

II-357 – DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO PERFLUORO-OCTANOSSULFÔNICO (PFOS) EM ESGOTO DOMÉSTICO POR PROCESSO BIOLÓGICO ANAERÓBIO

Denise de Fátima Gonçalves⁽¹⁾

Licenciada em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Urutaí (IF Goiano). Mestranda em Química Analítica e Inorgânica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

Rafaely Ximenes de Sousa Furtado⁽²⁾

Graduada em Química Licenciatura pela Universidade Estadual do Maranhão (2013); Mestra em Química Orgânica e Biológica pelo Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (2016); e Doutora em Química Analítica e Inorgânica pelo Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (2020). Atualmente é Pesquisadora de Pós-doutorado pela Universidade Federal do Maranhão (2023).

Carolina Aparecida Sabatini⁽³⁾

Graduada em Bacharelado em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2004); Mestra (2007) e Doutora (2012) em Físico-Química pelo Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Atualmente é Especialista no Laboratório de Processos Biológicos no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Marcelo Zaiat⁽⁴⁾

Graduado (1990) e Mestre (1992) em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos. Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (1996). Atualmente é Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Eduardo Bessa Azevedo⁽⁵⁾

Graduado em Engenharia Química (1991) e Licenciatura em Química (1993) pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Mestre (1998) e Doutor em Engenharia Química (2003) pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Atualmente é professor doutor do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Avenida Trabalhado São Carlense, 400, Parque Arnold Schimidt, São Carlos – SP, CEP 13566-590 – Brasil – Tel: +55 (16) 3373-9900 – e-mail: denise.goncalves@usp.br

RESUMO

Dentre os compostos perfluorados, o ácido perfluorooctanossulfônico (PFOS) é um dos mais utilizados mundialmente, principalmente na indústria têxtil como tensoativo. Além disso, esse contaminante está presente em diversos produtos, como: espumas para extintores de incêndio, formulações de inseticidas, aparelhos eletrônicos e produtos de cozinha. O PFOS é um interferente endócrino, é bioacumulável, resiste à degradação biológica e também foi detectado no sangue humano, em animais, poeira, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas. Portanto, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a degradação anaeróbia do PFOS ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) usando-se esgoto doméstico simulado como co-substrato. Após 10 dias, a pH 6 e 35°C, foi alcançada uma degradação de PFOS de 24%. Neste período de tempo, não foram observadas inibição da atividade metanogênica específica (AME) nem alterações no consórcio microbiano (Domínios Archaea e Bacteria). Os produtos de biodegradação (PBs) foram identificados por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (HPLC-MS). Um deles é relatado aqui pela primeira vez: $\text{C}_4\text{F}_9\text{CHO}$ (2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentanal). As ecotoxicidades aguda e crônica dos PBs para três tipos de organismos aquáticos (peixes, dafnídeos e algas verdes) e a lipofilicidade ($\log D$, pH 7,4) foram estimadas usando-se os softwares ECOSAR 1.11 e Chemicalize, respectivamente. Em conjunto, apresentaram lipofilicidades e ecotoxicidades aumentadas em relação aos PFOS. O presente estudo mostrou, pela primeira vez, que a degradação de PFOS é possível por um processo biológico em condições anaeróbias (embora baixas eficiências tenham sido alcançadas).

PALAVRAS-CHAVE: PFOS, Digestão anaeróbia, AME, Lipofilicidade, Ecotoxicidade.

INTRODUÇÃO

Os compostos perfluorados possuem caráter anfifílico e são constituídos por uma cadeia perfluoroalquílica apolar do tipo $CF_3-(CF_2)_n-R'$ ligada a um grupo funcional hidrofílico ($R'=CF_2OH, COOH, CO-NH_2, CF_2-SO_2NHR'_2$ ou CF_2-SO_3H), sendo amplamente usados na indústria em banhos de decapagem de eletrônicos e galvanoplastia, couros, polímeros, revestimentos têxteis e também estão presentes em diversos produtos como, por exemplo, lubrificantes, graxas, formulações de inseticidas e herbicidas, adesivos, papel, cosméticos, espumas de extintores de incêndio etc. (KHANSARI et al., 2017; PARK et al., 2018).

O ácido perfluoro-octanossulfônico (PFOS, Figura 1) tem recebido atenção mundial devido à sua ocorrência em diversas matrizes ambientais, persistência e toxicidade. Em 2009, o PFOS foi incluído no anexo B da convenção de Estocolmo, como um poluente orgânico persistente (POP), restringindo-se o seu uso e a sua produção (POOTHONG et al., 2012; SAKURAI et al., 2016).

