

II - 402 - INFLUÊNCIA DO LINEAR ALQUILBENZENO SULFONATO (LAS) NO DESEMPENHO BIOCINÉTICO DO LODO GRANULAR AERÓBIO E LODO FLOCULENTO: RESPIROMETRIA E ENSAIOS EM BATELADA

José Marcos Marques Mourão⁽¹⁾

Universidade Federal do Ceará, Doutorando em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (Recursos Hídricos) do departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, na área de concentração em Saneamento Ambiental.

Antônio Anderson Alves da Costa⁽²⁾

Universidade Federal do Ceará, Mestrando em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (Recursos Hídricos) do departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, na área de concentração em Saneamento Ambiental.

Taylon Alves da Silva⁽³⁾

Universidade Federal do Ceará, Graduando em Engenharia Ambiental.

André Bezerra dos Santos⁽⁴⁾

Universidade Federal do Ceará, professor titular do departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Paulo Igor Milen Firmino⁽⁵⁾

Universidade Federal do Ceará, professor adjunto C do departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Endereço⁽¹⁾: Laboratório de Saneamento Ambiental (LABOSAN), Rua Prof. Armando Farias, Bloco 713 – Pici – Fortaleza – CE - CEP: 60020-181 - Brasil - Tel: +55 (88) 99437-1319 - e-mail: jmarcosmm@alu.ufc.br

RESUMO

O linear alquilbenzeno sulfonato (LAS) é um tensoativo aniônico amplamente utilizado para a produção de detergentes de uso doméstico e industrial. A presença desse composto no meio ambiente, quando lançado sem o devido tratamento, pode causar uma série de impactos negativos. Dentre esses impactos, está a produção de espuma, que afeta as características estética do meio, além da toxicidade para a microbiota. Com isso, é necessário utilizar técnicas de tratamento para a remoção desse composto. No entanto, a presença de LAS em sistemas de tratamento de águas residuárias pode interferir negativamente no desempenho do reator, deixando claro o desafio de avaliar a influência do LAS no desempenho biocinético em sistemas de tratamento biológico. Para isso, o presente trabalho buscou avaliar os parâmetros cinéticos de dois tipos de biomassa aeróbia (granular e floculenta) na presença do LAS, em que foram realizados testes respirométricos e ensaios em batelada. Com isso, foi possível observar que, na ausência de LAS, as constantes de utilização de substrato e de crescimento foram maiores para o lodo granular. No entanto, na presença de LAS, ambas as constantes apresentaram valores bem próximos, quando comparadas entre o lodo granular e o floculento. Também foi possível observar que a presença de LAS prejudicou o processo de nitrificação, apesar de ter apresentado um maior potencial para a remoção de fósforo. Dessa forma, foi possível concluir que a presença do LAS interfere de forma negativa na biocinética da biomassa granular e floculenta. No entanto, a biomassa granular possui um melhor desempenho quando se trata de processos oxidativos na presença do LAS. O mesmo resultado não foi observado para o processo de desnitrificação e absorção de fósforo, em que o desempenho biocinético da biomassa floculenta foi melhor que o da biomassa granular.

PALAVRAS-CHAVE: Biocinética de reatores, Lodo granular aeróbio, Surfactante, Ensaio respirométrico.

INTRODUÇÃO

O linear alquilbenzeno sulfonato (LAS) é um tensoativo aniônico amplamente utilizado na indústria têxtil, alimentícia e na produção de detergentes de uso doméstico devido ao seu baixo custo. Esse composto possui um grupo polar e um grupo apolar, o que facilita a solubilização de substâncias em água. No entanto, o LAS pode causar inúmeros impactos ambientais quando descartado sem o devido tratamento (ANDRADE et al., 2020).

