



652 - EFEITO DA MICROAERAÇÃO E TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA NA REMOÇÃO DE ALQUILBENZENO SULFONATO LINEAR (LAS) EM REATORES UASB

Maurício Guimarães de Oliveira⁽¹⁾

Mestre em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) (Universidade Federal do Ceará, 2021) e Engenheiro Ambiental e Sanitarista (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 2019).

Gabriel Alesandro Regis de Queiroz⁽²⁾

Bolsista de Iniciação Científica e graduando do curso de Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

Steven Renato Ferreira Vasconcelos⁽³⁾

Bolsista de Iniciação Científica e graduando do curso de Engenharia do Petróleo pela Universidade Federal do Ceará.

André Bezerra dos Santos^(4,*)

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará. Doutor em Environmental Sciences pela Wageningen University - Holanda. Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Endereço^(*): Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Rua Prof. Armando Farias, 713, Pici, Fortaleza, Ceará. CEP: 60.440-900. E-mail: andre23@ufc.br

RESUMO

Este trabalho avaliou o efeito do TDH na eficiência da remoção de LAS e matéria orgânica e na produção de biogás em reatores UASB operando em condições anaeróbias tradicionais e microaeróbias. Os reatores R1 (anaeróbio) e R2 (microaeróbio) operaram com TDH de 8 horas e os reatores R3 (anaeróbio) e R4 (microaeróbio) com TDH de 16 horas. A eficiência de remoção de matéria orgânica e produção de biogás foram monitoradas, assim como a remoção de LAS. Reatores com TDH de 16 horas apresentaram maior eficiência na remoção de DQO. As remoções médias de DQO no conjunto de reatores foram: R1 = 64,1%, R2 = 76,8%, R3 = 86,9%, R4 = 82,7%. Os sistemas microaeróbios produziram maior volume de biogás, mas com menor proporção de metano. Entretanto, não houve diferença estatística em termos de produção diária de metano. Sobre a remoção de LAS, os reatores com TDH de 16 horas tiveram as maiores remoções (R3 = 65,9%, R4 = 75,2%), com valores sensivelmente superiores às encontradas com o TDH de 8h (R1 = 44,6%, R2 = 44,3%). Por fim, a microaeração mostrou-se moderadamente eficaz, especialmente em maiores TDHs, mas possivelmente devendo ser combinada com outras estratégias de projeto e operação.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de Esgoto; Surfactantes; Reator UASB; Microaeração.

INTRODUÇÃO

O alquilbenzeno sulfonato linear (LAS), um surfactante aniônico sintético, é um ingrediente ativo comum em produtos de limpeza. Esses produtos são amplamente utilizados tanto em ambientes domésticos quanto em estabelecimentos comerciais e industriais. Entre os surfactantes sintéticos, o LAS é o mais consumido no mundo, com cerca de 18,2 milhões de toneladas anuais, sendo um dos principais componentes dos efluentes sanitários (Silva et al., 2017a). O consumo elevado de surfactantes, especialmente de LAS, está ligado a diversos impactos ambientais. Entre estes estão a redução da permeabilidade à luz e da oxigenação das superfícies aquáticas, causada pela formação de espuma; danos às guelras dos peixes; e a diminuição da diversidade de microrganismos em ecossistemas aquáticos e terrestres (Palmer e Hatley, 2018). No entanto, devido à biodegradabilidade do LAS, a falta de tratamento adequado dos esgotos domésticos e industriais é a principal causa dos impactos ambientais associados a este composto nos efluentes (Marinho et al., 2022).

