 Consumo de surfactantes sintéticos no mundo e no Brasil

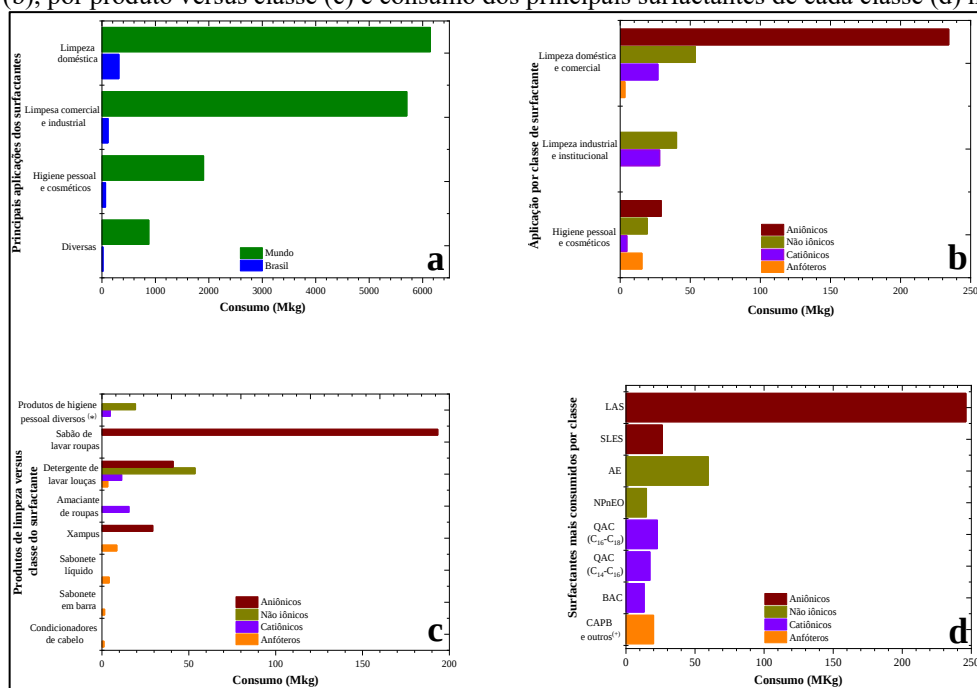
Em 30 anos, o consumo mundial de surfactantes passou de 1700 Mkg para 15930 Mkg (1984 - 2014), e para o ano de 2022 foi estimado um consumo de 24200 Mkg (PALMER; HATLEY, 2018). Os surfactantes, além de estarem presentes na formulação dos produtos de limpeza doméstica, comercial, institucional e industrial e de cuidados pessoais, também estão presentes nos produtos do ramo farmacêutico, alimentício, de cosméticos e processos industriais (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2020; PALMER; HATLEY, 2018).

No cenário mundial, os surfactantes mais utilizados são os sintéticos. Destes, considerando apenas os produtos de limpeza doméstica, os mais consumidos são os aniônicos, respondendo por cerca de 60% do consumo mundial, seguido pelos não iônicos (30%) e os catiônicos e anfotéricos (10%) (PALMER; HATLEY, 2018). Na área industrial e institucional, os mais utilizados são os não iônicos, catiônicos e alguns aniônicos, devido suas propriedades biocidas (BNDES, 2014; MULDER, *et al.*, 2018).

Na Europa ocidental no ano de 2008, o consumo de surfactantes em geral, na forma de produtos de limpeza, foi de 2980 Mkg. No entanto, 1413 Mkg foram de não iônicos, 1222 Mkg de aniônicos, 254 Mkg de catiônicos e 93 Mkg de anfotéricos (GOMEZ *et al.*, 2011). O aumento no consumo de surfactantes não iônicos, em relação aos aniônicos, é resultado da sua ação biocida, menor formação de espumas, menores riscos de efeitos alérgicos, maior eficiência em águas duras e versatilidade de aplicações; pois, podem ser utilizados conjuntamente com surfactantes aniônicos ou catiônicos (BNDES, 2014).

Em 2012, o consumo total de surfactantes no mundo e no Brasil foi de 14630 Mkg e 522 Mkg, respectivamente (BNDES, 2014). Destes totais, respectivamente, 42% e 61% representaram o consumo de produtos de limpeza doméstica. Além destes, 39% e 22% representaram o uso de surfactantes no sistema produtivo, limpeza industrial, institucional e comercial. O uso em formulações têxteis e na indústria de petróleo e gás foi responsável por 6% e 4% do consumo mundial e nacional, respectivamente, enquanto 13% foram consumidos na forma de produtos de higiene pessoal e cosméticos (BNDES, 2014). Na Figura 8 são apresentados o consumo de surfactantes por área de aplicação no Brasil e no mundo (Figura 8a), e apenas no Brasil por área de aplicação (Figura 8b), produto (Figura 8c) e surfactante (Figura 8d).

Figura 8 - Aplicação e consumo de surfactantes em geral no mundo e no Brasil (a). Consumo e aplicação por classe (b), por produto versus classe (c) e consumo dos principais surfactantes de cada classe (d) no Brasil



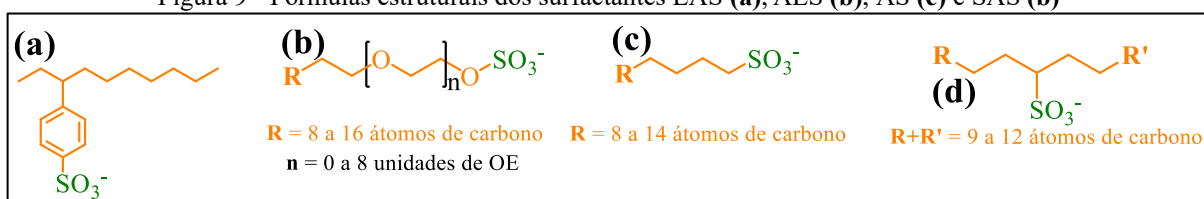
LAS - Linear alquilbenzeno sulfonato; SLES - Lauril éter sulfato de sódio; AE - Álcool etoxilado; NPnEO - Nonifenol etoxilado; QAC - Quaternário de amônio; BAC - Cloreto de benzalcônio; CAPB - Cocoamidopropil betaina. Notas: (*) Produtos infantis e de higiene bucal. (+) Anfóteros à base de sais de amônio e ácidos graxos à base de óleo de coco. Elaboração: o autor (2024). Fonte: BNDES. (2012).

4.2 SURFACTANTES: CONSUMO, APLICAÇÕES, TOXICIDADE E BIODEGRADAÇÃO

4.2.1 Surfactantes aniônicos

Os mais consumidos mundialmente são o alquilbenzeno linear sulfonato (LAS) (Figura 9a), os alcanos etoxisulfatados (AES) (Figura 9b), os alquilsulfatados (AS) (Figura 9c) e os alcanos secundários sulfatados (SAS) (Figura 9d) (HERA-AS, 2002; HERA-AES, 2003; HERA-SAS, 2005; HERA-LAS, 2013).

Figura 9 - Fórmulas estruturais dos surfactantes LAS (a), AES (b), AS (c) e SAS (d)

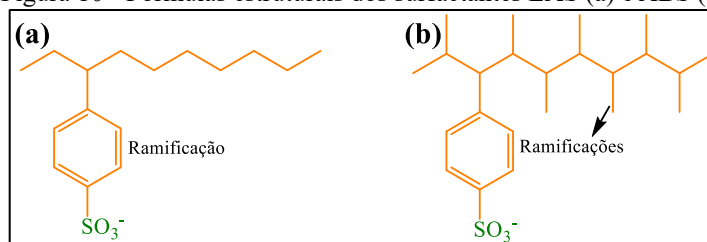


Fonte: o autor (2024). Adaptado de HERA-AS. (2002); HERA-AES. (2003); HERA-SAS. (2005); HERA-LAS. (2013).

4.2.1.1 Consumo

O alquilbenzeno linear sulfonato (LAS) é o surfactante aniônico sintético mais consumido na forma de produtos de limpeza doméstica, representando cerca de 45% do consumo mundial dos surfactantes sintéticos em geral (MOLDOVAN *et al.*, 2011; MYERS, 2006). Ele foi introduzido no mercado de surfactantes em 1964 (Figura 10a), como substituto biodegradável do surfactante aniônico alquilbenzeno sulfonado ramificado (ABS) (Figura 10b), que não era biodegradável em sistemas de tratamento de esgotos sanitários aeróbios, anaeróbios e águas superficiais, devido à sua cadeia alquílica extremamente ramificada (HERA-LAS, 2013).

Figura 10 - Fórmulas estruturais dos surfactantes LAS (a) e ABS (b)



Fonte: o autor (2024). Adaptado de HERA-LAS. (2013).

No ano 2000, na Europa ocidental, o consumo de LAS foi de 330 Mkg (HERA-LAS, 2013); seguido dos AES (180 Mkg em 2000) (HERA-AES, 2003), AS (65 Mkg em 1999)

(HERA-AS, 2002) e SAS (48 Mkg em 2001) (HERA-SAS, 2005), em produtos de limpeza doméstica, comercial, institucional e industrial.

4.2.1.2 Aplicações

Na Tabela 1 são apresentadas algumas das principais aplicações dos surfactantes aniônicos sintéticos mais consumidos, LAS, AES, AS e SAS, na forma de produtos de limpeza e cuidados pessoais.

Tabela 1 - Principais aplicações do LAS, AES, AS e SAS

Surfactantes	Principais aplicações
LAS	Detergentes de lavar louças e sabões de lavar roupas.
AES	Sabonetes líquidos, xampus, processos industriais, limpeza industrial e mecânica.
AS	Sabões de lavar roupas, sabonetes líquidos e em barras, xampus e cremes dentais.
SAS	Detergentes de lavar louças, xampus, sabonetes líquidos e em barra.

Fonte: HERA-LAS. (2013); HERA-AES. (2003); HERA-AS. (2002); HERA-SAS. (2005).

4.2.1.3 Toxicidade

Na Tabela 2 tem-se os valores estimados, na União Europeia, para a concentração sem efeitos prevista (PNEC) para os surfactantes aniônicos AES, AS, SAS e LAS em ETE, águas superficiais, solo e sedimento (HERA-AS, 2002; HERA-AES, 2003; HERA-SAS, 2005; HERA-LAS, 2013). A PNEC é o valor máximo de concentração de um composto químico, determinada a partir de dados de ecotoxicidade crônica, que não causa efeito tóxico para a biota aquática e terrestre de matrizes ambientais; logo, concentrações acima da PNEC podem ser consideradas tóxicas. A PNEC é também utilizada para a elaboração de legislações ambientais, auxiliando na determinação da concentração máxima sem efeito tóxico (valor padrão) para um composto químico no ambiente (BRIELS, 2023; HERA-AS, 2002; HERA-AES, 2003; HERA-SAS, 2005; HERA-LAS, 2013).

Tabela 2 - Valores estimados da PNEC para os surfactantes AES, AS, SAS e LAS na União Europeia

Surfactantes	PNEC (mg·L ⁻¹)		PNEC (mg·kg ⁻¹)	
	Efluentes	Águas superficiais	Solo	Sedimento
AES	16	0,038 a 0,89	0,0053 a 0,16	-
AS	2,4	0,005 a 0,09	0,361 a 1	0,02 a 8,4
SAS	70	0,37	1,3	0,6
LAS	3,5	0,25 a 0,27	4,6 a 35,6	8,1

Fonte: BRIELS. (2023); HERA-AES. (2003); HERA-AS. (2002); HERA-SAS. (2005); HERA-LAS. (2013).

4.2.1.4 Biodegradação

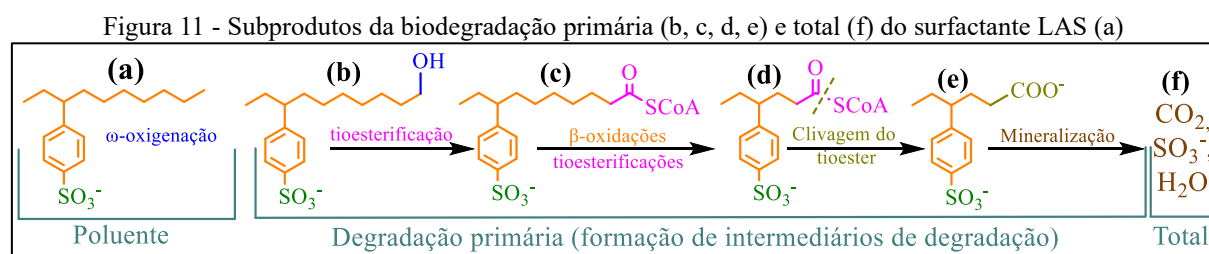
Na Tabela 3 são apresentados os percentuais, a partir de testes laboratoriais, da biodegradação total (mineralização) e/ou primária dos surfactantes AES, AS, SAS e LAS em ambientes aeróbios e anaeróbios; e, adicionalmente, os seus tempos de meia vida ($t_{1/2}$) para a degradação primária destes surfactantes em águas de rios (corpos receptores). O $t_{1/2}$ é o tempo que um composto leva para que sua massa decaia pela metade, ou seja, 50% (HERA-AS, 2002; HERA-AES, 2003; HERA-SAS, 2005; HERA-LAS, 2013; MADSEN *et al.*, 2001).

Tabela 3 - Biodegradação aeróbia, anaeróbia e $t_{1/2}$ em águas de rios dos surfactantes AES, AS, SAS e LAS

Surfactantes ⁽¹⁾	Biodegradação versus tempo				$t_{1/2}$ em águas de rio (dias) ⁽³⁾
	Aeróbio (%) ⁽²⁾	Tempo (dias)	Anaeróbio (%)	Tempo (dias)	
AES	65 a 83	28	64 ⁽³⁾	28	1,4 a 15
AS	64 a 96	28	> 90 ⁽²⁾	28	0,75 a 14
SAS	56 a 91	28	persistente	-	0,06 a 0,25
LAS	45 a 76	28	30 a 93 ⁽³⁾	90 a 250	0,75

⁽¹⁾ Concentração dos surfactantes: 20 mg C·L⁻¹. Biodegradação total ⁽²⁾ e primária ⁽³⁾. Fonte: HERA-AES. (2003); HERA-AS. (2002); HERA-SAS. (2005); HERA-LAS. (2013); Madsen *et al.* (2001).

A biodegradação total ou mineralização de um composto orgânico corresponde à sua conversão total à compostos inorgânicos, como dióxido de carbono, água e sais minerais (ambiente aeróbio); enquanto, a biodegradação primária, corresponde à formação de novos compostos orgânicos (intermediários), que diferem do composto de partida pela presença de novos grupos funcionais, que surgem devido aos processos de oxido-redução (DONG *et al.*, 2004; HERA-LAS, 2013). Na Figura 11 é apresentado o mecanismo simplificado para a biodegradação aeróbia do surfactante aniônico LAS, exemplificando a biodegradação primária e total (mineralização).

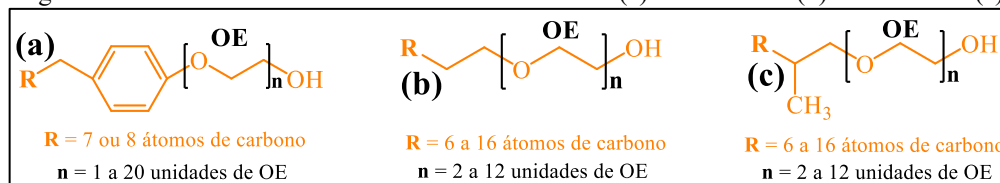


Fonte: o autor (2024). Adaptado de Dong *et al.* (2004).

4.2.2 Surfactantes não iônicos

Os mais consumidos mundialmente são os alquilfenóis etoxilados (APEO) (Figura 12a) e álcoois etoxilados (AE) (Figura 12b e 12c) (HERA-AE, 2009; MADSEN *et al.*, 2001; YING, 2002).

Figura 12 - Fórmulas estruturais dos surfactantes APEO (a) e AES linear (b) e ramificado (c)



Fonte: o autor (2024). Adaptado de HERA-AE. (2009); Madsen *et al.* (2001); Ying. (2002).

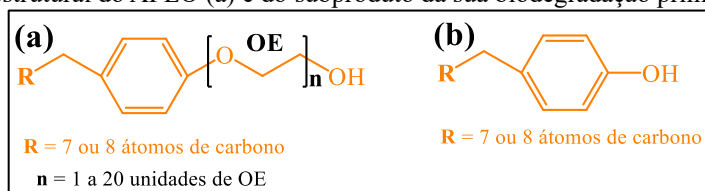
4.2.2.1 Consumo

Os surfactantes não iônicos são a segunda classe de maior consumo mundial. Eles são mais eficientes em águas duras, produzem menos espumas, causam menor irritabilidade à pele e olhos quando comparados aos aniônicos e catiônicos; entretanto, possuem menor poder de detergência. Em produtos de limpeza doméstica, os surfactantes não iônicos são geralmente utilizados conjuntamente com surfactantes aniônicos ou catiônicos, o que intensifica as propriedades de limpeza e diminui o risco de possíveis efeitos alérgicos causados pelos aniônicos ou catiônicos, quando empregados puros em produtos de limpeza (BNDES, 2014).

Os alquilfenóis etoxilados (APEO), são os surfactantes não iônicos mais consumidos no mundo; em 1997, foram produzidos cerca de 500 Mkg de APEO no mundo, e deste montante, 75 Mkg foram utilizados em formulações de limpeza doméstica e 150 Mkg em formulações de limpeza institucional e industrial (YING, 2002); seguido, dos álcoois etoxilados (AE), que tiveram, em 2002, um consumo anual de 220 Mkg na Europa (HERA-AE, 2009).

No entanto, países da União Europeia, proibiram, a partir de 1995, a utilização dos APEO em produtos de limpeza doméstica, proibição, também seguida por países da América do Norte; que o substituíram pelos álcoois etoxilados (AE) (ROBERT-PEILLARD *et al.*, 2015). Esta substituição foi devida a evidências científicas que mostraram que os produtos da biodegradação primária dos APEO, os nonifenóis (NP) (Figura 13), causam alterações no sistema nervoso e reprodutivo dos organismos e micro-organismos da biota aquática e terrestre de rios e mares (ROBERT-PEILLARD *et al.*, 2015).

Figura 13 - Fórmula estrutural do APEO (a) e do subproduto da sua biodegradação primária aeróbia, os NP (b)



Fonte: o autor (2024). Adaptado de Robert-Peillard *et al.* (2015).

4.2.2.2 Aplicações

Na Tabela 4 são apresentadas as aplicações dos surfactantes AE e APEO; entretanto, em países da União Europeia e da América do Norte, os APEO, atualmente, são utilizados apenas na indústria (HERA-AE, 2009; MADSEN *et al.*, 2001; ROBERT-PEILLARD *et al.*, 2015; S.C.A, 2002; Ying, 2002).

Tabela 4 - Principais aplicações dos AE e APEO

Surfactante	Principais aplicações
AE	Sabões de lavar roupas e detergentes de lavar louças, comumente associado a um surfactante aniônico ou catiônico. Fabricação de cosméticos e nas indústrias de papel, têxtil e petróleo.
APEO	Processos industriais, agente dispersante na produção de papel e celulose, emulsificante na fabricação de tintas látex, formulações de pesticidas, agentes de limpeza de superfícies metálicas e produtos de limpeza doméstica industrial e institucional.

Fonte: HERA-AE. (2009); Madsen *et al.* (2001); S.C.A. (2002); Ying. (2002).

4.2.2.3 Toxicidade

Na Tabela 5 tem-se os valores da concentração sem efeitos prevista (PNEC) para os AE e APEO, determinadas em testes laboratoriais para ETE, águas superficiais (rio), solo e sedimento (HERA-AE, 2009; S.C.A., 2013).

Tabela 5 - Valores estimados da PNEC para os AE e APEO

Surfactantes	PNEC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		PNEC ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
	Efluentes	Águas superficiais	Solo	Sedimento
AE	1,4	0,035 a 0,17	0,54 a 4786	1,46 a 4740
APEO	9,5	0,000039 a 0,00075	1,2 a 3,2	1,23 a 4,62

Fonte: HERA-AE. (2009); S.C.A. (2002).

4.2.2.4 Biodegradação

Na Tabela 6 são apresentados os percentuais estimados para a biodegradação dos AE e APEO em ambiente aeróbio e anaeróbio a partir de testes laboratoriais. Adicionalmente,

também são apresentados os tempos de meia vida ($t_{1/2}$) para sua biodegradação em águas superficiais. Os APEO em ambiente aeróbio sofrem biodegradação primária, na qual formam-se os NP, que são persistentes em ambiente aeróbio e anaeróbio (HERA-AE, 2009; MADSEN *et al.*, 2001; S.C.A, 2013).

Tabela 6 - Biodegradação dos AE e APEO em ambiente aeróbio, anaeróbio e $t_{1/2}$ em águas de rios

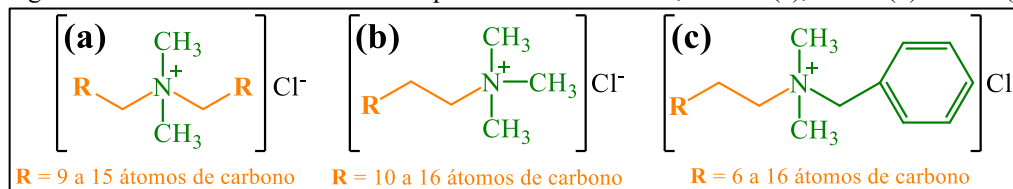
Surfactantes ⁽¹⁾	Biodegradação versus tempo				$t_{1/2}$ em águas de rio (dias) ⁽³⁾
	Aeróbio (%) ⁽²⁾	Tempo (dias)	Anaeróbio (%)	Tempo (dias)	
AE	64 a 98	28	84 ⁽²⁾	28	1 a 2,5
APEO	87 a 97	128	persistente	154	16,3 a 40

⁽¹⁾ Concentração dos surfactantes: 2 a 100 mg·L⁻¹. ⁽²⁾ Biodegradação total ⁽²⁾ e primária ⁽³⁾. Fonte: HERA-AE. (2009); Madsen *et al.* (2001); S.C.A. (2013).

4.2.3 Surfactantes catiônicos

Os surfactantes catiônicos mais consumidos mundialmente são os alquilfenol etoxilado (DDAC) (Figura 14a), os cloretos de alquil-trimetil-amônio (ATAC) (Figura 14b) e os benzalquil-dimetil-amônio (BAC) (Figura 14c), também conhecidos como quaternários de amônios (QAC) (MARTÍNEZ-CARBALLO *et al.*, 2007).

Figura 14 - Fórmula estrutural dos sais quaternários de amônio, DDAC (a), ATAC (b) e BAC (c)



Fonte: o autor (2024). Adaptado de Kreuzinger *et al.* (2007).

4.2.3.1 Consumo

Os surfactantes catiônicos são a terceira classe de maior consumo mundial. Destes, os sais de quaternários de amônio (QAC) são os mais consumidos em produtos de limpeza doméstica e de cuidados pessoais (MADSEN *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2015). Na Europa, 98 Mkg de QAC foram utilizados em produtos de limpeza doméstica, cuidados pessoais e cosméticos (KREUZINGER *et al.*, 2007); enquanto, 17 Mkg de QAC, foram utilizados em produtos industriais e de limpeza institucional no ano de 1998 (KREUZINGER *et al.*, 2007; MARTÍNEZ-CARBALLO *et al.*, 2007).

4.2.3.2 Aplicações

Na Tabela 7 são apresentadas algumas das principais aplicações dos 3 surfactantes catiônicos mais consumidos mundialmente (MADSEN *et al.*, 2001; MARTÍNEZ-CARBALLO *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2015).

Tabela 7 - Principais aplicações dos QAC mais consumidos

Surfactante	Principais aplicações
DDAC	Desinfetantes domésticos, amaciantes de roupas e sanitizantes de bacias sanitárias.
ATAC	Xampus, condicionadores e tintura de cabelo.
BAC	Formulações farmacêuticas, desinfetantes e sanitizantes domésticos, comerciais e industriais, além de conservantes de alimentos.

Fonte: Madsen *et al.* (2001); Martínez-Carballo *et al.* (2007); Zhang *et al.* (2015).

4.2.3.3 Biodegradação

Na Tabela 8 são apresentados os percentuais estimados para a biodegradação dos principais QAC em ambiente aeróbio e anaeróbio a partir de testes laboratoriais. Os QAC possuem forte resistência a biodegradação anóxica e anaeróbia, além de serem, comprovadamente, tóxicos para muitos organismos aquáticos, como, peixes, dáfias, algas, rotíferos e micro-organismos de ETE (ZHANG *et al.*, 2015). Também, é atribuído aos surfactantes catiônicos (QAC), utilizados amplamente em produtos desinfetantes, o aumento da resistência de micro-organismos a antibióticos, com proliferação das denominadas superbactérias (MULDER *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2015).

