

II- 507 – REMOÇÃO DE LINEAR ALQUILBENZENO SULFONATO (LAS) EM LODO GRANULAR AERÓBIO: IMPACTO DO SURFACTANTE NA GRANULAÇÃO

Antônio Anderson Alves da Costa ⁽¹⁾

Mestrando em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental), no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará – (DEHA/UFC).

José Marcos Marques Mourão ⁽²⁾

Doutorando em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental), no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará – (DEHA/UFC).

Ivis Eduardo Brito de Carvalho ⁽³⁾

Graduando em Engenharia de Energias Renováveis da Universidade Federal do Ceará – UFC

André Bezerra dos Santos ⁽⁴⁾

Engenheiro Civil, UFC, Mestre em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental), no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará – (DEHA/UFC) e Doutorado em Environmental Sciences na Wageningen University, Holanda. Professor Titular do DEHA/UFC.

Paulo Igor Milen Firmino ⁽⁵⁾

Engenheiro Civil, UFC, Mestre e Doutor em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental), no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará – (DEHA/UFC), Professor Adjunto C do DEHA/UFC.

Endereço⁽¹⁾: Campus do Pici, Bloco 713, Pici – Fortaleza – CE – CEP: 60455-900 – Brasil – e-mail: anderson.alves@alu.ufc.br

RESUMO

O linear alquilbenzeno sulfonato (LAS) é um surfactante amplamente utilizado na indústria têxtil, alimentícia e na produção de detergentes de uso doméstico devido ao seu baixo custo. Quando descartado sem o devido tratamento, pode causar diversos impactos negativos nos ecossistemas. O processo de granulação aeróbia vem sendo estudado há anos, no entanto não foram encontrados estudos que utilizam o LGA para a remoção de LAS e nem trabalhos que avaliam seu desempenho na presença desse surfactante. Logo, o objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do LAS no processo de granulação aeróbia, fazendo uma comparação entre as características físicas e morfológicas e do desempenho de dois reatores operando com e sem a presença desse surfactante. A granulação no reator controle (sem LAS) foi bem sucedida, ocorrendo em 29 dias. Os grânulos apresentavam formato esférico, estrutura consistente e boa capacidade de sedimentação. Para o reator com LAS, foi constatado que a presença do surfactante impediu o processo de granulação. No que diz respeito ao desempenho, a remoção de matéria orgânica e LAS foi satisfatória. No entanto, a presença de LAS prejudicou as características físicas da biomassa, além de reduzir a remoção de nitrogênio total, possivelmente através do processo de inibição da nitrificação. Para a remoção de fósforo, o reator com LAS apresentou resultados melhores que o controle, ao contrário de estudos anteriores. Dessa forma, fica explícita a necessidade de desenvolver trabalhos futuros em que se investigue a influência do LAS na remoção de nutrientes, bem como seu efeito inibitório aos microrganismos envolvidos nesse processo.

PALAVRAS-CHAVE: Surfactantes, linear alquilbenzeno sulfonato, lodo granular aeróbio, tratamento de esgotos.

INTRODUÇÃO

Os surfactantes fazem parte de um grupo de compostos químicos tensoativos que auxiliam na limpeza de modo geral. Os tensoativos aniônicos, como o linear alquilbenzeno sulfonato (LAS), são surfactantes amplamente utilizados na indústria têxtil, alimentícia e na produção de detergentes de uso doméstico devido ao seu baixo custo (ANDRADE et al., 2020). O LAS, quando descartado sem o devido tratamento, pode causar diversos impactos negativos nos ecossistemas. Além dos problemas relacionados à geração de espuma, a presença de LAS na água, em concentrações elevadas, pode causar toxicidade a seres aquáticos e promover lise celular em microrganismos, além de afetar o crescimento de invertebrados no solo (CUI et al., 2022).

Cui et al. (2022) afirmam que a remoção de LAS pode ocorrer tanto em condições aeróbias quanto em condições anaeróbias. Diferentemente dos estudos com tecnologias anaeróbias, as tecnologias aeróbias ainda são pouco estudadas para a remoção de LAS. Um dos principais fatores é que a formação de espuma leva à perda de biomassa e sua consequente perda de desempenho. Cui et al. (2022), Kim et al. (2021) e Zhou et al. (2020) estudaram a remoção de LAS em tecnologias aeróbias utilizando reator de lodo ativado e reatores de biofilme aerado por membrana. Ambos obtiveram remoção de LAS acima de 90%. Para o estudo utilizando lodo ativado, foi observado uma solubilização das substâncias poliméricas extracelulares (SPE) e uma consequente lise celular e perda de biomassa.