O LAS pode ser biodegradado sob condições aeróbias e/ou anaeróbias, onde normalmente as remoções são bem maiores em condições aeróbias. Além disso, os surfactantes também podem atuar como inibidores da biodegradação anaeróbia (Zheng et al., 2023). No processo anaeróbio, o LAS adsorvido no lodo pode reduzir o



rendimento de metano ao destruir a estrutura floculenta ou granular microbiana, interferindo também nas relações sintróficas (Nie et al., 2017). Além disso, o efeito tóxico dos surfactantes no processo anaeróbio é bastante conhecido. Foi demonstrado que os surfactantes tiveram um efeito mais negativo sobre as arqueias metanogênicas acetoclásticas do que a microbiota acidogênica, o que levou à deterioração do desempenho do AnMBR (García-Morales et al., 2001). Os surfactantes também podem levar ao acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV) em sistemas operados por um longo período operacional, podendo vir a causar o declínio do pH do sistema e diminuição das eficiências de remoção de DQO e produção do biogás (Cheng et al., 2018b, Feitkenhauer & Meyer, 2002). Além disso, a maioria dos surfactantes contém comumente enxofre, especialmente para os tipos aniônicos, na forma de ácido sulfônico ou grupos sulfato. Este último é o principal produto de degradação dos surfactantes no processo anaeróbio (Delforno et al., 2019; Lara-Martín et al., 2010), o que promove o crescimento e acúmulo de bactérias redutoras de sulfato (BRS). As BRS competem com os microrganismos metanogênicos pela matéria orgânica disponível, o que diminui a produção de metano.

Muitos estudos avaliaram a degradação do LAS utilizando o reator UASB como tecnologia de tratamento. Nestes, as taxas de degradação nos reatores UASB variaram de 13 a 85% para tempos de detenção hidráulica (TDH) entre 6 e 48 horas, sendo um TDH operacional comum de aproximadamente 12 a 24 horas devido à recalcitrância do LAS (OKADA *et al.*, 2013).

Nesse contexto, estudos mostram que a adição de baixas concentrações de oxigênio (microaeração) em reatores UASB melhoraram a remoção de compostos recalcitrantes, como hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) (SIQUEIRA *et al.*, 2018), fármacos (BUARQUE *et al.*, 2019), hormônios (NASCIMENTO *et al.*, 2021), além de ser uma excelente estratégia de remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás (KRAYZELOVA *et al.*, 2015). As fontes de oxigênio são geralmente ar atmosférico ou oxigênio puro, com doses variando de 0,005 a 5 $\text{LO}_2 \text{L}_{\text{alim.}}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ dependendo da finalidade do tratamento e composição do substrato (NGUYEN; KHANAL, 2018). No entanto, até o momento, nenhum estudo publicado avaliou a influência da microaeração associada a diferentes TDHs na remoção de LAS durante o tratamento de esgoto.

OBJETIVO DO TRABALHO

Avaliar o efeito do TDH na eficiência da remoção de LAS e matéria orgânica e na produção de biogás em reatores UASB operando em condições anaeróbias tradicionais e microaeróbias.

METODOLOGIA UTILIZADA

O efluente sintético foi preparado dissolvendo em água potável uma mistura de LAS (Sigma-Aldrich, EUA) (10 mg/L), sacarose (99,8%, Dynamics, Brasil) como co-substrato (1 g DQO/L), macro e micronutrientes (FIRMINO *et al.*, 2010) e bicarbonato de sódio (1 g DQO/L) como tampão (para manter o pH 7,0).

O experimento foi composto por quatro reatores, que possuíam um volume útil de 3,25 L. Dois reatores foram operados sob o TDH de 8 horas (R1 e R2), comumente empregado no projeto de reatores UASB tratando esgotos sanitários, e os outros dois com um TDH de 16 horas (R3 e R4), comumente presente para águas residuárias industriais mais complexas. Os reatores R1 e R2 foram alimentados por duas bombas peristálticas (ColeParmer MasterFlex L/S 7522-30, EUA), enquanto os reatores R3 e R4 foram alimentados por uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, USA).

Os reatores R1 e R3 funcionaram como reatores UASB tradicionais. Os reatores R2 e R4 foram construídos com as mesmas dimensões e materiais dos reatores R1 e R3, mas foram microaerados com ar sintético (80% N_2 : 20% O_2 , White Martins, Brasil) em sua base através de um controlador de fluxo de massa (GFC17, Cole-Parmer, EUA). A dose de ar da microaeração utilizada foi de $0,1 \text{ LO}_2 / \text{L}_{\text{alimentação}} \cdot \text{d}$.

