

II-466 - INFLUÊNCIA NA METANOGENESE DO NONILFENOL ETOXILADO EM REATOR EGSB EM CODIGESTÃO DE ESGOTO DOMÉSTICO E GLICEROL

Eduardo Lordelo Volpato⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Lavras. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Doutorando em Hidráulica e Saneamento na EESC/USP.

Henrique S. Dornelles⁽²⁾

Doutorando em Hidráulica e Saneamento na EESC/USP.

Maria Bernadete A. Varesche⁽³⁾

Docente Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP).

Endereço⁽¹⁾: Rua Thomas Antônio Gonzaga, 114 – Parque Arnold Shimidt- São Carlos - SP - CEP: 13566-583 - Brasil - Tel: (35) 999229779 - e-mail: duduvolpato19@gmail.com

RESUMO

Surfactantes são compostos orgânicos tóxicos, e fazem parte de diversos produtos de higiene pessoal e limpeza. O Nonilfenol etoxilado (NFEO) é um surfactante não-iônico, mais utilizado. Seus impactos no ambiente e à saúde, estão ligadas aos subprodutos formados durante sua degradação. Reator EGSB (reator anaeróbio de leito granular expandido) foi aplicado para a remoção deste surfactante. A digestão anaeróbia pode ser favorecida com utilização de cossubstratos, processo esse conhecido como codigestão. O glicerol é um resíduo da produção de biodiesel e pode ser utilizado como cossubstrato na digestão anaeróbia. Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a influência do NFEO em reator EGSB em codigestão de esgoto doméstico e glicerol. Para tanto, foi usado reator EGSB, com vazão de operação de 1,55 L h⁻¹ e TDH de 40 ± 5h e operado em condição mesofílica. Foi avaliada a influência do aumento de carga de NFEO e glicerol na remoção de Matéria orgânica (M.O.) e produção de metano (CH₄). Foram analisadas a concentração de M.O., pH, alcalinidade, composição e vazão de biogás e ácidos orgânicos. A operação do reator foi dividida em seis fases: Fase I - alimentação com esgoto doméstico (ED) e substrato sintético (SS); Fase II - alimentação com ED, SS e 5 mg L⁻¹ de NFEO; Fase III - alimentação com ED, SS e 10 mg L⁻¹ de NFEO; Fase IV - alimentação com ED, SS e 20 mg L⁻¹ de NFEO; Fase V - alimentação com ED, SS, 20 mg L⁻¹ de NFEO e 0,5 g L⁻¹ de glicerol; Fase VI - alimentação com ED, SS, 20 mg L⁻¹ de NFEO e 1,4 g L⁻¹ de glicerol. A maior remoção de M.O. ocorreu nas Fases V e VI, com glicerol. A remoção de M.O. foi de 94,4% e 96,6% para as Fases V e VI respectivamente, para 1.259,6 ± 50 e 2.952,5 ± 50 mg DQO L⁻¹ afluyente; sendo aumento significativo em relação as fases anteriores de ~92% para 684,7 ± 89,5 a 752,1 ± 61,1 mg DQO L⁻¹ afluyente. A maior produção de metano também foi observada nas Fases V e VI respectivamente de 432 ± 3,4 mL h⁻¹ e 793 ± 7,9 mL h⁻¹ para 5,2 ± 0,06 e 1,4 ± 0,06 mg L⁻¹ de glicerol, respectivamente. A remoção do glicerol observada foi > 99%, nas fases com adição de glicerol. Durante todas as fases de operação observou-se pH entre 7,7 a 7,9. Diminuição da alcalinidade foi observada com o aumento do NFEO de 559,2 ± 73,8 mg de CaCO₃ L⁻¹ (Fase I) para 464,1 ± 22,7 mg de CaCO₃ L⁻¹ (Fase IV) e, com a adição de glicerol, aumentou de 464,1 ± 22,7 mg de CaCO₃ L⁻¹ (Fase IV) para 582 ± 30,4 mg de CaCO₃ L⁻¹ (Fase VI).

PALAVRAS-CHAVE: EGSB, Codigestão, Surfactantes, Glicerol, Tratamento de Esgoto.