Tabela 8 - Biodegradação dos DDAC, ATAC e BAC em ambiente aeróbio, anaeróbio e água de rio

Surfactantes ⁽¹⁾	Biodegradação versus tempo				
	Aeróbio (%)	Tempo (dias)	Anaeróbio (%)	Água de rio ⁽²⁾	Tempo (dias)
DDAC	22 a 81 ⁽²⁾	39	persistente	-	-
ATAC	40 a 88 ⁽³⁾	7 a 25	persistente	> 65 ou 75%	7 a 21
BAC	63 a 72	36	persistente	-	-

⁽¹⁾ Concentração dos surfactantes DDAC e BAC: 20 mg·L⁻¹ e ATAC: 0,010 a 10 mg·L⁻¹. Biodegradação primária

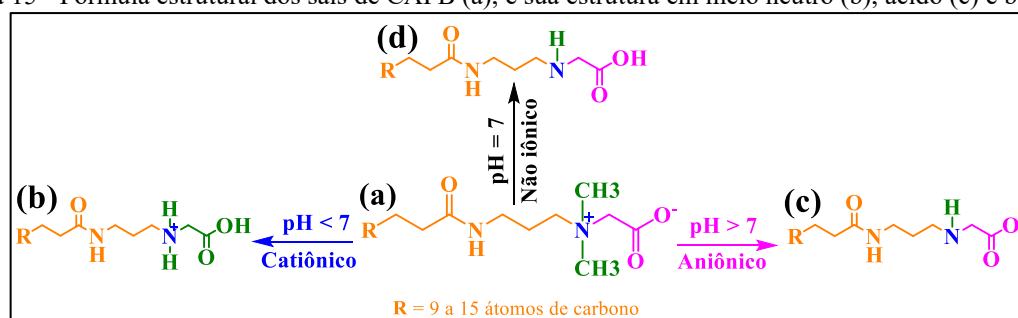
⁽²⁾ e total ⁽³⁾. Fonte: Madsen *et al.* (2001).

4.2.4 Surfactantes anfotéricos

Os surfactantes anfotéricos mais consumidos mundialmente são as cocamidopropil betainas (CAPB) (Figura 15a). Uma das principais características dos surfactantes anfotéricos em geral, é que podem atuar, dependendo do pH do meio, como um surfactante catiônico (pH < 7) (Figura 15b), aniônico (pH > 7) (Figura 15c) e não iônico (pH = 7) (Figura 15d) (HERA-

CAPB, 2005; MADSEN *et al.*, 2001); podendo ser aplicado em uma grande variedade de produtos de limpeza doméstica, cuidados pessoais e cosméticos, na forma pura ou misturada com outros tensoativos das classes aniônicas e catiônicas (HERA-CAPB, 2005; MADSEN *et al.*, 2001). Entretanto, seus custos de produção são maiores que os dos surfactantes das classes aniônica, catiônica e não iônica, fazendo com que seja utilizado, majoritariamente, em produtos específicos, por exemplo, produtos de cuidados pessoais infantis e cosméticos (BNDES, 2014).

Figura 15 - Fórmula estrutural dos sais de CAPB (a), e sua estrutura em meio neutro (b), ácido (c) e básico (d)



Fonte: o autor (2024). Adaptado de HERA-CAPB. (2005); Madsen *et al.* (2001).

4.2.4.1 Consumo e aplicações

Os surfactantes anfotéricos são a quarta classe de maior consumo mundial. Na Europa, no ano de 2022, foram produzidos 59 Mkg de CAPB. Destes, 29,5 Mkg foi consumido como cosméticos e produtos de cuidados pessoais (xampus, sabões líquidos, loções de limpeza corporal e produtos de higiene pessoal infantis); e, os outros 29,5 Mkg, em produtos especiais de limpeza têxtil e limpeza de mãos e louças (HERA-CAPB, 2005; MADSEN *et al.*, 2001).

4.2.4.2 Biodegradação

Na Tabela 9 são apresentados os percentuais estimados para a biodegradação do CAPB em ambiente aeróbio e anaeróbio a partir de testes laboratoriais (HERA-CAPB, 2005; MADSEN *et al.*, 2001). Vale salientar que os dados disponíveis na literatura sobre os surfactantes anfotéricos, principalmente em ambiente anaeróbio, são muito escassos, quando comparados aos das outras classes de surfactantes (aniônico, não iônico e catiônico) (MADSEN *et al.*, 2001).

Tabela 9 - Biodegradação do CAPB em ambiente aeróbio e anaeróbio

Surfactantes ⁽¹⁾	Biodegradação versus tempo			
	Aeróbio (%) ⁽²⁾	Tempo (dias)	Anaeróbio (%) ⁽²⁾	Tempo (dias)
CAPB	84	30	45 a 75	28 a 56

⁽¹⁾ Concentração do surfactante CAPB: 14 mg C·L⁻¹. Biodegradação total ⁽²⁾. Fonte: Madsen *et al.* (2001).

4.3 REMOÇÃO DE SURFACTANTES EM ETE

4.3.1 Métodos analíticos para determinação de surfactantes

A determinação das concentrações totais de surfactantes de uma mesma classe, geralmente é realizada por métodos espectrofotométricos (Tabela 10), que não são seletivos; ou seja, não distinguem os diferentes surfactantes de uma mesma classe. Estes métodos, também são muito suscetíveis a interferentes, podendo sobrestimar ou subestimar os resultados referentes as concentrações totais dos surfactantes de cada classe (APHA, 2017; BRASIL, 2005). No entanto, eles são métodos analíticos atrativos, quando não se deseja determinar um surfactante específico, pois são métodos com baixos custos de implantação, e permitem uma boa estimativa das concentrações de surfactantes totais de cada classe (APHA, 2017). No Brasil, são definidos como métodos analíticos padrões para a determinação de surfactantes, conforme a legislação ambiental brasileira (BRASIL, 2005).

Tabela 10 - Métodos espectrofotométricos para determinação de surfactantes totais

Classe do surfactante	Método analítico	Surfactantes determinados
Aniônicos	MBAS	AES, AS, SAS, LAS, etc.
Não iônicos	CTAS ou BiAS	APEO, AE e outros.
Catiônicos	DBAS	DDAC, ATAC, BAC, etc.
Anfotéricos	Laranja-2-naftol	CAPB e outros.

MBAS: substâncias ativas ao azul de metileno; CTAS: substâncias ativas ao tiocianato de cobalto; BiAS: substâncias ativas ao bismuto; DBAS: substâncias ativas ao azul de disulfina. Fonte: APHA. (2017); REGULAMENTO (CE) N^o 648/2004. (2004).

Diferentemente do Brasil, na qual a legislação ambiental só definiu uma concentração padrão limite para os surfactantes aniônicos totais em corpos receptores, determinada pelo método colorimétrico MBAS, as legislações ambientais da União Europeia (EU) e Estados Unidos da América (EUA), definiram limites padrões de concentrações para surfactantes individuais de cada classe para diferentes matrizes (CLARA *et al.*, 2007; HERA-AS, 2002; HERA-AES, 2003; HERA-CAPB, 2005; HERA-SAS, 2005; HERA-AE, 2009; HERA-LAS, 2013; VILLARREAL-REYS *et al.*, 2022).

Concentrações individuais de diferentes surfactantes, são determinadas pelas técnicas da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou a gás (CG), acopladas a detectores ultravioleta-visível (CLAE-UV-vis), fluorescência (CLAE-FL) ou espectrometria de massas (CLAE-EM ou CG-EM) (MADSEN *et al.*, 2001; MARTÍNEZ-CARBALLO *et al.*, 2007; MOLDOVAN *et al.*, 2011; VILLARREAL-REYS *et al.*, 2022; YING, 2002). Estas técnicas são seletivas, ou seja, permitem identificar e quantificar concentrações de surfactantes específicos; no entanto, possuem custos de implantação muito superiores aos métodos espectrofotométricos, que ainda continuam sendo utilizados para a determinação das concentrações de surfactantes totais no mundo (APHA, 2017; REGULAMENTO (CE) N^o 648/2004, 2004).

4.3.2 Síntese da legislação ambiental brasileira acerca de surfactantes no ambiente

No Brasil, a exigência com relação à importação, fabricação e comercialização somente de surfactantes biodegradáveis ocorreu apenas em 1985 (BRASIL, 1985).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) não definiu limites padrões para as concentrações dos diferentes surfactantes de cada classe; mas sim, um limite padrão para as concentrações de surfactantes totais pertencentes a uma mesma classe. Este limite padrão foi definido apenas para águas superficiais (rio e mar); enquanto, para efluentes tratados, não foram definidos nenhum limite padrão (BRASIL, 2005).

Embora existam 4 classes de surfactantes, o CONAMA definiu um limite padrão apenas para a classe dos tensoativos aniônicos; e, apenas, para águas superficiais (rio e mar) (BRASIL, 2005). Os limites padrões de concentração, definidos pelo CONAMA, para os surfactantes aniônicos totais em águas de rio e mar, não devem ultrapassar, respectivamente, $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em águas superficiais doces de classes 1 e 2, e $0,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para águas salinas e salobras de classe 1 (BRASIL, 2005). Entretanto, a legislação ambiental de alguns estados brasileiros, definiu uma concentração padrão limite de $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para as concentrações de surfactantes aniônicos totais em efluentes tratados de ETE condominiais (FEEMA, 1986).

4.3.3 Concentrações e remoção de surfactantes em ETE

A remoção dos surfactantes aniônicos, não iônicos, catiônicos e anfotéricos em ETE com tecnologias aeróbia e/ou anaeróbia, são creditadas à degradação primária, mineralização, precipitação e adsorção ao lodo e a sólidos suspensos, sendo, o último, um dos mecanismos

mais pronunciados (CLARA *et al.*, 2007; DELEO *et al.*, 2020; MELCER, *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2015).

Na Tabela 11 tem-se os valores dos coeficientes de sorção (K_s) e os respectivos logaritmos de K_s (Log K_s) para alguns dos surfactantes mais consumidos mundialmente em diferentes matrizes (sedimento de rio, lodo de ETE aeróbia e anaeróbia). Salienta-se, que os diferentes valores de K_s para os mesmos e diferentes surfactantes apresentados na Tabela 11, estão relacionados com o tipo de sedimento, sua composição físico-química e também, com a composição do surfactante, que em produtos de limpeza, são uma mistura de homólogos e/ou isômeros de posição (BRUNO *et al.*, 2002; HERA-AES, 2003; ISMAIL; TEZEL; PAVLOSTATHIS, 2010; LARA-MARTIN; GONZÁLEZ-MAZO; BROWNAWELL, 2011; LI *et al.*, 2018). Analisando os Log K_s , que são os valores normalizados do K_s , conclui-se que os surfactantes da Tabela 11 tendem a concentrar-se mais no sedimento que na fase aquosa (Log $K_s > 1$), principalmente os surfactantes que apresentam os maiores valores para o Log K_s .

Tabela 11 - Valores de K_s para diferentes surfactantes em diferentes matrizes

Classe	Surfactante	K_s (L·kg ⁻¹)	Log K_s	Referências
Aniônicos	AS	17 a 348	1,2 a 2,5	Cowan-Ellsberry <i>et al.</i> (2014)
	LAS	2 a 9330	0,3 a 4,0	HERA-LAS. (2013); Penteado <i>et al.</i> (2006)
	SAS	13 a 208	1,1 a 2,3	HERA-SAS. (2005)
Não iônicos	AE	41 a 19400	1,6 a 4,3	Van Compernelle <i>et al.</i> (2006)
	APEO	109 a 2745	2,0 a 3,4	Clara <i>et al.</i> (2007)
Catiônicos	DDAC	1095 a 32791	3,0 a 4,5	DeLeo <i>et al.</i> (2020)
	BAC	630 a 32429	2,8 a 4,5	DeLeo <i>et al.</i> (2020)

Um quarto processo de remoção de surfactantes em ETE e águas superficiais é a precipitação, que ocorre pela reação, em meio aquoso, do surfactante com alguns compostos orgânicos e/ou inorgânicos, também solúveis em água, mas com carga oposta (APHA, 2017; VERGE *et al.*, 2001); que ao se ligarem, formam um composto insolúvel em água, que acaba precipitando, e consecutivamente, adsorvendo ao material sólido do sistema (lodo de ETE, sedimento de rio ou mar) (MULDER *et al.*, 2018; VERGE *et al.*, 2001). Por exemplo, a reação entre surfactantes aniônicos e catiônicos, formam um composto insolúvel em água (APHA, 2017; MULDER *et al.*, 2018); assim, como a reação de surfactantes aniônicos com íons cálcio e magnésio (VERGE *et al.*, 2001).

Os sistemas de tratamento de esgotos convencionais aeróbios conseguem remover mais de 90% dos surfactantes aniônicos (Tabela 12), não iônicos (Tabela 13) e catiônicos (Tabela 14) de efluentes domésticos, comerciais, institucionais e industriais. Ademais, na Tabela 15, tem-se concentrações típicas dos surfactantes mais consumidos mundialmente adsorvidos em lodo de

ETE. Vale enfatizar que o surfactante aniônico LAS, o mais consumido mundialmente, é o que apresenta as maiores concentrações em lodo de ETE (Tabela 15).

Tabela 12 - Concentração e remoção de surfactantes aniônicos em ETE

Surfactantes	Tratamento	Concentração (mg·L ⁻¹)		Remoção (%)	Quantidade de ETE	Técnica analítica	Local	Referências
		Afluente	Efluente					
AES	CA	1,2 a 3,5	0,004 a 0,009	99,3 a 99,8	3	CLAE-EM	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	TA	1,4 a 4,1	0,003 a 0,01	99,8	3	CLAE-EM	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	VO	6,0	0,006	99,9	1	CLAE-EM	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	FG	0,1 a 2,2	0,03 a 0,2	69,7 a 96,7	4	CLAE-EM	EUA	McAvoy <i>et al.</i> (1998)
	LA	0,2 a 1,0	0,004 a 0,02	97,7 a 98,2	2	CLAE-EM	EUA	McAvoy <i>et al.</i> (1998)
	LA	32,4 a 40,0	0,1 a 1,2	92,6 a 99,4	3	CLAE-EM	Espanha	Gomez <i>et al.</i> (2011)
AS	CA	0,9 a 2,6	0,001 a 0,007	99,0 a 99,6	3	CLAE-EM	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	TA	0,9 a 1,3	0,004 a 0,007	99,3	3	CLAE-EM	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	VO	1,3	0,01	99,3	1	CLAE-EM	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	TA	0,09	0,003	96,7	1	CLAE-EM	EUA	Sanderson <i>et al.</i> (2006)
	TA+DANA	0,08	0,0003	99,6	1	CLAE-EM	EUA	Sanderson <i>et al.</i> (2006)
LAS	TA+TE	11,2 a 21,0	0,2	98,8 a 99,0	2	CLAE-FL	Espanha	Berna; Ferrer; Moreno. (1989)
	LA+DAER	12,5 a 15,9	0,1 a 0,4	95,0 a 99,0	2	CLAE-FL	Espanha	Berna; Ferrer; Moreno. (1989)
	LA+DANA	2,6 a 7,8	0,04 a 0,2	97,9 a 98,8	5	CLAE-FL	Espanha	Berna; Ferrer; Moreno. (1989)
	UASB+LP	2,6 a 6,4	0,1 a 0,6	80,0 a 98,0	1	CLAE-FL	Brasil	Bonfim <i>et al.</i> (2016)
	UASB+LP	4,4 a 6,5	1,3 a 2,8	56,0 a 78,0	1	CLAE-UV-vis	Brasil	Silva <i>et al.</i> (2017a)
	UASB+LP	10,6	5,9	44,3	1	CLAE-UV-vis	Brasil	Chernicharo <i>et al.</i> (2010)
	DP+TB	0,04 a 1,5	0,01 a 0,2	30,5 a 97,2	3	CLAE-EM	Espanha	Martínez <i>et al.</i> (2001)
	DP+TF	0,03 a 1,8	0,01 a 1,5	10,1 a 74,4	2	CLAE-EM	Espanha	Martínez <i>et al.</i> (2001)
	CA	2,8 a 6,5	0,02 a 0,1	97,8 a 99,6	3	CLAE-FL	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	TA	3,2 a 5,7	0,03 a 0,05	99,1 a 99,3	2	CLAE-FL	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	VO	9,1 a 8,6	0,04	99,5	1	CLAE-FL	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	VO	0,2	0,0002	99,9	1	CLAE-EM	EUA	Lara-Martin; González-Mazo; Brownawell. (2011)
	FG	1,8 a 6,1	0,07 a 1,5	76,8 a 98,6	6	CLAE-FL	EUA	McAvoy <i>et al.</i> (1998)
	LA	3,4 a 8,9	0,02 a 0,07	98,0 a 99,6	3	CLAE-FL	EUA	McAvoy <i>et al.</i> (1998)
	LA	0,3 a 3,8	0,02 a 0,7	62,0 a 92,2	3	CLAE-EM	Espanha	Gomez <i>et al.</i> (2011)
	LA	2,6 a 3,5	~0 a 0,05	99,2 a 99,9	33	CLAE-EM	Alemanha	Freeling <i>et al.</i> (2019)
	AER / ANA*	1,1 a 3,3	0,004 a 0,04	99,0	9	CLAE-FL	Áustria	Clara <i>et al.</i> (2007)
SAS	LA	0,6 a 1,0	0,003 a 0,01	98,6 a 99,9	1	CG-EM	Suíça	Field <i>et al.</i> (1995)

CA: carrossel; TA: tanque de aeração; VO: vala de oxidação; FG: filtro de gotejamento; LA: lodos ativados; TE: tanque de equalização; DAER: digestão aeróbia; DANA: digestão anaeróbia; UASB: reator de manta de lodo e fluxo ascendente; LP: lagoa de polimento; DP: decantação primária; TB: tratamento biológico; TFQ: tratamento físico-químico; AER: tratamento aeróbio; ANA: tratamento anaeróbio. *Diferentes tratamentos: tanque Imhoff, reator biológico rotativo de contato, reatores sequenciais, filtro de gotejamento, digestão anaeróbia, decantação primária, lodos ativados de dois estágios.

Tabela 13 - Concentração e remoção de surfactantes não iônicos em ETE

Surfactantes	Tratamento	Concentração (mg·L ⁻¹)		Remoção (%)	Quantidade de ETE	Técnica analítica	Local	Referências
		Afluentes	Efluentes					
AE	CA	1,2 a 4,8	0,003 a 0,007	99,8 a 99,9	3	CLAE-UV-vis	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	TA	1,7 a 2,5	0,002 a 0,01	99,6 a 99,9	3	CLAE-UV-vis	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	VO	1,5 a 3,2	0,01	99,1	1	CLAE-UV-vis	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
	FG	0,7 a 3,4	0,05 a 0,5	79,4 a 96,5	6	GC-MS	EUA	McAvoy <i>et al.</i> (1998)
	LA	2,5 a 3,7	0,008 a 0,2	90,4 a 99,7	4	GC-MS	EUA	McAvoy <i>et al.</i> (1998)
	LA	0,01 a 0,03	0,001 a 0,006	64,3 a 97,9	3	CLAE-EM	Espanha	Gomez <i>et al.</i> (2011)
	LG	0,3 a 1,9	0,008 a 0,01	97,3 a 99,4	2	CLAE-EM	EUA	Morrall <i>et al.</i> (2006)
	FG	2,6 a 2,7	0,01 a 0,02	99,4 a 99,6	2	CLAE-EM	EUA	Morrall <i>et al.</i> (2006)
	LA	0,6 a 0,7	0,001 a 0,002	99,7 a 99,9	2	CLAE-EM	EUA	Morrall <i>et al.</i> (2006)
	VO	1,6 a 1,7	0,001 a 0,005	99,7 a 99,9	2	CLAE-EM	EUA	Morrall <i>et al.</i> (2006)
	RBC	1,5	0,004	99,7	1	CLAE-EM	EUA	Morrall <i>et al.</i> (2006)
	VO	0,02	0,0001	99,4	1	CLAE-EM	EUA	Lara-Martin; González-Mazo; Brownawell. (2011)
	TA	0,18	0,003	98,3	1	CLAE-EM	EUA	Sanderson <i>et al.</i> (2013)
	TA+DANA	0,12	0,0005	99,6	1	CLAE-EM	EUA	Sanderson <i>et al.</i> (2013)
	TA+DAER+FG	0,14	0,0004	99,7	1	CLAE-EM	EUA	Sanderson <i>et al.</i> (2013)
APEO	LA	0,19 a 0,32	0,02 a 0,03	89,5 a 90,6	2	CLAE-EM	Espanha	Cantero; Rubio; Pérez-Bendito. (2005)
	LA	0,006 a 0,1	0,002 a 0,01	41,1 a 89,9	3	CLAE-EM	Espanha	Gomez <i>et al.</i> (2011)
	LA	0,3 a 0,5	0,04 a 0,3	40 a 86,7	1	CLAE-EM	Espanha	González, Petrovic e Barceló. (2007)
	VO	0,02	0,0003	98,8	1	CLAE-EM	EUA	Lara-Martin; González-Mazo; Brownawell. (2011)
	AER / ANA*	0,003 a 0,007	0,0001 a 0,003	80,7 a 96,6	9	CLAE-EM	Áustria	Clara <i>et al.</i> (2007)
	LA	0,18 a 0,04	0,04 a 0,03	25,0 a 77,8	2	CLAE-EM	Espanha	Cantero; Rubio; Pérez-Bendito. (2005)

CA: carrossel; TA: tanque de aeração; VO: valas de oxidação; FG: filtro de gotejamento; LA: lodos ativados; LG: Lagoa; RBC: reator biológico rotativo de contato; DANA: digestão anaeróbia; DAER: digestão aeróbia; AER: tratamento aeróbio; ANA: tratamento anaeróbio. *Diferentes tratamentos: tanque Imhoff, reator biológico rotativo de contato, reatores sequenciais, filtro de gotejamento, digestão anaeróbia, decantação primária, lodos ativados de dois estágios.

Tabela 14 - Concentração e remoção de surfactantes catiônicos em ETE

Surfactantes	Tratamento	Concentração (mg·L ⁻¹)		Remoção (%)	Quantidade de ETE	Técnica analítica	Local	Referências
		Afluente	Efluente					
DDAC	NI	0,009 a 0,05	0,00001 a 0,001	95,0 a 99,9	4	CLAE-EM	Áustria	Martínez-Carballo <i>et al.</i> (2007)
	DP+TA+DANA	0,7	0,0001 a 0,0004	99,9	1	CLAE-EM	Áustria	Kreuzinger <i>et al.</i> (2007)
	DP+TA	0,01	0,001 a 0,0006	90,0 a 94,0	1	CLAE-EM	Áustria	Kreuzinger <i>et al.</i> (2007)
	DP+TA+DANA	0,0003	0,0001	66,7	1	CLAE-EM	Áustria	Kreuzinger <i>et al.</i> (2007)
	AER / ANA*	0,02 a 0,3	0,0001 a 0,005	98,3 a 99,5	9	CLAE-EM	Áustria	Clara <i>et al.</i> (2007)
ATAC	NI	0,0005 a 0,05	~ 0 a 0,0004	96,0 a ~100	4	CLAE-EM	Áustria	Martínez-Carballo <i>et al.</i> (2007)
	AER / ANA*	0,01 a 0,03	0,00003 a 0,001		9	CLAE-EM	Áustria	Clara <i>et al.</i> (2007)
BAC	NI	0,008 a 0,3	0,0002 a 0,03	62,5 a 99,9	4	CLAE-EM	Áustria	Martínez-Carballo <i>et al.</i> (2007)
	DP+TA+DANA	8,0	0,0002 a 0,0005	99,9	1	CLAE-EM	Áustria	Kreuzinger <i>et al.</i> (2007)
	DP+TA	1,7	0,002 a 0,0009	99,9	1	CLAE-EM	Áustria	Kreuzinger <i>et al.</i> (2007)
	DP+TA+DANA	0,06	0,0004 a 0,001	98,3 a 99,3	1	CLAE-EM	Áustria	Kreuzinger <i>et al.</i> (2007)
	AER / ANA*	0,02 a 0,3	0,00009 a 0,005	98,3 a 99,6	9	CLAE-EM	Áustria	Clara <i>et al.</i> (2007)

NI: não especificado; DP: decantação primária; TA: tanque de aeração; DANA: digestão anaeróbia; AER: tratamento aeróbio; ANA: tratamento anaeróbio. *Diferentes tratamentos: tanque Imhoff, reator biológico rotativo de contato, reatores sequenciais, filtro de gotejamento, digestão anaeróbia, decantação primária, lodos ativados de dois estágios.