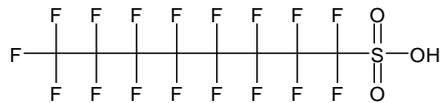


Figura 1 – Ácido perfluoro-octanossulfônico

O PFOS tem sido frequentemente detectado, em diversas regiões do mundo, em animais (JEONG et al., 2019), sangue humano (POOTHONG et al., 2017), corpos d'água e estações de tratamento de esgoto, em baixas concentrações ($ng L^{-1}$ e $\mu g L^{-1}$) (GONZALEZ-GAYA et al., 2014; CRONE et al., 2019; ENDIRLIK et al., 2019; LI et al., 2020).

O tratamento biológico é um dos processos mais amplamente usados nas estações de tratamento de esgoto (ETEs), pois são economicamente viáveis e permitem a implementação de sistemas que operam em grande escala (KUNZ et al., 2002).

O processo biológico pode ser dividido em aeróbio e anaeróbio. Esse último possui vantagens em relação ao aeróbio, tais como: menor custo, geração de biogás, ausência de equipamentos de aeração, baixa produção de lodo, redução da demanda de energia e da quantidade de nutrientes (AMOR et al., 2015). Na América Latina, especialmente no Brasil, os sistemas anaeróbios são uma das principais tecnologias usadas no tratamento de esgoto (SANTOS et al., 2016; LOPES et al., 2020).

Todavia, a degradação de compostos recalcitrantes por processos biológicos é bastante difícil, pois as ETEs não foram projetadas para remover compostos orgânicos específicos, tais como o PFOS. Logo, é necessário investigar quais condições são capazes de favorecer a biodegradação destes contaminantes, uma vez que a digestão anaeróbia é um processo complexo que envolve a formação de vários intermediários metabólicos que exigem um controle rígido de composição do substrato, pH e temperatura (CHERNICHARO, 2007).

Devido à baixa biodegradabilidade e concentração ambiental o PFOS não deve ser utilizado como a única fonte de carbono da digestão anaeróbia, pois não é capaz de sustentar a atividade microbiana. Neste caso, é necessário utilizar um co-substrato, como o esgoto, por exemplo, capaz de sustentar o crescimento microbiano e que induza a degradação do contaminante. Este processo é chamado de cometabolismo e é recomendado quando o composto a ser degradado é potencialmente tóxico e/ou resistente a biodegradação, como é o caso do PFOS (PALATSI et al., 2011; TRAN et al., 2013).

Nesse contexto, a degradação anaeróbia do PFOS ($100 \mu g L^{-1}$), em esgoto doméstico, foi investigada com o intuito de se avaliar o efeito deste contaminante sob os micro-organismos, a produção de metano e, além disso, identificar e avaliar a ecotoxicidade (aguda e crônica) dos produtos de biodegradação formados.

OBJETIVO

Estudar a degradação do ácido perfluoro-octanossulfônico (PFOS) por processo biológico anaeróbio em condição metanogênica.

Objetivos específicos:

- Avaliar a atividade metanogênica específica;
- Comparar a similaridade microbiana do inóculo usado nos ensaios de biodegradação do PFOS e controle após 10 dias de tratamento;
- Identificar os produtos de biodegradação do PFOS;
- Estimar a lipofilicidade e ecotoxicidade aguda e crônica (*in silico*) dos produtos de biodegradação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de degradação anaeróbia foram feitos em batelada em três condições distintas, usando-se um inóculo proveniente da Avícola Dacar (São Paulo, Brasil), e realizados em triplicata: 1) Ensaio abiótico — para avaliar a adsorção do composto nos frascos de borossilicato, contendo apenas o PFOS (100 µg L⁻¹) e esgoto doméstico simulado (EDS); 2) Ensaio de biodegradabilidade contendo o lodo, EDS e 100 µg L⁻¹ de PFOS; e 3) ensaio controle, contendo lodo e EDS.

O EDS usado, consistiu em (mg L⁻¹): sacarose, 35; amido, 114; celulose, 34; extrato de carne, 208; NaHCO₃, 200; NaCl, 200; MgCl₂.6H₂O, 7; CaCl₂, 4,5; e óleo de soja, 51. Adicionou-se, ainda, 3 gotas de detergente comercial por litro. A demanda química de oxigênio (DQO) teórica do EDS é de 500 mg O₂ L⁻¹ (MOCKAITIS et al., 2010).

Os frascos de borossilicato foram preenchidos com lodo e EDS (2% de lodo lavado, 78% de esgoto doméstico simulado e 20% de *headspace*, em volume). O lodo foi adicionado de modo que fosse obtida uma concentração de 0,072 g ST (sólidos totais) L⁻¹, em cada frasco.