INTRODUÇÃO

Os surfactantes são compostos que diminuem a tensão superficial da água devido à presença de grupos polares e apolares na sua estrutura. Surfactantes (aniônicos, não-iônicos, catiônicos e anfóteros) são substâncias químicas produzidas em grande escala e utilizados diariamente em múltiplas atividades industriais e domésticas, tais como indústria de detergentes, cosméticos, metalurgia, papel e indústria do couro.

Um dos principais surfactantes usado mundialmente é o Nonilfenol Etoxilado (NFE0). O NFE0 é classificado como um surfactante não-iônico. A sua utilização é, majoritariamente, para produção de produtos de limpeza, tintas inseticidas e processos industriais. (INDUSTRYARC, 2020).

O NFE0 é um composto tóxico, desta forma, causa diversos impactos ao ambiente, como a redução do oxigênio dissolvido no meio aquático e à saúde humana (EPA, 2010). Estes compostos estão presentes no esgoto doméstico e podem causar impactos em sistemas biológicos de tratamento, principalmente metanogênicos que são mais sensíveis a presença de xenobióticos (ANNAMALAI e NAMASIVAYAM, 2015).

Sistemas anaeróbios, são atrativos para o tratamento de esgoto pois além do menor custo operacional tem a possibilidade de produção de energia a partir do biogás (CH_4). Dentre as possíveis configurações de reatores anaeróbios estão os reatores de leito granular expandido (EGSB), os quais por meio da sua aplicação pode-se obter remoção de matéria orgânica e poluentes, quando comparados com outros sistemas anaeróbios, devido à relação comprimento/largura e a recirculação (MOURA et al., 2019).

Os consórcios microbianos estabelecidos nestes sistemas realizam atividades metabólicas complexas de degradação de ampla variedade de compostos e este processo tem sido potencializado com adição de cossustratos metabólicos e suplementação de vitaminas, a fim de favorecer a atividade das populações microbianas. Entretanto, o uso de cossustratos representa um aumento de custo e a codigestão com outros resíduos tem emergido como uma alternativa viável.

A codigestão é um importante processo, que além de potencializar a produção de metano (CH_4), auxilia na degradação de compostos recalcitrantes, pois há complementação de substratos e nutrientes os quais podem ser ausentes na água residuária e esgoto doméstico.

O glicerol é um subproduto do processo de produção de biodiesel e pode ser utilizado na codigestão com outros resíduos. Ao ser lançado na natureza, este resíduo pode causar vários impactos, como poluição do solo e dos recursos hídricos. Assim, a codigestão também representa uma alternativa de uso deste produto industrial, o qual é gerado em larga escala.

O objetivo da pesquisa foi avaliar a remoção e degradação de NFE0 em Reator Anaeróbio de Leito Granular Expandido (EGSB) aplicado ao tratamento de esgoto doméstico em codigestão com glicerol. Observando os efeitos do aumento da concentração de NFE0 afluente na remoção de matéria orgânica e na estabilidade metanogênica do processo, e avaliarmos os efeitos do glicerol como cossustrato em reator EGSB.

MATERIAIS E MÉTODOS

Um reator de leito granular expandido (EGSB) foi monitorado durante seis fases (Tabela 1) de forma contínua, durante 376 dias, em condição metanogênica e temperatura mesofílica ($\sim 25^\circ\text{C}$). Inicialmente, para adaptação da biomassa, o reator foi mantido em circuito fechado com uma mistura de substrato sintético e esgoto doméstico. Após esse período o sistema passou a ser alimentado de forma contínua com substrato sintético e esgoto doméstico. Em seguida, adicionou-se NFE0.

A partir da Fase V foi adicionado glicerol na alimentação do reator EGSB. Na Fase VI a concentração de glicerol foi aumentada. As cargas aplicadas foram definidas de acordo com valores estabelecidos por Garcia (2017).