Por ser um composto biodegradável, o LAS pode ser removido tanto por processos aeróbios quanto por processos anaeróbios (CUI et al., 2022). Zhou et al. (2019) afirmam que a presença de LAS em sistemas de tratamento de águas residuárias pode interferir negativamente no desempenho do reator para a remoção de poluentes convencionais devido à capacidade que o LAS tem de causar solubilização de substâncias poliméricas extracelulares (SPE) presentes na biomassa. Esse processo de solubilização pode culminar em uma posterior lise celular e perda de biomassa.

Dessa forma, entende-se a necessidade de estudar tecnologias que consigam superar os efeitos adversos causados pela presença do LAS. Mourão et al. (2021) afirmam que o LGA (lodo granular aeróbio) é uma tecnologia aeróbia que possui a característica de autoimobilização da biomassa em decorrência de uma maior presença de SPE, quando comparada às encontradas em lodos ativados. Essa característica permite a ocorrência de diversas camadas com rotas metabólicas distintas. Essas camadas também podem servir de proteção contra agentes externos.

Rolleberg et al. (2019) mostraram que os parâmetros cinéticos usados para projetar sistemas de tratamento aeróbios podem ser bem diferentes com relação ao tipo de biomassa utilizado (floculento ou granular), enquanto Silva Filho et al. (2015) destacam que a composição da água residuária possui maior influência sobre o metabolismo das bactérias do que a própria configuração do reator.

Assim, o tipo de substrato, bem como a presença de substâncias que causem efeito deletério sobre a biomassa, como o LAS, pode influenciar nos parâmetros biocinéticos. No entanto, apesar de já existir uma ampla bibliografia a respeito dos parâmetros biocinéticos de reatores, não foi observado estudos que tratem da influência do LAS nesses parâmetros. Como a presença de LAS é uma realidade no esgoto sanitário e em outros tipos de águas residuárias, fica claro a necessidade de entender o comportamento biocinético na presença dessa substância com objetivo de subsidiar a elaboração de projetos de sistemas de tratamento que possuam esse poluente.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do LAS no desempenho biocinético da biomassa granular e floculenta, comparando os parâmetros cinéticos de remoção de matéria orgânica e nutrientes na ausência e na presença de LAS.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados dois tipos de biomassa: B1 (lodo granular aeróbio) e B2 (lodo floculento aeróbio), ambos operados na presença de LAS. Os dois reatores possuíam os mesmos parâmetros operacionais: RBS (reator em batelada sequencial) em escala de bancada com volume útil de 8 litros e troca volumétrica de 50%. O tempo de ciclo foi dividido em enchimento (20 min), reação anaeróbia (120 min), reação aeróbia (214 min), sedimentação (5 min) e descarte (1 min), resultando em um ciclo de 6 horas. A alimentação dos reatores foi feita com esgoto sanitário sintético contendo ácido propiônico como fonte de matéria orgânica ($1000 \text{ mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$), cloreto de amônio como fonte de nitrogênio ($50 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$) e fosfato de potássio como fonte de fósforo ($7 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$). Também foi utilizado $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ de uma solução de micronutrientes preparada de acordo com Rolleberg et al. (2019), além de $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de bicarbonato de sódio para tamponar o meio, e $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de LAS.

Foram feitos ensaios respirométricos para determinar os parâmetros cinéticos das bactérias responsáveis pelo consumo de matéria orgânica e nitrificação. A velocidade do metabolismo foi determinada através da taxa de consumo de oxigênio (TCO), utilizando um respirômetro (Beluga, Brasil) e acrescentando substratos específicos para cada tipo de população: ácido propiônico ($120 \text{ mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$) como fonte de material orgânica (esse teste foi realizado com e sem a adição de LAS, a uma concentração de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e cloreto de amônio ($10 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$) e nitrito de sódio ($8 \text{ mg N-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$) como fontes nitrogenadas.