Tabela 15 - Concentrações de surfactantes aniônicos, não iônicos e catiônicos em lodo de ETE submetido a digestão aeróbia e anaeróbia

Classe do surfactante	Surfactantes	Tipo de lodo	Concentração (mg·kg ⁻¹ ST)	Quantidade de ETE	Técnica analítica	Local	Referências
Aniônicos	AES	AER	75,3	1	CLAE-EM	Itália	Bruno <i>et al.</i> (2002)
	AS	AER	66,0	1	CLAE-EM	Itália	Bruno <i>et al.</i> (2002)
	LAS	AER	4600	1	CLAE-EM	Itália	Bruno <i>et al.</i> (2002)
		ANA	74 a 9500	25	CLAE-EM	Suíça	Schinkel <i>et al.</i> (2022)
		AER	58,82 a 4176	13	CLAE-UV-vis	Espanha	Cantarero; Prieto; López. (2011)
		ANA	2460 a 26320	38	CLAE-UV-vis	Espanha	Cantarero; Prieto; López. (2011)
		AER	100 a 5000	5	CLAE-FL	Espanha	Cantarero <i>et al.</i> (2011)
		ANA	200 a 26300	28	CLAE-FL	Espanha	Cantarero <i>et al.</i> (2011)
		ANA	2000 a 4000	1	CLAE-UV-vis	Brasil	Silva <i>et al.</i> (2017a)
		AER	63,4	1	CLAE-EM	Itália	Bruno <i>et al.</i> (2002)
	SAS	ANA	0,15 a 660	25	CLAE-EM	Suíça	Schinkel <i>et al.</i> (2022)
		AER	463 a 593	1	CG-EM	Suíça	Field <i>et al.</i> (1995)
		ANA	648 a 738	1	CG-EM	Suíça	Field <i>et al.</i> (1995)
Não iônicos	AE	AER	312	1	CLAE-EM	Itália	Bruno <i>et al.</i> (2002)
		ANA	0,05 a 30,8	25	CLAE-EM	Suíça	Schinkel <i>et al.</i> (2022)
		AER	0,14 a 0,32	2	CLAE-EM	Espanha	Cantero; Rubio; Pérez-Bendito. (2004)
	APEO	AER	144	1	CLAE-EM	Itália	Bruno <i>et al.</i> (2002)
		ANA	4,5 a 448	25	CLAE-EM	Suíça	Schinkel <i>et al.</i> (2022)
		AER	0,11 a 0,22	2	CLAE-EM	Espanha	Cantero; Rubio; Pérez-Bendito. (2004)
Catiônicos	DDAC	NI	0,001 a 3,25	3	CLAE-EM	Áustria	Martínez-Carballo <i>et al.</i> (2007)
		NI	0,64 a 343	52	CLAE-EM	China	Ruan <i>et al.</i> (2014)
	ATAC	NI	~ 0 a 0,15	3	CLAE-EM	Áustria	Martínez-Carballo <i>et al.</i> (2007)
		NI	0,38 a 294	52	CLAE-EM	China	Ruan <i>et al.</i> (2014)
	BAC	NI	0,007 a 5,84	3	CLAE-EM	Áustria	Martínez-Carballo <i>et al.</i> (2007)
		NI	0,94 a 191	52	CLAE-EM	China	Ruan <i>et al.</i> (2014)

ST: sólidos totais; AER: lodo aeróbio; ANA: lodo anaeróbio; NI: não informado.

4.4 ALQUILBENZENO LINEAR SULFONATO (LAS)

O LAS é o surfactante aniônico sintético mais consumido mundialmente na forma de produtos de limpeza, respondendo por cerca de 45% do consumo mundial dos surfactantes sintéticos em geral (MOLDOVAN *et al.*, 2011); sua principal aplicação, é como princípio ativo de detergentes e sabões de lavar roupas domésticos (MOLDOVAN *et al.*, 2011; MYERS, 2006; SCOTT; JONES, 2000). No Brasil, no ano de 2012, foram produzidos cerca de 522 Mkg de surfactantes em geral, dos quais, 246 Mkg foi de LAS, 47% da produção total de surfactantes em geral (aniônicos, não iônicos, catiônicos e anfotéricos) (BNDES, 2014).

4.4.1 Estrutura química e composição do LAS comercial

O LAS comercial é uma mistura de 4 homólogos com cadeias alquílicas lineares variando de 10 a 13 átomos de carbono, com percentuais variando de 5 a 30% na mistura comercial (Tabela 16), mais isômeros de posição (HERA-LAS, 2013; MOLDOVAN *et al.*, 2011; PENTEADO *et al.*, 2006).

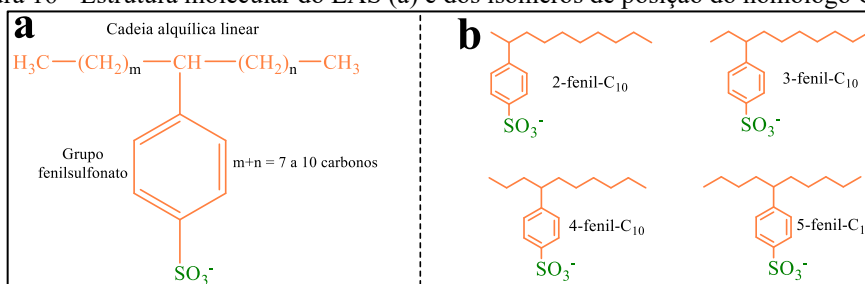
Tabela 16 - Composição percentual dos homólogos na mistura do LAS comercial

Composição	Teor médio dos homólogos na mistura do LAS comercial (%)			
	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
Previsto	5 a 15	30 a 40	20 a 40	15 a 30
Típico	13	31	31	25

Fonte: Feijtel; Struijs; Matthijs. (1999); Wolf; Feijtel. (1998).

Os isômeros de posição são o resultado da posição do grupo fenilsulfonato na cadeia alquílica linear, o qual pode se ligar a qualquer um dos carbonos, exceto, os das extremidades, levando a formação de 20 compostos diferentes. Na Figura 16a tem-se a estrutura molecular do LAS e na Figura 16b a dos isômeros do homólogo com 10 átomos de carbono na cadeia alquílica linear (C₁₀) (HERA-LAS, 2013; MOLDOVAN *et al.*, 2011; PENTEADO *et al.*, 2006).

Figura 16 - Estrutura molecular do LAS (a) e dos isômeros de posição do homólogo C₁₀ (b)

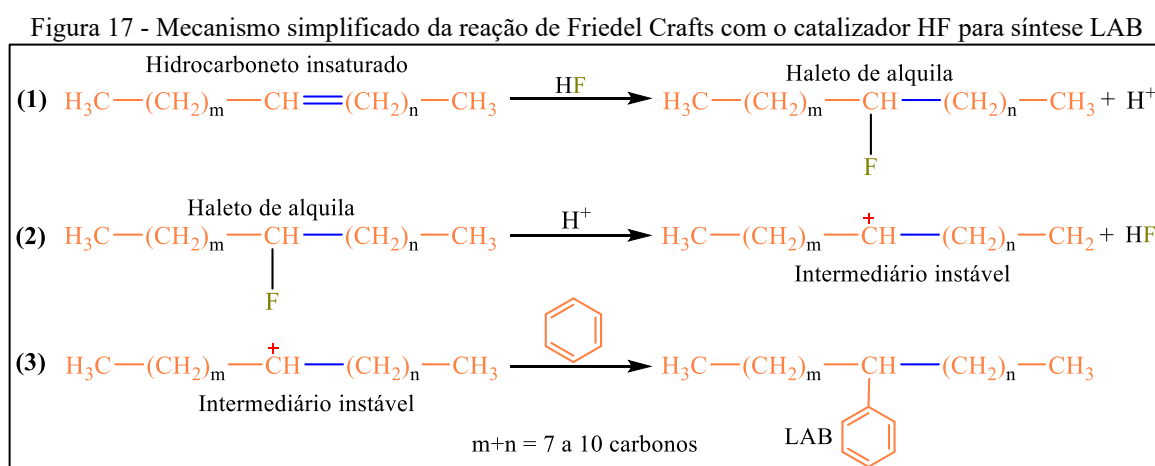


Fonte: o autor (2024). Adaptado de Moldovan *et al.* (2011); Wolf; Feijtel. (1998).

4.4.2 Síntese industrial do LAS comercial

A síntese industrial do LAS começa a partir da síntese do alquilbenzeno linear (LAB), seu precursor. O LAB é sintetizado pela reação de Friedel Crafts, que consiste em reagir hidrocarbonetos insaturados com cadeias alquílicas lineares com 10 a 13 átomos de carbono com o benzeno, empregando como catalizadores o ácido fluorídrico (HF) ou o cloreto de alumínio (AlCl_3) (ALMEIDA *et al.*, 1994; FEIJTEL; STRUIJS; MATTHIJS, 1999; SOLOMONS; FRYHLE; SNIDER, 2018a e b).

Na Figura 17 é apresentado o mecanismo de reação simplificado para a síntese do LAB, precursor do LAS, por meio da reação de Friedel Crafts, utilizando como catalizador o HF. Esta reação não é regioseletiva, fazendo com que o benzeno possa se ligar a qualquer carbono da cadeia alquílica linear, exceto, os das extremidades, formando os diferentes isômeros de posição para cada homólogo do LAB/LAS (Figura 16b) (ALMEIDA *et al.*, 1994).

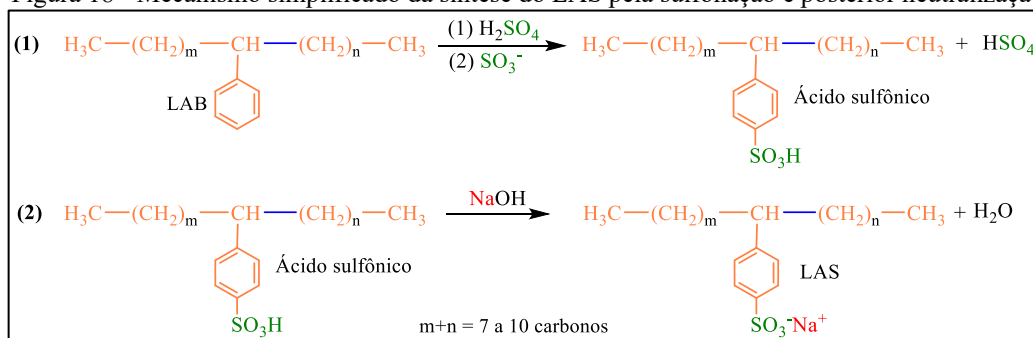


Fonte: o autor (2024). Adaptado de Almeida *et al.* (1994); Solomons; Fryhle; Snider, (2018a e b).

A síntese industrial do LAS comercial, a partir do LAB, é realizada pela reação de sulfonação. Esta consiste em reagir o LAB com ácido sulfúrico concentrado e trióxido de enxofre gasoso (SO_3^-), formando o ácido sulfônico, que é neutralizado com hidróxido de sódio (NaOH) (ALMEIDA *et al.*, 1994; SOLOMONS; FRYHLE; SNIDER, 2018a e b).

Na Figura 18 tem-se o mecanismo simplificado da sulfonação do LAB e neutralização do produto formado, o ácido sulfônico, para a síntese do LAS comercial (ALMEIDA *et al.*, 1994; PENTEADO *et al.*, 2006).

Figura 18 - Mecanismo simplificado da síntese do LAS pela sulfonação e posterior neutralização



Fonte: o autor (2024). Adaptado de Almeida *et al.* (1994); Solomons; Fryhle, Snider. (2018).

A síntese do LAB, precursor do LAS, utilizando os catalizadores HF ou AlCl_3 , produz um LAB, e consecutivamente um LAS, com diferenças na composição percentual dos isômeros de posição de cada homólogo. O LAS produzido a partir do LAB sintetizado com o catalizador HF, produz para cada homólogo, isômeros de posição com percentuais muito próximos; enquanto, o LAS produzido a partir do LAB com o AlCl_3 , possui um maior percentual de isômeros de posição com o grupo fenilsulfonato ligado aos carbonos mais próximos da extremidade da cadeia alquílica linear, com destaque para uma maior produção de isômeros 2-fenil (Tabela 17) (ALMEIDA *et al.*, 1994; FEIJTEL; STRUIJS; MATTHIJS, 1999; WOLF).

Tabela 17 - Composição percentual dos isômeros de posição na mistura do LAS comercial

Catalizador	Teor médio dos isômeros de posição na mistura comercial do LAS (%)				
	2-fenil	3-fenil	4-fenil	5-fenil	6-fenil
HF	17 a 20	16 a 20	17 a 20	17 a 24	17 a 25
AlCl_3	28 a 30	19 a 20	15 a 18	15 a 18	15 a 18

Fonte: Almeida *et al.* (1994); Feijtel; Struijs; Matthijs. (1999); Wolf; Feijtel. (1998).

As diferenças na composição do LAS em termos das quantidades dos isômeros de posição, produzidos pelos catalizadores HF e AlCl_3 na mistura comercial, alteram as propriedades do LAS, como a solubilidade e viscosidade, principalmente na formulação de detergentes líquidos (ALMEIDA *et al.*, 1994). A maior parte do LAS nas formulações líquidas (detergentes), é provavelmente sintetizada pelo processo que utiliza o catalizador AlCl_3 ; enquanto, o LAS utilizado em formulações de produtos em pó (sabões em pó), é pelo processo que utiliza o catalizador HF (ALMEIDA *et al.*, 1994). Vale salientar, que 80% do LAS produzido mundialmente utiliza o catalizador HF, e 20% o AlCl_3 (HERA-LAS, 2013). Com base nestes dados, é possível supor, que a utilização do LAS sintetizado com HF, pode também ser utilizado em detergentes líquidos, sem comprometer sua eficiência nos processos de limpeza.

4.4.3 Remoção de LAS em ETE

4.4.3.1 Considerações gerais da remoção de LAS em ETE convencionais em escala plena

Estações de tratamento de esgoto aeróbia, ou anaeróbia seguida de pós tratamento aeróbio, conseguem remover de 44 a 99% do LAS de efluentes domésticos (BERNA; FERRER; MORENO, 1989; FEIJTEL; STRUIJS; MATTHIJS, 1999). No Brasil, dados referentes a remoção de LAS em ETE são muito escassos (BOMFIM *et al.*, 2016; CHERNICHARO *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2017a), quando comparados a países europeus e EUA. Nestes, o tratamento predominante é o aeróbio. Nos Países Baixos, por exemplo, em 1999, 2% do tratamento era realizado por processos mecânicos, 7% por filtro de gotejamento e 91% por lodos ativados (FEIJTEL; STRUIJS; MATTHIJS, 1999). Na Tabela 18, tem-se as concentrações efluentes de LAS e sua remoção percentual em ETE em escala plena com diferentes tratamentos ao redor do mundo.

Tabela 18 - Concentrações efluentes e remoção de LAS comercial em ETE em escala plena ao redor do mundo

Tratamento	LAS efluente (mg·L ⁻¹)	Remoção (%)	Quantidade de ETE	País	Referências
FG	0,008 a 1,710	93,8 a 99,1	16	Reino Unido	Holt <i>et al.</i> (2003)
	0,06 a 2,02	61,9 a 92,9	15	EUA	McAvoy; Eckhoff; Rapaport. (1992)
	0,070 a 1,500	76,8 a 98,6	6	EUA	McAvoy <i>et al.</i> (1998)
FG+TT	0,005 a 0,063	99,8	1	Reino Unido	Holt <i>et al.</i> (2003)
LA	0,001 a 1,220	99,0	2	Reino Unido	Holt <i>et al.</i> (2003)
	0,020 a 0,070	98,0 a 99,6	3	EUA	McAvoy <i>et al.</i> (1998)
	0,01 a 0,07	98,7 a 99,9	15	EUA	McAvoy; Eckhoff; Rapaport. (1992)
	0,020 a 0,700	62,0 a 92,2	3	Espanha	Gomez <i>et al.</i> (2011)
	~0,000 a 0,050	99,2 a 99,9	33	Alemanha	Freeling <i>et al.</i> (2019)
	0,020 a 0,700	62,0 a 92,2	3	Espanha	Gomez <i>et al.</i> (2011)
LA+DAER	0,100 a 0,400	95,0 a 99,0	2	Espanha	Berna; Ferrer; Moreno. (1989)
LA+DANA	0,040 a 0,200	97,9 a 98,8	5	Espanha	
LA+FG	0,002 a 0,036	99,0	1	Reino Unido	Holt <i>et al.</i> (2003)
LA+TT	0,001 a 0,012	99,9	1	Reino Unido	
CA	0,020 a 0,098	96,5 a 99,6	3	Holanda	Matthijs <i>et al.</i> (1999)
TA	0,0018 a 0,01	99,6 a 99,9	3	Holanda	
VO	0,042	99,5	1	Holanda	
VO	0,0002	99,9	1	EUA	Lara-Martin; González-Mazo; Brownawell. (2011)
LG	0,05 a 0,07	96,7 a 99,9	8	EUA	McAvoy; Eckhoff; Rapaport. (1992)
UASB+LP	0,1 a 0,6	80,0 a 98,0	1	Brasil	Bonfim <i>et al.</i> (2016)
	1,3 a 2,8	56,0 a 78,0	1		Silva <i>et al.</i> (2017a)
	5,9	44	1		Chernicharo <i>et al.</i> (2010)

FG: filtro de gotejamento; LA: lodos ativados; DAER: digestão aeróbia; DANA: digestão anaeróbia; TT: tratamento terciário; CA: carrossel; TA: tanque de aeração; VO: valas de oxidação; LG: lagoas; UASB: reator de manta de lodo e fluxo ascendente; LP: lagoa de polimento.

4.4.3.2 Precipitação do LAS pelos íons Ca^{2+} e/ou Mg^{2+}

O mecanismo de precipitação é um dos mais atuantes na remoção do LAS de efluentes domésticos e águas superficiais. Ele consiste na reação do LAS com os cátions cálcio e/ou magnésio, formando os compostos $\text{Ca}(\text{LAS})_2$ (LAS cálcio) e/ou $\text{Mg}(\text{LAS})_2$ (LAS magnésio), que são insolúveis em água, e acabam precipitando e concentrando no lodo ou sedimentos superficiais (BERNA; FERRER; MORENO, 1989; VERGE *et al.*, 2001). Um único íon cálcio ou magnésio é capaz de precipitar duas moléculas de LAS, formando o LAS cálcio e/ou LAS magnésio (BERNA; FERRER; MORENO, 1989; VERGE *et al.*, 2001). A precipitação do LAS é mais pronunciada em águas duras ou extremamente duras, que possuem maiores concentrações dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} (GARCÍA *et al.*, 2002; MARINHO *et al.*, 2022; VERGE *et al.*, 2001). A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011), classificou, em unidades de carbonato de cálcio (mg de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$), a dureza das águas em 4 grupos (Tabela 19).

Tabela 19 - Classificação da dureza das águas	
Classificação da dureza das águas	Concentração (mg de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$)
Água mole	< 60
Água moderadamente dura	> 60 e < 120
Água dura	> 120 e < 180
Água extremamente dura	> 180

Fonte: WHO. (2011).

A composição homóloga do LAS também influencia na sua precipitação, no entanto, a composição isomérica não, pois, os isômeros de um mesmo homólogo possuem as mesmas propriedades físico-químicas (FEIJTEL; STRUIJS; MATTHIJS, 1999; GARCÍA *et al.*, 2002; WOLF; FEIJTEL, 1998).

A solubilidade dos homólogos do LAS no meio aquoso diminui com o aumento da cadeia alquílica linear (maior massa molecular), fazendo com que os homólogos com maiores cadeias alquílicas lineares, sejam mais facilmente precipitados em águas duras ($\text{C}_{13} < \text{C}_{12} < \text{C}_{11} < \text{C}_{10}$) (BERNA; FERRER; MORENO, 1989; VERGE *et al.*, 2001). Na Tabela 20 tem-se uma estimativa dos produtos de solubilidade (K_{ps}) do $\text{Ca}(\text{LAS})_2$ e seus homólogos em meio aquoso.

Tabela 20 - Valores do K_{ps} do $\text{Ca}(\text{LAS})_2$ e seus homólogos					
Composto	K_{ps}	Referência	Composto	K_{ps}	Referência
$\text{Ca}(\text{LAS})_2^*$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	Berna; Ferrer; Moreno. (1989)	$\text{Ca}(\text{LAS}-\text{C}_{10})_2$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	Verge <i>et al.</i> (2001)
$\text{Ca}(\text{LAS}-\text{C}_{10})_2$	$2,2 \cdot 10^{-10}$		$\text{Ca}(\text{LAS}-\text{C}_{12})_2$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	
$\text{Ca}(\text{LAS}-\text{C}_{12})_2$	$2,2 \cdot 10^{-12}$		$\text{Ca}(\text{LAS}-\text{C}_{14})_2$	$9,0 \cdot 10^{-14}$	
$\text{Ca}(\text{LAS}-\text{C}_{13})_2$	$6,2 \cdot 10^{-13}$				

*Mistura dos homólogos e isômeros com cadeias alquílicas lineares com 10 a 13 átomos de carbono (C_{10} a C_{13}).

4.4.3.3 Adsorção do LAS ao lodo

A adsorção influencia o destino e efeitos de produtos químicos orgânicos no ambiente aquático e terrestre. A adsorção do LAS ao lodo ou sedimentos em geral dificulta sua biodegradação, pois diminui sua biodisponibilidade no meio aquático, onde a biodegradação ocorre mais rapidamente (WOLF; FEIJTEL, 1998; SILVA *et al.*, 2017b). Isto decorre do fato das reações de oxido-redução, responsáveis pela biodegradação de compostos orgânicos, serem mais eficientes em meio aquoso (SOLOMONS; FRYHLE; SNIDER, 2018a e b).

Parâmetros físico-químicos também influenciam na adsorção do LAS, como teores de óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), matéria orgânica, ácidos húmicos e capacidade de troca catiônica (CTC) do lodo; além, da dureza, pH e potencial redox (Eh) do meio aquoso (MARINHO *et al.*, 2022; WOLF; FEIJTEL, 1998).

O LAS comercial é uma mistura de homólogos com cadeias alquílicas lineares variando de 10 a 13 átomos de carbono, o que também influencia na sua adsorção ao lodo (SILVA *et al.*, 2017a; WOLF; FEIJTEL, 1998). Os homólogos possuem solubilidades diferentes no meio aquoso, diminuindo com o aumento da cadeia alquílica linear ($\text{C}_{10} > \text{C}_{11} > \text{C}_{12} > \text{C}_{13}$) (PENTEADO *et al.*, 2006; WOLF; FEIJTEL, 1998); logo, os homólogos de maior massa molecular (menor solubilidade), são os que mais adsorvem ao lodo, comprometendo a biodegradação do LAS (PENTEADO *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2017 a e b; WOLF; FEIJTEL, 1998). Na Tabela 21, tem-se a massa molecular do LAS e seus homólogos, e, também, a solubilidade e coeficientes de adsorção deles ao lodo, estes dois últimos fatores foram estimados teoricamente a partir de dados experimentais, exceto para o LAS, que foram experimentais.

Tabela 21 - Massa molecular, solubilidade e coeficientes de adsorção do LAS e seus homólogos no lodo

Parâmetro	Homólogos do LAS				LAS
	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	
Massa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	320	334	348	362	342
Solubilidade ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	20	15	10	5	250
Coeficiente de adsorção ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$)	220	1000	3070	9330	2500

Fonte: HERA, 2013; Penteado *et al.* (2006); Feijtel; Struijs; Matthijs. (1999); Wolf; Feijtel. (1998).

A adsorção do LAS ao lodo é muito maior em ETE anaeróbias. Nestas, as concentrações de LAS no lodo são muito superiores às quantificadas em lodo aeróbio (Tabela 22). Isto decorre do fato de que em ambiente anaeróbio, a biodegradação do LAS, quando ocorre, além de ser primária, é baixa e demorada (30 a 93% entre 90 e 250 dias); enquanto, em ETE aeróbias, é total, rápida e alta (biodegradação total: 80 a 95% entre 1,3 e 1,4 horas) (HERA-LAS, 2013).

Tabela 22 - Concentrações de LAS em lodo de ETE anaeróbias e aeróbias

Países	Concentração de LAS (mg·kg ⁻¹ ST)		Referência
	Lodo aeróbio	Lodo anaeróbio	
Alemanha	182 a 432	1330 a 11800	Jensen. (1998); Mungray; Kumar. (2009); Wolf; Feijtel. (1998).
Espanha	100 a 500	7000 a 30200	
União europeia	< 1.000	> 1000 a 30000	
EUA	150 a 500	3120 a 15632	

A adsorção do LAS ao lodo esta intrinsicamente ligada a dureza das águas, a qual favorece a sua precipitação à medida que aumenta, fazendo com que ele se concentre no lodo (GARCÍA *et al.*, 2002). Na Tabela 23 tem-se os coeficientes de adsorção do LAS ao lodo devido à dureza da fase aquosa.