Tabela 1: Operação do reator EGSB

Fase	Duração	Alimentação	NFEO Afluente
Circuito Fechado	82 h	Substrato Sintético (SS) + Esgoto Doméstico (ED)	-
I	89 dias	SS + ED	-
II	63 dias	SS + ED	$6,85 \pm 0,76 \text{ mg L}^{-1}$
III	72 dias	SS + ED	$12,70 \pm 1,56 \text{ mg L}^{-1}$
IV	62 dias	SS + ED	$22,74 \pm 0,90 \text{ mg L}^{-1}$
V	42 dias	SS + ED + Glicerol ($0,79 \pm 0,03 \text{ kg de DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$)	$22,71 \pm 0,84 \text{ mg L}^{-1}$
VI	45 dias	SS + ED + Glicerol ($1,83 \pm 0,04 \text{ kg de DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$)	$22,31 \pm 0,82 \text{ mg L}^{-1}$

*DQO: demanda química de oxigênio SS: substrato sintético; ED: Esgoto Doméstico

Substrato sintético foi utilizado como base da alimentação do reator em todas as etapas do experimento. A composição foi constituída por extrato de levedura como fonte de nitrogênio e vitaminas, além de bicarbonato de sódio e solução salina, conforme descrição nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Composição do substrato sintético

Componente	Quantidade adicionada
Extrato de Levedura	300 mg L^{-1}
Bicarbonato de Sódio	400 mg L^{-1}
Solução de Sais	$5,0 \text{ mL L}^{-1}$

Tabela 3: Composição da solução de sais adicionada ao substrato sintético

Sais Inorgânicos	Quantidade
NaCl	50 mg L^{-1}
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$1,4 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0,9 \text{ mg L}^{-1}$

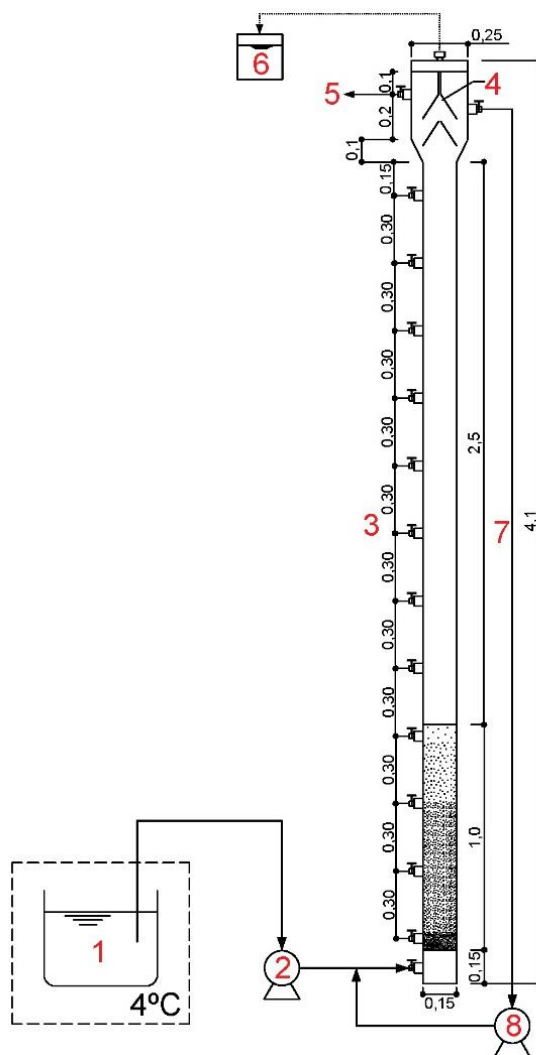
O esgoto doméstico utilizado na pesquisa foi proveniente de uma derivação do coletor de esgoto municipal que passa pela Área 2 da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), da Universidade de São Paulo (USP). Essa derivação localiza-se próxima ao Laboratório de Processos Biológicos (LPB), local de instalação do experimento.

O glicerol utilizado neste estudo é produto residual da indústria Biobrotas Oleoquímica (Brotas – SP). Esse composto tem elevada concentração de matéria orgânica ($\sim 1.300,00 \text{ g de DQO L}^{-1}$), alta viscosidade e densidade de $1,26 \text{ g cm}^{-3}$.

O reator utilizado na pesquisa é do tipo EGSB (Figura 1) com volume útil de $62,0 \text{ L}$, vazão de operação de $1,55 \text{ L h}^{-1}$ e TDH de $40 \pm 5 \text{ h}$. O reator foi inoculado com lodo proveniente de reator UASB usado no tratamento de água residuária de abatedouro de aves (Pereiras, SP) e operado em condição mesofílica. O reator foi instalado em sala anexa ao Laboratório de Processos Biológicos, onde é mantido em temperatura ambiente. As análises físico-químicas realizadas estão descritas na Tabela 4.