Ambos os reatores foram inoculados com 1,6 L de lodo anaeróbio coletado em um reator UASB de uma estação de tratamento de esgoto em escala plena, representando cerca de 50% do volume útil de cada reator. As concentrações de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SVT) no lodo de inóculo foram $68,2 \pm 2,5 \text{ g/L}$ e $36,7 \pm 1,4 \text{ g/L}$, respectivamente.

DQO, pH e alcalinidade total (AT) foram determinados pela APHA (2012). A análise do biogás foi determinada por cromatografia gasosa com detecção de ionização por descarga de barreira dielétrica (GC BID-2010 Plus, Shimadzu Corporation, Japão), equipada com coluna GS-GASPRO (60 m × 0,32 mm) (Agilent Technologies Inc., EUA). O gás hélio foi usado como gás de arraste (White Martins LTDA, Brasil) a uma vazão de 2 mL/min, com tempo de corrida de 9 min. As temperaturas do forno, injetor e detector foram de 50, 100 e 250 °C, respectivamente. A determinação do LAS seguiu a metodologia adaptada e descrita por (SILVA et al., 2017) utilizando cromatografia líquida de alta eficiência.

RESULTADOS OBTIDOS

Os valores dos parâmetros operacionais pH, Alcalinidade Total (AT), remoção de DQO e produção de metano dos reatores são apresentados na Tabela 1, observando-se desempenhos bastante parecidos.

Tabela 1 – Parâmetros operacionais obtidos na operação dos reatores anaeróbios (R1 e R3) e microaeróbio (R2 e R4).

| | pH | AT (mgCaCO ₃ /L) | Remoção de DQO (%) | LCH ₄ .gDQO _{app} ⁻¹ |
|----|-----------|-----------------------------|--------------------|---|
| AF | 6,6 ± 0,6 | 251,3 ± 103,4 | ----- | ----- |
| R1 | 7,6 ± 0,2 | 394,4 ± 105,8 | 64,1 ± 13,4 | 2,0 ± 1,2 |
| R2 | 7,7 ± 0,2 | 396,2 ± 104,8 | 76,8 ± 7,1 | 1,5 ± 0,5 |
| R3 | 8,0 ± 0,2 | 397,9 ± 104,8 | 86,9 ± 3,8 | 1,3 ± 0,1 |
| R4 | 8,0 ± 0,2 | 365,7 ± 107,0 | 82,7 ± 5,0 | 1,3 ± 0,2 |

A estabilidade reacional do sistema anaeróbio foi observada durante toda a operação. O pH efluente dos reatores permaneceu próximo da neutralidade (Tabela 1) e dentro da faixa recomendada como ideal para o processo anaeróbio estável durante todo o experimento. Além disso, também foi observada geração de alcalinidade ao longo da operação.

Os reatores com TDH de 16 horas, obtiveram maior eficiência de remoção de DQO ao longo de maior parte do experimento. É possível também notar uma maior variação de remoção do R1, em que as remoções médias de DQO foram: R1 = 64,1 ± 13,4%, R2 = 76,8 ± 7,1%, R3 = 86,9 ± 3,8%, R4 = 82,7 ± 5,0%.

Os resultados da produção volumétrica e composição do biogás gerado pelos quatro reatores durante o experimento são apresentados na Figura 2. Os reatores com microaeração obtiveram uma maior produção volumétrica de biogás, no entanto os reatores R1 e R3 apresentaram maior presença proporcional de metano na composição do biogás produzido. As produções médias de biogás foram: R1 = 2,1 ± 0,2 L.d⁻¹; R2 = 4,8 ± 1,4 ± L.d⁻¹; R3 = 2,2 ± 0,2 L.d⁻¹; R4 = 3,3 ± 0,5 L.d⁻¹. Quanto à produção específica metano, não houve diferença entre os reatores (Tabela 1).

As eficiências de remoção de LAS nos reatores anaeróbios e microaeróbios são apresentadas na Figura 1. Primeiramente, houve uma queda de remoção de LAS após o 10º dia de operação em todos os reatores, seguida de uma estabilidade operacional. Os reatores com maior TDH (16 horas) obtiveram maior remoção do que os reatores R1 e R2, demonstrando de fato a recalcitrância do LAS para remoção com baixos TDHs. No entanto, não houve diferenças significativas entre os reatores anaeróbios e microaeróbios, em ambos os TDHs de operação. As eficiências médias de remoção foram: R1 = 44,6 ± 17,2%; R2 = 44,3 ± 14,7%; R3 = 65,9 ± 10,0%; R4 = 75,2 ± 8,5%.