Os ensaios seguiram o procedimento adaptado por Rolleberg et al. (2019), em que foi coletado 1 litro de lodo de cada reator para os ensaios de respirometria. Também foram realizados ensaios em batelada para determinar os parâmetros microbianos que requerem fase anaeróbia/anóxica, como o processo de liberação de fósforo e de desnitrificação.

As constantes específicas de utilização do substrato (K_{ms}) e de crescimento máximo ($\mu_{m\acute{a}x}$) foram calculadas através da TCO obtida com os ensaios respirométricos, baseado nas equações propostas por Liu et al. (2005) e Metcalf et al. (2003). Também foi aplicado o teste estatístico t de Student para comparação de médias entre duas amostras independentes com nível de significância de 5%.

Os parâmetros físico-químicos DQO, $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$, $N-NO_2^-$, e $P-PO_4^{3-}$ foram determinados de acordo com APHA (2012), enquanto a determinação do LAS seguiu a metodologia adaptada de Silva et al. (2017), utilizando cromatografia líquida de alta eficiência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos ensaios respirométricos, a TCO endógena obtida com os testes foi de $17,1 \pm 4,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para B1 e $13,7 \pm 0,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para B2. A Figura 1 traz as constantes específicas de utilização do substrato (K_{ms}) calculadas através da TCO obtida com os ensaios respirométricos. É possível observar que a biomassa B2 obteve valores menores que a B1 para as bactérias heterotróficas e nitrificantes.

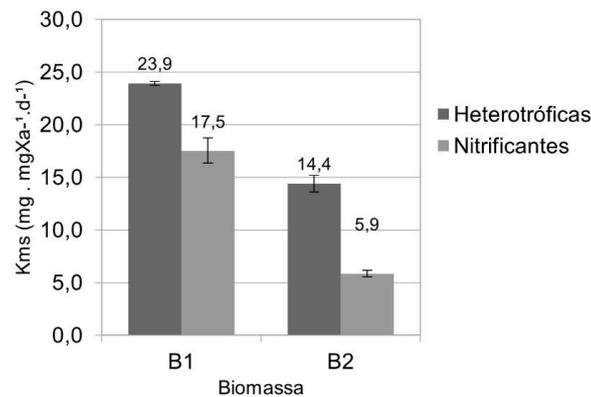


Figura 1. Constante específica de utilização do substrato (K_{ms}) em B1 e B2.

A biomassa granular possui maior afinidade com o substrato utilizado. Esse resultado mostra a maior bioatividade que a B1 possui em relação à B2. Rolleberg et al. (2019) também relataram essa maior atividade para o lodo granular, uma vez que a biomassa granular possui uma maior densidade de microrganismos ativos.

Para a constante específica de crescimento máximo ($\mu_{m\acute{a}x}$), os resultados obtidos apresentaram o mesmo padrão, com valores mais elevados para B1 que para B2 (Figura 2).

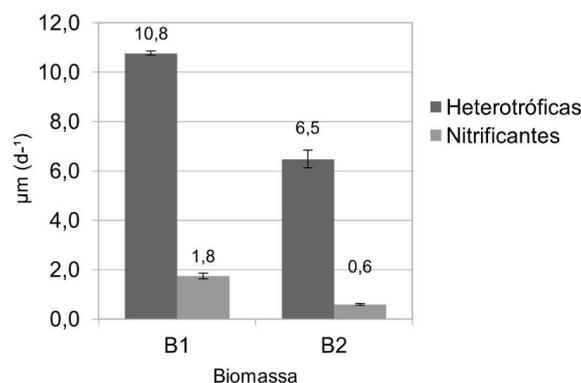


Figura 2. Constante específica de crescimento máximo ($\mu_{m\acute{a}x}$) em B1 e B2.

A constante $\mu_{\text{máx}}$ para os microrganismos heterotróficos apresenta valores semelhantes aos relatados pela bibliografia para B2, em que Mardani et al. (2011) relataram uma faixa de 2-10 d^{-1} para lodo flocofento. No entanto, a faixa de 0,5-1,5 d^{-1} , relatada por Liu et al. (2016) para lodo granular, foi bem menor que a observada neste trabalho, resultando numa maior produção de lodo em B1.