Variáveis	Método	Frequência	Referência
pH	Potenciométrico	3x Semana	APHA (2005)
Alcalinidade	Titulométrico	3x Semana	RIPLEY et al. (1986)
DQO	Espectrofotométrico	3x Semana	APHA (2005)
Ácidos voláteis Totais	Titulométrico	3x Semana	RIPLEY et al. (1986)
Vazão	Volumétrico	3x Semana	-
Vazão de Gás	Volumétrico	3x Semana	-
Biogás (CH ₄ e CO ₂)	GC	3x Semana	PERNA et al. (2013)

Os dados experimentais do reator EGSB foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e, quando o conjunto atendeu a normalidade, a comparação entre as médias foi realizada usando o teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro (p-valor: 0,05).



*1- tanque de alimentação; 2- bomba de alimentação; 3- pontos de coleta amostral; 4-separador trifásico; 5-saída do efluente; 6 – saída de gás e selo hídrico; 7- tubulação de recirculação; 8- bomba de recirculação.

RESULTADOS

Após etapa inicial de inoculação em circuito fechado, iniciou-se a operação do reator em circuito aberto, no qual a duração das fases operacionais foi determinada de acordo com a estabilidade de remoção de matéria orgânica. Na etapa de inoculação (circuito fechado) a concentração inicial de matéria orgânica foi de $757,0 \pm 7,7$ mg DQO L⁻¹ (esgoto doméstico e substrato sintético). Após 80h de operação a eficiência de remoção foi de $71,9 \pm 2,0$ %. Assim, foi iniciada as etapas com alimentação contínua sem adição de NFEO (Fase I), seguida da adição de NFEO (Fase II, III, IV) e NFEO com glicerol (V e IV).

A maior remoção de matéria orgânica (M.O.) e NFEO ocorreram nas Fases V e VI, com glicerol. A remoção de M.O. foi de 94,4% e 96,6% para as Fases V e VI respectivamente, para $1.259,6 \pm 50$ e $2.952,5 \pm 50$ mg DQO L⁻¹ afluente; sendo aumento significativo em relação as fases anteriores de ~92% para $684,7 \pm 89,5$ a $752,1 \pm 61,1$ mg DQO L⁻¹ afluente (Tabela 5).

Tabela 5: Remoção e concentração de matéria orgânica afluente e efluente

Fases	DQO (mg L ⁻¹)		Remoção (%)
	Afluente	Efluente	
I	$737,3 \pm 10,3$ a	$94,4 \pm 34$ a	$89,2 \pm 4,5$ a
II	$752,1 \pm 61,1$ a	$83,6 \pm 16$ a	$92,2 \pm 1,3$ bc
III	$722,4 \pm 87,4$ a	$79,4 \pm 19$ a	$91,4 \pm 2,0$ b
IV	$684,7 \pm 89,5$ a	$83,2 \pm 14$ a	$92,8 \pm 1,3$ bc
V	$1259,6 \pm 50$ b	$75,6 \pm 22$ a	$94,4 \pm 1,8$ cd
VI	$2952,5 \pm 50$ c	$82,6 \pm 10$ a*	$96,6 \pm 0,8$ d

A variação temporal de matéria orgânica Afluente, Efluente e remoção durante as fases de operação do reator EGSB pode ser verificada na Figura 2.

