

II-567 – ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE COSSUBSTRATOS E MEDIADORES REDOX NO POTENCIAL DE BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO (LAS)

Gleybson José da Silva Barbosa⁽¹⁾

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

Nathalia Felix Bomfim⁽²⁾

Doutorando em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Pernambuco.

Fabrcio Motteran⁽³⁾

Doutor Professor pela Universidade Federal de Pernambuco.

Mario Takayuki Kato⁽⁴⁾

Doutor Professor pela Universidade Federal de Pernambuco.

Endereço⁽¹⁾: Rua Pastor João Paiva, 271A - Timbó – Abreu e Lima - PE - CEP: 53520-030 - Brasil - Tel: +55 (81) 7330-8967 - e-mail: gleybson.barbosa@ufpe.br

RESUMO

O alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) é um surfactante que se degrada biologicamente em condições aeróbias, porém sua biodegradabilidade em condições anaeróbias ainda é tema de debate. Este estudo objetiva analisar a influência de diferentes fatores no potencial de biodegradação anaeróbia do LAS e na sua cinética. Dessa forma, foi realizado um experimento com duração de 60 dias, utilizando reatores de 100 mL, que continham inóculo de lodo, solução de LAS (20 mg.L⁻¹) e solução de nutrientes essenciais. Além disso, estes reatores continham diferentes concentrações de EDTA férrico, extrato de levedura, etanol e riboflavina. A condição ideal desse experimento foi investigada em um segundo experimento, com duração de 90 dias. Nesse experimento, foram avaliados 4 tratamentos: T1, utilizando a melhor condição do primeiro experimento, T2, com maior concentração de riboflavina, T3, com maior concentração de ferro, e T4, controle sem riboflavina nem ferro. Também foram estudadas as versões abióticas de cada tratamento com o lodo ativado (AT1, AT2, AT3 e AT4). Os resultados do primeiro experimento demonstraram que a maior eficiência de remoção de LAS (89%) foi obtida no reator contendo maiores concentrações de ferro e riboflavina. No segundo experimento, os dados sobre a produção de biogás e a cinética de biodegradação anaeróbia, confirmaram os resultados iniciais. Essas descobertas são promissoras e têm implicações significativas para o desenvolvimento de processos de tratamento de esgoto em ambientes anaeróbios, contribuindo para remediação ambiental.

PALAVRAS-CHAVE: Etanol, Extrato de Levedura, Ferro, Riboflavina, Surfactante Aniônico.

INTRODUÇÃO

Os surfactantes são compostos com propriedades anfífilas capazes de diminuir a tensão superficial da água, desempenham função crucial em diversos produtos de limpeza e cuidados pessoais. Entre esses surfactantes está o alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), que emergiu como alternativa ao alquilbenzeno sulfonado de sódio graças à sua estrutura linear facilitadora para a assimilação microbiana (Penteado; El Seoud; Carvalho, 2006). O LAS possui biodegradação eficaz em ambientes aeróbios, alcançando eficiência de remoção de até 99,9%. No entanto, em condições anaeróbias, sua capacidade de biodegradação é restrita, prevalecendo a adsorção no lodo anaeróbio (Marino *et al.*, 2022) permanece pouco compreendida nos estudos atuais. O uso global de LAS resulta em efeitos ambientais adversos quando os efluentes não são adequadamente tratados, incluindo a redução da permeabilidade à luz e da oxigenação devido ao excesso de espuma nos corpos hídricos (Penteado; El Seoud; Carvalho, 2006). Em geral, processos anaeróbios podem ser influenciados por diversos fatores químicos, físicos e biológicos, incluindo o uso de etanol e extrato de levedura como cossustratos facilitadores na biodegradação anaeróbia do LAS. Este tema tem sido objeto de estudo para a compreensão da biodegradação do LAS. Contudo, muitos estudos não contemplam a avaliação combinada desses fatores por meio de um planejamento experimental mais robusto, o que contribuiria para a compreensão mais abrangente das sinergias potenciais. Esta lacuna resulta em disparidades entre os resultados de pesquisas publicadas. Portanto, torna-se imperativo avaliar o efeito sinérgico desses fatores, empregando o planejamento experimental eficiente, visando contribuir para a consideração do entendimento da biodegradação anaeróbia do LAS e aprimorar sua eficiência.