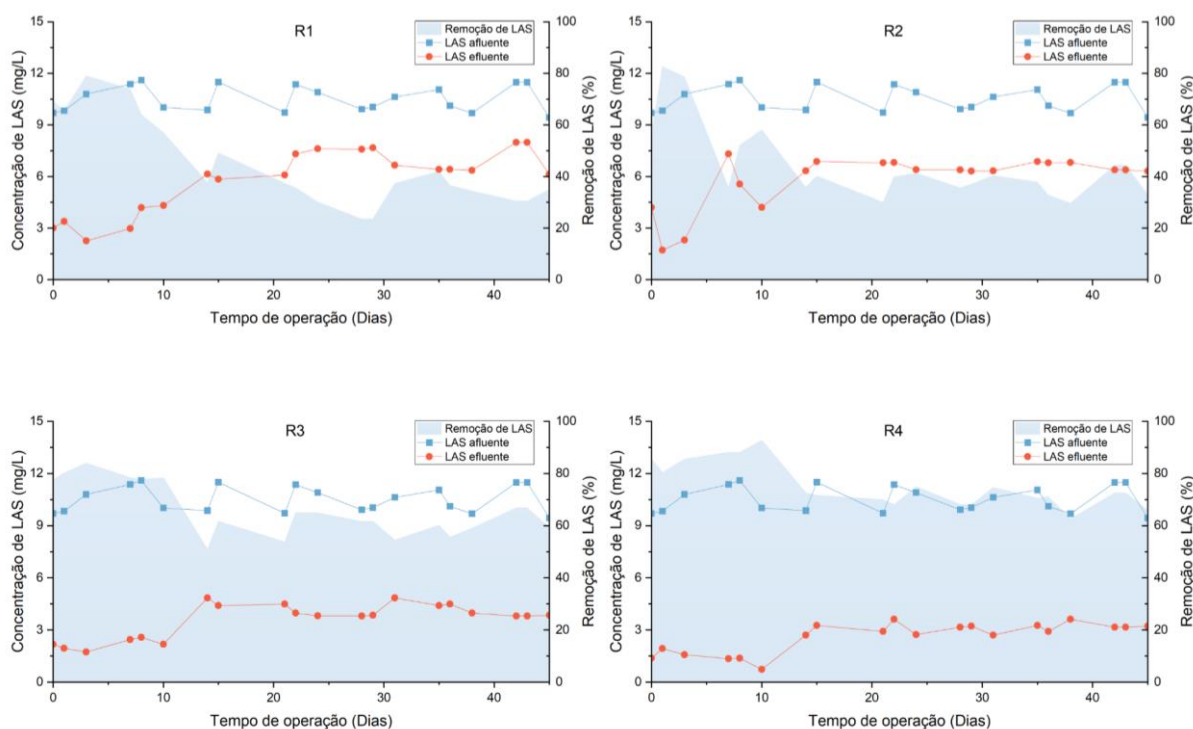


Figura 1 – Eficiência de remoção de LAS dos reatores anaeróbios (R1 e R3) e microaeróbios (R2 e R4).

ANÁLISE DOS RESULTADOS

O pH do efluente dos reatores permaneceu levemente alcalino durante todo o experimento, com valores que não prejudicaram a digestão anaeróbia e indicando que não houve acúmulo de AGVs. Como resultado de processos anaeróbios com alta eficiência, como no presente experimento, houve uma manutenção do AT, o que é importante para a estabilidade operacional. A manutenção do pH dos efluentes de R1 e R2 acima de 7 provavelmente ocorreu devido à produção de AT durante o processo de digestão anaeróbia. Nos quatro reatores, foi observada maior estabilidade em termos de pH e AT na fase estacionária, o que também influenciou para uma estabilidade na remoção de matéria orgânica.