Tabela 23 - Relação entre os coeficientes de adsorção dos homólogos do LAS e a dureza das águas

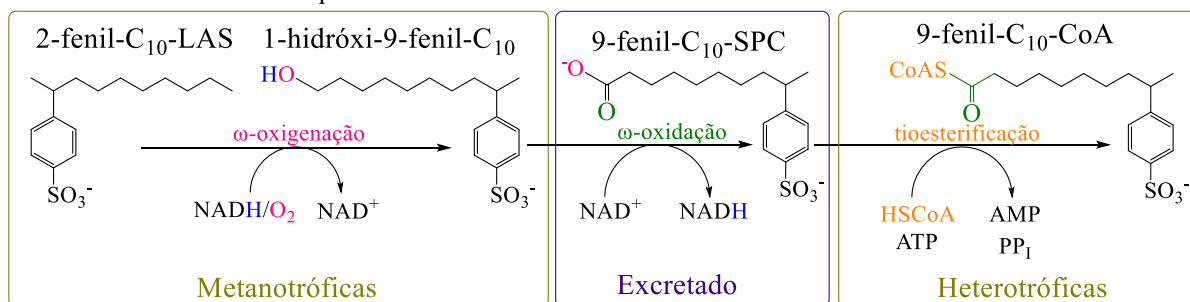
Homólogo	Dureza (mg de CaCO ₃ ·L ⁻¹)	Coeficiente de adsorção (L·kg ⁻¹)	Classificação
C ₁₀	15	295	Água mole
C ₁₁	30	851	
C ₁₂	15	1259	
C ₁₃	20	4898	
C ₁₄	20	10471	
C ₁₀	300	380	Água extremamente dura
C ₁₁		1349	
C ₁₂		2239	
C ₁₃		12303	
C ₁₄		21878	
C ₁₀	500	225	Água extremamente dura
C ₁₁		1380	
C ₁₂		2456	
C ₁₃		13183	
C ₁₄		26303	
C ₁₀	1000	257	Água extremamente dura
C ₁₁		1047	
C ₁₂		3802	
C ₁₃		14125	
C ₁₄		69183	

Fonte: García *et al.* (2002); WHO. (2011).

4.4.3.4 Mecanismo de biodegradação do LAS por micro-organismos aeróbios

Em ETE aeróbias a remoção do LAS é maior que 99,9%, sendo, que deste percentual, 80 a 90 é mineralizado, 10 a 20% fica adsorvido ao lodo, e 1% permanece no efluente tratado (HERA-LAS, 2013). A biodegradação primária dos homólogos, e consecutivamente dos isômeros de posição do LAS, é iniciada com uma ω -oxigenação seguida de uma ω -oxidação do grupo metil terminal da cadeia alquílica linear, um hidrocarboneto, formando compostos mais oxidados, os ácidos sulfofenilcarboxilados (SPC) e difenilcarboxilados (SPdC), que sofrem, em seguida, uma tiosterificação (Figura 19) (DONG *et al.*, 2004; SCHLEHECK; COOK, 2005).

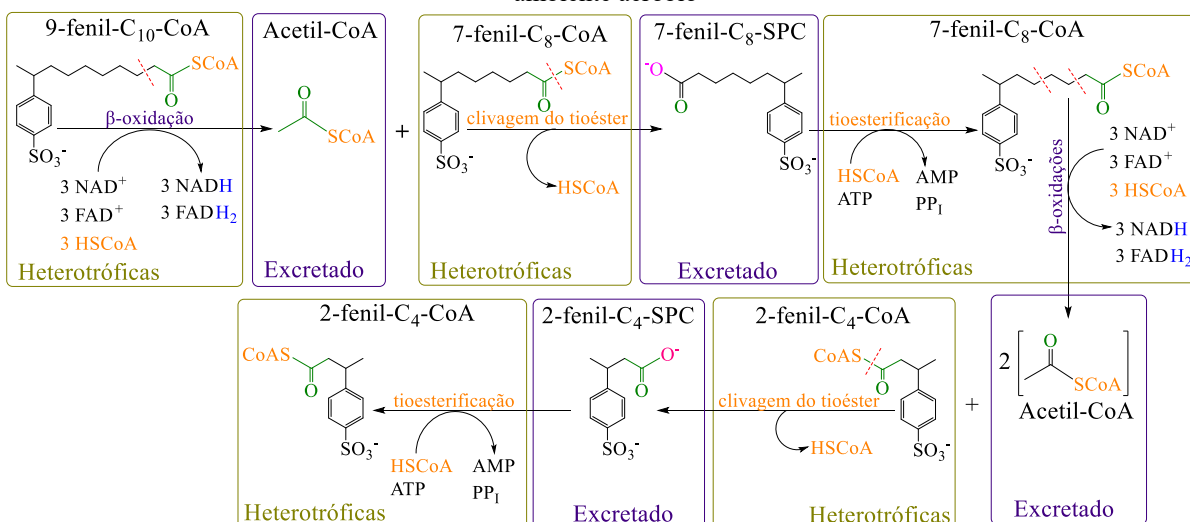
Figura 19 - Mecanismo proposto para a ω -oxigenação seguida da ω -oxidação e tioesterificação da cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS em ambiente aeróbio



NADH e NAD⁺: dinucleotídeo de nicotinamida e adenina; HSCoA e SCoA: acetil coenzima A; ATP: trifosfato de adenosina; AMP: monofosfato e adenosina; PP_i: Pirofosfatase inorgânica. Fonte: o autor (2024). Adaptado de Dong *et al.* (2004).

A degradação da cadeia alquílica dos homólogos do LAS inicia com tioesterificações, seguida por várias β -oxidações e clivagem do tioéster, formando o SPC com a menor cadeia alquílica linear possível, como o 3-fenil-C₄-SPC. Este sofre uma nova tioesterificação formando o 3-fenil-C₄-CoA (Figura 20) (DONG *et al.*, 2004; SCOTT; JONES, 2000; SCHLEHECK *et al.*, 2004; SCHLEHECK; COOK, 2005; SCHLEHECK *et al.*, 2007).

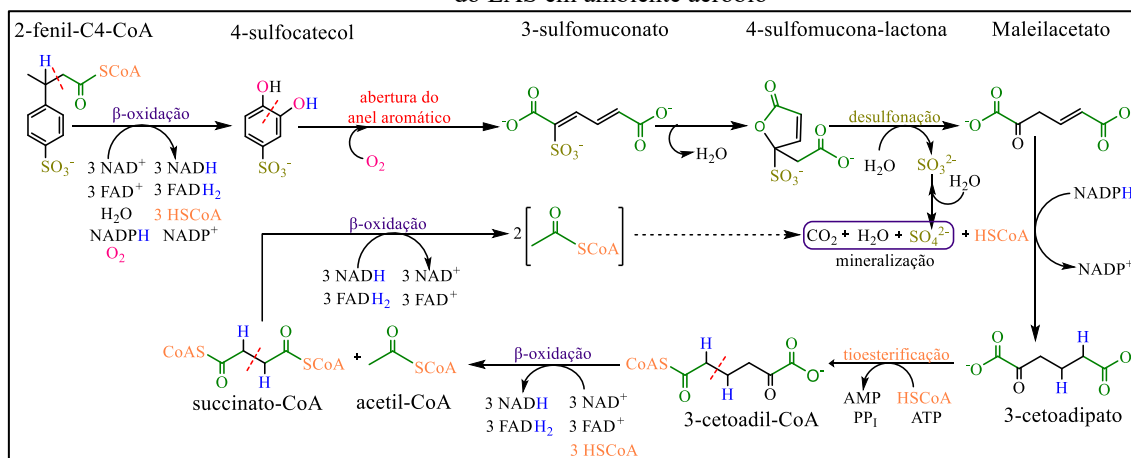
Figura 20 - Mecanismo proposto para as β -oxidações da cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS em ambiente aeróbio



NADH e NAD⁺: dinucleotídeo de nicotinamida e adenina; FAD⁺ e FADH: dinucleotídeo de flavina e adenina; HSCoA e SCoA: acetil coenzima A; ATP: trifosfato de adenosina; AMP: monofosfato e adenosina; PP_i: Pirofosfatase inorgânica. Fonte: o autor (2024). Adaptado de Dong *et al.* (2004); Schleheck *et al.* (2004); Schleheck; Cook. (2005); Schleheck *et al.* (2007).

Após a formação do SPC com a menor cadeia alquílica linear possível seguido por sua tioesterificação, ocorre a desulfonação, abertura do anel aromático e a mineralização do LAS, formando sulfato (SO₄⁻), dióxido de carbono (CO₂) e água (Figura 21) (SCHLEHECK *et al.*, 2004; SCHLEHECK; COOK, 2005; SCHLEHECK *et al.*, 2007; SCHLEHECK *et al.*, 2010).

Figura 21 - Mecanismo proposto para a dessulfonação e clivagem do anel aromático dos homólogos e isômeros do LAS em ambiente aeróbio



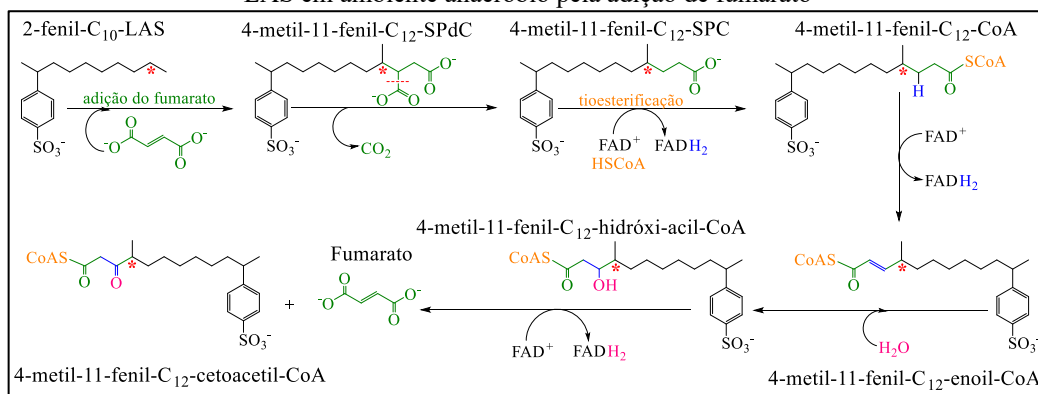
NADH e NAD⁺: dinucleotídeo de nicotinamida e adenina; NADPH e NADP⁺: fosfato de nucleotídeo de nicotinamida e adenina; HSCoA e SCoA: acetil coenzima A. Fonte: o autor (2024). Adaptado de Schleheck *et al.* (2010).

4.4.3.5 Mecanismo de biodegradação do LAS por micro-organismos anaeróbios

A biodegradação anaeróbia do LAS foi confirmada por experimentos laboratoriais, onde foram identificados alguns metabolitos de degradação, os ácidos sulfofenil-dicarboxilatos (SPdC), sulfofenil-carboxilatos (SPC) e o 1-sulfofenil-etanol (SPeT) (Figuras 22 e 23) (LARA-MARTÍN *et al.*, 2010). No entanto, além de ser primária, a biodegradação anaeróbia do LAS é baixa e demorada (30 a 93% entre 90 e 250 dias), se comparada à aeróbia, que é total, alta e rápida (80 a 95% entre 1,3 e 1,4 horas) (HERA-LAS, 2013). Estudos laboratoriais também mostraram que a biodegradação anaeróbia do LAS só ocorre em condições específicas, e que envolve a presença de cosubstratos, nutrientes e mediadores redox específicos, influenciando na composição e metabolismo microbiano (COSTA *et al.* 2024; HERA-LAS, 2013; LARA-MARTÍN *et al.*, 2010; MARINHO *et al.*, 2022; MOTTERAN *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2017b).

Na Figura 22 é apresentado o mecanismo proposto para a biodegradação anaeróbia do LAS, iniciada a partir da adição de fumarato ao grupo metil subterminal da cadeia alquílica linear dos isômeros, oxidando-a a SPdC; que, posteriormente, sofre uma tioesterificação após reagir com a acetil coenzima-A (HSCoA) e o mediador redox FAD⁺, formando SPdC-CoA (LARA-MARTÍN *et al.*, 2010). A oxidação da cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS em ambiente anaeróbio leva ao alongamento da cadeia (LARA-MARTÍN *et al.*, 2010); enquanto, no ambiente aeróbio, a biodegradação inicia com a reação do grupo metil terminal da cadeia alquílica linear com oxigênio molecular, sem haver alongamento da cadeia (DONG *et al.*, 2004; SCHLEHECK *et al.*, 2004; SCHLEHECK; COOK, 2005; SCHLEHECK *et al.*, 2007).

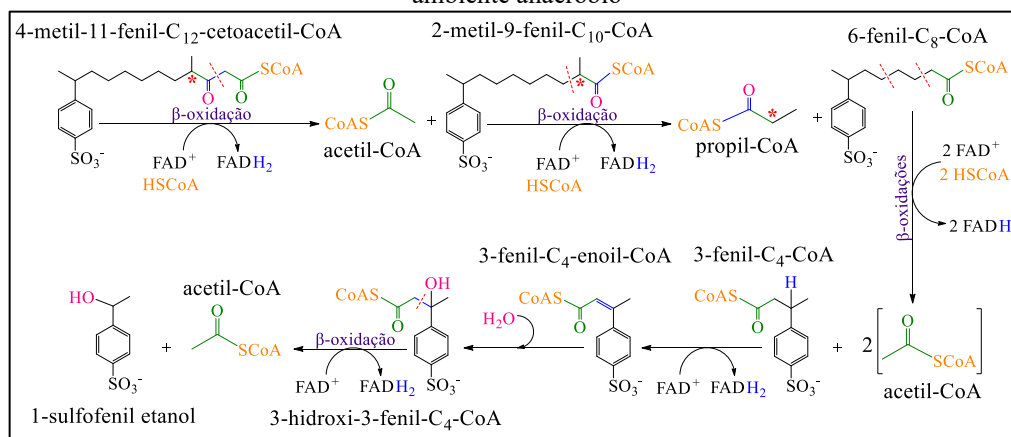
Figura 22 - Mecanismo proposto para a oxidação e tioesterificação da cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS em ambiente anaeróbico pela adição de fumarato



FAD⁺ e FADH₂: dinucleotídeo de flavina e adenina; HSCoA e SCoA: acetil coenzima A. Fonte: o autor (2024). Adaptado de Lara-Martín *et al.* (2010).

Após a oxidação inicial da cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS, pela adição do fumarato ao carbono subterminal (ambiente anaeróbico), é iniciada as β -oxidações, que encurtam a cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS (Figura 23) (LARA-MARTÍN *et al.*, 2010); assim, como também ocorre no ambiente aeróbico (DONG *et al.*, 2004; SCHLEHECK *et al.*, 2004; SCHLEHECK; COOK, 2005; SCHLEHECK *et al.*, 2007).

Figura 23 - Mecanismo proposto para as β -oxidações da cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS em ambiente anaeróbico



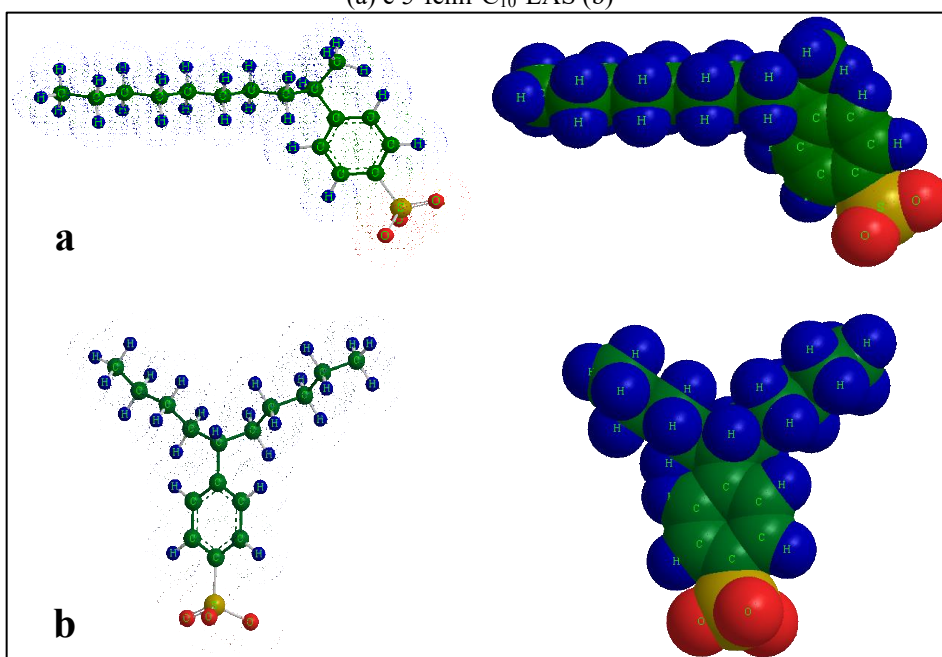
FAD⁺ e FADH₂: dinucleotídeo de flavina e adenina; HSCoA e SCoA: acetil coenzima A. Fonte: o autor (2024). Adaptado de Lara-Martín *et al.* (2010).

Vale salientar, que os últimos metabolitos primários formados com a menor cadeia alquílica linear e o grupo fenilsulfonato, após as várias β -oxidações, são diferentes para o ambiente anaeróbico e aeróbico. Na biodegradação anaeróbica, o último metabolito formado com a menor cadeia alquílica linear e grupo fenilsulfonato, é o 1- sulfenil etanol (Figura 23) (LARA-MARTÍN *et al.*, 2010); enquanto, na aeróbia, é o 2-sulfenil butirato (Figura 20) (DONG *et al.*, 2004; SCHLEHECK; COOK, 2005; SCHLEHECK *et al.*, 2007).

4.4.3.6 Influência da estrutura química dos isômeros de posição do LAS na sua biodegradação

A biodegradação do LAS em ambiente aeróbio e anaeróbio são maiores para os homólogos com maiores cadeias alquílicas lineares ($C_{10} < C_{11} < C_{12} < C_{13}$) e isômeros de posição com o grupo metil mais afastado do grupo fenilsulfonato (2-fenil- $C_{10} < 2$ -fenil- $C_{11} < 2$ -fenil- $C_{12} < 2$ -fenil- C_{13}) (LARA-MARTÍN *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2017a e b). Isto, porque a maior distância entre estes grupos diminui o efeito e impedimento estérico (Figura 24), facilitando a transferência de elétrons (reações de óxido-redução) entre os mediadores redox, o grupo metil terminal ou subterminal e o grupo fenilsulfonato da cadeia alquílica linear dos isômeros do LAS (SOLOMONS; FRYHLE; SNIDER, 2018a e b).

Figura 24 - Estrutura molecular com os raios atômicos e preenchimento de espaço dos isômeros 2-fenil- C_{10} -LAS (a) e 5-fenil- C_{10} -LAS (b)



Fonte: o autor (2024). Adaptado de Solomons; Fryhle; Snider. (2018a e b).

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 LOCAL DO ESTUDO

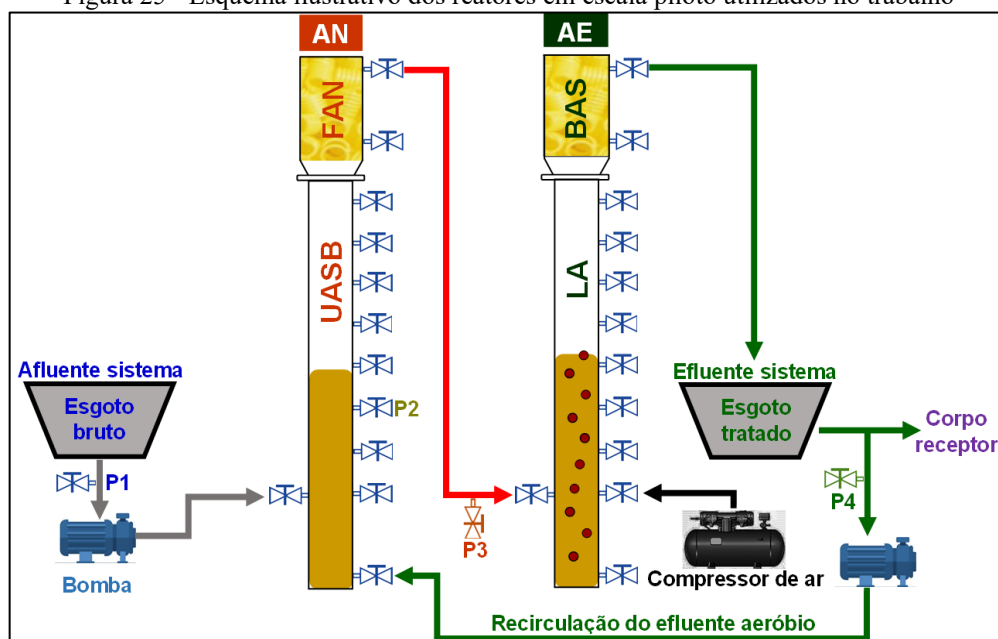
O estudo foi realizado na área experimental que o Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco (LSA-UFPE) possui na ETE-Mangueira em parceria com a Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA) (concessionária) e a BRK ambiental (gestora), as quais têm uma parceria público-privada (PPP).

A ETE-Mangueira está situada no bairro Mangueira (ETE-Mangueira), região metropolitana do Recife PE. Construída em 1995, foi projetada para atender uma população de 18000 habitantes à uma vazão diária de $31 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ e máxima horária de $51 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. É composta por um reator UASB de 850 m^3 dividido em 8 células operando em paralelo e tempo de detenção hidráulico (TDH) de 8 h, seguido de uma lagoa de polimento (8.154 m^3) para pós tratamento, com TDH de 3,5 dias.

5.2 CONFIGURAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO EM ESCALA PILOTO

A quantificação da remoção de LAS foi realizada em reatores híbridos sequenciais anaeróbio seguido de aeróbio, e foi realizada em dois sistemas independentes (1 e 2) em escala piloto tratando esgoto doméstico real. Os reatores anaeróbios e aeróbios foram confeccionados em fibra de vidro. Os reatores anaeróbios (AN) de ambos os sistemas eram configurados com uma unidade de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) seguido de filtro anaeróbio (FAN); enquanto, os reatores aeróbios, eram compostos por uma unidade de lodos ativados (LA) seguido de biofiltro aeróbio submerso (BAS) (Figura 25). Nesta configuração, os efluentes tratados no reator anaeróbio, tornavam-se os afluentes dos reatores aeróbios. Estes sistemas, inicialmente, foram empregados para avaliar a remoção simultânea de carbono e nitrogênio de efluentes domésticos (CAVALCANTI, 2011; SANTOS *et al.*; 2021; SILVA, 2012).

Figura 25 - Esquema ilustrativo dos reatores em escala piloto utilizados no trabalho



Pontos de coleta: P1 - esgoto bruto (afluente do reator AN); P2 - mistura do esgoto bruto (P1) + efluente tratado do reator AE (P4) após recirculação do seu efluente pelo sistema; P3 - efluente tratado do reator AN; P4 - efluente tratado do reator AE. Fonte: o autor (2024). Fonte: adaptado de Cavalcanti. (2011); Santos *et al.* (2021).

5.3 INÓCULO DOS REATORES ANAERÓBIO E AERÓBIO

O inóculo das unidades anaeróbias UASB dos sistemas 1 e 2 (UASB), que foi lodo anaeróbico floculento, tinha uma concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) de $15,6 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$; enquanto, o inóculo das unidades aeróbias, que foi lodo ativado (LA), tinha uma concentração de $1,4 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$. Quanto aos filtros biológicos dos reatores anaeróbios (FAN) e aeróbios (BAS), foram utilizados como material suporte anéis de policloreto de vinila (PVC), com dimensões de $25 \times 25 \text{ mm}$ e superfície específica de aproximadamente $91 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^3$ (CAVALCANTI, 2011; SANTOS *et al.*; 2021).

5.4 DIMENSÕES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS REATORES

Na Tabela 24 são apresentadas as dimensões das unidades de tratamento dos reatores anaeróbios (AN: UASB + FAN) e aeróbios (AE: LA + BAS); e, também, o TDH dos efluentes domésticos em cada unidade dos reatores e o TDH global dos dois sistemas em escala piloto (AN + AE). Salienta-se que os reatores anaeróbios dos sistemas 1 e 2 foram idênticos, atuando como uma duplicata de experimento; enquanto, os reatores aeróbios destes mesmos sistemas, tiveram dimensões diferentes, e portando TDH diferentes. Isto permitiu avaliar a influência da mudança do TDH na remoção do LAS em reatores aeróbios; pois, em sistemas de tratamento

de lodos ativados, é estimado que a biodegradação primária do LAS ocorre com um tempo de meia vida de 0,6 a 0,7 h, e sua mineralização entre 1,3 a 1,4 h (HERA-LAS, 2013).