O pH inicial da suspensão foi ajustado para 6,0. Os frascos foram mantidos em câmara de agitação (150 ± 2 rpm) na ausência de luz e temperatura controlada de 35°C por 10 dias.

Ao final dos ensaios de biodegradabilidade, foi realizada a extração do PFOS do lodo, com o intuito de se determinar a concentração do contaminante adsorvido na biomassa, usando-se o método adaptado de Carneiro et al. (2019).

A quantificação do PFOS foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas Q-trap e a identificação dos produtos de biodegradação foi realizada em um sistema de cromatografia líquida acoplado ao espectrômetro de massas de alta resolução LTQ-Orbitrap Velos conforme metodologia descrita por Furtado et al. (2021).

O metano produzido nos ensaios de digestão anaeróbia foi quantificado em um cromatógrafo gasoso (GC2014, Shimadzu), equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna cromatográfica carboxen 1010 plot (30 cm × 0,53 mm) operando com temperatura de 130°C. O gás de arraste usado neste sistema foi o argônio, com vazão de 20 mL min⁻¹.

Para se determinar a atividade metanogênica específica (AME) dos ensaios realizados em batelada, foram retiradas diariamente alíquotas do gás do *headspace* e o metano produzido foi quantificado por cromatografia gasosa. Dessa forma, a AME foi expressa em mmol de CH₄ g_{ST}⁻¹ cujos dados são apresentados em um gráfico em função do tempo. A seguir, os dados foram ajustados à uma função sigmoideal (Boltzman) e a AME_{média} foi calculada, em mmol de CH₄ g_{ST}⁻¹ d⁻¹, conforme mostra a Equação 1:

$$AME_{m\acute{e}dia} = \frac{\int_0^t AME dt}{\int_0^t dt} \quad (1)$$

A análise de demanda química de oxigênio (DQO_{filtrada}) foi feita por espectrofotometria (método 5220D) e a análise de sólidos foi realizada por gravimetria (método 2540) (APHA; AWWA; WEF, 2005).

A análise de similaridade da comunidade microbiana foi realizada para a biomassa usada nos ensaios de biodegradação do PFOS e o controle, após o processo de digestão anaeróbia, usando-se o método molecular (PCR-DGGE – Reação de Polimerização em Cadeia e Eletroforese em Gel de Gradiente Desnaturante).

As estimativas de lipofilicidade e ecotoxicidade (aguda e crônica) foram realizadas usando-se os softwares Chemicalize e ECOSAR 1.11, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para os ensaios abióticos mostraram que não houve variação da concentração de PFOS ou DQO_{filtrada} após 10 dias, mostrando que o PFOS não se adsorveu nos frascos de borissilicato usados nos experimentos.

A variação de pH dos experimentos de digestão anaeróbia foi de $0,2 \pm 0,06$ em todas as condições estudadas (ensaio abiótico, biodegradação e controle), ou seja, a eficiência do processo não foi afetada por mudanças bruscas no pH.

De acordo com os resultados obtidos para a análise de adsorção no lodo, ao final dos experimentos (10 dias), a remoção total de PFOS foi de 31%, no qual 24% corresponde a biodegradação e/ou biotransformação do contaminante e 7% à adsorção na biomassa.

Schroder et al. (2003), Hollingsworth et al. (2005) e Ochoa-Herrera et al. (2016) estudaram a degradação anaeróbia do PFOS (10, 500 e 200 mg L⁻¹, respectivamente), em condições metanogênicas e mesofílicas, porém não observaram a biodegradação do composto. Este estudo possui uma diferença fundamental em relação àqueles trabalhos, pois a concentração inicial é centenas ou milhares de vezes menor que a usada por estes autores. Por ser limitada a biodegradação do PFOS, o uso de altas concentrações prejudica a observação do processo. Além disso, o uso de concentrações mais próximas às detectadas no ambiente dá uma visão mais realista dos possíveis cenários de degradação. Não foram encontrados trabalhos mais recentes que pudessem ser discutidos com os resultados obtidos nesta pesquisa.

A remoção de DQO_{filtrada} nos experimentos de digestão anaeróbia contendo PFOS e controles foi de 77 e 66%, respectivamente.

Os resultados para AME são mostrados na Figura 2. É possível observar que a presença do PFOS não inibiu a produção de metano em comparação ao experimento controle.