No processo de nitrificação, foi observado maior afinidade pelo substrato em B1 que em B2 e maior crescimento para B1 que para B2, sendo que os valores encontrados para B2 estão dentro da faixa relatada por Chandran et al. (2008), de 0,25-0,75 d^{-1} .

O metabolismo das bactérias heterotróficas também foi avaliado quando o teste respirométrico era realizado na presença do LAS, numa concentração inicial de 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para simular a concentração inicial dentro dos reatores. Os resultados obtidos para a constante específica de utilização do substrato (K_{ms}) e constante específica de crescimento máximo ($\mu_{\text{máx}}$) são apresentados na Figura 3.

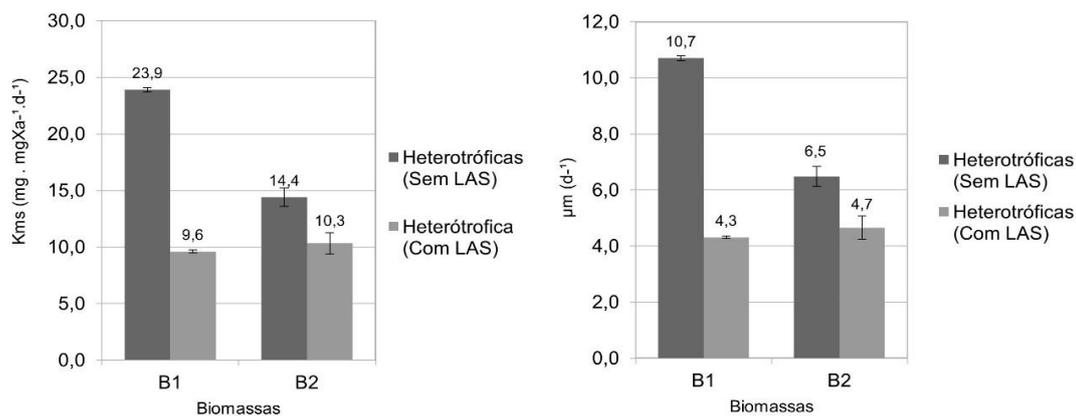


Figura 3. Constante específica de utilização do substrato (K_{ms}) e constante específica de crescimento máximo ($\mu_{\text{máx}}$) em B1 e B2 com e sem adição de LAS.

Na Figura 3, é possível observar que, na ausência de LAS, as constantes de utilização de substrato e de crescimento foram maiores para o lodo granular. No entanto, na presença de LAS, ambas as constantes apresentaram valores bem próximos, quando comparadas entre o lodo granular e o flocofento, sem nenhuma diferença estatística ($p > 0,05$).

Quando o teste foi realizado sem a presença de LAS, a constante K_{ms} para os microrganismos heterotróficos foi maior para o B1 que para o B2. Sabendo que ambas as biomassas foram retiradas de reatores que operavam com a presença de LAS, esse resultado mostra que, mesmo com o efeito crônico que o LAS pode causar à biomassa, ao se retirar o estresse causado pelo LAS, a biomassa granular obtém respostas melhores que a flocofenta.

Com a adição de LAS, houve uma queda no valor de K_{ms} em ambas as biomassas, indicando que o LAS possui efeito negativo na biocinética do lodo aeróbio. Em contrapartida, na presença de LAS, tanto o $\mu_{\text{máx}}$ quanto o K_{ms} apresentaram valores muito próximos e sem diferença estatística ($p > 0,05$). Esse resultado mostra que os parâmetros biocinéticos recebem maior influência da característica da água residuária (presença de LAS para este trabalho) do que da característica da biomassa, como já descrito por Silva Filho et al. (2015).