Para Mourão et al. (2021), o LGA (lodo granular aeróbio) é uma tecnologia aeróbia que permite a ocorrência de diversas rotas metabólicas de forma simultânea, devido à existência de diferentes zonas redox. Essas zonas coexistem devido à característica de autoimobilização da biomassa e da presença de SPE em quantidades superiores às encontradas em lodo ativado.

A granulação aeróbia é obtida a partir de um aumento na pressão de seleção da biomassa, através de um reduzido tempo de sedimentação, ou elevada troca volumétrica. Dessa forma, é possível selecionar biomassa com rápida velocidade de sedimentação, capaz de formar agregados compactos e densos. Esse processo é comumente obtido em RBS (reator de batelada sequencial) e é influenciado por fatores, como o tipo de água residuária, a carga orgânica aplicada, a tensão de cisalhamento e a comunidade microbiana existente no lodo de inóculo (BASSIN et al., 2019).

O processo de granulação aeróbia vem sendo estudado há anos, no entanto não foram encontrados estudos que utilizam o LGA para a remoção de LAS e nem trabalhos que avaliam seu desempenho na presença desse surfactante. Além disso, foi observado escassez de estudos que avaliam as rotas aeróbias para a remoção do LAS. Dessa forma, avaliar o processo de granulação aeróbia na presença de LAS contribui de maneira positiva para se ter um melhor entendimento sobre a remoção desse poluente em tecnologias ainda não estudadas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do LAS no processo de granulação aeróbia, fazendo uma comparação entre as características físicas e morfológicas e do desempenho de dois reatores operando com e sem a presença desse surfactante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados dois RBS, em escala de bancada, com volume útil de 8 litros, diâmetro interno (D) de 10 cm e altura (H) de 100 cm, os quais foram inoculados com lodo de um decantador secundário de um biofiltro aerado submerso utilizado no tratamento de esgoto sanitário em uma concentração inicial de 5g L⁻¹ de SSV (sólidos suspensos voláteis) no licor misto. A alimentação dos reatores, diferenciados como R1 (controle) e R2 (suplementado continuamente com 10 mg L⁻¹ LAS), foi feita com esgoto sanitário sintético contendo 1000 mg DQO L⁻¹ de ácido propiônico, 50 mg N-NH₄⁺ L⁻¹ de cloreto de amônio, 7 mg P-PO₄³⁻ L⁻¹ de fosfato de potássio, 1 ml L⁻¹ de uma solução de micronutrientes preparada de acordo com Rollemberg et al. (2019) e 2,5 g L⁻¹ de bicarbonato de sódio para tamponar o meio. A aeração dos reatores era realizada por minicompressor de ar.

Os reatores foram operados em ciclos de 6 h (20 min de enchimento, 120 min de reação anaeróbia, 199-214 min de reação aeróbia, 5-20 min de sedimentação e 1 min de descarte) com troca volumétrica de 50% ao longo de duas fases (granulação e maturação). A primeira fase foi dividida em quatro etapas, em que foi adotada uma estratégia de granulação com redução tempo de sedimentação: etapa 1 (20 min), etapa 2 (15 min), etapa 3 (10 min) e etapa 4 (5 min). Cada etapa durou cerca de duas semanas. Ao longo de cada etapa, o tempo retirado

da sedimentação foi acrescido ao tempo de reação aeróbia. A fase de maturação apresentou as mesmas configurações da etapa 4 de granulação, tendo como única diferença a biomassa já aclimatada.

Os parâmetros físico-químicos DQO, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, e P-PO₄³⁻ 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. O processo de granulação foi avaliado em termo de aspectos físicos (tamanho de partículas e capacidade de sedimentação do lodo) e aspectos microbiológicos, como produção de SPE e morfologia da biomassa. A granulometria foi realizada com base na metodologia de peneiras descrita por Bin et al. (2011), em que foram utilizadas peneiras com diâmetros de abertura na malha de 0,2, 0,6 e 1,0 mm. A capacidade de sedimentação foi determinada utilizando o índice volumétrico de lodo (IVL) (SCHWARZENBECK et al., 2005). A formação de grânulos também foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O preparo das amostras seguiu a metodologia descrita por Motteran et al. (2013).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1, é possível verificar valores baixos na concentração de sólidos em ambos os reatores até o 27º dia. Após a maturação, o reator R1 apresentou um aumento na concentração de sólidos, enquanto o reator R2 manteve-se com a concentração de sólidos baixa.