Tabela 24 - Dimensões e condições operacionais dos reatores dos sistemas de tratamento 1 e 2

Unidades dos sistemas	Altura (m)	Diâmetro interno (m)	Volume das unidades (L)	Volume dos sistemas (L)	TDH dos reatores (h)	TDH global dos sistemas 1 e 2 (h)
Sistema 1 (AN-1 e AE-1)						
UASB-1	4	0,31	430	860	8	16
FAN-1	1	0,41				
LA-1	4	0,31	430		8	
BAS-1	1	0,41				
Sistema 2 (AN-2 e AE-2)						
UASB-2	4	0,31	430	645	8	12
FAN-2	1	0,41				
LA-2	4	0,21	215		4	
BAS-2	1	0,31				

UASB: reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente; FAN: filtro anaeróbio; LA: lodos ativados; biofiltro aeróbio submerso; TDH: tempo de detenção hidráulica. Fonte: Cavalcanti. (2011); Santos *et al.* (2021); Silva. (2012). Fonte: Cavalcanti. (2011).

Os sistemas de tratamento em escala piloto 1 e 2 foram alimentados com o esgoto doméstico afluente ao reator UASB em escala plena após a caixa de areia da ETE-Mangueira. Ele foi continuamente armazenado em reservatório de 200 L, permanecendo por um tempo inferior a 10 minutos; enquanto, era bombeado de forma contínua e fluxo ascendente para os reatores anaeróbios (UASB + FAN) a uma vazão de 57 L.h⁻¹. Os reatores aeróbios (LA + BAS), que receberam o efluente tratado dos reatores anaeróbios, foram aerados com ar difuso a uma vazão de 25 L.min⁻¹ a partir de um compressor com pistão de ar (Figura 25). O deslocamento teórico de ar foi de 238 L.min⁻¹, o que manteve a concentração de oxigênio dissolvido entre 2 e 4 mg.L⁻¹, determinado experimentalmente no efluente dos reatores aeróbios por meio de um medidor de oxigênio dissolvido (CAVALCANTI, 2011; SANTOS *et al.*; 2021).

5.5 TAXAS DE RECIRCULAÇÃO E PERIODICIDADE DAS COLETAS

A avaliação da remoção de LAS nos 2 sistemas de tratamento em escala piloto foi realizada em 3 condições experimentais distintas, que consistiram em recircular o efluente tratado dos reatores aeróbios pelos reatores anaeróbios. Nesta configuração, o efluente tratado dos reatores aeróbios (também efluente dos sistemas) voltaram a ser o afluente dos reatores anaeróbios (também afluente dos sistemas) (Figura 25). Na Tabela 25 tem-se as taxas de recirculação e vazões aplicadas ao efluente tratado dos reatores aeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2, o número e periodicidade das coletas e o tempo de duração de cada taxa de

recirculação. Salienta-se que as taxas, e consecutivamente, as vazões de recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios para os anaeróbios estão relacionadas a vazão afluente aos sistemas 1 e 2 (57 L.h^{-1}) (CAVALCANTI, 2011; SANTOS *et al.*; 2021). Vale salientar que para cada mudança na taxa de recirculação, esperou-se uma semana para que os sistemas se adaptassem as novas condições operacionais, e só depois as coletas de amostras foram realizadas.

Tabela 25 - Taxas de recirculação número de coletas e tempo de duração dos experimentos em cada taxa de recirculação aplicada ao efluente tratado dos reatores aeróbios

Taxas de recirculação (%)	Vazão de recirculação AE (L.h^{-1})	Vazão total AN+AE (L.h^{-1})*	Número de coletas	Periodicidade das coletas	Tempo de duração
0	0,0	57,0	19	1 vez/semana	4 meses
50	28,5	85,5	5	1 vez/semana	1 mês
100	57,0	114	7	1 vez/semana	1 mês

AE: reatores aeróbios; AN: reatores anaeróbios. *vazão total afluente aos sistemas com a recirculação. Fonte: adaptado de Cavalcanti. (2011).

5.6 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS REATORES APÓS A RECIRCULAÇÃO

Na Tabela 26 são apresentadas as velocidades ascensionais do efluente nas unidades dos reatores anaeróbios (UASB + FAN) e aeróbios (LA + BAS) dos sistemas de tratamento em escala piloto 1 e 2 antes e depois de cada taxa de recirculação; e, também, o TDH do efluente em cada taxa de recirculação. Vale salientar que o aumento nas velocidades ascensionais se deve ao aumento da vazão afluente aos sistemas de tratamento após a recirculação dos efluentes tratados dos reatores aeróbios para os anaeróbios; pois, com a recirculação, o afluente dos sistemas (reatores anaeróbios) passou a ter duas fontes de alimentação com vazões distintas: (i) - o efluente doméstico não tratado, com vazão de 57 L.h^{-1} e (ii) - o efluente tratado recirculado dos reatores aeróbios com vazão dependendo do percentual de recirculação (Tabela 25).

Tabela 26 - Velocidades ascensionais e TDH do efluente nas unidades anaeróbias e aeróbias dos sistemas de tratamento 1 e 2 nas diferentes taxas de recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios

Taxas de recirculação (%)	Unidade dos sistemas 1 e 2	Velocidades ascensionais (m.h ⁻¹)	TDH global dos sistemas 1 e 2 (h)
0	UASB-1 e LA-1	0,77	16
	FAN-1 e BAS-1	0,44	
	UASB-2	0,77	
	LA-2	1,68	12
	FAN-2	0,44	
	BAS-2	0,77	
50	UASB-1 e LA-1	1,26	10
	FAN-1 e BAS-1	0,56	
	UASB-2	1,26	
	LA-2	2,32	8
	FAN-2	0,56	
	BAS-2	1,31	
100	UASB-1 e LA-1	1,68	8
	FAN-1 e BAS-1	0,75	
	UASB-2	1,68	
	LA-2	3,09	6
	FAN-2	0,75	
	BAS-2	1,74	

UASB: reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente; LA: lodos ativados; FAN: filtro anaeróbio; BAS: biofiltro anaeróbio submerso. Fonte: adaptado de Cavalcanti. (2011).

5.7 COLETA DE AMOSTRAS

A coleta de amostras para determinar as concentrações de LAS no afluente e efluente dos reatores anaeróbios e aeróbios e sua remoção nos sistemas de tratamento 1 e 2, foram realizadas em 4 pontos distintos (Figura 25). Vale salientar, novamente, que o efluente tratado dos reatores anaeróbios tornavam-se o afluente dos reatores aeróbios; e, que a recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios para os anaeróbios aumentaram a vazão afluente aos sistemas, levando a diminuição do TDH dos efluentes nos sistemas (Tabela 26). Na Tabela 27 tem-se os pontos de coleta e a descrição das amostras coletadas.

Tabela 27 - Pontos de coleta e descrição das amostras coletadas

Pontos de coleta	Descrição da amostra do ponto de coleta
P1	Efluente doméstico não tratado afluente aos reatores anaeróbios (também afluente dos sistemas de tratamento 1 e 2).
P2	Mistura do efluente doméstico não tratado e efluente aeróbio tratado após aplicação de diferentes taxas de recirculação (afluente dos reatores anaeróbios).
P3	Efluente tratado dos reatores anaeróbios (também afluente dos reatores aeróbios).
P4	Efluente tratado dos reatores aeróbios (também efluente tratado dos sistemas de tratamento 1 e 2).

Fonte: o autor. (2024).

5.8 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO LAS NAS AMOSTRAS

5.8.1 Método cromatográfico

A identificação e quantificação dos homólogos do LAS foi realizada pela cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de ultravioleta-visível (CLAE-UV-vis) segundo condições analíticas descritas na Tabela 28 (SILVA *et al.*, 2017a).

Tabela 28 - Parâmetros metodológicos para a identificação e quantificação dos homólogos do LAS por CLAE-UV-vis

Parâmetros analíticos		Valores
Volume de injeção		100 µL
Fluxo da fase móvel		1 mL.min ⁻¹
Temperatura do compartimento da coluna		40 °C
Comprimento de onda do detector UV		230 nm
Solvente A	Água + 5mM Hac e 5mM Et ₃ N	
Solvente B	Acetonitrila	
Gradiente da fase móvel		
Tempo (min)	% do solvente A	% do solvente B
0	70	30
20	40	60
33	40	60
34	70	30
40	70	30

Hac: ácido acético; Et₃N: trietilamina. Fonte: Silva *et al.* (2017a).

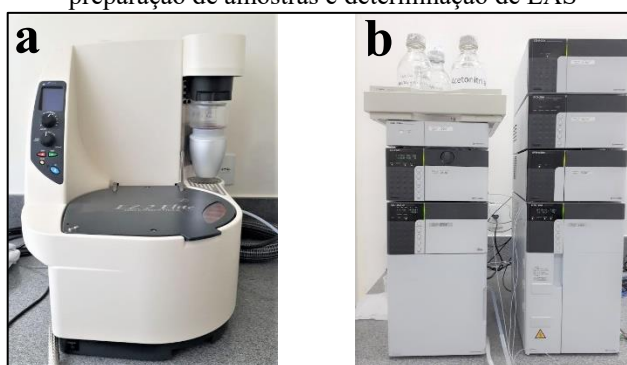
Para a identificação e quantificação dos homólogos do LAS nas amostras, foi utilizado em um equipamento Shimadzu Prominence LC20AT (Kyoto, Japão), configurado com sistema de bombas quaternária, injetor automático de amostras, compartimento termostatizado para a coluna analítica e detector UV-vis com arranjo de fotodiodos. A coluna analítica utilizada para a separação dos homólogos do LAS foi uma LiChrospher 100 RP-18 de 250 mm x 4,6 mm e 5 µm da Merck.

O padrão de LAS utilizado para obter as curvas de calibração para a quantificação dos homólogos do LAS, foi o representativo da mistura comercial, com percentual de matéria ativa de 25,5% (m/m), e percentual de homólogos C₁₀, C₁₁, C₁₂ e C₁₃ de 14,1%, 31,6 %, 30,2 % e 23 %, respectivamente. Também foram utilizados, para confirmar a exatidão e precisão analítica da metodologia de análise, os isômeros 2-fenil-C₈ (81% de matéria ativa m/m) como padrão interno e o 2-fenil-C₁₆ (91% de matéria ativa m/m) como padrão de recuperação (SILVA *et al.*, 2017a), todos obtidos da CEPISA Química (San Roque, Espanha).

5.8.2 Preparação das amostras aquosas para análise cromatográfica

A identificação e quantificação do LAS foram realizadas em alíquotas de 5 mL das amostras do afluente e efluente dos reatores anaeróbios e aeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2. As alíquotas tiveram toda a fase aquosa evaporada em um concentrador de amostras a vácuo EZ3 Elite da Genevac, na temperatura de 80 °C. Após a evaporação de toda a fase aquosa, o resíduo restante, contendo o LAS, foi reconstituído com 1 mL de uma solução metanol:água (1:1 v/v) que foi filtrada em filtro de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm antes da análise cromatográfica (SILVA *et al.*, 2017a). Na Figura 26 tem-se as fotos do equipamento utilizado para a concentração das amostras (EZ3 Elite da Genevac) e do cromatógrafo líquido (Shimadzu Prominece) utilizado para a identificação e quantificação do LAS no Laboratório de Saneamento ambiental da Universidade Federal de Pernambuco (LSA-UFPE).

Figura 26 - concentrador de amostras a vácuo (a) e cromatógrafo líquido (b) do LSA-UFPE utilizados na preparação de amostras e determinação de LAS



Fonte: <https://sites.ufpe.br/lisa/estrutura-fisica/>. (2024).

5.8.3 Validação do método cromatográfico

Um método analítico só é válido após ser realizada a sua validação, que consiste em garantir, através de ensaios experimentais que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados (ANVISA, 2003; RIBANI *et al.*, 2004). Os parâmetros comumente avaliados para a validação de métodos analíticos são: (i) - seletividade (métodos de separação como os cromatográficos); (ii) - linearidade da curva de calibração; (iii) - faixa linear de trabalho; (iv) - exatidão e; (vi) - precisão (ANVISA, 2003; INMETRO, 2020; RIBANI *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2017a).

5.8.3.1 Seletividade do método cromatográfico

A seletividade de um método experimental de separação, como o cromatográfico, consiste em confirmar inequivocamente que não existe outros compostos presentes na amostra coelúndo com os picos cromatográficos dos compostos de interesse; pois, caso isso ocorra, a linearidade, exatidão e precisão do método estão seriamente comprometidos (ANVISA, 2003; INMETRO, 2020; RIBANI *et al.*, 2004). A seletividade do método cromatográfico para a identificação e quantificação dos homólogos do LAS em efluentes domésticos não tratados e tratados, foi realizada, inicialmente, pela comparação visual dos cromatogramas obtidos com a análise de uma solução padrão de LAS e os obtidos com a análise do LAS em amostras do efluente doméstico não tratado e tratado dos reatores dos sistemas de tratamento 1 e 2. Ela também foi avaliada comparando a similaridade dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos homólogos do LAS em uma solução padrão de LAS, com os obtidos com a análise do LAS nas amostras do afluente e efluente dos reatores dos sistemas de tratamento 1 e 2 (SILVA *et al.*, 2017a).

5.8.3.2 Linearidade do método cromatográfico

A linearidade de um método analítico de quantificação corresponde à sua capacidade de fornecer respostas diretamente proporcionais entre diferentes concentrações ou massa do analito de interesse e a resposta analítica em uma determinada faixa de aplicação. No caso da cromatografia, a resposta analítica pode ser a área ou altura do pico cromatográfico. A correlação entre as concentrações ou massa do analito de interesse e a resposta analítica é representada matematicamente por uma equação de regressão linear, também chamada de curva de calibração. É muito comum utilizar o valor do coeficiente de correlação (r^2) para comprovar a linearidade da curva de calibração; o qual, quanto mais próximo de 1, indica uma menor dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor incerteza dos coeficientes de regressão estimados (ANVISA, 2003; INMETRO, 2020; RIBANI *et al.*, 2004). No entanto, o coeficiente de correlação não é suficiente para comprovar inequivocamente a linearidade da curva de calibração, a qual pode ser inequivocamente comprovada por uma análise de variância (ANOVA) e o teste de *Fisher* (teste-F) (FERREIRA *et al.*, 2007; PIMENTEL; NETO, 1996; RIBANI *et al.*, 2004); método utilizado para comprovar inequivocamente a linearidade das curvas de calibração e a exatidão e precisão dos resultados quantitativos das concentrações dos 4 homólogos do LAS. Salienta-se que as curvas de calibração para a quantificação dos

homólogos do LAS tiveram 7 pontos, todos analisados em duplicadas autênticas, e o modelo matemático aplicado aos dados experimentais foi o linear ($y = ax \pm b$) (SILVA *et al.*, 2017a). Na Tabela 29 tem-se os parâmetros e os cálculos realizados para avaliar a partir da ANOVA e do teste-F a significância estatística do modelo de regressão linear aplicado aos dados experimentais (curva de calibração).

Tabela 29 - ANOVA e teste-F para comprovar a adequação dos dados experimentais a uma equação de regressão linear (curva de calibração)

Fontes de variação da equação de regressão	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Média quadrática (MQ)	F calculado (F _{cal})
Regressão (Reg)	$SQ_{Reg} = \sum_i^m \sum_j^{ni} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_{Reg} = \frac{SQ_{Reg}}{(p - 1)}$	Significância da regressão
Resíduos (res)	$SQ_{res} = \sum_i^m \sum_j^{ni} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_{res} = \frac{SQ_{res}}{(n - p)}$	$F_{cal} = \frac{MQ_{Reg}}{MQ_{res}}$
Falta de ajuste (faj)	$SQ_{res} = \sum_i^m \sum_j^{ni} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{(m - p)}$	Adequação da regressão
Erro puro (ep)	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{ni} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{(n - m)}$	$F_{cal} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$
Total (Tot)	$SQ_{Tot} = \sum_i^m \sum_j^{ni} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$		
Variação explicável (r^2) (%)			$\frac{SQ_{Reg}}{SQ_{Tot}} \times 100$	
Variação explicada (%)			$\frac{(SQ_{Tot} - SQ_{ep})}{SQ_{Tot}} \times 100$	

m: níveis distintos da variável independente (pontos de concentração do analito de interesse na curva de calibração); i: nível da variável independente; ni: número de repetições da variável independente (réplicas); j: respostas analíticas repetidas da variável independente (réplicas); $\hat{y}_i$: resposta analítica de cada variável independente; $\bar{y}$: média das respostas analíticas da variável independente; y_{ij} : respostas analíticas repetidas da variável independente (réplicas); p: número de parâmetros do modelo; n: número total de respostas da variável independente. Fonte: Ferreira *et al.* (2007); Pimentel; Neto. (1996); Neto; Scarminio; Bruns. (2001).

5.8.3.3 Limites de detecção e quantificação do método cromatográfico

O limite de detecção (LD) consiste na menor concentração ou massa do analito de interesse passível de ser detectado na amostra, mas não necessariamente quantificado com exatidão e precisão por uma determinada técnica analítica. Enquanto, o limite de quantificação (LQ), consiste na menor concentração ou massa do analito de interesse passível de ser detectada e quantificada com exatidão e precisão analítica na amostra; portanto, o valor do LQ deve ser seguido de um erro padrão (ANVISA, 2003; INMETRO, 2020; RIBANI *et al.*, 2004).

O LD e LQ dos homólogos do LAS foram determinados a partir dos parâmetros da curva de calibração, neste caso, a razão entre a estimativa do valor do erro padrão da curva de calibração e o valor do coeficiente angular (RIBANI *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2017a). Este

método foi escolhido por apresentar resultados estatisticamente mais confiáveis que os métodos que utilizam a avaliação visual ou a relação sinal ruído (RIBANI *et al.*, 2004). Na Tabela 30 tem-se as relações matemáticas utilizadas para a determinação empírica, a partir dos parâmetros das curvas de calibração, do LD, LQ e erro padrão do LQ (método da propagação de erros) para os 4 homólogos do LAS.

Tabela 30 - Equações matemáticas para determinação do LD, LQ e erro experimental dos valores de LQ pelos parâmetros da curva de calibração

Determinação do LD	Determinação do LQ	Desvio padrão do LQ (propagação de erros)	
		Soma ou subtração	Multiplicação ou divisão
$LD(mg. L^{-1}) = 3,3 \times \frac{s_b}{a}$	$LQ = 10 \times \frac{s_b}{a}$	$s_y = \sqrt{(s_x)^2 + (s_b)^2}$	$s_x = \sqrt{\left(\frac{s_{(y+b)}}{y+b}\right)^2 + \left(\frac{s_x}{x}\right)^2}$
		$s_{(y+b)} = \sqrt{(s_y)^2 + (s_b)^2}$	

LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; s_b : erro padrão do coeficiente linear da curva de calibração; a : coeficiente angular da curva de calibração; s_y : erro padrão da resposta analítica da concentração; s_x : erro padrão do coeficiente angular da curva de calibração; $s_{(y+b)}$: erro padrão da resposta analítica da concentração (y) somado ao coeficiente linear da curva de calibração (b); x : coeficiente angular da curva de calibração. Fonte: INMETRO. (2020); Ribani *et al.* (2004); Taylor; Roque. (2012).

Os valores de 3,3 (LD) e 10 (LQ) representam a relação entre a altura do pico cromatográfico do analito de interesse e dos picos referentes ao ruído. Este está relacionado aos erros aleatórios, que são o somatório da variação da corrente elétrica e outros compostos presentes na amostra e solventes empregados na análise, por exemplo (INMETRO, 2020; RIBANI *et al.*, 2004). Salienta-se que a determinação do LD e LQ foi realizada pelo método de calibração da adição padrão (INMETRO, 2020; RIBANI *et al.*, 2004), no qual, concentrações conhecidas do analito de interesse foram adicionadas a matriz de análise; neste trabalho, o afluente e efluente dos reatores anaeróbios e aeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2.

5.8.3.4 Exatidão e precisão do método analítico de preparação de amostras

A exatidão mede o nível de concordância entre resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro, dentro determinados limites, a um dado nível de confiança; ou seja, sempre aparece associada a valores de precisão (erro padrão) (INMETRO, 2020; RIBANI *et al.*, 2004). Enquanto, a precisão, representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes e repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas. A precisão é avaliada pela estimativa do desvio ou erro padrão absoluto e, também, pode ser expressa pelo coeficiente de variação (INMETRO, 2020; RIBANI *et al.*, 2004).

Neste trabalho, a exatidão e precisão dos resultados quantitativos dos 4 homólogos do LAS, desde o procedimento de tratamento das amostras até a análise cromatográfica, foram determinados a partir de testes de recuperação. Este consistiu em adicionar, às amostras do afluente e efluente doméstico dos sistemas de tratamento 1 e 2, concentrações conhecidas dos 4 homólogos do LAS na concentração mínima, média e máxima da curva de calibração; e, também, dois padrões de recuperação, os isômeros de posição do LAS 2-fenil-C₈ e 2-fenil-C₁₆ com concentração fixa. Estes isômeros de posição não fazem parte da mistura comercial do LAS, e, portanto, não estão presentes nos efluentes domésticos; mas, suas propriedades físicas e químicas são similares a dos isômeros de posição presentes na mistura comercial. Estes compostos permitiram uma avaliação mais exata e precisa dos parâmetros de exatidão e precisão dos métodos de preparação de amostras e análise cromatográfica (SILVA *et al.*, 2017a). Na Tabela 31 tem-se as equações empregadas para: (i) a determinação do desvio ou erro padrão das réplicas da concentração dos 4 homólogos do LAS; (ii) a exatidão, em termos da recuperação da concentração do analito de interesse adicionado a amostra após sua extração; (iii) a concentração média após os testes de recuperação do analito de interesse adicionado as amostras; e, (iv) o coeficiente percentual de variação de recuperação.

Tabela 31 - Equações matemáticas para determinação da precisão, exatidão e coeficiente de variação do método analítico de preparação de amostras e cromatográfico

Precisão (desvio ou erro padrão)	Exatidão (recuperação) (%)	Média dos resultados de recuperação	Coeficiente de variação (CV) (%)
$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$	Recuperação = $\frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \times 100$	$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$	$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$

s: desvio ou erro padrão (precisão do método) das medidas repetidas de 3 diferentes níveis de concentrações da curva analítica; x_i : medidas individuais das réplicas autênticas dos 3 diferentes níveis de concentrações da curva analítica; $\bar{x}$: média das triplicatas das 3 concentrações distintas da curva de calibração; n: número de análises autênticas realizadas em 3 diferentes concentrações da curva analítica; C_1 : concentração dos analitos de interesse adicionados ao esgoto doméstico não tratado e tratado; C_2 : concentração recuperada dos analitos de interesse adicionados as amostras de esgoto tratado e não tratado após o tratamento da amostra e análise cromatográfica.