As biomassas foram retiradas de reatores que tiveram seu desempenho avaliado em termos de remoção de matéria orgânica e nutrientes (Tabela 1). Ao longo do período de operação, foi observado que a biomassa granular apresentou melhores remoções de matéria orgânica e nitrogênio, enquanto a remoção de fósforo foi melhor para o lodo flocofento.

Os dados de desempenho foram comparados com as taxas de absorção específica obtidas através dos testes em batelada, em que foi possível determinar os parâmetros cinéticos de remoção de fosforo e nitrogênio: taxa de absorção específica para desnitrificação exógena via nitrato; taxa de absorção específica de fósforo via

oxigênio; e taxa de liberação exógena de fósforo. A Tabela 2 mostra que foi observado maiores valores para B2, tanto para remoção de fósforo quanto de nitrogênio.

Tabela 1. Desempenho operacional dos reatores.

Parâmetros	Lodo Granular (B1)		Lodo Floculento (B2)	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
DQO (mg·L ⁻¹)	957,9±65	60,25±24,3	980,0±70,1	68,9±34,4
Remoção (%)	93,8±2,4		92,9±3,7	
N-NH ⁴⁺ (mg·L ⁻¹)	52,4±3,5	5,5±5,1	50,1±2,5	16,1±5,7
Remoção (%)	89,4±10,0		68,2±10,3	
NT (mg·L ⁻¹)	52,4±3,5	16,9±3,4	50,1±2,5	25,6±7,8
Remoção (%)	67,6±7,0		48,7±16,0	
P-PO ₄ ³⁻ (mg·L ⁻¹)	9,7±1,7	7,6±1,2	10,9±2,3	7,6±2,2
Remoção (%)	21,5±8,8		30,4±9,5	

Tabela 2. Taxa de absorção específica de nitrogênio e fósforo e taxa de liberação de fósforo.

Parâmetros Cinéticos	B1	B2
Absorção específica de nitrogênio (mg N·g SSV ⁻¹ ·h ⁻¹)	13,50	15,38
Absorção específica de fósforo (mg P·g SSV ⁻¹ ·h ⁻¹)	0,02	3,87
Liberação média de fósforo (mg P·g SSV ⁻¹ ·h ⁻¹)	0,05	2,19

No que diz respeito às taxas, tanto a remoção de matéria orgânica corrobora os resultados da respirometria como a de remoção de fósforo o faz para os testes em batelada. No entanto, o desempenho dos reatores para a remoção de nitrogênio não condiz com a taxa de absorção de nitrogênio. Essa última informação pode ser compreendida ao entender todos os processos envolvidos na remoção de nitrogênio.

Visto que a presença de LAS influenciou negativamente no processo de nitrificação, uma menor conversão da amônia a nitrato pode ter limitado a remoção de nitrogênio via desnitrificação heterotrófica. Durante os testes em batelada, foram avaliados apenas o processo de desnitrificação heterotrófica, adicionando o nitrogênio já na forma de nitrato e a fonte de matéria orgânica, em que é possível obter resultados diferentes do que ocorre dentro do reator, onde não há controle das concentrações dos demais poluentes.

Na Figura 4, é possível observar a dinâmica de remoção de fósforo e de desnitrificação ocorrida durante os testes em batelada, em que houve uma total remoção de nitrato durante o teste de desnitrificação para ambas as biomassas. Já o teste de acumulação de fósforo foi realizado utilizando apenas o oxigênio como aceptor final de elétrons, sendo observado ausência de nitrito e nitrato ao longo do teste em batelada.

A taxa específica de absorção de nitrogênio ficou abaixo dos valores encontrados por Chung et al. (2002) e Rollemberg et al. (2019): 49-66 mg N·g SSV⁻¹·h⁻¹ para lodo floculento e 57 mg N·g SSV⁻¹·h⁻¹ para lodo granular. Chen et al. (2023) afirmam que o LAS tem capacidade de prejudicar a nitrificação. Uma nitrificação ineficiente pode levar à uma baixa produção de nitrato e, conseqüentemente, desfavorecer grupos de microrganismos que atuam em ambiente anóxico.