OBJETIVO(S)

Este estudo tem como objetivo utilizar delineamento experimental exploratório para avaliar a biodegradação anaeróbia, em reatores de 100 mL escala bancada em batelada com duração de 60 dias, para a influência de 4 fatores, dois cossustratos: o etanol e o extrato de levedura, um mediador redox (riboflavina) e um aceptor de elétrons (ferro). O objetivo do experimento exploratório é definir as concentrações e combinações dos fatores que resultem na melhor biodegradação final para um segundo experimento que utilizará essas concentrações em reatores sacrificios e tem por finalidade avaliar a biodegradação anaeróbia do LAS da melhor condição comparado com o tratamento controle. O segundo experimento tem o objetivo de analisar a cinética de biodegradação do LAS. Nesse contexto, tem o potencial de fornecer contribuições importantes para pesquisas futuras destinadas a consolidar processos anaeróbios cada vez mais eficientes na remoção do LAS.

METODOLOGIA UTILIZADA

O sistema experimental da pesquisa foi dividido em dois ensaios. No experimento 1, foram montados 55 reatores de 100 mL, com 90 mL de volume reacional, nos quais foram introduzidos: 2 g STV.L⁻¹ de inóculo; 20 mg.L⁻¹ de LAS e solução de nutrientes (Costa, 2022), bem como etanol, EDTA férrico, extrato de levedura e riboflavina (Tabela 1). Para a realização do delineamento experimental fatorial de superfície de resposta foi realizado 6 réplicas no ponto central.

Tabela 1: Fatores avaliados e suas respectivas concentrações em mg.L⁻¹.

Nível	Etanol	Extrato de Levedura	Ferro	Riboflavina
- 1	0	0	0	0
0	75	75	5	4
+ 1	150	150	10	8

Fonte: Os autores (2024).

Os reatores tiveram o *headspace* purgado por 2 min com gás nitrogênio para remover o oxigênio. Ao longo dos 60 dias foram mantidos sob agitação e temperatura controlados a 120±1 rpm e 31±2°C, respectivamente. Após esse período, foi feita a desmontagem dos reatores, bem como a adição de 1% de formaldeído para interromper a biodegradação. Os conteúdos dos reatores foram centrifugados à 3000 rpm por 10 minutos, para separar a parte sólida (lodo) e a parte líquida (sobrenadante). Nas partes sólidas foram realizadas extrações do LAS por meio da metodologia adaptada de Duarte (2006) usando 0,2g de biomassa seca. Os extratos líquidos das partes sólidas, quando em concentrações abaixo da curva, foram concentrados, e para a leitura da concentração de LAS no cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), as amostras foram filtradas (0,22 µm). No experimento 2, foram montados reatores replicando as condições do experimento 1, com 4 tratamentos: um utilizando a melhor condição obtida no experimento 1 (T1, máxima concentração de riboflavina e ferro), T2 (máximo de riboflavina), T3 (máximo de ferro) e T4 (controle sem riboflavina nem ferro), bem como suas versões abióticas com o lodo autoclavado. O experimento teve duração de 90 dias, com desmontagens periódicas dos reatores para quantificação e caracterização do biogás. Além da quantificação de LAS foi feita a análise de ácidos graxos voláteis (Marinho et al., 2022). A cinética de decaimento de LAS seguiu o modelo de 1ª ordem: $y = A1 * \exp(-x/t1) + y0$, onde A1 é a maior velocidade de decaimento do LAS (mg.L⁻¹.dia), y0 é a concentração inicial de LAS no sistema (mg.L⁻¹) e t1 é constantes de decaimento de LAS, enquanto a produção de biogás foi analisada com o modelo sigmoidal de Gompertz: $y = a * \exp(-k * (x - xc))$, onde a é o valor máximo de biogás produzido (mol), xc é a maior velocidade de biogás produzido (mol.d⁻¹) e k é constante de produção de biogás do sistema.

RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos no experimento 1, após o período de 2 meses, estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Dados experimentais da eficiência de remoção de LAS e do volume de gás gerado em relação aos fatores examinados¹.