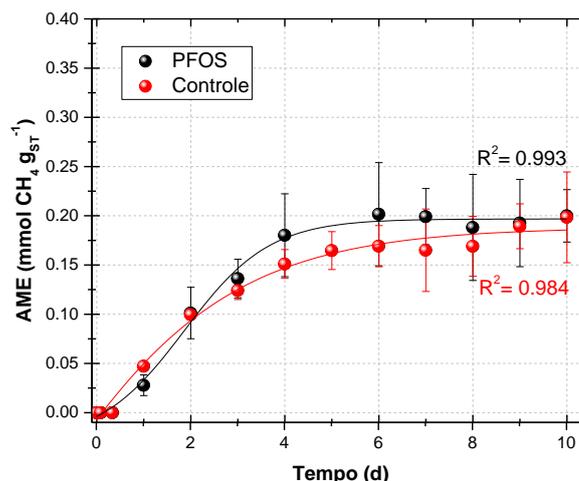


Figura 2 – Atividade metanogênica específica (AME) com ajuste de uma função sigmoide (Boltzmann).

A biomassa utilizada nos ensaios de digestão anaeróbia PFOS e controle, após 10 dias de experimentos, foram comparadas por PCR/DGGE. A Figura 3 mostra o dendrograma (coeficiente de similaridade) para os Domínios Bacteria e Archaea, obtido a partir da imagem do gel DGGE.

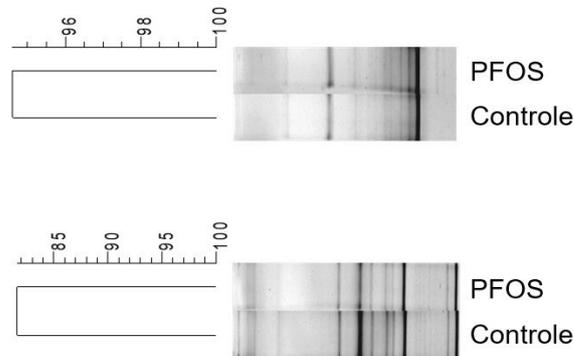


Figura 3 – Dendrograma obtido do perfil de bandas do DGGE das amostras contendo PFOS e controle: (a) Domínio Bacteria e (b) Domínio Archaea.

Os coeficientes de similaridade da comunidade microbiana presente nas amostras contendo PFOS e controle, após digestão anaeróbia, foram de 94,5 e 82,0 % para os Domínios Bacteria e Archaea, respectivamente. Isso significa que, nas condições estudadas, a concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de PFOS não provocou alterações significativas no consórcio microbiano, principalmente no domínio Bacteria.

Os índices de diversidade ecológica (Shannon) e riqueza relativa (Chao-1) do PFOS e amostras de biodegradação de controle são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Índices ecológicos referentes aos Domínios Bacteria e Archaea das amostras de biodegradação e controle

Índices ecológicos	Domínio Bacteria		Domínio Archaea	
	Biodegradação do PFOS	Controle	Biodegradação do PFOS	Controle
Shannon	2,07	1,87	2,27	2,33
Chao -1	12	10	14	13

Os resultados do índice de diversidade de Shannon para os Domínios Bacteria e Archaea mostram que a amostra contendo PFOS comparada ao controle não causou mudanças significativas nas respectivas populações. O mesmo comportamento é observado para a riqueza relativa (Chao-1) em ambos os Domínios para as duas amostras, contendo PFOS e controle, respectivamente. Isso também pode ser evidenciado pela AME (Fig. 2), pois a presença do contaminante não afetou o consórcio microbiano e, conseqüentemente, a produção de metano.

Este é o primeiro estudo sobre a digestão anaeróbica de PFOS que realizou análises de PCR/DGGE para avaliar se PFOS induz alterações na comunidade microbiana. Antes disso, este tipo de análises só havia sido realizado por Liu et al. (2017). Eles estudaram a digestão aeróbia de PFOS (30 mg L^{-1}), cobre (5 mg L^{-1}), e a combinação de PFOS/Cu, usando um reator contínuo alimentado com água residual simulada (DQO = 500 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), e pH 7,5. Em relação ao PFOS, os pesquisadores realizaram análises de diversidade alfa para avaliar os efeitos do contaminante na comunidade microbiana após 45 dias. Os resultados obtidos pelos pesquisadores, para o sequenciamento do gene 16S-rRNA do Domínio Bacteria, mostraram que houve uma pequena queda no índice de Shannon na presença de PFOS (8,23) em relação ao reator controle (8,88). No entanto, os autores observaram que os resultados do índice Chao-1 das amostras contendo PFOS (1928) foram superiores em relação ao controle (1404), semelhante ao resultado observado nesta pesquisa. Os altos valores obtidos por Liu et al. (2017) para os índices de Shannon e Chao-1 provavelmente estão relacionados à alta concentração do PFOS, 300 vezes maior que a utilizada neste trabalho.