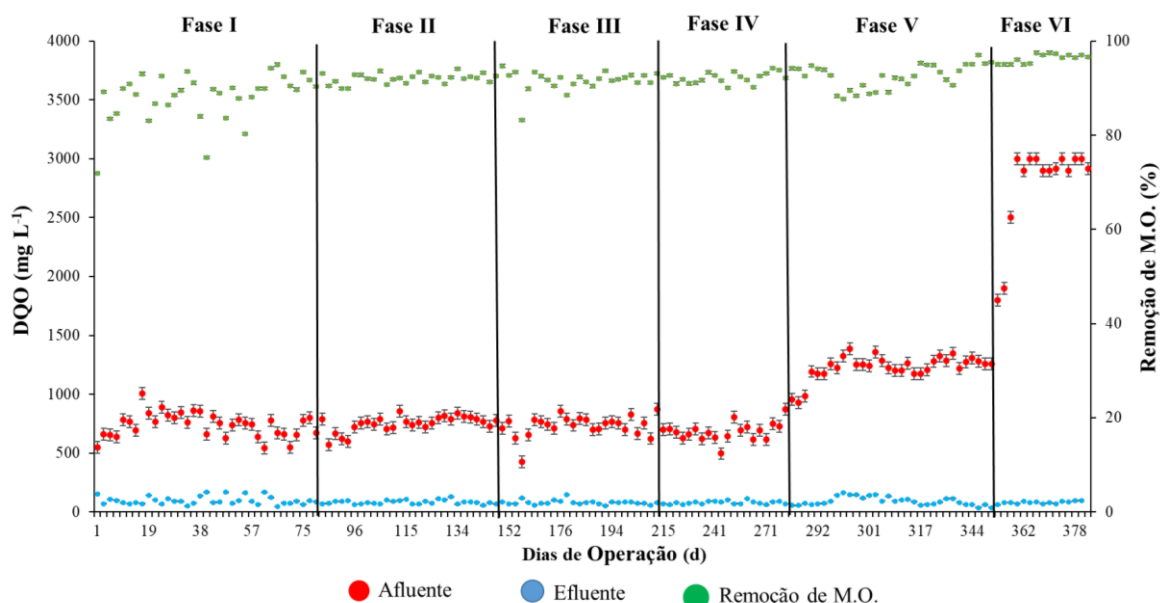


Figura 2: Variação temporal da remoção da matéria orgânica Afluente e Efluente durante as fases de operação do reator EGSB

A maior produção de metano também foi observada nas Fases V e VI respectivamente de $432 \pm 3,4 \text{ mL h}^{-1}$ e $793 \pm 7,9 \text{ mL h}^{-1}$ para $5,2 \pm 0,06$ e $1,4 \pm 0,06 \text{ mg L}^{-1}$ de glicerol, respectivamente (Tabela 6).

Tabela 6: Biogás, proporção de CH_4/CO_2 e produção teórica de CH_4

Fases	CH_4 (mL h^{-1})	Rendimento de CH_4 ($\text{mL de CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}$ removida)	Proporção CH_4/CO_2 (%)	Produção teórica de CH_4 (mL h^{-1})
I	$242,3 \pm 27,5 \text{ a}$	$243,8 \pm 22,5 \text{ b}$	$94,0 \pm 1,1 \text{ a}$	$347,9 \pm 56,6 \text{ a}$
II	$241,4 \pm 26,7 \text{ a}$	$233,0 \pm 25 \text{ b}$	$94,0 \pm 1,0 \text{ a}$	$362,7 \pm 32,4 \text{ a}$
III	$242,6 \pm 20,3 \text{ a}$	$243,0 \pm 23,7 \text{ b}$	$95,0 \pm 0,96 \text{ a}$	$355,7 \pm 48,4 \text{ a}$
IV	$246,49 \pm 20,3 \text{ a}$	$264,4 \pm 35,5 \text{ b}$	$93,0 \pm 1,0 \text{ a}$	$326,3 \pm 49,8 \text{ a}$
V	$432,0 \pm 3,4 \text{ b}$	$233,7 \pm 24,5 \text{ b}$	$87,0 \pm 0,7 \text{ b}$	$646,9 \pm 29,2 \text{ b}$
VI	$793 \pm 7,9 \text{ c}$	$199,4 \pm 27,5 \text{ a}$	$80,0 \pm 0,8 \text{ c}$	$1.392,2 \pm 110,6 \text{ c}$

A produção de metano e proporção CH_4/CO_2 durante as fases de operação do reator EGSB estão representadas na Figura 3.