Reator	Rib	Fe	Lev	Eta	Efic	Vgás
1	0	0	0	0	4,0%	11,8
2	0	0	0	150	44,8%	18,0
3	0	0	150	150	37,4%	13,0
4	0	0	150	150	36,6%	18,0
5	0	10	0	0	58,6%	11,8
6	0	10	0	150	68,4%	14,0
7	0	10	150	0	64,5%	12,0
8	0	10	150	150	54,0%	20,6
9	8	0	0	0	67,4%	11,9
10	8	0	0	150	73,0%	17,4
11	8	0	150	0	64,0%	13,6
12	8	0	150	150	72,3%	23,6
13	8	10	0	0	83,3%	11,0
14	8	10	0	150	80,5%	15,9
15	8	10	150	0	89,1%	12,1
16	8	10	150	150	79,0%	20,3
17	4	5	75	0	77,7%	10,0
18	4	5	75	150	73,7%	18,4
19	4	5	0	150	81,0%	14,2
20	4	5	150	75	73,2%	16,8
21	4	0	75	75	58,4%	15,7
22	4	10	75	75	70,0%	15,0
23	0	5	75	75	61,9%	15,0
24	8	5	75	75	63,9%	13,0
25	4	5	75	75	69,1%	16,2
26	4	5	75	75	68,1%	15,5
27	4	5	75	75	68,9%	14,0
28	4	5	75	75	56,4%	7,5
29	4	5	75	75	61,8%	15,5
30	4	5	75	75	56,9%	14,0

¹Abreviaturas utilizadas na Tabela: Rib = Riboflavina; Fe = Ferro; Lev = Lev = Levedura; Eta = Etanol; Efic = Eficiência de remoção; Vgás = Volume de biogás gerado.

A partir desses dados, foi possível identificar a melhor condição obtida para a concentração combinada de etanol, extrato de levedura, ferro e riboflavina, a fim de se ajustar o meio para o isolamento microbiano. A melhor condição foi observada no reator que continha maiores concentrações de ferro (10 mg.L⁻¹), riboflavina (8 mg.L⁻¹) e extrato de levedura (150 mg.L⁻¹), alcançando a eficiência de remoção de LAS de 89%. Referente aos resultados do experimento 2, foi feito o ajuste dos dados experimentais do decaimento da concentração de LAS. As Figuras 1, 2, 3 e 4 mostram o comportamento cinético de degradação do LAS ao longo do tempo para os tratamentos bióticos T1, T2, T3 e T4, enquanto que a Figura 5 é referente aos tratamentos AT1, AT2, AT3 e AT4.

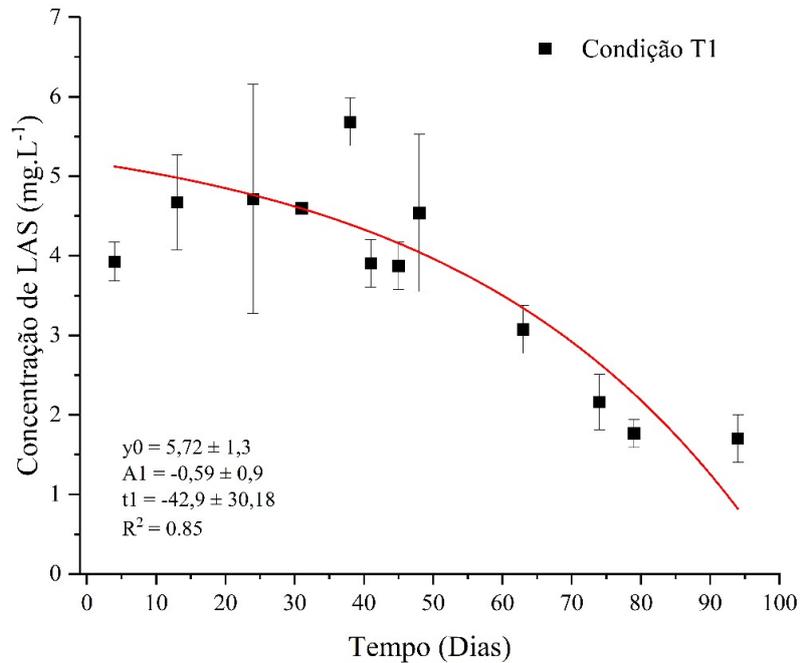


Figura 1: Cinética de decaimento de LAS na condição T1 (máxima concentração de riboflavina e ferro).