Houve pouca variação na remoção de matéria orgânica ao longo do experimento. Os reatores R1 e R2 obtiveram remoções menores que 80%, muito embora a microaeração tenha interferido positivamente no processo, com aumento em cerca de 20% em relação ao reator controle R1. Tal comportamento foi semelhante a outros estudos sobre o efeito a microaeração em sistemas anaeróbios (Oliveira et al., 2021). Já os reatores R3 e R4 operados com maior TDH (16 horas), tiveram remoções superiores a 80%. No entanto, não houve diferença significativa em relação ao efeito da microaeração. A presença de sacarose como co-substrato, por ser um substrato altamente biodegradável, também foi de fundamental importância para a alta remoção de DQO.

Os reatores microaeróbios obtiveram biogás com menor teor de metano decorrente da diluição ar atmosférico adicionado. O mesmo comportamento foi observado no experimento de Oliveira et al. (2021), onde foi estudado o efeito de microaeração no tratamento de água residuária de suinocultura em reator UASB. Assim, não houve inibição da metanogênese, uma vez que a produção de metano não foi prejudicada. Além disso, podemos inferir dos resultados de análise de biogás, que a presença de LAS não teve efeito negativo na produção de metano.

Como apresentado na Figura 1, as eficiências de remoção de LAS em TDH típico de projeto e operação de reatores UASB tratando esgoto sanitário são bastante dificultadas, requerendo, portanto, de estratégias de



projeto de reatores e operação que aumentem as eficiências de remoção, sem ter que se trabalhar com TDHs mais elevados, os quais aumentarão os cursos de implantação dos sistemas de tratamento de esgoto. Uma das estratégias operacionais exploradas na presente pesquisa foi o uso da microaeração, que se mostrou moderadamente efetiva e com efeito mais constante no TDH de 16 horas. Assim, outras estratégias de projeto e operação devem ser investigadas ou utilizadas de maneira paralela, no tocante a se buscar o aumento das eficiências de remoção de LAS.

A influência da adsorção para a remoção de LAS pode ser observada monitorando as concentrações de LAS no efluente ao longo do experimento, principalmente nos reatores operando sob o TDH de 8 horas. Os reatores R1 e R2 obtiveram remoções semelhantes aos dos reatores R3 e R4 nos primeiros dias de operação. Entretanto, após curto períodos, os reatores R1 e R2 apresentaram queda abrupta na remoção de LAS. Na verdade, a adsorção de LAS em lodo torna-se mais difícil à medida que os locais de sorção são saturados por moléculas de LAS. Portanto, uma redução no TDH aumentada a carga afluente nos reatores, resultando consequentemente em locais de sorção atingindo um equilíbrio de saturação mais rapidamente.

OKADA et al. (2013), analisaram a influência de diferentes TDH na remoção de LAS (12 mg/L) em reatores UASB, e observaram que a taxa de remoção do LAS aumentou de 18% para 55% à medida que o TDH aumentou de 6 para 80 horas, indicando que a biotransformação do LAS requer um elevado TDH, apesar da sua estrutura molecular ser linear e bastante simples. Outros estudos sobre a degradação de LAS em reatores UASB indicam que TDH operacional mais comum é de aproximadamente 12 a 24 horas devido à recalcitrância do LAS. Motteran et al. (2018) ao estudarem as rotas metabólicas envolvidas na degradação anaeróbia de LAS (7 mg/L) em um reator de leito fluidizado (TDH de 16 h) obtiveram uma remoção média de LAS de 44,3%. Verificou-se também no referido estudo que a remoção de LAS era aumentada na presença de co-substratos, como etanol, uma vez que esses compostos atuam no co-metabolismo.

Para a biodegradação de compostos sulfonados, como o LAS, as BRS desempenham um papel extremamente importante, pois o estado de oxidação desse elemento pode variar muito (-2 a +6). A biodegradação anaeróbia de LAS, em grande parte a partir de processos co-metabólicos, tem como consequência a liberação de grupos sulfatos (MOTTERAN *et al.*, 2018). Como observado, não houve aumento na concentração de sulfato na saída dos reatores, o que pode indicar que tais grupos liberados podem ter sido utilizados no processo de redução de sulfato da digestão anaeróbia.