A granulação no reator R1 ocorreu a partir do 29º dia, conforme os valores do índice volumétrico de lodo – IVL dispostos na Figura 1. Já o reator R2, apesar de apresentar mais de 80% da biomassa com diâmetro acima de 0,2mm, apresentou uma relação IVL₃₀/IVL₅ baixa. Foi possível observar também que, durante o período de maturação, os valores de IVL₃₀ permaneceram constantes para R1 e oscilaram bastante para R2.

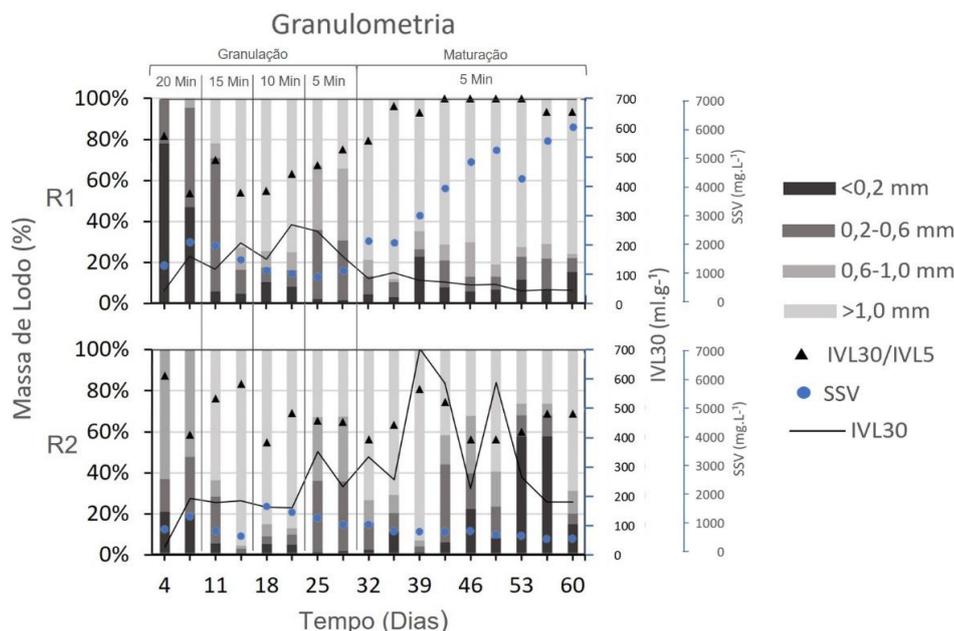


Figura 1. Granulometria, capacidade de sedimentação e concentração de sólidos.

A remoção de matéria orgânica ocorreu de maneira satisfatória em ambos os reatores, sempre mantendo-se estável. A remoção de LAS no reator R2 manteve-se acima de 90% e estável, apresentando melhoria durante o período de maturação. A remoção de nitrogênio no reator R2 sofreu redução no período de maturação, entretanto a remoção de fósforo apresentou melhoria no mesmo período. O pH do afluente e do efluente de ambos os reatores apresentou pouca variação ao longo da operação do sistema.

Tabela 1. Desempenho operacional do reator.

Parâmetro	Granulação		Maturação	
	R1	R2	R1	R2
DQO afluente (mg L ⁻¹)	925,1 ± 70,9	910,8 ± 92,5	927,7 ± 97,7	980,0 ± 70,1
DQO efluente (mg L ⁻¹)	66,0 ± 23,0	68,7 ± 15,8	43,2 ± 21,8	68,9 ± 34,4
Remoção de DQO (%)	92,9 ± 2,3	92,5 ± 1,5	95,3 ± 2,3	92,9 ± 3,7
LAS afluente (mg L ⁻¹)	-	11,1 ± 1,7	-	11,7 ± 0,7
LAS efluente (mg L ⁻¹)	-	0,4 ± 0,6	-	0,1 ± 0,3
Remoção de LAS (%)	-	96,2 ± 5,0	-	99,0 ± 2,1
N-NH ₄ ⁺ afluente (mg L ⁻¹)	48,2 ± 3,2	49,3 ± 4,0	47,7 ± 1,7	50,1 ± 2,5
N-NH ₄ ⁺ efluente (mg L ⁻¹)	14,8 ± 8,0	15,7 ± 3,9	0,5 ± 0,4	16,1 ± 5,7
Remoção de N-NH ₄ ⁺ (%)	69,1 ± 17,0	68,2 ± 7,2	99,0 ± 0,8	68,2 ± 10,3
NT afluente (mg L ⁻¹)	48,2 ± 3,2	49,3 ± 4,0	47,7 ± 1,7	50,1 ± 2,5
NT efluente (mg L ⁻¹)	20,6 ± 9,3	22,0 ± 6,3	18,2 ± 7,9	25,6 ± 7,8
Remoção de NT (%)	56,7 ± 19,6	54,9 ± 13	61,8 ± 16,6	48,7 ± 16,0
P-PO ₄ ³⁻ afluente (mg L ⁻¹)	9,5 ± 1,4	9,0 ± 1,4	10,9 ± 2,2	10,9 ± 2,3
P-PO ₄ ³⁻ efluente (mg L ⁻¹)	5,7 ± 2,0	6,1 ± 2,1	8,7 ± 2,0	7,6 ± 2,2
Remoção de P-PO ₄ ³⁻ (%)	30,9 ± 6,4	25,1 ± 10,7	16,0 ± 9,6	30,4 ± 9,5
pH afluente	7,2 ± 0,7	7,3 ± 0,7	7,1 ± 0,4	7,1 ± 0,4
pH efluente	8,2 ± 0,6	8,3 ± 0,5	8,4 ± 0,4	8,3 ± 0,4