A Tabela 2 mostra os produtos de biodegradação (BP) de PFOS formados (e identificados) após o processo de digestão anaeróbia.

Tabela 2 – Identificação dos produtos de biodegradação formados a partir da digestão em condição anaeróbia

Formula Molecular	Nome IUPAC	Erro (ppm)	m/z	Fórmula Estrutural Proposta
PB1 $C_7HF_{15}O_3S$	Ácido 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-pentadecafluoroheptano-1-sulfônico	3,66615	448,93396	
PB2 C_7HF_{15}	1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-pentadecafluoroheptano	6,18900	368,97778	
PB3 $C_8HF_{15}O$	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluoro-octanal	5,80162	396,97041	
PB4 C_5HF_9	2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentanal	9,33186	246,98230	

De acordo com os resultados obtidos e com base nas informações presentes na literatura, o processo de degradação do PFOS se inicia com a clivagem da ligação C-S (272 kJ mol^{-1}), devido à sua menor energia de ligação em comparação com as ligações C-F (450 kJ mol^{-1}) e C-C (346 kJ mol^{-1}) (KIM et al., 2019). Logo, o PB1 (m/z 449, $C_7F_{15}SO_3H$) é formado após a dissociação do grupo SO_3^- , seguida da perda de uma unidade de CF_2 e recombinação da cadeia perfluoroalquílica com o grupo sulfônico, conforme descrito por Moriwaki et al. (2005) e Yamamoto et al. (2007). É importante ressaltar que estes autores também identificaram este intermediário em seus respectivos estudos.

No segundo mecanismo, o PFOS perde o grupo sulfônico e, após ser hidroxilado, gera o álcool $C_8F_{17}OH$. Em seguida, esse álcool é desfluorado gerando o BP3 (m/z 397, $C_7F_{15}CHO$). O BP3 também foi identificado por Yamamoto et al. (2007).

O último mecanismo começa com a oxidação do PFOS, um ácido sulfônico, ao correspondente ácido carboxílico ($C_7F_{15}COOH$). Então, esse ácido sofre uma série de reações de degradação dando origem a uma série homóloga, cujos membros diferem de um grupo CF_2 . Quando o álcool $C_5F_{11}OH$ é formado, ele pode ser desfluorado gerando o BP4 (m/z 247, C_4F_9CHO). Até onde sabemos, esta é a primeira vez que esse produto de (bio)degradação é relatado.

A lipofilicidade de um composto pode ser estimada com base em seu coeficiente de distribuição ($\log D$) que, ao contrário do coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$), leva em consideração a variedade de compostos ionizáveis formados em função do pH. A lipofilicidade dos produtos formados a partir da biodegradação anaeróbica do PFOS foi estimada em pH 7,4, pois este é o pH fisiológico (BHARATE et al., 2016). Os resultados podem ser vistos na Fig. 4.

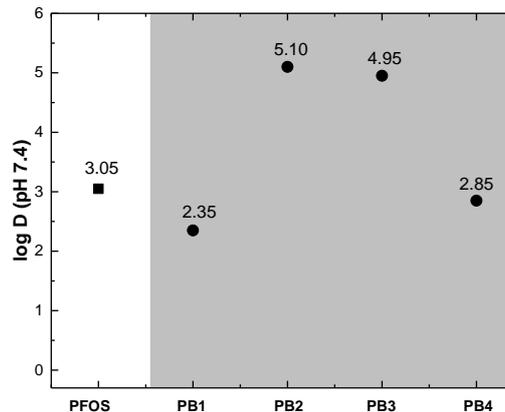


Figura 4 – Estimativa da lipofilicidade dos produtos de biodegradação anaeróbica usando-se o software Chemicalize.

Os resultados mostram que todos os PBs, incluindo PFOS, têm $\log D_{pH\ 7,4} > 0$. Portanto, esses valores representam uma indicação de que esses compostos têm potencial de bioacumulação nos tecidos lipídicos de animais e humanos (BHARATE et al., 2016).