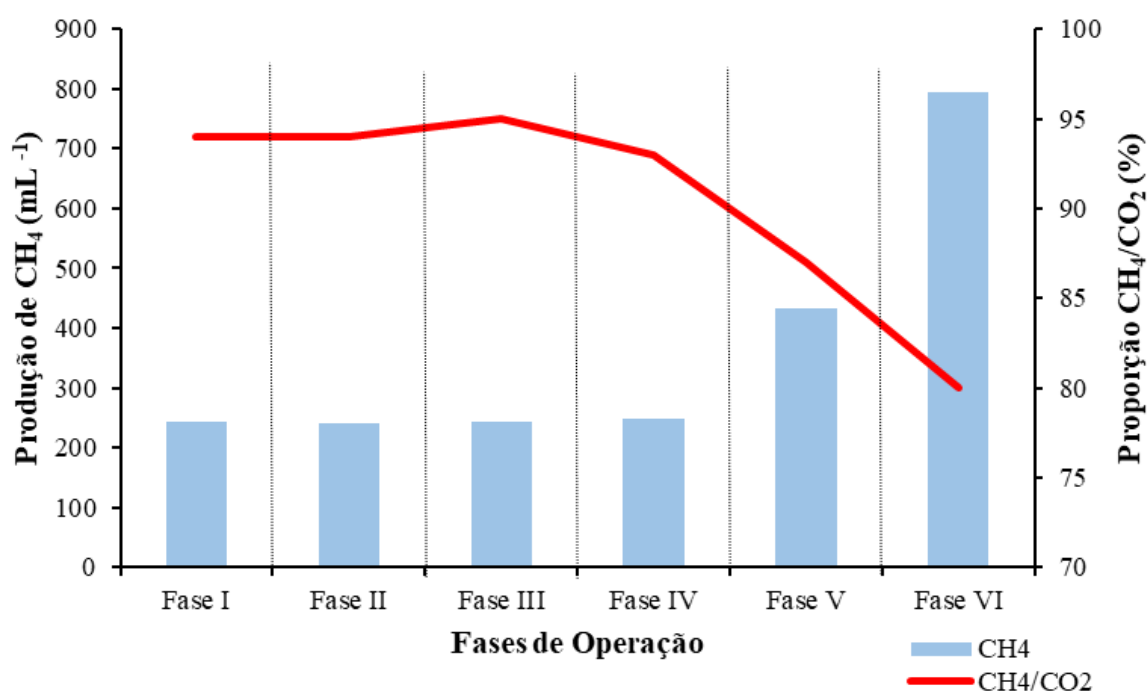


Figura 3: Proporção de CH_4 e CO_2 na composição do Biogás (%) e Produção de CH_4 (mL h^{-1})

Durante todas as fases de operação observou-se no efluente pH entre 7,7 a 7,9. Diminuição da alcalinidade foi observada com o aumento do NFEQ de $559,2 \pm 73,8 \text{ mg de CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (Fase I) para $464,1 \pm 22,7 \text{ mg de CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (Fase IV) e, com a adição de glicerol, aumentou de $464,1 \pm 22,7 \text{ mg de CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (Fase IV) para $582 \pm 30,4 \text{ mg de CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (Fase VI). A distribuição dos valores de pH e Alcalinidade estão representados na Figura 4.