DQO: demanda química de oxigênio; LAS: linear alquilbenzeno sulfonato; NT: nitrogênio total.

A Figura 2 mostra a biomassa granular do R1, enquanto a biomassa do R2 aparecia, predominantemente, na forma de filamentos. Na imagem obtida por MEV, é possível observar a densidade de microrganismos no R1 na forma de cocos e sarcinas, enquanto o R2 se assemelha mais a uma película com pequenos microrganismos na forma de bastões aderidos.

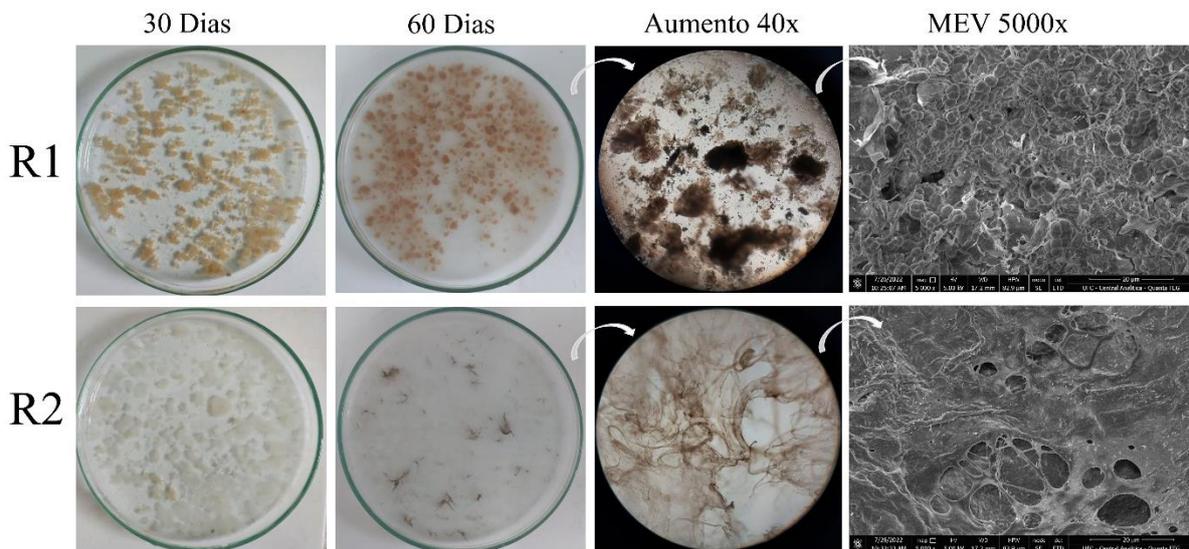


Figura 2. Estrutura morfológica das biomassas após o processo de granulação.

Foi possível observar que a granulação do R1 ocorreu por volta do 29º dia de operação. Ferreira dos Santos et al. (2022), que avaliaram diferentes tipos de substratos para granulação, conseguiram resultados parecidos utilizando o mesmo substrato desta pesquisa, granulando num período de 20 a 25 dias. Já para o R2, foi observado que durante todo o período de operação, a concentração de sólidos se manteve baixa, e o IVL₃₀ não se manteve estável, indicando que o processo de granulação não ocorreu de forma satisfatória. Também foram observados picos elevados de IVL₃₀ em períodos em que a granulometria indicava maior porcentagem de lodo

com diâmetro acima de 1 mm. Esse resultado indica que grande parte dessa biomassa não era composta por grânulos grandes, mas sim por filamentos, o que pode ser observado na Figura 2.