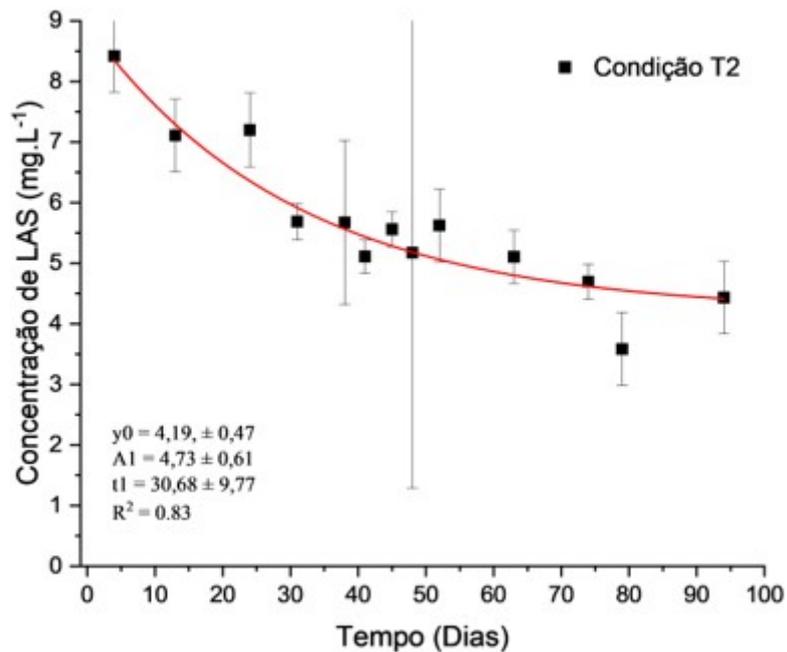


Figura 2: Cinética de decaimento de LAS na condição T2 (máxima concentração de riboflavina).

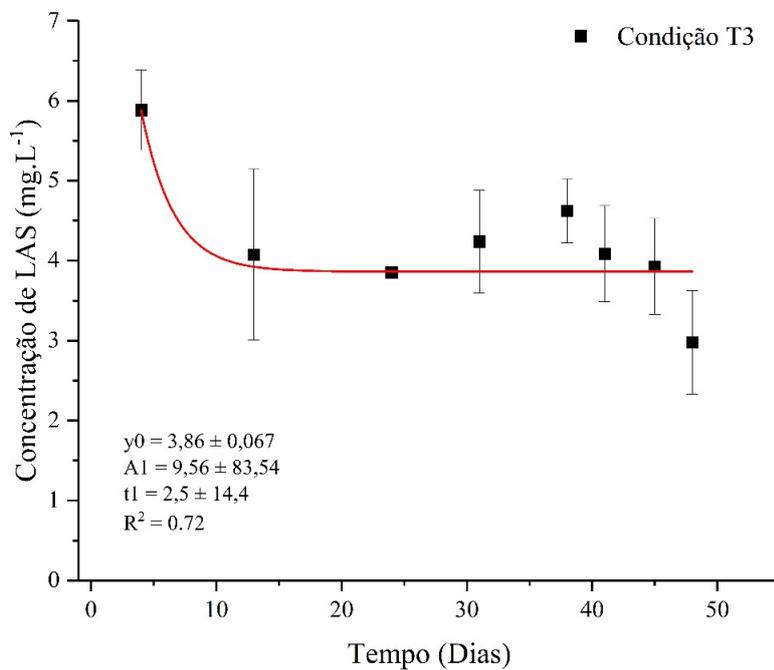


Figura 3: Cinética de decaimento de LAS na condição T3 (máxima concentração de ferro).