Já a taxa específica de acumulação de fósforo de B2 (2,19 mg P·g SSV⁻¹·h⁻¹) ficou próxima da encontrada por Rollemberg et al. (2019) para lodo floculento (2,5 mg P·g SSV⁻¹·h⁻¹). No entanto, para o lodo granular, esses autores registraram uma taxa de 15,65 mg P·g SSV⁻¹·h⁻¹, valor bem superior ao 0,05 mg P·g SSV⁻¹·h⁻¹ observado neste trabalho. Esses resultados mostram que B2 obteve melhor desempenho para a remoção de nutrientes que B1.

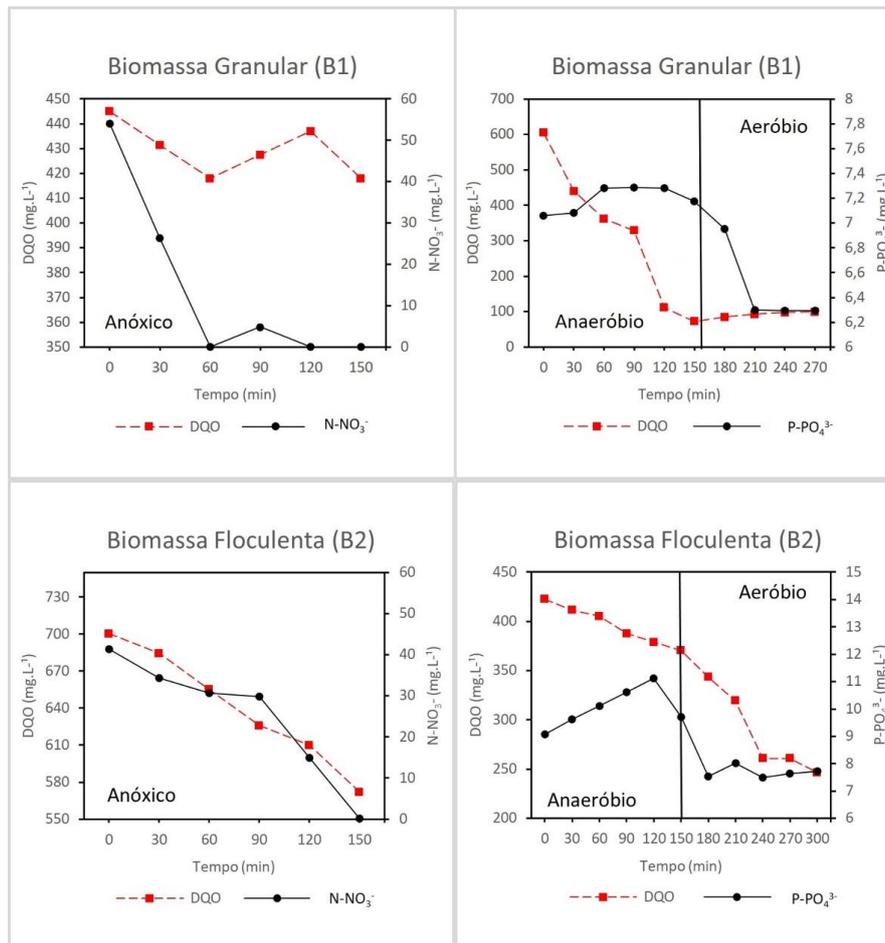


Figura 4. Dinâmica da liberação e acúmulo de fósforo, e desnitrificação.

CONCLUSÕES

Foi possível observar que a presença do LAS interfere de forma negativa na biocinética da biomassa granular e floculenta. No entanto, a biomassa granular possui um melhor desempenho quando se trata de processos oxidativos na presença do LAS. O mesmo resultado não foi observado para o processo de desnitrificação e absorção de fósforo, em que o desempenho biocinético da biomassa floculenta foi considerado melhor que o da biomassa granular.