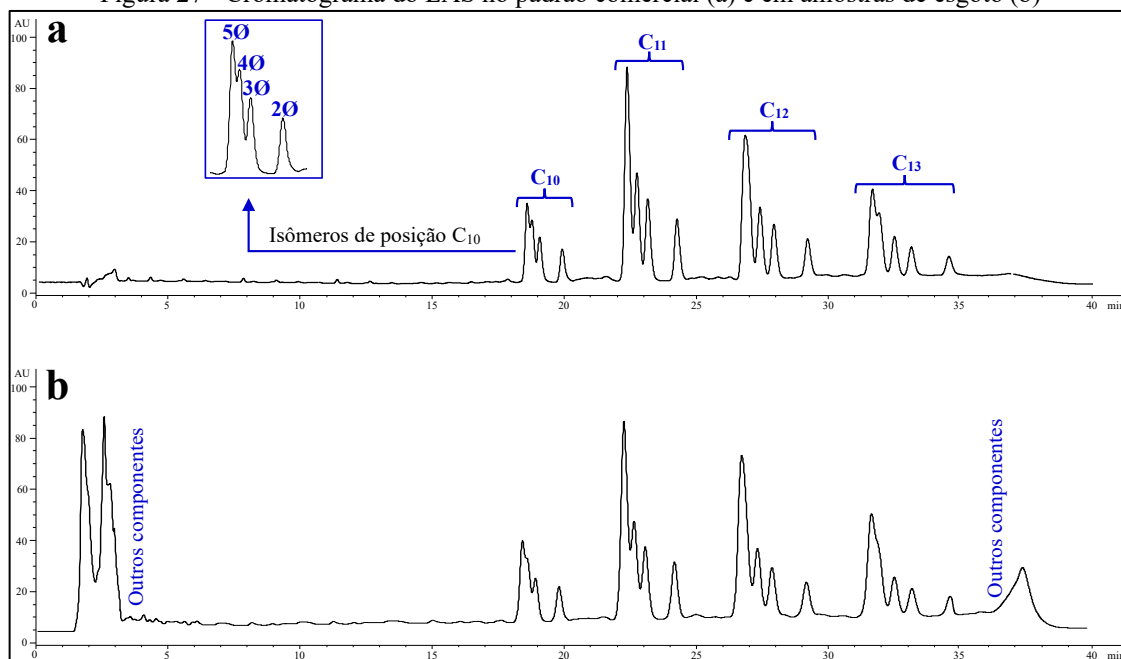
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINAÇÃO DE LAS

6.1.1 Seletividade

As condições cromatográficas empregadas para a separação dos 4 homólogos do LAS nas amostras do afluente e efluente doméstico não tratado e tratado dos sistemas de tratamento 1 e 2 foram muito satisfatórias. Esta afirmação é comprovada pela separação total dos 4 homólogos do LAS; e, também, pela separação destes, dos demais compostos presentes nas amostras (Figura 27). Salienta-se que os picos cromatográficos referentes a cada um dos homólogos do LAS e alguns de seus isômeros de posição iniciaram e terminaram na linha de base, garantindo a seletividade, exatidão e precisão do método cromatográfico em amostras de esgoto doméstico não tratado e tratado (Figura 27). A confirmação inicial da seletividade do método cromatográfico foi confirmada pela similaridade do cromatograma obtido com a análise de uma solução padrão e de amostras de esgoto doméstico não tratado e tratado de LAS (Figura 27), que mostraram alta similaridade pelo método de análise visual.

Figura 27 - Cromatograma do LAS no padrão comercial (a) e em amostras de esgoto (b)

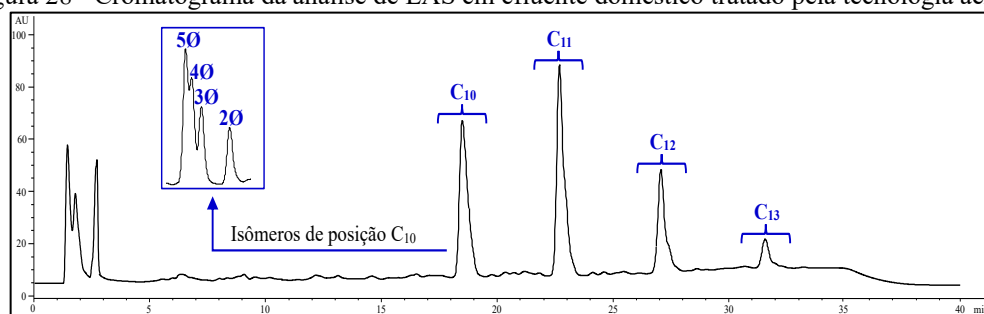


Ø: Posição do grupo fenilsulfonato na cadeia alquílica dos isômeros de posição dos homólogos do LAS. Fonte: Silva *et al.* (2017a).

A separação parcial ou total dos isômeros de posição, pode ser utilizada para avaliar qualitativamente a ocorrência da biodegradação do LAS, principalmente em ambiente aeróbio. A degradação do LAS em ambiente aeróbio pode ser confirmada pela não identificação de alguns isômeros de posição do LAS na amostra. Na Figura 28 tem-se o cromatograma do efluente tratado de uma lagoa de polimento em escala plena com níveis de oxigênio dissolvido de até 8 mg.L^{-1} , após um tempo de detenção hidráulica de 3,5 dias.

A confirmação qualitativa da biodegradação aeróbia do LAS a partir da não identificação de alguns isômeros de posição dos isômeros do LAS nos cromatogramas das análises (Figura 28), é corroborado amplamente pela literatura sobre a biodegradação do LAS em ambiente aeróbio (DONG *et al.*, 2004; SCHLEHECK; COOK, 2005; SCHLEHECK *et al.*, 2007).

Figura 28 - Cromatograma da análise de LAS em efluente doméstico tratado pela tecnologia aeróbia



Fonte: Silva *et al.* (2017a).

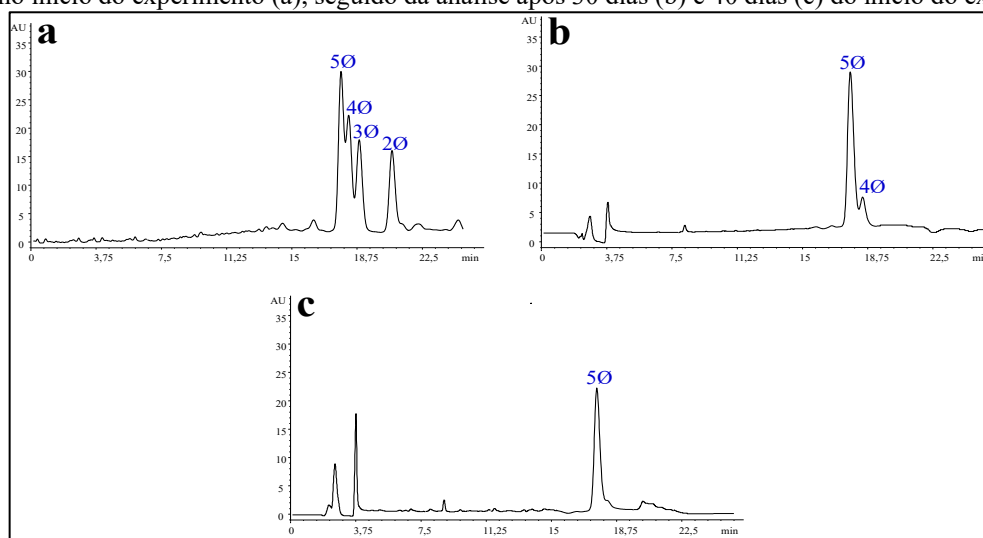
Os isômeros de posição com maior cadeia alquílica linear, e com o grupo fenilsulfonato mais distantes do grupo metil subterminal (anaeróbio) (LARA-MARTÍN *et al.*, 2010) e terminal (aeróbio) (DONG *et al.*, 2004), foram os primeiros a serem biodegradados. Isto ocorre devido a diminuição do efeito e impedimento estérico (SOLOMONS; FRYHLE; SNIDER, 2018a e b), que diminui com o aumento da distância entre os grupos supracitados. Estes efeitos estão relacionados a força eletrostática e a repulsão eletrônica, que diminuem com o quadrado da distância entre as cargas totais dos dois grupos (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2016); favorecendo as reações de oxido-redução, e consecutivamente as reações de biodegradação.

Para confirmar a confiabilidade dos dados qualitativos baseados no cromatograma para comprovar a biodegradação do LAS em ambiente aquoso a partir da não identificação de seus isômeros de posição, foi realizado um experimento em escala de laboratório. Este consistiu em um microcosmo de 100 mL, com concentração de 25 mg.L^{-1} do homólogo C_{10} do LAS comercial mais seus respectivos isômeros de posição (2, 3, 4 e 5-fenil- C_{10}), em ambiente anóxico, e com lodo disperso. A utilização de lodo disperso, foi para diminuir a adsorção do

LAS, facilitando seu monitoramento na fase aquosa, onde a biodegradação é mais expressiva, quando comparada a biodegradação que ocorre no ambiente com consistência sólida ou pastosa (menor superfície de contato entre o LAS e os micro-organismos) (SILVA *et al.*, 2017b).

Na Figura 29 tem-se os cromatogramas das análises do homólogo C₁₀ do LAS mais seus isômeros de posição na fase aquosa dos reatores em escala de laboratório. Estes, operados sob condições anóxicas por 40 dias. Os resultados obtidos comprovam a proficiência do método cromatográfico para comprovar a biodegradação qualitativa do LAS a partir da não identificação de seus isômeros de posição no cromatograma. Na Figura 29a, tem-se o cromatograma com todos os 4 isômeros de posição possíveis do homólogo C₁₀ do LAS no início do experimento; seguido, pelo cromatograma obtido nos 30 dias subsequentes do experimento (Figura 29b). Neste, não foram identificados os isômeros 2 e 3 fenil-C₁₀. Por fim, tem-se o cromatograma obtido nos 40 dias subsequentes ao início do experimento (Figura 29c), no qual, só é identificado a presença do isômero 5-fenil-C₁₀.

Figura 29 - Cromatogramas da análise do homólogo C₁₀ do LAS e seus respectivos isômeros de posição 2, 3, 4 e 5 - fenil no início do experimento (a), seguido da análise após 30 dias (b) e 40 dias (c) do início do experimento



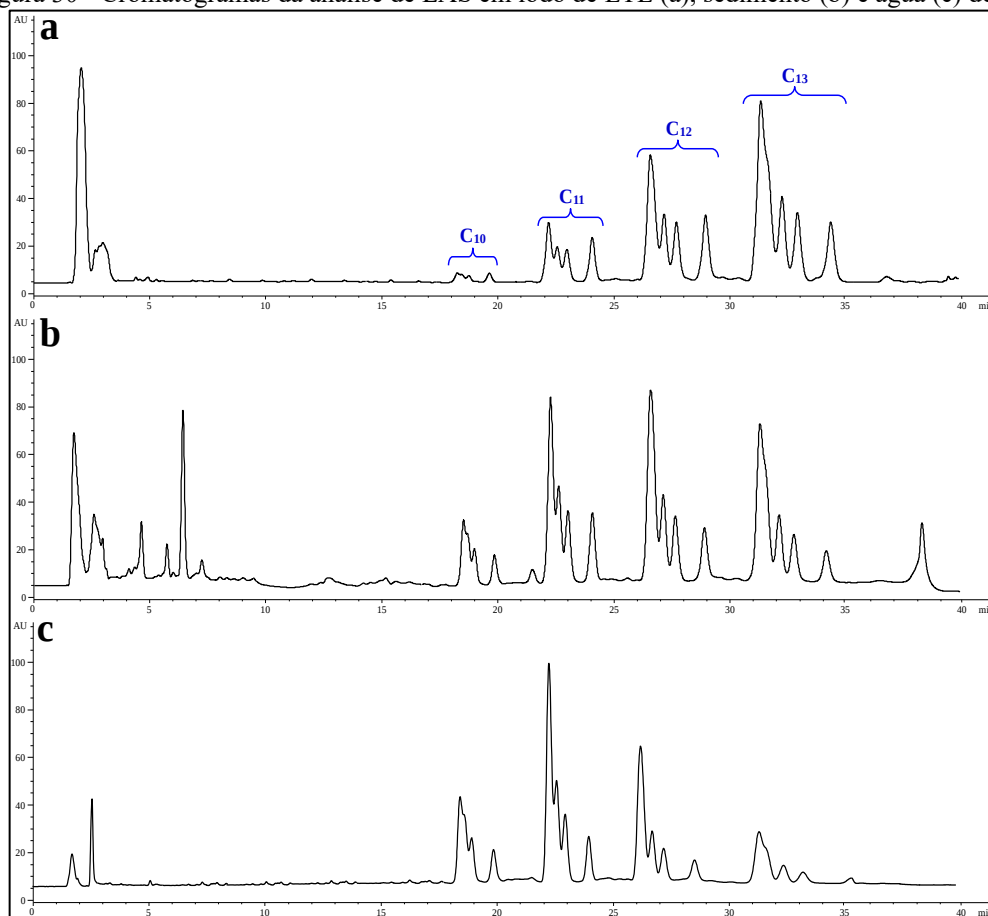
Fonte: Silva *et al.* (2017a).

A comparação visual entre os picos cromatográficos dos isômeros do LAS nos cromatogramas da solução padrão e das amostras aquosas dos sistemas de tratamento 1 e 2, mostraram uma alta similaridade, contribuindo para garantir a seletividade do método cromatográfico; já, que a similaridade indica uma não coeluição entre os demais compostos presentes na amostra com os isômeros do LAS. No entanto, para melhor garantir a seletividade do método cromatográfico, foi realizada uma avaliação dos espectros de ultravioleta-visível

(UV-vis) e de fluorescência (detecção mais seletiva que a UV-vis) do LAS, tanto, no padrão comercial, como nas amostras; e, à similaridade, foi superior a 98% em ambas as detecções.

O método cromatográfico também foi aplicado para separar o LAS de outros componentes de amostras de lodo de ETE, água e sedimento superficial (rio). Os resultados obtidos foram muito satisfatórios, com os constituintes do LAS (isômeros e homólogos) completamente separados dos demais componentes das amostras supracitadas (Figura 30), garantindo a seletividade do método cromatográfico para estas matrizes. Salienta-se que as amostras aquosas de águas superficiais (rio) foram previamente submetidas a extração em fase sólida (SPE), empregando colunas de quaternário de amônio (SAX) e/ou octadecilsilano (C₁₈); para concentrar o LAS, já que em águas superficiais suas concentrações são muito inferiores as de ETE, e, principalmente, remover interferentes que coeluíram com alguns dos isômeros do LAS, garantindo a seletividade do método cromatográfico quando aplicada as amostras aquosa desta matriz (SILVA *et al.*, 2017a).

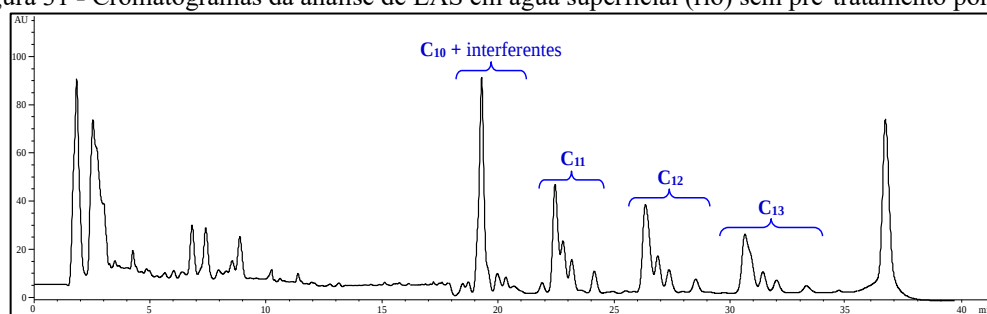
Figura 30 - Cromatogramas da análise de LAS em lodo de ETE (a), sedimento (b) e água (c) de rio



Fonte: Silva *et al.* (2017a).

Na Figura 31 tem-se o cromatograma da análise cromatográfica do LAS em água superficial (rio) sem pré-tratamento pela técnica da extração em fase sólida (SPE), no qual é possível constatar que existem outros componentes da amostra coeluíndo com os isômeros do homólogo C_{10} do LAS. Esta afirmação é corroborada pela completa falta de similaridade entre a separação dos isômeros do homólogo C_{10} nesta amostra, com o cromatograma obtido após seu pré-tratamento por SPE (ver Figura 30c), e os demais cromatogramas obtidos com a análise sem pré-tratamento por SPE de esgoto doméstico de ETE (ver Figura 27b), lodo de ETE (ver Figura 30a) e sedimento superficial (ver Figura 30b).

Figura 31 - Cromatogramas da análise de LAS em água superficial (rio) sem pré-tratamento por SPE



Fonte: Silva *et al.* (2017a).

6.1.2 Validação das curvas de calibração e limites de detecção e quantificação do método

A adequação do modelo matemático de regressão, o linear, aplicado aos dados experimentais e a significância da equação de regressão em realizar previsões quantitativas confiáveis, foi confirmada pela análise de variância (ANOVA) e teste de *Fisher* (teste-F) (FERREIRA *et al.*, 2007; PIMENTEL; NETO, 1996; RIBANI *et al.*, 2004).

O modelo matemático de regressão linear se adequou significativamente aos dados experimentais para obtenção das curvas de calibração para quantificação das concentrações dos 4 homólogos do LAS. A comprovação foi obtida a partir da comparação do valor de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} com 5 e 7 graus de liberdade e nível de confiança de 0,05. O valor de $F_{\text{calculado}}$ foi determinado pela razão da média quadrática da falta de ajuste (MQ_{faj}) e do erro puro (MQ_{ep}), o qual foi menor que o F_{tabelado} , comprovando não haver falta de ajuste do modelo matemático de regressão linear (Tabelas 32 a 35) (PIMENTEL; NETO, 1996).

As equações de regressão (curvas de calibração) obtidas também foram estatisticamente significativas para realizar previsões quantitativas precisas e exatas das concentrações dos 4 homólogos do LAS. Esta foi comprovada pela comparação dos valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} com 1 e 12 graus de liberdade e nível de confiança de 0,05. O $F_{\text{calculado}}$ foi determinado pela

razão da média quadrática da regressão (MQ_R) e quadrática residual (MQ_r), que não só foi maior que o F_{tabelado} , mas também foi mais de 10 vezes o valor deste, garantindo a significância das equações de regressão e sua precisão e exatidão para realizar previsões quantitativas (Tabelas 32 a 35) (PIMENTEL; NETO, 1996).

Tabela 32 - Resultados da ANOVA para a validação da equação de regressão do homólogo C_{10} do LAS

Fontes de variação	SQ	GL	MQ	F_{cal}	F_{tab}
Regressão (Reg)	4301840	1	4301840	24429	4,75
Resíduos (res)	2113	12	176		
Falta de ajuste (faj)	761	5	152	0,79	3,97
Erro puro (ep)	1352	7	193		
Total	4303953	13			
Variação explicável (%)			99,97		
Variação explicada (%)			99,95		

SQ: soma quadrática, GL: graus de liberdade, MQ: Média quadrática; F_{cal} : $F_{\text{calculado}}$, F_{tab} : F_{tabelado} . Para valores da razão $MQ_R/MQ_r > F_{\text{tab}}$: equação de regressão estatisticamente significativa; para valores da razão $MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} < F_{\text{tab}}$: equação de regressão não apresenta falta de ajuste. Fonte: o autor. (2024).

Tabela 33 - Resultados da ANOVA para a validação da equação de regressão do homólogo C_{11} do LAS

Fontes de variação	SQ	GL	MQ	F_{cal}	F_{tab}
Regressão (Reg)	21536232	1	21536232	21886	4,75
Resíduos (res)	11808	12	984		
Falta de ajuste (faj)	5312	5	1062	1,15	3,97
Erro puro (ep)	6496	7	928		
Total	21548040	13			
Variação explicável (%)			99,97		
Variação explicada (%)			99,94		

Fonte: o autor. (2024).

Tabela 34 - Resultados da ANOVA para a validação da equação de regressão do homólogo C_{12} do LAS

Fontes de variação	SQ	GL	MQ	F_{cal}	F_{tab}
Regressão (Reg)	16414292	1	16414292	16045	4,75
Resíduos (res)	12269	12	1022		
Falta de ajuste (faj)	4662	5	932	0,86	3,97
Erro puro (ep)	7607	7	1087		
Total	16438830	13			
Variação explicável (%)			99,95		
Variação explicada (%)			99,92		

Fonte: o autor. (2024).

Tabela 35 - Resultados da ANOVA para a validação da equação de regressão do homólogo C_{13} do LAS

Fontes de variação	SQ	GL	MQ	F_{cal}	F_{tab}
Regressão (Reg)	8263790	1	8263790	8974	4,75
Resíduos (res)	11050	12	921		
Falta de ajuste (faj)	2903	5	581	0,50	3,97
Erro puro (ep)	8147	7	1164		
Total	8285890	13			
Variação explicável (%)			99,90		
Variação explicada (%)			99,86		

Fonte: o autor. (2024).

Na Tabela 36 tem-se os limites de detecção e quantificação para os 4 homólogos do LAS e, também, a faixa linear de trabalho e os coeficientes angular e linear das equações de regressão da curva de calibração e seus respectivos erros padrão (ANVISA, 2003; INMETRO, 2020; RIBANI *et al.*, 2004). A linearidade das curvas de calibração na faixa linear de trabalho, foram estatisticamente comprovadas pela aplicação da ANOVA e do teste-f.

Tabela 36 - Coeficientes das equações de regressão e limites de detecção e quantificação do método cromatográfico para quantificação dos 4 homólogos do LAS

Parâmetros das curvas de calibração	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃
Coeficiente angular (a)	122,4	122,2	112,0	104,0
Desvio padrão do coeficiente angular (s _a)	0,8	0,8	0,9	1,0
Coeficiente linear (b)	-2	+8	-3	-3
Desvio padrão do coeficiente linear (s _b)	6	14	14	13
Coeficiente de correlação ajustado (r ²)	0,9997	0,9997	0,9995	0,9990
Faixa linear de trabalho (mg.L ⁻¹)	0,71-14,10	1,58-31,60	1,51-30,10	1,15-23,00
Limite de detecção (mg.L ⁻¹)	0,16	0,38	0,41	0,41
Limite de quantificação (mg.L ⁻¹)	0,49±0,08	1,15±0,24	1,25±0,26	1,25±0,24

Fonte: Silva *et al.* (2017a).

6.1.3 Exatidão e precisão da metodologia analítica

A exatidão e precisão do método de preparação de amostras mais a análise cromatográfica foi determinada por testes de recuperação, realizados em triplicada, para três concentrações distintas dos 4 homólogos do LAS (concentração mínima, intermediária e máxima das curvas de calibração) (RIBANI *et al.*, 2004). Também foram utilizados dois padrões de recuperação (*surrogates*) com concentração fixa, os isômeros do LAS 2-fenil-C₈ e 2-fenil-C₁₆, que não fazem parte da composição do LAS comercial, mais possuem propriedades físico-química semelhantes a estes e não estão presentes em amostras ambientais, permitindo uma melhor avaliação da exatidão e precisão do método analítico (LARA-MARTIN; GONZÁLEZ-MAZO; BROWNAWELL, 2011).

Na Tabela 37 são apresentados os percentuais de recuperação, precisão e os coeficientes de variação quantificados para os 4 homólogos constituintes do LAS nas três concentrações distintas de cada homólogo avaliada, mais os dos *surrogates* 2-fenil-C₈ e 2-fenil-C₁₆. Os percentuais quantificados para a recuperação, precisão e coeficientes de variação quantificados para os métodos de tratamento das amostras e o método cromatográfico foram considerados satisfatórios, pois, estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura (LARA-MARTIN; GONZÁLEZ-MAZO; BROWNAWELL, 2011; LARA-MARTÍN; GÓMEZ-PARRA; GONZÁLEZ-MAZO, 2006; WANGKARN *et al.*, 2005).

Tabela 37 - Recuperação, precisão e coeficientes de variação (CV) para a determinação dos homólogos do LAS em amostras de afluente e efluente doméstico

Compostos	Concentrações (mg.L ⁻¹)	Recuperação (%)	Precisão (%)	CV (%)
Homólogo C ₁₀	0,71; 4,23; 14,10	103	2	2
Homólogo C ₁₁	1,58; 9,48; 31,54	101	1	1
Homólogo C ₁₂	1,51; 9,03; 29,93	101	3	3
Homólogo C ₁₃	1,15; 6,90; 23,0	100	4	4
2-fenil-C ₈	20	99	2	2
2-fenil-C ₁₆	20	97	3	3

Fonte: Silva *et al.* (2017a).

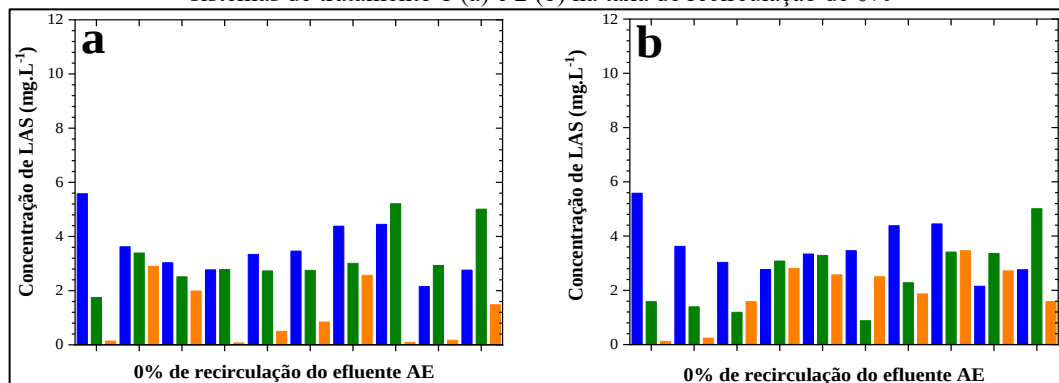
6.2 QUANTIFICAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES E REMOÇÃO DE LAS

As determinações das concentrações de LAS e sua remoção foi realizada em reatores pilotos sequenciais anaeróbio seguido de aeróbio alimentado com esgoto doméstico real. Os sistemas anaeróbios (AN-1 e AN-2) eram compostos por uma unidade UASB seguido de filtro anaeróbio (FAN); enquanto, os sistemas aeróbios (AE-1 e AE-2), por uma unidade de lodos ativados (LA) seguido de biofiltro biológico submerso (BAS). Nos sistemas de tratamento 1 e 2 foram aplicadas diferentes taxas de recirculação do efluente aeróbio tratado (0, 50 e 100%).