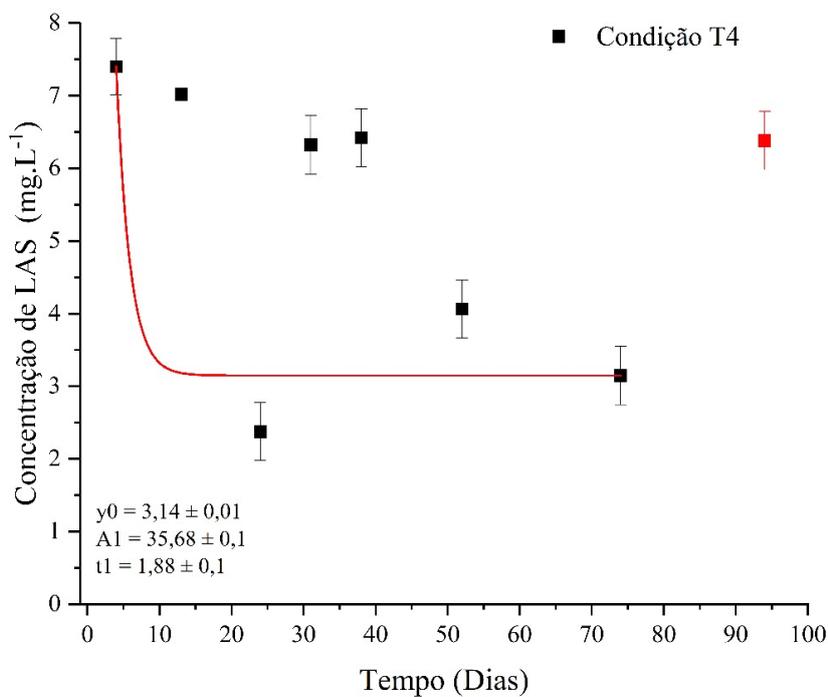


Figura 4: Cinética de decaimento de LAS na condição T4 (controle sem riboflavina nem ferro).

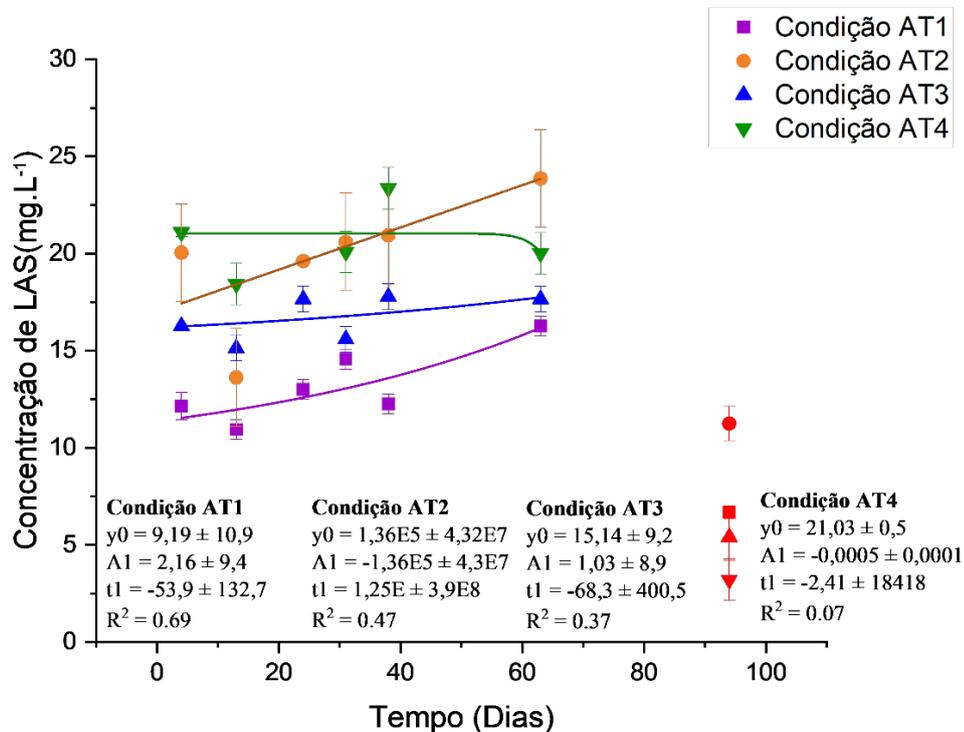


Figura 5: Cinética de decaimento de LAS nas condições com tratamento abiótico.

Nas Figuras 1, 2, 3 e 4 é possível observar que a concentração de LAS nos tratamentos T1 e T3 é menor que a concentração de LAS no tratamento T4, o que era esperado já que no tratamento T4 não foram adicionados ferro e riboflavina. Enquanto que para o tratamento T2, a concentração de LAS no início foi maior que o tratamento de controle, o que indica a presença de riboflavina ocasionou maior biodisponibilidade do LAS no meio. Já ao observar a Figura 5, é possível notar que para os tratamentos AT3 e AT4, a concentração de LAS permaneceu aproximadamente constante ao longo do tempo, à medida que nos tratamentos AT1 e AT2 houve o aumento mostrando a dessorção do LAS adsorvido na matéria orgânica do inóculo, em ambos os AT3 e AT4 não foi evidenciada a degradação do LAS. Para avaliar a produção do biogás (gás carbônico e metano) foram comparados dados experimentais dos tratamentos T1 e T4, pelo ajuste no modelo sigmoidal de Gompertz. Os resultados são apresentados nas Figuras 6 e 7.