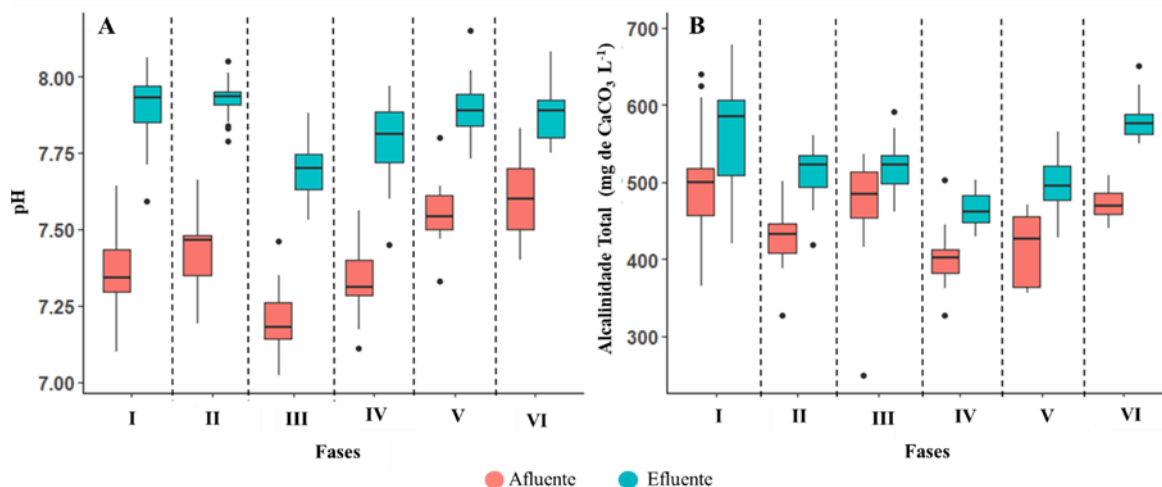
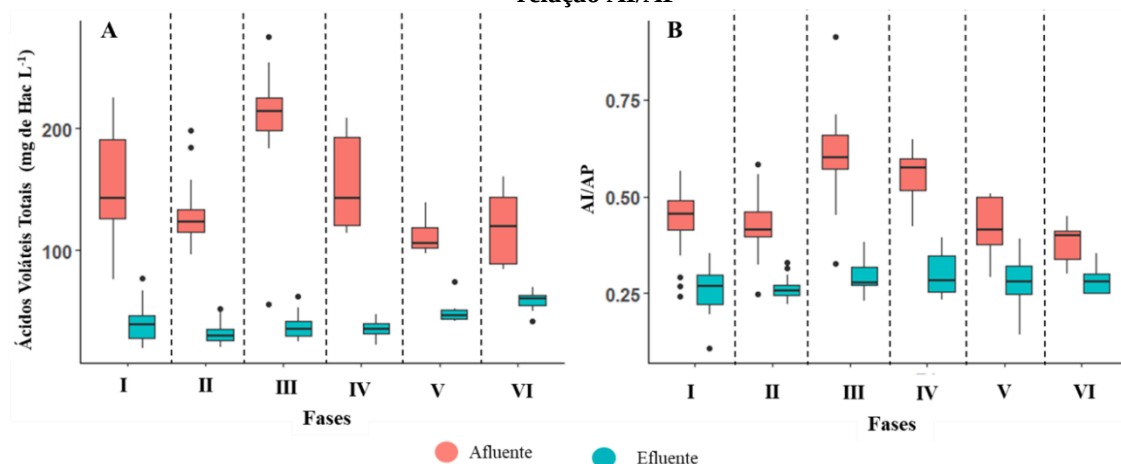


Figura 4: (A) Boxplot da variação do pH; (B) Boxplot da variação da concentração de alcalinidade total (mg de CaCO₃. L⁻¹)

A relação AI/AP variou de 0,26 a 0,3 no efluente. As maiores concentrações de ácidos voláteis totais foram observadas nas Fases V e VI ($49,2 \pm 8,6$ e $59,1 \pm 7,95$ mg de Hac L⁻¹, respectivamente). A distribuição dos valores de AI/AP e ácidos voláteis totais estão representados na Figura 5.

Figura 5: (A) Boxplot da variação da concentração de ácidos voláteis totais; (B) Boxplot da variação da relação AI/AP



ANÁLISE DOS RESULTADOS

A remoção de M.O. no presente trabalho, especialmente na Fase VI ($96,6 \pm 0,8\%$), foi maior quando comparadas com outras pesquisas similares.

Dornelles et al. (2020a) verificaram em reator RALF alimentado com substrato sintético, surfactante e etanol, remoção de M.O. de 93%. Granatto et al. (2021) verificaram remoção de M.O. de 90% em reator EGSB de tratamento de esgoto doméstico em codigestão de etanol, com adição de surfactantes. Gutierrez et al. (2021) avaliaram a remoção de NFEO em reator EGSB aplicado a codigestão de esgoto doméstico e efluente de lavanderia. Os autores constataram que a presença do surfactante não influenciou na remoção de M.O., assim como observado no presente trabalho, observando eficiência de remoção de M.O. foi de 90%. A remoção de M.O. observada no presente trabalho nas fases com adição de glicerol foram superiores às verificada pelos autores.

Com relação ao de pH e Alcalinidade Total efluente verificou-se aumento dos valores em comparação com os valores afluente. As configurações do reator proporcionaram uma menor concentração de biogás no líquido e consequentemente, aumento da alcalinidade e pH, já que o CO₂ tem caráter ácido (IZA, 1991). Os valores de

AI/AP e pH no presente taralho estão dentro da faixa recomendada para atividade metanogênica (RIPLEY et al.).