6.2.1 Concentrações pontuais de LAS no afluente e efluente dos sistemas de tratamento

Na Figura 32 tem-se as concentrações pontuais de LAS nos afluentes e efluentes dos sistemas de tratamento 1 e 2 na taxa de recirculação de 0% dos efluentes aeróbios tratados dos sistemas de tratamento 1 e 2 para os respectivos reatores anaeróbios (também afluente dos sistemas 1 e 2). Sem a recirculação, vazão afluente aos reatores anaeróbios era de 57 L.h⁻¹.

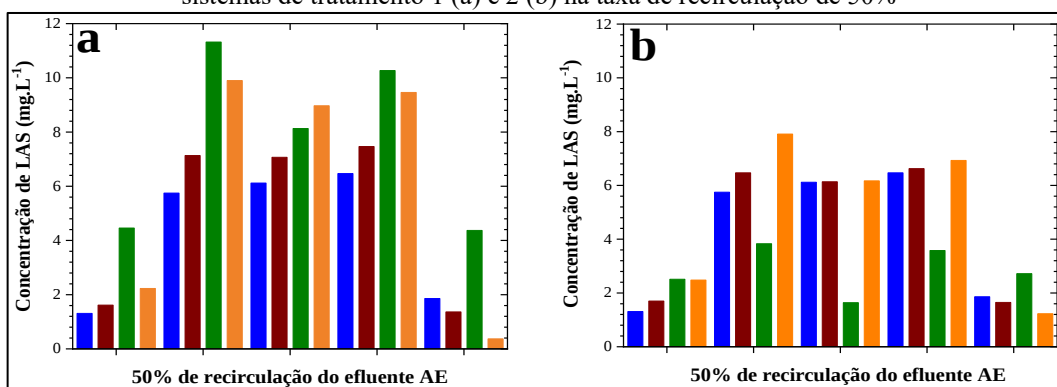
Figura 32 - Concentrações pontuais de LAS no afluente e efluente das unidades anaeróbias e aeróbias dos sistemas de tratamento 1 (a) e 2 (b) na taxa de recirculação de 0%



■ afluente reatores anaeróbios (também afluente dos sistemas de tratamento); ■ efluentes reatores anaeróbios (também afluentes dos reatores aeróbios); ■ efluente dos reatores aeróbios (também efluente dos sistemas de tratamento). Fonte: o autor (2024).

Na Figura 33 tem-se as concentrações pontuais de LAS nos afluentes e efluentes dos sistemas de tratamento 1 e 2 na taxa de recirculação de 50%. Com a recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios para os anaeróbios, houve um aumento da vazão afluente a estes. Isto, porque a vazão afluente aos reatores anaeróbios dos sistemas 1 e 2 ($85,5 \text{ L.h}^{-1}$) passou a ser composta pelo efluente doméstico não tratado mais o efluente tratado dos reatores aeróbios. O ponto P2 corresponde as concentrações de LAS devido a mistura do efluente doméstico não tratado mais o efluente tratado dos reatores aeróbios após sua recirculação para os anaeróbios.

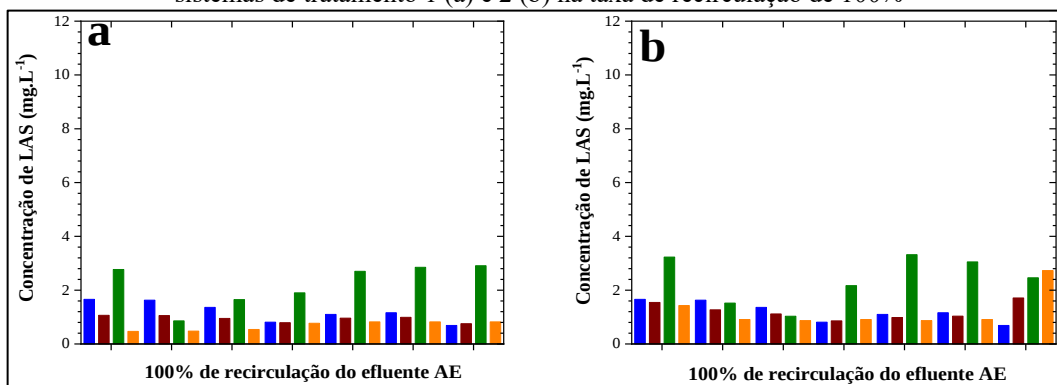
Figura 33 - Concentrações pontuais de LAS no afluente e efluente das unidades anaeróbias e aeróbias dos sistemas de tratamento 1 (a) e 2 (b) na taxa de recirculação de 50%



■ afluente reatores anaeróbios (também afluente dos sistemas de tratamento); ■ afluente recirculação (afluente não tratado mais efluente aeróbio tratado); ■ efluentes reatores anaeróbios (também afluentes dos reatores aeróbios); ■ efluente dos reatores aeróbios (também efluente dos sistemas de tratamento). Fonte: o autor (2024).

Na Figura 34 tem-se as concentrações pontuais de LAS nos afluentes e efluentes dos sistemas de tratamento 1 e 2 na taxa de recirculação de 100%. Nesta taxa a vazão afluente aos reatores anaeróbios foi de 114 L.h^{-1} .

Figura 34 - Concentrações pontuais de LAS no afluente e efluente das unidades anaeróbias e aeróbias dos sistemas de tratamento 1 (a) e 2 (b) na taxa de recirculação de 100%



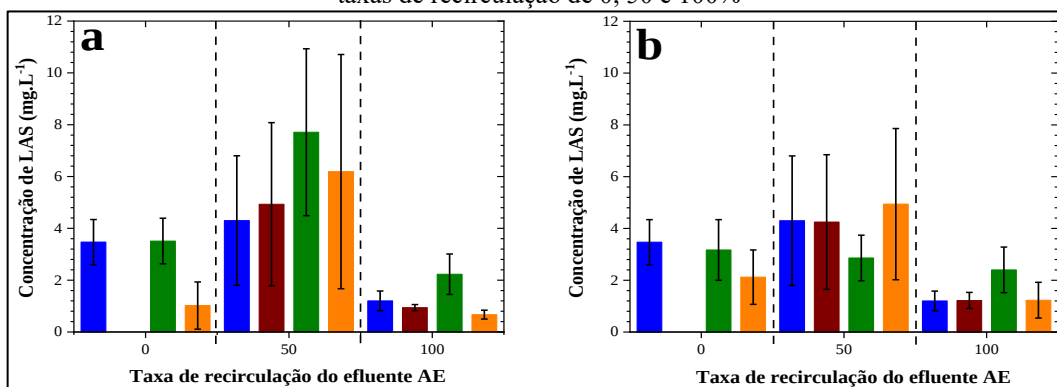
■ afluente reatores anaeróbios (também afluente dos sistemas de tratamento); ■ afluente recirculação (afluente não tratado mais efluente aeróbio tratado); ■ efluentes reatores anaeróbios (também afluentes dos reatores aeróbios); ■ efluente dos reatores aeróbios (também efluente dos sistemas de tratamento). Fonte: o autor (2024).

Foi observado que após a recirculação dos efluentes tratados dos reatores aeróbios para os anaeróbios, que as concentrações de LAS do efluente dos reatores anaeróbios foram maiores que às do seu afluente (Figuras 33 e 34). Esta dinâmica foi menos pronunciada quando não houve a recirculação (Figura 32). Salienta-se que o afluente dos reatores anaeróbios, após a recirculação, passou a ser composto por duas fontes de LAS, o efluente não tratado e o efluente tratado dos reatores aeróbios. Já, nos efluentes dos reatores aeróbios, as concentrações de LAS, foram, em sua maioria, menores que as do afluente e efluente dos reatores anaeróbios (Figuras 32 a 34). As menores concentrações de LAS no período em que foi adotada a taxa de recirculação de 100%, se deve ao início do inverno, que no nordeste brasileiro é caracterizado por altas precipitações. No mês de junho, período das coletas para o experimento com taxa de recirculação de 100%, a precipitação acumulada na Região Metropolitana do Recife (RMR) foi de 408 mm (APAC, 2023). Vale destacar que a rede de esgoto que alimenta a ETE-Mangueira é ligada a rede de drenagem do bairro Mangueira, local de estudo do presente trabalho; logo, a mistura do efluente doméstico não tratado com as águas pluviais, causou uma diluição do LAS no afluente dos sistemas de tratamento 1 e 2.

6.2.2 Concentrações médias de LAS no afluente e efluente dos sistemas de tratamento

Para melhor avaliar a remoção de LAS nos reatores dos sistemas de tratamento 1 e 2, foram utilizados os valores médios das concentrações pontuais de LAS afluente e efluente aos reatores dos sistemas de tratamento 1 e 2 em cada taxa de recirculação. Isto foi realizado para compensar a diferença do tempo de detenção hidráulica entre as coletas pontuais do afluente e efluente dos reatores dos sistemas de tratamento 1 e 2 (3 a 8 h).

Figura 35 - Concentrações médias de LAS nos afluentes e efluentes dos sistemas de tratamento 1 (a) e 2 (b) nas taxas de recirculação de 0, 50 e 100%



■ afluente reatores anaeróbios (também afluente dos sistemas de tratamento); ■ afluente recirculação (afluente não tratado mais efluente aeróbio tratado); ■ efluentes reatores anaeróbios (também afluentes dos reatores aeróbios); ■ efluente dos reatores aeróbios (também efluente dos sistemas de tratamento). Fonte: o autor (2024).

Com a recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios para os anaeróbios, as concentrações de LAS no efluente tratado dos reatores anaeróbios foram maiores que as do seu afluente. Isto é explicado pelo aumento da carga de LAS afluente aos reatores anaeróbios após a recirculação; que passou a ser composto pelo LAS presente no efluente doméstico não tratado mais o efluente tratado dos reatores aeróbios (Tabela 38). O aumento da carga de LAS afluente aos reatores anaeróbios, devido a recirculação, levou a diminuição da capacidade sortiva do lodo, contribuindo com sua dessorção para a fase aquosa ou a sua não adsorção, que é o principal mecanismo de remoção de LAS em sistemas de tratamento anaeróbio (BONFIN *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2017a; SILVA *et al.*, 2017b). Salienta-se que as concentrações de LAS no lodo anaeróbio no início do trabalho (0% de recirculação) era de $3 \pm 1 \text{ g.Kg}^{-1}$ ($n = 5$); e, ao final (100% de recirculação), passou a ser de $6 \pm 1 \text{ g.Kg}^{-1}$ ($n = 5$). No entanto, os reatores aeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2 conseguiram remover, por adsorção ao lodo e degradação biológica primária e total (mineralização), em todas as taxas de recirculação, o LAS efluente a estes sistemas de tratamento. Na Tabela 38 tem-se a carga de LAS afluente e efluente aos reatores anaeróbios e aeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2 antes e depois da recirculação.

Tabela 38 - Carga de LAS afluente e efluente aos reatores anaeróbios e aeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2

Taxas de recirculação (%)	Carga de LAS afluente e efluente aos sistemas de tratamento 1 e 2 (g.h^{-1})						
	Sistema de tratamento 1				Sistema de tratamento 2		
	AFL: AN-1 e 2	AFL: AN-1 (recirculação)	EFL: AN-1	EFL: AE-1	AFL: AN-2 (recirculação)	EFL: AN-2	EFL: AE-2
0	0,20±0,05	-----	0,20±0,05	0,06±0,05	-----	0,18±0,07	0,12±0,06
50	0,25±0,14	0,42±0,27	0,66±0,28	0,53±0,39	0,39±0,32	0,24±0,08	0,42±0,25
100	0,07±0,02	0,11±0,01	0,25±0,09	0,08±0,02	0,14±0,04	0,27±0,10	0,14±0,08

AFL: AN-1 e 2- Carga de LAS afluente aos reatores anaeróbios dos sistemas 1 e 2; AFL: AN-1 e AN-2: Carga de LAS afluente aos reatores anaeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2 após a recirculação; EFL: AN-1 e AN-2: Carga de LAS efluente aos reatores anaeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2; EFL: AE-1 e AE-2: Carga de LAS efluente aos reatores aeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2. Fonte: o autor (2024).

6.2.3 Remoção de LAS nos reatores anaeróbios e aeróbios dos sistemas de tratamento

Na Tabela 39 são apresentadas as remoções percentuais de LAS em cada reator anaeróbio e aeróbio dos sistemas de tratamento 1 e 2, e, também, sua remoção global nestes sistemas de tratamento; enquanto, na Tabela 40, tem-se os resultados do teste de *Student* (teste-t) que avaliou a significância estatística da remoção de LAS nos reatores anaeróbios, aeróbios e nos sistemas de tratamento 1 e 2 nas diferentes taxas de recirculação. Os resultados estatisticamente significativos foram aqueles que apresentaram valores de probabilidade (p) menores que 0,05 e valores de $t_{\text{calculado}}$ maiores que os de t_{tabelado} para o nível de confiança de

0,05 e número de graus de liberdade de 36, 8 e 12 para as taxas de recirculação de 0, 50 e 100%, respectivamente.

Tabela 39 - Remoção percentual de LAS nos reatores anaeróbios e aeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2

Taxas de recirculação (%)	Remoção de LAS nos reatores e sistemas de tratamento 1 e 2 (%)					
	Reator AN-1	Reator AE-1	Sistema-1	Reator AN-2	Reator AE-2	Sistema-2
0	10,3±17,0	70,0±28,0	69,0±28,4	18,5±28,3	34,4±33,0	38,2±30,8
50	0,0±0,0	32,4±38,3	0,0±0,0	32,0±31,7	11,2±24,4	5,1±11,4
100	0,0±0,0	66,7±12,1	26,8±23,9	1,2±2,9	44,8±27,9	11,7±10,6

Reator AN-1 e AN-2: remoção de LAS efluente aos reatores anaeróbios (AN) dos sistemas de tratamento 1 e 2; Reator AE-1 e AE-2: remoção de LAS efluente aos reatores aeróbios (AE) dos sistemas de tratamento 1 e 2. Fonte: o autor (2024).

Tabela 40 - Tratamento estatístico (teste-t) aplicado para avaliar a eficiência de remoção do LAS nos reatores anaeróbios, aeróbios e nos sistemas de tratamento 1 e 2

Valores de t	Resultados estatísticos da remoção de LAS nos reatores e sistemas de tratamento 1 e 2								
	Reatores AN-1 x AE-1			Reatores AN-2 x AE-2			Sistemas 1 x 2		
	0%	50%	100%	0%	50%	100%	0%	50%	100%
Valor de t_{cal}	7,95	1,83	14,55	1,59	1,16	4,12	3,59	1,00	1,54
Valor de t_{tab}	1,69	1,86	1,78	1,69	1,86	1,78	1,69	1,86	1,78
Valor de p_{cal}	0,00	0,09	0,00	0,12	0,28	0,00	0,00	0,35	0,15

Reator AN-1 e AN-2: remoção de LAS efluente aos reatores anaeróbios (AN) dos sistemas de tratamento 1 e 2; Reator AE-1 e AE-2: remoção de LAS efluente aos reatores aeróbios (AE) dos sistemas de tratamento 1 e 2. Fonte: o autor (2024).

As maiores remoções de LAS foram quantificadas para os reatores aeróbios, os quais foram os principais responsáveis na remoção global de LAS nos sistemas de tratamento 1 e 2 (AN + AE), antes e depois da recirculação dos efluentes tratados dos reatores aeróbios para os anaeróbios (Tabela 39). Em ambiente aeróbio, a remoção do LAS ocorreu por adsorção ao lodo e degradação biológica (Figura 28). Aerobiamente, a degradação biológica do LAS chega a ser de 99,9%, com tempos de meia vida de 0,6 a 0,7 h (degradação primária) e 1,3 a 1,4 h (mineralização) em reatores com lodos ativados (HERA-LAS, 2013).

Nos reatores anaeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2, a remoção do LAS, quando ocorreu, foi basicamente por adsorção ao lodo; já que sua degradação biológica em ambiente anaeróbio, além de ser primária, é baixa e demorada (30 a 90% entre 90 e 250 dias), se comparada a quantificada em reatores aeróbios, e por isso, é muitas vezes negligenciada (HERA-LAS, 2013).

Com a recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios para os anaeróbios dos sistemas de tratamentos 1 e 2, a carga de LAS afluente aos reatores anaeróbios aumentaram, diminuindo a capacidade sortiva do lodo; e assim, favorecendo a dessorção ou não adsorção do LAS ao lodo, aumentando a carga de LAS nos efluentes dos reatores anaeróbios e consecutivamente do afluente dos reatores aeróbios (Tabela 38).

Os reatores anaeróbios e aeróbios dos sistemas 1 e 2 conseguiram remover, em sua maioria, e nas diferentes taxas de recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios para os anaeróbios, o LAS afluente aos sistemas 1 e 2. No entanto, apenas as remoções quantificadas entre os reatores AN-1 x AE-1 nas taxas de recirculação de 0 e 100% e AN-2 x AE-2 na taxa de recirculação de 100%, foram as únicas remoções estatisticamente diferentes, além dos sistemas 1 x 2 na taxa de recirculação de 0% (sem recirculação) (Tabela 40). Esta diferença estatística indica que a carga de LAS efluente aos reatores aeróbios (também efluente dos sistemas de tratamento), foram inferiores as quantificadas para o afluente anaeróbio (também afluente dos sistemas de tratamento).

Quanto as remoções de LAS que não foram estatisticamente significativas, concluiu-se que a não significância estatística deveu-se ao aumento da carga de LAS efluente aos reatores anaeróbios, que passaram a ser maiores que as do afluente, principalmente, após a recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios para os anaeróbios, fato associado a dessorção ou não adsorção do LAS ao lodo anaeróbio. Neste caso, os reatores aeróbios foram os principais responsáveis pela remoção de LAS, que consistiu basicamente em remover o excesso de LAS efluente aos reatores anaeróbios; entretanto, a carga de LAS efluente aos reatores aeróbios foram superiores às do afluente aos reatores anaeróbios.

As remoções estatisticamente significativas de LAS na taxa de recirculação de 100% (AN-1 x AE-1 e AN-2 x AE-2) está relacionada as menores cargas de LAS afluente aos reatores anaeróbios, quando comparada a carga afluente nas taxas de recirculação de 0 e 50% do efluente tratado dos reatores aeróbios para os anaeróbios (Tabela 38). A diminuição da carga de LAS afluente aos reatores anaeróbios na taxa de recirculação de 100% está relacionada a diluição do LAS dos efluentes domésticos (afluentes dos reatores anaeróbios) pelas intensas chuvas ocorridas no período das coletas (junho), com uma precipitação mensal média cumulativa de 408 mm na Região Metropolitana do Recife (APAC, 2023).

As diferenças de tempo de detenção hidráulica entre os reatores aeróbios AE-1 (4 a 8 h) e AE-2 (2 a 4 h) nas diferentes taxas de recirculação do efluente tratado destes para os reatores anaeróbios não apresentou diferenças estatisticamente significativas na remoção de LAS entre eles. Isso deve-se, principalmente, a rápida degradação do LAS em sistemas de tratamento com lodos ativados (0,6 a 1,4 h) (HERA-LAS, 2013).

A não eficiência dos reatores anaeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2 na remoção do LAS, foi associada ao aumento da taxa de recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios para os aeróbios, e, também, a alta carga orgânica que receberam; pois, o esgoto afluente a estes sistemas, é o esgoto real gerado por 22601 habitantes, que é tratado por um

sistema UASB seguido de uma lagoa de polimento para pós-tratamento em escala plena, projetado para tratar o esgoto gerado por uma população de aproximadamente 18000 habitantes (ANA, 2017b). Durante o período de monitoramento das concentrações de LAS neste sistema, realizado pelo LSA-UFPE de 2003 a 2022, foi constatado que houve uma diminuição na remoção de LAS no reator anaeróbio (UASB) do sistema, inclusive com concentrações de LAS efluentes ao reator UASB maiores que as afluentes (BONFIM *et al.*, 2016; COSTA, 2022; SILVA *et al.*, 2017a). Isto foi associado ao aumento da população atendida pela ETE, que não passou, até hoje, por uma readequação para atender o número atual de habitantes que tem seu esgoto a ela ligado. No entanto, os sistemas de tratamento piloto aqui estudados, podem ser eficientes na remoção de LAS em empreendimentos comerciais e residenciais de pequeno e médio porte. Salienta-se também, que o esgoto afluente a ETE tinha uma dureza situada entre águas duras e extremamente duras, com concentrações entre 121 a 256 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ (BONFIM *et al.*, 2016; COSTA, 2022; SILVA *et al.*, 2017a), contribuindo com a remoção de LAS por sua precipitação ao lodo.

7 CONCLUSÕES

O método de separação cromatográfica implantado conseguiu separar não só os homólogos constituintes do LAS comercial, assim como alguns de seus isômeros de posição dos demais componentes presentes nas amostras brutas e tratadas de esgotos sanitários, garantindo a seletividade do método.

A validação das curvas de calibração para a quantificação do LAS, realizada pela aplicação do teste estatístico de variância (ANOVA) e teste de *Fisher* (teste-t), comprovou a adequação do modelo matemático linear de regressão aos dados experimentais (curva de calibração), como também confirmou, a exatidão e precisão dos resultados quantitativos das concentrações de LAS determinadas por ela.

Os reatores anaeróbios (AN-1 e AN-2) dos sistemas de tratamento 1 e 2 não foram eficientes na remoção de LAS, principalmente, quando os efluentes tratados dos reatores aeróbios passaram a ser recirculados com taxas de 50 e 100% para os reatores anaeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2; pois, com o aumento da recirculação, as concentrações de LAS no efluente dos reatores anaeróbios tornaram-se maiores que as do seu afluente antes da recirculação, o que está relacionado a dessorção do LAS do lodo para a fase aquosa ou por sua não adsorção, devido a saturação do lodo.

Já os reatores aeróbios (AE-1 e AE-2) dos sistemas 1 e 2, que têm como seus afluentes, o efluente tratado dos respectivos reatores anaeróbios, conseguiram remover eficientemente o excesso de LAS efluente aos reatores anaeróbios dos sistemas de tratamento 1 e 2 após a recirculação do efluente tratado dos reatores aeróbios para os anaeróbios. Nos reatores aeróbios, a remoção do LAS foi por adsorção ao lodo e biodegradação; sendo esta última confirmada pela não identificação de alguns dos isômeros de posição do LAS nos cromatogramas obtidos com as análises dos efluentes dos reatores aeróbios, que também são os efluentes tratados dos sistemas 1 e 2.

No caso da utilização de reatores anaeróbios para a remoção de LAS de efluentes domésticos, é necessário um pós tratamento aeróbio para sua remoção por degradação biológica, e não apenas por adsorção ao lodo, que é o principal mecanismo de remoção de LAS em ambiente anaeróbio.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA). Atlas Esgoto - Despoluição das Bacias Hidrográficas, 2017a. Disponível em: <http://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/>. Acesso em fevereiro de 2024.
- Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA). Atlas Esgoto - Despoluição de bacias hidrográficas, 2017b. Disponível em: https://portal1.snirh.gov.br/arquivos/Atlas_Esgoto/Pernambuco/Relatorio_Geral/Recife.pdf. Acesso em fevereiro de 2024.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RE nº 899, de 29/05/2003. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html. Acesso em maio de 2024.
- Agência Pernambucana de Águas e Clima (APAC). Acumulado mensal de precipitação junho/2023. Disponível em: <https://www.apac.pe.gov.br/uploads/JUNHO-2023.pdf>. Acesso em maio de 2024.
- ALMEIDA, J. L. G.; DUFAUX, M.; TAARIT, Y. B.; NACCACHE, C. Linear alkylbenzene. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, p. 675-694, 1994.
- APHA/AWWA/WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd ed. American Public Health Association/ American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, USA: APHA/AWWA/WPCF, 2017. 1973 p.
- Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES). Potencial de diversificação da indústria química brasileira: Relatório 4 – Tensoativos, 2014. Disponível em: https://www.bndes.gov.br/arquivos/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relat4_tensoativos.pdf. Acesso em janeiro de 2024.
- BERNA, J. L.; FERRER, J.; MORENO, A. The fate of LAS in the environment. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 26, p. 101-107, 1989.
- BONFIM, J. H.; SILVA, L. G.; GAVAZZA, S.; FLORÊNCIO, L.; KATO, M. T. Remoção de alquilbenzeno linear sulfonato em esgoto doméstico tratado em reator UASB e lagoa de polimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, p. 397-406, 2016.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Lei nº 7.365, de 13 de setembro de 1985. **Dispõe sobre a fabricação de detergentes não-biodegradáveis**. Brasília, DF, 1985.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <https://conama.mma.gov.br/images/conteudo/LivroConama.pdf>. Acesso em Fevereiro de 2024.
- BRIELS, N.; NYS, C.; VIANE, K. P. J.; VERDONCK, F.; MALONEY, E. M.; DAWICK, J.; VITALE, C. M.; SCHOWANEK, D. Assessment of the contribution of surfactants to mixture toxicity in French surface waters. **Science of the Total Environment**, v. 905, 167322, 2023.