Os resultados apresentados neste estudo não são conclusivos, uma vez que se trata do primeiro trabalho que avalia o efeito do LAS no desempenho biocinético de biomassas aeróbias, no entanto traz resultados preliminares que expõem a importância da realização de novos estudos.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro das seguintes instituições: CNPq, CAPES, FUNCAP e INCT ETEs Sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, M. V. F. et al. Dynamics and response of microbial diversity to nutritional conditions in denitrifying bioreactor for linear alkylbenzene sulfonate removal. **Journal of Environmental Management**, v. 263, 1 jun. 2020.

2. APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** (22st ed.), American Public Health Association, Washington DC, USA (2012).
3. CHANDRAN, K.; HU, Z.; SMETS, B. F. A critical comparison of extant batch respirometric and substrate depletion assays for estimation of nitrification biokinetics. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 101, n. 1, p. 62–72, 1 set. 2008.
4. CHEN, P. et al. Nitrogen removal by *Rhodococcus* sp. SY24 under linear alkylbenzene sulphonate stress: Carbon source metabolism activity, kinetics, and optimum culture conditions. **Bioresource Technology**, v. 368, p. 128348, jan. 2023.
5. CHUNG, J.; BAE, W. **Nitrite reduction by a mixed culture under conditions relevant to shortcut biological nitrogen removal** *Biodegradation*. [s.l: s.n.].
6. CUI, X. et al. Removal kinetics of linear alkylbenzene sulfonate in a batch-operated oxygen based membrane biofilm reactor treating greywater: Quantitative differentiation of adsorption and biodegradation. **Science of the Total Environment**, v. 806, 1 fev. 2022.
7. LIU, L. et al. Investigation on the formation and kinetics of glucose-fed aerobic granular sludge. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 36, n. 5–6, p. 712–716, 1 abr. 2005.
8. LIU, Y. Q. et al. Effects of hydraulic retention time on aerobic granulation and granule growth kinetics at steady state with a fast start-up strategy. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, n. 1, p. 469–477, 1 jan. 2016.
9. MARDANI, S. et al. **Terms and conditions Privacy policy Determination of biokinetic coefficients for activated sludge processes on municipal wastewater** *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-82055166369&partnerID=40&md5=a6d44b5eedb6434690e033d074baf0>>.
10. MARQUES MOURÃO, J. M. et al. Post-treatment of swine wastewater using aerobic granular sludge: Granulation, microbiota development, and performance. **Bioresource Technology Reports**, v. 16, 1 dez. 2021.
11. ROLLEMBERG, S. L. DE S. et al. Effects of carbon source on the formation, stability, bioactivity and biodiversity of the aerobic granule sludge. **Bioresource Technology**, v. 278, p. 195–204, 1 abr. 2019a.
12. ROLLEMBERG, S. L. DE S. et al. Comparison of the dynamics, biokinetics and microbial diversity between activated sludge flocs and aerobic granular sludge. **Bioresource Technology**, v. 294, 1 dez. 2019b.
13. SILVA FILHO, H. A. et al. Standards substrate selection for aerobic respirometric tests with biomass of activated sludge systems. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 141–150, 7 jul. 2015.
14. SILVA, L. G. et al. **Quantificação de alquilbenzeno linear sulfonato em estação de tratamento de efluentes e rios por cromatografia líquida de alta eficiência e extração em fase sólida**. *Quimica Nova* Sociedade Brasileira de Química, , 1 abr. 2017.
15. ZHOU, Y. et al. Promoting waste activated sludge reduction by linear alkylbenzene sulfonates: Surfactant dose control extracellular polymeric substances solubilization and microbial community succession. **Journal of Hazardous Materials**, v. 374, p. 74–82, 15 jul. 2019.