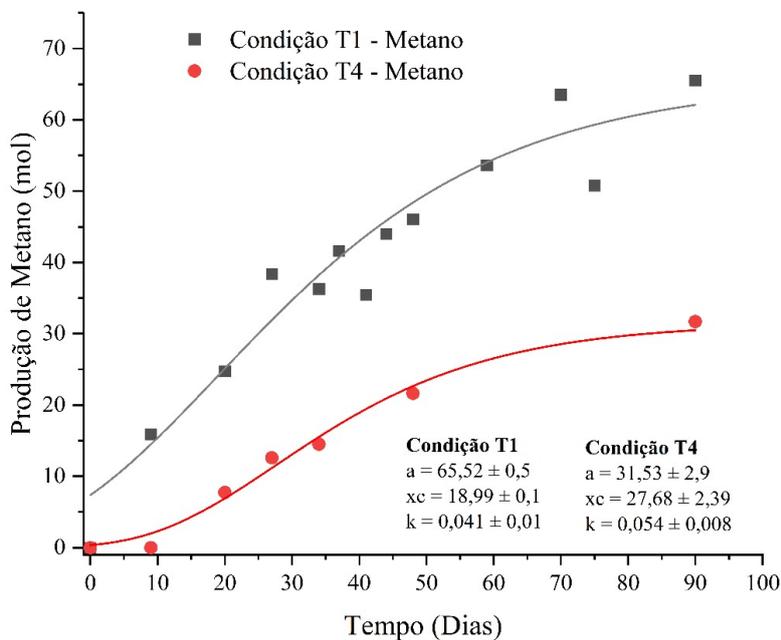


Figura 6: Cinética de produção de metano na condição T1 (máxima concentração de riboflavina e ferro) e T4 (controle sem riboflavina nem ferro).

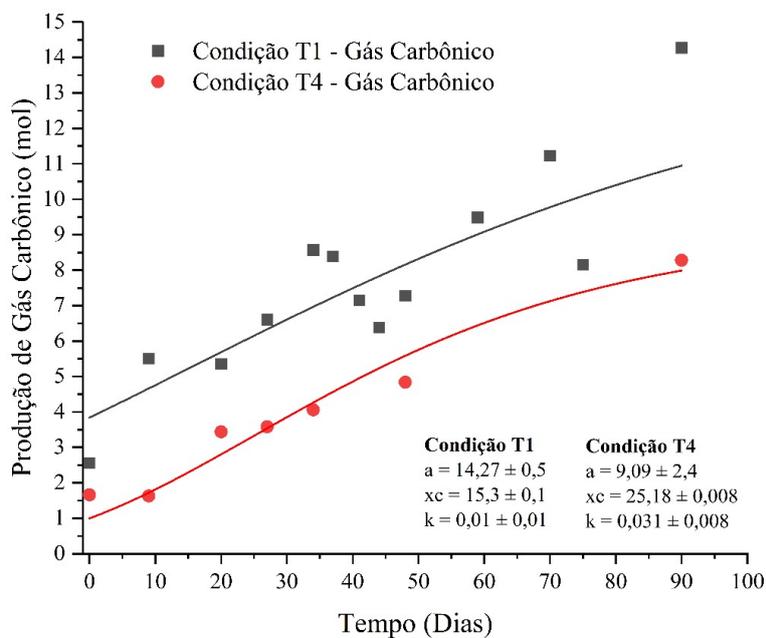


Figura 6: Cinética de produção de gás carbônico na condição T1 (máxima concentração de riboflavina e ferro) e T4 (controle sem riboflavina nem ferro).