BRUNO, F.; CURINI, R.; DI CORCIA, A.; FOCHI, I.; NAZZARI, M.; SAMPERI, R. Determination of surfactants and some of their metabolites in untreated and anaerobically digested sewage sludge by subcritical water extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 4156-4161, 2002.

CAPODICCI, M.; BELLA, G. D.; NICOSIA, S.; TORREGROSSA, M. Effect of chemical biological surfactants on activated sludge of MBR system: microscopic analysis and foam test. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 80-86, 2015.

CANTARERO, S.; PRIETO, C. A.; LÓPEZ, I. Occurrence of high-tonnage anionic surfactants in Spanish sewage sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 95 supplement, p. S149-S153, 2012.

CANTARERO, S.; ZAFRA-GÓMEZ, A.; BALLESTEROS, O.; NAVALÓN, A.; REIS, M. S.; SARAIVA, P. M.; VÍLCHEZ, J. L. Environmental monitoring study of linear alkylbenzene sulfonates and insoluble soap in Spanish sewage sludge samples. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 46, p. 617-626, 2011.

CANTERO, M.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. Determination of non-ionic polyethoxylated surfactants in sewage sludge by coacervative extraction and ion trap liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1046, p. 147-153, 2004.

CANTERO, M.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. Determination of non-ionic polyethoxylated surfactants in wastewater and river water by mixed hemimicelle extraction and liquid chromatography-ion trap mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1067, p. 161-170, 2005.

CAVALCANTI, M. P. Utilização de reatores híbridos para a remoção de carbono e nitrogênio em efluentes domésticos. **Tese** (Doutorado em Engenharia Civil), Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2011.

CHERNICHARO, C. A. L.; AQUINO, S. F.; SPERLING, M. V.; STUETZ, R. M.; SANTOS, L. V.; MABUB, M. O. A.; MOREIRA, M. A.; VASCONCELOS, O. M. S. R.; GLÓRIA, R. M. Conceptual analysis of the UASB/polishing pond system regarding the removal of surfactants, micropollutants and control of gaseous emissions. **Water Science & Technology**, v. 61, p. 1211-1219, 2010.

CLARA, M.; SCHARF, S.; SCHEFFRNECHT, C.; GANS, O. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. **Water Research**, v. 41, p. 4339-4348, 2007.

COLLIVIGNARELLI, M. C.; BALDI, M.; ABBÀ, A.; CACCAMO, F. M.; MIINO, M. C.; RADA, E. C.; TORRETTA, V. Foams in wastewater treatment plants: from causes to control methods. **Applied Sciences**, v. 10, p. 1-21, 2020.

COSTA, J. L. Avaliação da remoção de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reator UASB em escala real e estudo da influência de diferentes aceptores de elétrons. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2022.

COSTA, J. L.; SILVA, L. G.; VERAS, S. T. S.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; MOTTERAN, F.; KATO, M. T.; Use of nitrate, sulphate, and iron (III) as electron acceptors to improve the anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate: effects on removal potential and microbiota diversification. **Environmental Science and Pollution Research**, 2024. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33158-4>.

COWAN-ELLSBERRY, C.; BELANGER, S.; DORN, P.; DYER, S.; McAVOY, D.; SANDERSON, H.; VERSTEEG, D.; FERRER, D.; STANTON, K. Environmental safety of the use of major surfactant classes in North America. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 1893-1993, 2014.

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

DELEO, P. C.; HUYNH, C.; PATTANAYEK, M.; SCHIMID, K. C.; PECHACEK, N. Assessment of ecological hazards and environmental fate of disinfectant quaternary ammonium compounds. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 206, 1116, 2020.

DONG, W.; ELCHHORN, P.; RADAJEWSKI, S.; SCHLEHECK, D.; DENGGER, K.; KNEPER, T. P.; MURRELL, J. C.; COOK, A. M. *Parvibaculum lavamentivorans* converts linear alkylbenzenesulphonate surfactant to sulphophenylcarboxylates, α , β -unsaturated sulphophenylcarboxylates and sulphophenylcarboxylates, which are degraded in communities. **Journal of Applied Microbiology**, v. 96, p. 630-640, 2004.

FEIJTEL, T. C. J.; STRUIJS, J.; MATTHIJS, E. exposure modeling of detergent surfactants - prediction of 90th-percentile concentrations in the Netherlands. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 18, p. 2645-2652, 1999.

FELIPE, L. O.; DIAS, S. C. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. **Química Nova na Escola**, v. 39, p. 228-236, 2017.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; SILVA, E. G. P.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; DAVID, J. M.; ANDRADE, J. B.; BREITKREITZ, M. C.; JARDIM, I. C. S. F.; NETO, B. B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatography systems. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, p. 2-14, 2007.

FIELD, J. A.; FIELD, T. M.; POIGER, T.; SIEGRIST, H.; GIGER, W. Fate of secondary alkane sulfonate surfactants during municipal wastewater treatment. **Water Research**, v. 29, p. 1301-1307, 1995.

FREELING, F.; ALYGIZAKIS, N. A.; VON DER OHE, P. C.; SLOBODNIK, J.; OSWALD, P.; ALIZADEH, R.; CIRKA, L.; THOMAIDIS, N. S.; SCHEURER, M. Occurrence and potential environmental risk of surfactants and their transformation products discharged by wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 681, p. 475-487, 2019.

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

Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA). Norma Técnica 202.R-10,

1986. Estabelece critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos, como parte integrante do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras – SLAP. RJ. 1986. Disponível em: http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter_pres_aspres/documents/document/zwff/mda2/~edisp/inea_006744.pdf. Acesso em janeiro de 2024.

GONZÁLEZ, S.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater – Comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment. **Chemosphere**, v. 67, p. 335-343, 2007.

GOMEZ, V.; FERRERES, L.; POCURULL, E.; BORRULL, F. Determination of non-ionic and anionic surfactants in environmental water matrices. **Talanta**, v. 84, p. 859-866, 2011.

HAANDEL, A. V.; KATO, M. T.; CAVALCANTI, P. F. F.; FLORENCIO, L. Anaerobic reactor design concepts for the treatment of domestic wastewater. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 5, p. 21-38, 2006.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física – Eletricidade e eletromagnetismo**. 10 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC. 424 p, 2016.

HOLT, M. S.; FOX, K. K.; DANIEL, M.; BUCKLAND, H. Linear alkylbenzene sulfonate and boron monitoring in four catchments in the UK contribution to GREAT-ER #11. **The Science of the Total Environment**, v. 314-316, p. 271-288, 2003.

Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products. Alcohol ethoxylates (HERA-AE), 2009. Disponível em: <https://www.heraproject.com/files/34-F-09%20HERA%20AE%20Report%20Version%202%20-%20203%20Sept%2009.pdf>. Acesso em janeiro de 2024.

Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products: Alcohol ethoxysulphates (HERA-AES), 2003. Disponível em: <https://www.heraproject.com/files/1-HH-04-HERA%20AES%20HH%20web%20wd.pdf>. Acesso em janeiro de 2024.

Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products. Alkyl sulphates, (HERA-AS) 2002. Disponível em: <https://www.heraproject.com/files/3-E-417F36A9-DB35-F780-97A4CF8B60763C35.pdf>. Acesso em janeiro de 2024.

Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products. Cocamidopropyl Betaine, (HERA-CAPB) 2005. CAS No. 61789-40-0, 70851-07-9, 4292-10-8. Disponível em: <https://www.heraproject.com/files/45-HH-E101023F-D12F-6A30-DEB0770E9BF8E4D0.pdf>. Acesso em janeiro de 2024.

Human and Environmental Risk Assessment. Linear Alkylbenzene Sulphonate, LAS, (HERA-LAS), 2013. CAS No. 68411-30-3. Disponível em: <https://www.heraproject.com/files/HERA-LAS%20revised%20April%202013%20Final1.pdf>. Acesso em janeiro de 2024.

Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products. Secondary alkane sulfonate SAS (HERA-SAS), 2005. CAS No. 68037-49-0. Disponível em: https://www.heraproject.com/files/44-F-SAS_HERA_RA_Version1_

2005MarchNrev.pdf. Acesso em janeiro de 2024.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO): Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2020. Disponível em: <https://app.sogi.com.br/Manager/texto/arquivo/exibir/arquivo?eyJ0eXAiOiJKV1QiLCJhbGciOiJIUzI1NiJ9AFFIjAvMTM4ODM3NS9TR19SZXF1aXNpdG9ftGVnYWxfVGv4dG8vMC8wL0RPUS1DZ2NyZS04XzA5LnBkZi8wLzAiAFFBcMYdNmecpDn0m0Dj4vzJmvMJZMAYtW6mtklIj0C7fk>. Acesso em maio de 2024.

ISMAIL, Z. Z.; TEZEL, U.; PAVLOSTATHIS, S. G. Sorption of quaternary ammonium compounds to municipal sludge. **Water Research**, v. 44, p. 2303-1313, 2010.

JENSEN, J. Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates LAS in the terrestrial environment. **The Science of the Total Environment**, v. 226, p. 93-111, 1999.

KREUZINGER, N.; FUERHACKER, M.; SCHARF, S.; UHL, M.; GANS, O.; GRILLITSCH, B. Methodological approach towards the environmental significance of uncharacterized substances - quaternary ammonium compounds as an example. **Desalination**, v. 215, p. 209-222, 2007.

Laboratório de Saneamento ambiental da Universidade Federal de Pernambuco (LSA-UFPE).
Infraestrutura física e instrumental. Disponível em: <https://sites.ufpe.br/lisa/estrutura-fisica/>.
Acesso em maio de 2024.

LARA-MARTIN, P. A.; GOMES-PARRA, A.; SANZ, J. L.; GONZALES-MANZO, E. Anaerobic Degradation Pathway of Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) in Sulfate-Reducing Marine Sediments. **Environmental Science & Technology**, vol. 44, p. 1670–1676, 2010.

LARA-MARTIN, P. A.; GÓMEZ-PARRA, A.; GONZÁLEZ-MAZO, E. Simultaneous extraction and determination of anionics surfactants in waters and sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, p. 205-210, 2006.

LARA-MARTÍN, P. A.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; BROWNAWELL, B. J. Multi-residue method for the analysis of synthetic surfactants and their degradation metabolites in aquatic systems by liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 4799-4807, 2011.

LI, X.; DOHERTY, A. C.; BROWNAWELL, B.; LARA-MARTIN, P. A. Distribution and diagenetic fate of synthetic surfactants and their metabolites in sewage-impacted estuarine sediments. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 209-218, 2018.

LIWARSKA-BIZUKOJC, E.; BIZUKOJC, M. The influence of the selected nonionic surfactants on the activated sludge morphology and kinetics of the organic matter removal in the flow system. **Enzyme Microbial Technologies**, v. 41, p. 26-34, 2007.

LUO, Y., JIN, X., XIE, H., JI, X., LIU, Y., GUO, C., GIESY, J. P., XU, J. Linear alkylbenzene sulfonate threats to surface waters at the national scale: A neglected traditional pollutant. **Journal of Environmental Management**. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118344>.

MADSEN, T.; BOYD, H. B.; NYLÉN, D.; PEDERSEN, A. R.; PETERSEN, G. I.; SIMONSEN, F. Assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products. **Environmental Project No. 615**, 2001. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/264868866_Environmental_and_Health_Assessment_of_Substances_in_Household_Detergents_and_Cosmetic_Detergent_Products. Acesso em janeiro de 2024.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, p. 87-93, 2001.

MARINHO, I. C.; SILVA, L. G.; VERAS, S. T. S.; SOUZA, L. F. C.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T. Effect of individual or combined physical and chemical factors on the anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulphonate. **Journal of Environmental Management**, v. 321, 115868, 2022.

MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; SITIKA, A.; KREUZINGER, N.; SCHARF, S.; GANS, O. Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part II. Application to sediment and sludge samples in Austria. **Environmental Pollution**, v. 146, p. 543-547, 2007.

MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SITIKA, A.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; KREUZINGER, N.; SCHARF, S.; GANS, O. Determination of select quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part I. Application to surface, waste and indirect discharge water samples in Austria. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 489-496, 2007.

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

McAVOY, D. C.; ECKHOFF, W. S.; RAPAPORT, R. A. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the environment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, p. 977-987, 1993.

McAVOY, D. C.; DYER, S. D.; FENDINGER, N. J. ; ECKHOFF, W. S.; LAWRENCE, D. L.; BEGLEY, W. M. Removal of alcohol ethoxylates, alkyl ethoxilate sulfates, and linear alkylbenzene sulfonates in wastewater treatment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, p. 1705-1711, 1998.

MELCER, H.; MONTEITH, H.; STAPLES, C.; KLECKA, G. The removal of alkylphenol ethoxylate surfactants in activated sludge systems. **Water Environment Foundation (WEFTEC®.06)**, 2006.

MOLDOVAN, Z.; AVRAM, V.; MARINCAS, O.; PETROV, P.; TERNES, T. The determination of the linear alkylbenzene sulfonate isomers in water samples by gas-chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 343-349, 2011.

MORRALL, S.W.; DUNPHY, J.C.; CANO, M.L.; EVANS, A.; McAVOY, D.C.; PRICE, B.P.; ECKHOFF, W.S. Removal and environmental exposure of alcohol ethoxylates in US sewage treatment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 64, p. 3-13, 2006.

MOTTERAN, F.; OKADA, D. Y.; DELFORNO, T. P.; VARESCHE, M. B. A. Influence of cosubstrates for linear anionic sulfonated alkylbenzene degradation and methane production in anaerobic batch reactors. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 139, p. 60-69, 2020.

MULDER, I.; SIEMENS, J.; SENTEK, V.; AMELUNG, W.; SMALLA, K.; JECHALKE, S. Quaternary ammonium compounds in soil: Implications for antibiotic resistance development. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 17, p. 159-185, 2018.

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

MYERS, D. **Surfactant science and technology**, 3rd ed.; John Wiley & Sons. Inc.: Hoboken, NJ, 2006.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2 ed. São Paulo: Ed. UNICAMP. 401 p, 2001.

PALMER, M.; HATLEY, H. The role of surfactants in wastewaters treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review. **Water Research**, v. 147, p. 60-72, 2018.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonado linear: Uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29, p. 1038-1046, 2006.

PIMENTEL, M. F.; NETO, B. B. Calibração: Uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, p. 268-277, 1996.

PORTAL CNN: BREAKING NEWS (2021) - **Una espuma tóxica cubre um rio sagrado de la Índia mientras los devotos hindúes se bañan em sus aguas**. Disponível em: <https://cnnespanol.cnn.com/2021/11/10/espuma-toxica-rio-sagrado-india-trax/>. Acesso em janeiro de 2024.

PORTAL G1 (2017) - **Espuma tóxica de lago poluído cobre ruas de cidade na Índia**. Disponível em: <https://g1.globo.com/natureza/noticia/espuma-toxica-de-lago-poluido-cobre-ruas-de-cidade-na-india.ghtml>. Acesso em janeiro de 2024.

PORTAL ESTADÃO (2015) - **Espuma no rio Tiête em Pirapora do Bom Jesus**. Disponível em: <https://www.estadao.com.br/fotos/sao-paulo/espuma-no-rio-tiete-em-pirapora-do-bom-jesus/?current=5>. Acesso em janeiro de 2024.

PORTAL METROPOLES (2022) - **Espuma poluída se espalha pelas ruas e invade casas na Colômbia**. Disponível em: <https://www.metropoles.com/mundo/video-espuma-poluida-se-espalha-pelas-ruas-e-invade-casas-na-colombia>. Acesso em janeiro de 2024.

PORTAL RECORD (2022) - **Espuma tóxica de rio na Colômbia se espalha em cidade próxima à capital**. Disponível em: <https://noticias.r7.com/internacional/fotos/espuma-toxica-de-rio-na-colombia-se-espalha-em-cidade-proxima-a-capital-05052022#/foto/2>. Acesso em janeiro de 2024.

PORTAL UOL (2019) - **Espuma tóxica provoca perigo de contaminação em famosa praia indiana**. Disponível em: <https://noticias.uol.com.br/ultimas-noticias/afp/2019/12/02/espuma-toxica-provoca-perigo-de-contaminacao-em-famosa-praia-indiana.htm>. Acesso em janeiro de 2024.

PORTAL VEJA/ABRIL (2022) - **Espuma tóxica de espalha por cidade da Colômbia**. Disponível: <https://veja.abril.com.br/mundo/espuma-gigante-invade-cidade-colombiana-de-mosquera>. Acesso em janeiro de 2024.

PORTAL VERDEBANDERA: PERIODISMO AMBIENTAL (2013) - **Espuma tóxica invade durante la semana el río Santiago**. Disponível em: <https://verdebandera.mx/invade-espuma-el-rio-santiago-exhibe-falta-de-saneamiento/>. Acesso em janeiro de 2024.

REGULAMENTO (CE) Nº 648/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho Relativo aos Detergentes. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004R0648>. Acesso em janeiro de 2024.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLIN, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIU, J.; MARTÍNEZ, E.; BARCELÓ, D.; GINEBRED, A.; TIRAPU, L.L. LC-MS determination of linear alkylbenzene sulfonates and their carboxylic degradation products in influent and effluent water samples na sludges from sewage-treatment plants. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 371, p. 448-455, 2001.

RIZZATTI, E. M.; ZANETTE, D. R.; MELLO, L. C. Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: Uma nova aplicação metodológica no ensino de química. **Química Nova**, v. 32, p. 518-521, 2009.

ROBERT-PEILLARD, F.; SYAKTI, A. D.; COULOMB, B.; DOUMENQ, P.; MALLERET, L.; ASIA, L.; BOUDENNE, J.L. Occurrence and fate of selected surfactants in seawater at the outfall of the Marseille urban sewerage system. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 1527-1538, 2015.

RUAN, T.; SONG, S.; WANG, T.; LIU, R.; LIN, Y.; JIANG, J. Identification and composition of emerging quaternary ammonium compounds in municipal sewage sludge in china. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p.4289-4297, 2014.

SANDERSON, H.; DYER, S. D.; PRICE, B. B.; NIELSEN, A. M.; VAN COMPERNOLLE, R.; SELBY, M.; STANTON, K; EVANS, A.; CIARLO, M.; SEDLACK, R. Occurrence and weight-of-evidence risk assessment of alkyl sulfates, alkyl ethoxysulfates, and linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in river water and sediments. **Science of the Total Environment**, v. 368, p. 695-712, 2006.

SANDERSON, H.; VAN COMPERNOLLE, R.; DYER, S. D.; PRICE, B. B.; NIELSEN, A. M.; SELBY, M.; FERRER, D.; STANTON, K. Occurrence and risk screening of alcohol ethoxylate surfactants in three U.S. river sediments associated with wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 463-464, p. 600-610, 2013.

SANTOS, M. V. A.; MORAIS, J. C.; VERAS, S. T. S.; LEITE, W. R. M.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T. Reatores híbridos anaeróbio e aeróbio para remoção de matéria orgânica e nitrogênio em esgoto doméstico diluído. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 26, p. 591-600, 2021.

SCHINKEL, L.; LARA-MARTÍN, P. A.; GIGER, W.; HOLLENDER, J.; BERG, M. Synthetic surfactants in Swiss sewage sludges: Analytical challenges, concentrations and per capita loads. **Science of the Total Environment**, v. 808, 151361, 2022.

Swedish Chemicals Agency (S.C.A): ANNEX XV Restriction report proposal for a restriction - Nonylphenol and nonylphenolethoxylates in textiles, 2013. Disponível em: <https://www.echa.europa.eu/documents/10162/f28b5c79-11e0-4ce2-91db-e53f7daa4d5a>. Acesso em janeiro de 2024.

SCHLEHECK, D.; COOK, A. M. ω -Oxygenation of the alkyl sidechain of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) surfactant in *Parvibaculum Lavamentivorans*^T. **Archives of Microbiology**, v. 183, p. 369-377, 2005.

SCHLEHECK, D.; KNEPPER, T. P.; EICHHORN, P.; COOK, A. M. *Parvibaculum Lavamentivorans* DS-1T degrades centrally substituted congeners of commercial linear alkylbenzenesulfonate to sulfophenyl carboxylates and sulfophenyl dicarboxylates. **Applied Environment Microbiology**, v. 73, n. 15, p. 4725-4732, 2007.

SCHLEHECK, D.; KNEPPER, T. P.; FISHER, K.; COOK, A. M. Mineralization of individual congeners of linear alkylbenzenesulfonate by defined pairs of heterotrophic bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, n. 7, p. 4053-4063, 2004.

SCHLEHECK, D.; NETZER, F. V.; FLEISCHMANN, T.; RENTSCH, D.; HUHN, T.; COOK, A. M.; KOHLER, H. P. E. The missing link in linear alkylbenzenesulfonate surfactant degradation: 4 sulfoacetophenone as a transient intermediate in the degradation of 3-(4 sulfophenyl)butyrate by *Comamonas Testosteroni* KF-1. **Applied Environmental Microbiology**, v. 76, n. 1, p. 196-202, 2010.

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

SILVA, L. G., FREITAS, D. M. S., FONSECA, R. M., LEITE, W. R. M., KATO, M. T. Concentrações de surfactantes aniônicos totais e alquilbenzeno linear sulfonato em reator UASB e lagoa de polimento em escala plena. In: **30º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES)**, Natal-RN, jun. 2019.

SILVA, L. G.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T. Quantificação de alquilbenzeno linear sulfonato em estação de tratamento de efluentes e rios por cromatografia líquida de alta eficiência e extração em fase sólida. **Química Nova**, v. 40, p. 334-341, 2017a.

SILVA, L. G.; SILVA, D. C.; OLIVEIRA, L. M.; FLORENCIO, L.; GAVAZZA, S.; KATO, M. T. Degradação dos homólogos do alquilbenzeno linear sulfonato em lodo anaeróbio disperso. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, p. 391- 401, 2017b.

SILVA, P. M. J. Avaliação das condições operacionais de sistemas de reatores híbridos

anaeróbios e aeróbios na remoção de nitrogênio de esgotos sanitários. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2012.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C.; SNYDER, S. A. **Química orgânica 1**. 12 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC. 674 p, 2018a.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C.; SNYDER, S. A. **Química orgânica 2**. 12 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC. 674 p, 2018b.

TAYLOR, J. R.; ROQUE, W. L. **Introdução à análise de erros: O estudo de incertezas em medições físicas**. 2 ed. São Paulo: Ed. Bookman. 352 p, 2012.

VAN COMPERNOLLE, R.; McAVOY, D. C.; SHERREN, A.; WIND, T.; CANO, M. L.; BELANGER, S. E.; DORN, P. B.; KERR, K. M. Predicting the sorption of fatty alcohols and alcohol ethoxylates to effluent and receiving water solids. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 64, p. 61-74, 2006.

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

VILLARREAL-REIS, C.; LEÓN-MARTÍNEZ, L. D.; FLORES-RAMÍREZ, R.; GONZÁLEZ-LARA, F.; VILLARREAL-LUCIO, S.; VERGAS-BERRONES, K. X. Ecotoxicological impacts caused by high demand surfactants in Latin America and a technological and innovative perspective for their substitution. **Science of the Total Environment**, v. 816, 151661, 2022.

WANGKARN, S.; SOISUNGNOEN, P.; RAYANAKORN, M.; GRUDPAN, K. Determination of linear alkylbenzene sulfonates in water samples by liquid chromatography-UV detection and confirmation by liquid chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 67, p. 686-695, 2005.

World Health Organization (WHO). Hardness in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, 2011. Disponível em: https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/hardness-bd.pdf?sfvrsn=a13853a9_4. Acesso em janeiro de 2024.

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

YING, G. G.; WILLIAMS, B.; KOOKANA, R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - A review. **Environmental International**, v. 28, p. 215-226, 2002.

ZHANG, C.; CUI, F.; ZENG, G. M.; JIANG, M.; YANG, Z. Z.; YU, Z. G.; ZHU, M. Y.; SHEN, L. Q. Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment. **Science of the Total Environment**, v. 518-519, p. 352-362, 2015.