PB1 ($\log D_{pH\ 7,4} = 2,35$) e PB4 ($\log D_{pH\ 7,4} = 2,85$) têm valores de $\log D_{pH\ 7,4}$ mais baixos do que PFOS ($\log D_{pH\ 7,4} = 3,05$). Isso ocorre porque PB1 e PB4 possuem cadeias alquílicas menores devido à perda de unidades CF_2 e C_3F_6 , respectivamente. PB2 ($\log D_{pH\ 7,4} = 5,10$) e PB3 ($\log D_{pH\ 7,4} = 4,95$) apresentam $\log D_{pH\ 7,4}$ maior do que o PFOS, devido à perda do grupo sulfônico e menos átomos de oxigênio em suas estruturas.

Com o objetivo de avaliar o risco que o lançamento do efluente tratado biologicamente gerado neste estudo pode representar para os organismos aquáticos, foram estimadas as ecotoxicidades agudas e crônicas para três tipos de organismos (peixes, dafnídeos e algas verdes). Os resultados podem ser vistos na Figura 5.

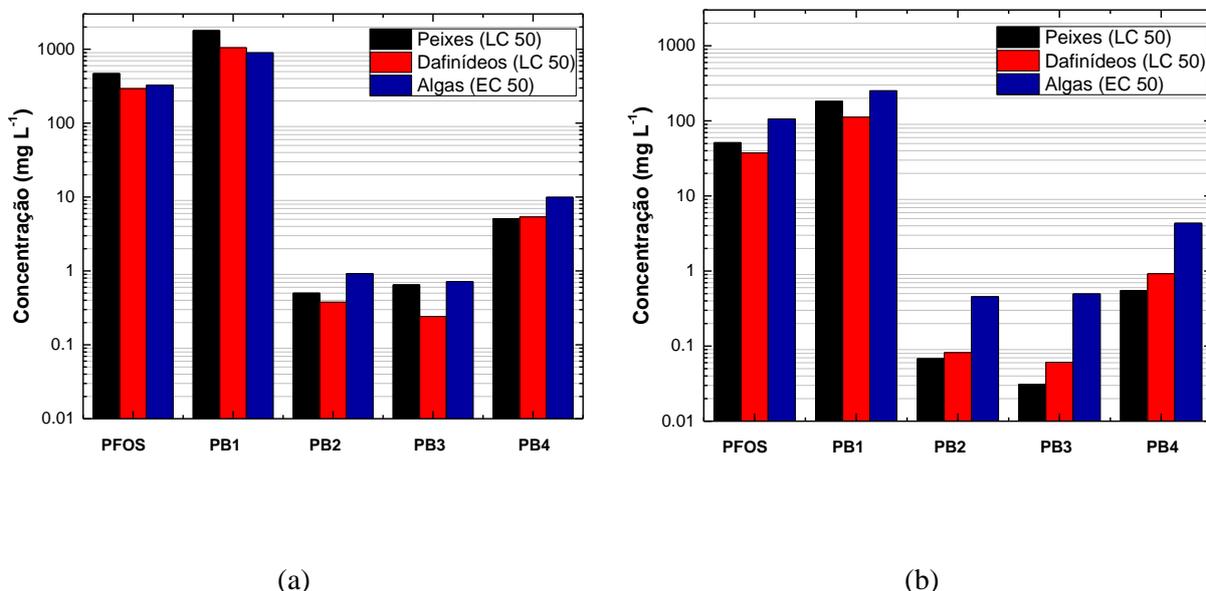


Figura 5 – Estimativa da ecotoxicidade para o PFOS e seus respectivos produtos de biodegradação para três tipos de organismos aquáticos (peixes, dafnídeos e algas) usando-se o software ECOSAR 1.11: (a) aguda e (b) crônica.

Os perfis ecotoxicológicos agudo e crônico foram semelhantes. As concentrações de efeito crônico foram aproximadamente uma ordem de grandeza mais baixas do que as concentrações observadas para a ecotoxicidade aguda.

As estimativas de ecotoxicidade aguda e crônica também apresentam perfil semelhante ao obtido para os coeficientes de distribuição (log D, pH 7,4), exceto para PB4. Embora o PB4 (log D = 2,85) seja ligeiramente menos lipofílico do que o PFOS (log D = 3,05), as ecotoxicidades estimadas foram ligeiramente maiores do que seu composto original.

Os resultados mostram que o PB1 é o menos ecotóxico entre os subprodutos formados, incluindo o PFOS, para todos os organismos (peixes, dafnídeos e algas verdes).

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O PFOS, em concentrações próximas às ambientais ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), foi degradado em condições metanogênicas e mesofílicas, utilizando-se esgoto simulado como co-substrato. Atingiu-se, em média, uma degradação de 24% em 10 dias de tratamento. O PFOS não inibiu a atividade metanogênica específica (AME).