Em relação à produção do biogás (metano e carbônico), o tratamento da melhor condição (T1) apresentou maior quantidade gerada em comparação com o tratamento controle (T4), sugerindo que houve mineralização mais intensa e rápida de compostos, como pode ser visto nas Figuras 6 e 7.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A partir dos resultados do experimento 1, foi possível verificar a sinergia entre o ferro (acceptor de elétrons) e a riboflavina (mediador redox), em concentrações mais elevadas na biodegradação anaeróbia do LAS adsorvido nos sítios ativos do lodo, o que proporcionou maior eficiência de remoção do LAS. O etanol como cossustrato fornece fonte adicional de carbono para os microrganismos anaeróbios capazes de degradar o LAS, porém, observou-se que em concentrações elevadas, o etanol apresentou efeito inibitório no processo de degradação, mesmo sendo utilizado junto com o extrato de levedura. Segundo Costa (2022), o ferro influencia de forma positiva, quando em ausência de etanol, na biodegradação anaeróbia do LAS, o que corrobora com o resultado observado no reator da melhor condição, que não recebeu etanol. Já em relação ao experimento 2, o fato da concentração de LAS nos tratamentos abióticos ter se mantido constante ao longo do tempo, pode indicar que a degradação do LAS nos reatores se deu de forma biológica, não sendo resultado da instabilidade molecular nas condições experimentais analisadas. Uma possibilidade para explicar o decaimento cinético inicial mais acelerado nos tratamentos T1 e T3 em relação ao tratamento controle (T4), é a formação de intermediários no processo de degradação do LAS, como os ácidos sulfonil carboxílicos (SPCs), os quais são mais biodisponíveis aos microrganismos por serem solúveis, limitando assim a degradação do LAS, como mencionado por Lara-Martín *et al* (2010). Foi observado para o tratamento T2 que a riboflavina aumentou a biodisponibilidade do LAS, o que explica a concentração maior de LAS inicialmente, em comparação aos demais tratamentos bióticos. Sendo assim, o ferro foi o principal fator que impactou na biodegradação anaeróbia do LAS nas amostras líquidas. Esse fato condiz o resultado da melhor condição do experimento 1, pois a riboflavina tornou o LAS mais biodisponível para os microrganismos à medida que o ferro intensificou o processo de biodegradação, havendo assim uma sinergia entre esses fatores. Com isso, são interessantes pesquisas futuras que possam verificar a questão do LAS adsorvido, visto que os resultados do experimento 2 se limitam apenas às amostras líquidas por conta de erros nas leituras para a parte sólida. Essa análise traz um levantamento para outras investigações sobre uma possível contribuição da riboflavina para diminuição da toxicidade do LAS nos microrganismos. A maior produção de biogás no tratamento da melhor condição (T1) era esperada, no qual a produção de metano foi praticamente o dobro do que foi produzido pelo tratamento de controle ao final dos 90 dias, sugerindo que houve mineralização mais intensa e rápida de compostos, como pode ser observado na Figura 6. O fechamento do balanço de massa dos reatores, não pôde ser realizado em decorrência da não identificação de picos nas leituras das amostras sólidas no HPLC. Dessa forma, as análises se concentram na remoção de LAS da parte líquida.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados dos experimentos, foi possível identificar a melhor condição para a biodegradação anaeróbia do LAS para o reator contendo concentrações mais elevadas de ferro e riboflavina, apresentando eficiência de remoção de 89%. O tratamento (T1) da melhor condição apresentou degradação mais rápida em comparação ao tratamento controle (T4). Quanto à produção de biogás, o tratamento T1 mineralizou mais compostos que o tratamento T4, produzindo maior quantidade de CO₂ e CH₄. Os tratamentos abióticos mantiveram as concentrações de LAS constantes, sugerindo que a degradação do LAS ocorreu de forma biológica para os tratamentos bióticos. Esses resultados ressaltam a eficácia da combinação do ferro e riboflavina na biodegradação anaeróbia do LAS, trazendo levantamentos importantes para estudos futuros acerca desse tema e também para a melhoria dos processos de tratamento de resíduos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COSTA, J. L. Avaliação de remoção de alquilbenzeno liengar sulfonado (LAS) em reator UASB em escala real e estudo da influência de diferentes aceptores de elétrons. 2022. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco.



2. DUARTE, I. C. S. Caracterização microbiológica da remoção e degradação de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reatores anaeróbios com biofilme e células planctônicas. 2006. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo.
3. LARA-MARTÍN, P. A. *et al.* Anaerobic degradation pathway of linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sulfate-reducing marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* v. 44, p. 1670-1676, 2010.
4. MARINHO, I. C.; SILVA, L. G.; VERAS, S. T. S.; SOUZA, L. F. C.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T. *Effect of individual or combined physical and Chemical factors on the anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulphonate.* *Journal of Environmental Management.* v. 321, nov., 2022.
5. PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. (2006). Alquilbenzeno sulfonado linear: uma abordagem ambiental e analítica. *Química Nova*, 29(5), 1038-1046. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000500025>.