O aumento da produção de CH_4 ocorre pelo aumento da concentração M.O., advinda da adição de glicerol. A diminuição da proporção CH_4/CO_2 no biogás e do rendimento de CH_4 pode ser explicado pela mudança da rota metabólica promovida pela adição de glicerol. Este composto é facilmente biodegradável, desta forma as bactérias fermentativas atuam primeiro na sua degradação ocorrendo o crescimento dessas populações, produzindo maior quantidade de CO_2 e desviando parte da rota da degradação de M.O. da metanogênese para acidogênese (BIEBL, 2001).

Gutierrez et al., (2021) avaliaram um reator EGSB alimentado com substrato sintético e relataram para água residuária de lavanderia e esgoto doméstico produção de 215 mL CH_4/h , rendimento de 300 mL de CH_4/g DQO removida e proporção de CH_4 de 91%. Os valores verificados pelos autores foram próximos aos do presente trabalho nas Fases sem adição de glicerol. A produção de metano verificada durante as Fases com adição de glicerol, foram superiores aos relatados por Gutierrez et al., (2021), porém com rendimento de metano inferior.

CONCLUSÕES

As concentrações NFEO afluente, aplicadas de forma crescente, não ocasionaram redução de eficiência dos parâmetros operacionais monitorados.

A codigestão de esgoto doméstico com glicerol favoreceu a eficiência de remoção de M.O. e a produção de metano.

A adição do glicerol favoreceu a produção de CO_2 no reator, sem afetar a remoção de M.O. e a estabilidade da metanogênese.

O uso do glicerol como cossubstrato na codigestão anaeróbia com esgoto doméstico foi viável, podendo substituir outros cossubstratos de maior valor agregado (etanol), e pode ser usado em uma escala plena.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, A. WEF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, v. 21, p. 258-259, 2005.
2. ANNAMALAI, J.; NAMASIVAYAM, V. *Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: their effects on humans and wildlife. Environment international*, v. 76, p. 78-97, 2015.
3. BIEBL, H. *Fermentation of glycerol by clostridium pasteurianum - batch and continuous culture studies. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 27, n. 1, p. 18-26, 2001.
4. DORNELLES, H. et al. *4-Nonylphenol degradation changes microbial community of scale-up Anaerobic Fluidized Bed Reactor. Journal of environmental management*, v. 267, p. 110575, 2020a.
5. GRANATTO, C. F. et al. *Influence of cosubstrate and hydraulic retention time on the removal of drugs and hygiene products in sanitary sewage in an anaerobic Expanded Granular Sludge Bed reactor. Journal of Environmental Management*, v. 299, 113532, 2021.
6. GUTIERREZ, J. E. V. *Remoção e degradação de nonilfenol etoxilado em codigestão com esgoto doméstico e água residuária de lavanderia comercial em reator anaeróbio de leito granular expandido: caracterização taxonômica e produção de biogás*, 2021. 161 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.
7. INDUSTRYARC. *Alkylphenol Ethoxylate Market: By Types (Nonylphenol Ethoxylates, Octylphenol Ethoxylates, Others); By Application (Agricultural Chemicals, Emulsion Polymerization, Fragrance Emulsification, Industrial & Institutional Cleaners, Metal Processing, Paints & Coatings, Paper, Textiles) & Geographic Analysis - Forecast (2018-2023)*. 2020. Disponível em: <<https://www.industryarc.com/Report/17714/alkylphenol-ethoxylate-market.html#>>. Acesso em: 10/12/21.
8. IZA, J. *Fluidized Bed Reactors for Anaerobic Wastewater Treatment. Water Science & Technology*, v. 24, n. 8, p. 109-132, 1991.
9. MOURA, A. G. L. D. et al. *Laundry wastewater and domestic sewage pilot-scale anaerobic treatment: Microbial community resilience regarding sulfide production. Journal of environmental management*, v. 251, p. 109495, 2019.



10. PERNA, V. et al. *Hydrogen production in an upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey. International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 1, p. 54-62, 2013.
11. RIPLEY, L. E. et al. *Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. Journal WPCF*, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.