A comunidade microbiana nos ensaios PFOS e controle apresentaram similaridade > 80% para os Domínios Bacteria e Archaea, após o tratamento biológico. Além disso, os respectivos índices ecológicos foram próximos entre si. Portanto, o contaminante não causou alterações significativas no consórcio microbiano.

Quatro produtos de degradação foram identificados: $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{SO}_3\text{H}$ (ácido pentadecafluoroheptano-1-sulfônico), $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{H}$ (1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-pentadecafluoroheptano) e $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CHO}$ (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctanal), todos relatados na literatura. No entanto, o $\text{C}_4\text{F}_9\text{CHO}$ (2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonadecafluoropentanal) é relatado aqui pela primeira vez.

A degradação anaeróbia do PFOS, em média, formou produtos de biodegradação mais lipofílicos (risco de bioacumulação) e apresentaram maior ecotoxicidade para peixes, dafnídeos e algas verdes. Portanto, além da biodegradação ser um tratamento pouco viável, o efluente gerado pode trazer riscos à saúde dos seres vivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
2. AMOR, C.; LUCAS, M. S.; GARCÍA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; DE HEREDIA, J. B.; PERES, J. A. *Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 50, n. 2, p. 161-168, 2015.
3. BHARATE, S. S.; KUMAR, V.; VISHWAKARMA, R. A. *Determining Partition Coefficient (Log P), Distribution Coefficient (Log D) and Ionization Constant (pKa) in Early Drug Discovery*. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, v. 19, n. 6, p. 461-469, 2016.
4. CARNEIRO, R. B.; SABATINI, C. A.; SANTOS-NETO, Á. J.; ZAIAT, M. *Feasibility of anaerobic packed and structured-bed reactors for sulfamethoxazole and ciprofloxacin removal from domestic sewage*. *Science of The Total Environment*, v. 678, p. 419-429, 2019.
5. CHERNICHARO, C. A. D. L. *Anaerobic reactors*. IWA publishing, 2007. ISBN 1843391643.
6. CRONE, B. C.; SPETH, T. F.; WAHMAN, D. G.; SMITH, S. J.; ABULIKEMU, G.; KLEINER, E. J.; PRESSMAN, J. G. *Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in source water and their treatment in drinking water*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 49, n. 24, p. 2359-2396, 2019.
7. ENDIRLIK, B. U.; BAKIR, E.; BOSGELMEZ, II; EKEN, A.; NARIN, I.; GURBAY, A. *Assessment of perfluoroalkyl substances levels in tap and bottled water samples from Turkey*. *Chemosphere*, v. 235, p. 1162-1171, 2019.
8. FURTADO, R. X. D. S.; SABATINI, C. A.; ZAIAT, M.; AZEVEDO, E. B. *Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) degradation by optimized heterogeneous photocatalysis (TiO₂/UV) using the response surface methodology (RSM)*. *Journal of Water Process Engineering*, v. 41, p. 101986, 2021.