A baixa concentração de sólidos no R2 pode ser consequência da presença de LAS no reator, uma vez que autores, como Cui et al. (2022), relataram que um dos principais problemas da presença de LAS em reatores aeróbios é a perda de biomassa devido à formação de espuma. A baixa idade de lodo observada para o R2 corrobora essa informação, indicando que havia uma constante perda de biomassa ao longo de tempo de operação.

No que diz respeito à remoção de LAS, o desempenho foi satisfatório, seguindo a tendência descrita por outros autores (CUI et al., 2022; KIM et al., 2021 e ZHOU et al., 2020). No entanto, foi observado que, durante o período de maturação, o R2 apresentou baixa estabilidade da biomassa e remoção de nitrogênio total pouco satisfatória. Isso indica que, apesar de o LAS ser um composto biodegradável, que pode ser removido com ótimas eficiências por via aeróbia, ele causa efeitos deletérios à biomassa e prejudica o desempenho do reator para a remoção de poluentes convencionais.

Um dos principais motivos que levaram a perda de eficiência na remoção de nitrogênio foi, possivelmente, o efeito negativo que o LAS causou no processo de nitrificação. Foram observadas remoções de nitrogênio amoniacal de 99,0% e 68,2% para o R1 e R2, respectivamente. Chen et al. (2023) investigaram a expressão de alguns genes de remoção de nitrogênio sob estresse da presença de LAS e observaram um acúmulo de nitrogênio amoniacal causado pela inibição do gene da nitrificação em concentração de 1, 5 e 9 mg L⁻¹ de LAS.

A remoção de fósforo foi baixa em ambos os reatores, porém apresentou melhorias no R2 durante o período de maturação. Esse resultado não condiz com os encontrados por Wu et al. (2020), que observou um efeito inibitório do LAS nos grupos de microrganismos responsáveis por remover os poluentes convencionais, incluído o fósforo.

CONCLUSÕES

A granulação no reator controle (sem LAS) foi bem sucedida, ocorrendo em 29 dias. Os grânulos apresentavam formato esférico, estrutura consistente e boa capacidade de sedimentação. Para o reator com LAS, foi constatado que a presença de LAS impediu o processo de granulação. No que diz respeito ao desempenho, a remoção de matéria orgânica e LAS foi satisfatória. No entanto, a presença de LAS prejudicou as características físicas da biomassa, além de reduzir a remoção de nitrogênio total, possivelmente através do processo de inibição da nitrificação.

Para a remoção de fósforo, o reator com LAS apresentou resultados melhores que o controle, ao contrário de estudos anteriores. Dessa forma, fica explícita a necessidade de desenvolver trabalhos futuros em que se investigue a influência do LAS na remoção de nutrientes, bem como seu efeito inibitório aos microrganismos envolvidos nesse processo.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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. BASSIN, J. P. et al. Development of aerobic granular sludge under tropical climate conditions: The key role of inoculum adaptation under reduced sludge washout for stable granulation. **Journal of Environmental Management**, v. 230, n. August 2018, p. 168–182, 2019.
4. BIN, Z. et al. Dynamic and distribution of ammonia-oxidizing bacteria communities during sludge granulation in an anaerobic-aerobic sequencing batch reactor. **Water Research**, v. 45, n. 18, p. 6207–6216, 2011.
5. 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.
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. FERREIRA DOS SANTOS, A. et al. Carbon source affects the resource recovery in aerobic granular sludge systems treating wastewater. **Bioresource Technology**, v. 357, 1 ago. 2022.
8. KIM, N. K. et al. Microbiome degrading linear alkylbenzene sulfonate in activated sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 418, 15 set. 2021.
9. 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.
10. MOTTERAN, F.; PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M. Characterization of an acidification and equalization tank (AET) operating as a primary treatment of swine liquid effluent. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 56, n. 3, p. 485–494, 2013.
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. 2019.
12. SCHWARZENBECK, N.; BORGES, J. M.; WILDERER, P. A. Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 66, n. 6, p. 711–718, 2005.
13. 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.** **Química Nova** Sociedade Brasileira de Química, , 1 abr. 2017.
14. WU, L. et al. Deterioration of biological pollutants removal induced by linear alkylbenzene sulphonates in sequencing batch reactors: Insight of sludge characteristics, microbial community and metabolic activity. **Bioresource Technology**, v. 315, 1 nov. 2020.
15. ZHOU, Y. et al. Treatment of grey water (GW) with high linear alkylbenzene sulfonates (LAS) content and carbon/nitrogen (C/N) ratio in an oxygen-based membrane biofilm reactor (O2-MBfR). **Chemosphere**, v. 258, 1 nov. 2020.