9. GONZALEZ-GAYA, B.; DACHS, J.; ROSCALES, J. L.; CABALLERO, G.; JIMENEZ, B. *Perfluoroalkylated substances in the global tropical and subtropical surface oceans. Environmental Science & Technology*, v. 48, n. 22, p. 13076-13084, 2014.
10. HOLLINGSWORTH, J.; SIERRA-ALVAREZ, R.; ZHOU, M.; OGDEN, K. L.; FIELD, J. A. *Anaerobic biodegradability and methanogenic toxicity of key constituents in copper chemical mechanical planarization effluents of the semiconductor industry. Chemosphere*, v. 59, n. 9, p. 1219-1228, 2005.
11. HUSSAIN, A.; DUBEY, S. K. *Specific methanogenic activity test for anaerobic degradation of influents. Applied Water Science*, v. 7, n. 2, p. 535-542, 2017.
12. JEONG, Y. J.; BANG, S.; KIM, J.; CHUN, S. H.; CHOI, S.; KIM, J.; CHUNG, M. S.; KANG, G. J.; KANG, Y. W.; KIM, J.; KHO, Y.; JOO, Y.; LEE, K. W. *Comparing levels of perfluorinated compounds in processed marine products. Food and Chemical Toxicology*, v. 126, p. 199-210, 2019.
13. KHANSARI, M. R.; YOUSEFSANI, B. S.; KOBARFARD, F.; FAIZI, M.; POURAHMAD, J. *In vitro toxicity of perfluorooctane sulfonate on rat liver hepatocytes: probability of distructive binding to CYP 2E1 and involvement of cellular proteolysis. Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 29, p. 23382-23388, 2017.
14. KIM, T.-H.; LEE, S.-H.; KIM, H. Y.; DOUDRICK, K.; YU, S.; KIM, S. D. *Decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) using a hybrid process with electron beam and chemical oxidants. Chemical Engineering Journal*, v. 361, p. 1363-1370, 2019.
15. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química nova*, 2002.
16. LI, F.; DUAN, J.; TIAN, S. T.; JI, H. D.; ZHU, Y. M.; WEI, Z. S.; ZHAO, D. Y. *Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment. Chemical Engineering Journal*, v. 380, p. 23, 2020.
17. LIU, X.; YIN, H.; TANG, S.; FENG, M.; PENG, H.; LU, G.; LIU, Z.; DANG, Z. *Effects of single and combined copper/perfluorooctane sulfonate on sequencing batch reactor process and microbial community in activated sludge. Bioresource Technology*, v. 238, p. 407-415, 2017.
18. LOPES, L. S.; ROSA, A. P.; MARCO, J. S.; POSSETTI, G. R. C.; MESQUITA, T. C. R. *Energy potential of biogas and sludge from UASB reactors in the state of Paraná, Brazil. Revista Ambiente & Água*, v. 15, 2020.
19. MCNAMARA, P. J.; LAPARA, T. M.; NOVAK, P. J. *The Effect of Perfluorooctane Sulfonate, Exposure Time, and Chemical Mixtures on Methanogenic Community Structure and Function. Microbiology Insights*, v. 8s2, p. MBI.S31345, 2015.
20. MOCKAITIS, G.; FRIEDL, G. F.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. *Influence of feed time and sulfate load on the organic and sulfate removal in an ASBR. Bioresource Technology*, v. 101, n. 17, p. 6642-6650, 2010.
21. MORIWAKI, H.; TAKAGI, Y.; TANAKA, M.; TSURUHO, K.; OKITSU, K.; MAEDA, Y. *Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 9, p. 3388-3392, 2005.
22. OCHOA-HERRERA, V.; FIELD, J. A.; LUNA-VELASCO, A.; SIERRA-ALVAREZ, R. *Microbial toxicity and biodegradability of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and shorter chain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 18, n. 9, p. 1236-1246, 2016.
23. PALATSI, J.; VIÑAS, M.; GUIVERNAU, M.; FERNANDEZ, B.; FLOTATS, X. *Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: Main process limitations and microbial community interactions. Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 2219-2227, 2011.
24. PARK, S.; ZENOBIO, J. E.; LEE, L. S. *Perfluorooctane sulfonate (PFOS) removal with Pd⁰/nFe⁰ nanoparticles: Adsorption or aqueous Fe-complexation, not transformation? Journal of Hazardous Materials*, v. 342, p. 20-28, 2018.
25. POOTHONG, S.; BOONTANON, S. K.; BOONTANON, N. *Determination of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in food packaging using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. Journal of Hazardous Materials*, v. 205, p. 139-143, 2012.
26. POOTHONG, S.; THOMSEN, C.; PADILLA-SANCHEZ, J. A.; PAPADOPOULOU, E.; HAUG, L. S. *Distribution of novel and well-known poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in human serum, plasma, and whole blood. Environmental Science & Technology*, v. 51, n. 22, p. 13388-13396, 2017.
27. SAKURAI, T.; SERIZAWA, S.; KOBAYASHI, J.; KODAMA, K.; LEE, J.-H.; MAKI, H.; ZUSHI, Y.; SEVILLA-NASTOR, J. B.; IMAIZUMI, Y.; SUZUKI, N.; HORIGUCHI, T.; SHIRAIISHI, H. *Temporal*

- trends for inflow of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) to Tokyo Bay, Japan, estimated by a receptor-oriented approach. *Science of The Total Environment*, v. 539, p. 277-285, 2016.
28. SANTOS, I. F. S. D.; BARROS, R. M.; TIAGO FILHO, G. L. *Electricity generation from biogas of anaerobic wastewater treatment plants in Brazil: an assessment of feasibility and potential. Journal of Cleaner Production*, v. 126, p. 504-514, 2016.
29. SCHRÖDER, H. F. *Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurised liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents. Journal of Chromatography A*, v. 1020, n. 1, p. 131-151, 2003.
30. SPEECE, R. E. *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Archae Press, Nashville, 1996.
31. TRAN, N. H.; URASE, T.; NGO, H. H.; HU, J. Y.; ONG, S. L. *Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants. Bioresource Technology*, v. 146, p. 721-731, 2013.
32. YAMAMOTO, T.; NOMA, Y.; SAKAI, S. I.; SHIBATA, Y. *Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol. Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 16, p. 5660-5665, 2007.