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Foi possível observar que a presença de LAS na concentração utilizada não apresentou efeitos tóxicos sobre a biomassa dos reatores, não interferindo no processo de remoção da matéria orgânica nem na produção de metano.

As eficiências de remoção de LAS em TDH típicos de projeto e operação de reatores UASB tratando esgoto sanitário são geralmente baixas. Isso demonstra a necessidade de estratégias de projeto e operação que melhorem essas eficiências. Observou-se que um maior TDH resultou em uma remoção mais eficiente tanto da matéria orgânica quanto do LAS.

A microaeração também mostrou um efeito positivo na remoção da matéria orgânica e, especialmente, do LAS, principalmente em reatores operados com TDHs maiores. No entanto, é provável que essa técnica precise ser utilizada em conjunto com outras estratégias de projeto e operação de reatores anaeróbios para maximizar a eficiência.

Além disso, é fundamental realizar estudos futuros com diferentes dosagens de microaeração, análises detalhadas de quantificação de LAS no lodo e análises microbiológicas da biomassa. Esses estudos são necessários para uma compreensão mais profunda das principais rotas de remoção deste surfactante em sistemas anaeróbios e microaeróbios. Também é importante investigar a influência da adição de mediadores redox na biodegradação de LAS.



AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o apoio obtido das seguintes instituições brasileiras: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - processo 400324/2022-9), Fundação de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Ceará (Funcap - processo PS1 -0186-00304.01.00/21 e FC3-0198-00051.02.00/22), CAPES, FAPEMIG e INCT ETEs Sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed. American Public Health Association, Washington.
2. BUARQUE, P. M. C. *et al.* Enhanced removal of emerging micropollutants by applying Microaeration to an anaerobic reactor. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 1 jul. 2019. v. 24, n. 4, p. 667–673.
3. CRUZ-SALOMÓN, A. *et al.* Biogas production from a native beverage vinasse using a modified UASB bioreactor. **Fuel**, 2017. v. 198, p. 170–174.
4. 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**, 1 fev. 2022. v. 806.
5. FIRMINO, Paulo Igor M. *et al.* Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems. **Bioresource Technology**, out. 2010. v. 101, n. 20, p. 7773–7779.
6. KRAYZELOVA, L. *et al.* **Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review.** **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**. Springer Netherlands.
7. LUO, Y. *et al.* Linear alkylbenzene sulfonate threats to surface waters at the national scale: A neglected traditional pollutant. **Journal of Environmental Management**, 15 set. 2023. v. 342.
8. MARINHO, Idayana C., *et al.* Effect of individual or combined physical and chemical factors on the anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulphonate, **Journal of Environmental Management**, 17 ago. 2022, v. 321, p. 115868.
9. MOTTERAN, F. *et al.* Metabolic routes involved in the removal of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) employing linear alcohol ethoxylated and ethanol as co-substrates in enlarged scale fluidized bed reactor. **Science of the Total Environment**, 1 nov. 2018. v. 640–641, p. 1411–1423.
10. NASCIMENTO, J. G. Da S. Do *et al.* Microaeration improves the removal/biotransformation of organic micropollutants in anaerobic wastewater treatment systems. **Environmental Research**, 1 jul. 2021. v. 198.
11. NGUYEN, D.; KHANAL, S. K. A little breath of fresh air into an anaerobic system : How microaeration facilitates anaerobic digestion process. **Biotechnology Advances**, 2018. v. 36, n. 7, p. 1971–1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.08.007>>.
12. OKADA, D. Y. *et al.* Optimization of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) degradation in UASB reactors by varying bioavailability of LAS, hydraulic retention time and specific organic load rate. **Bioresource Technology**, 2013. v. 128, p. 125–133.
13. OLIVEIRA, M. G. De *et al.* Effect of microaerophilic treatment on swine wastewater (SWW) treatment: Engineering and microbiological aspects. **Journal of Environmental Management**, 1 dez. 2021. v. 299.
14. PALMER, M., Hatley, H., 2018. The role of surfactants in wastewater treatment: impact, removal and future techniques: a critical review. **Water Resource**, v. 147, p. 60–72.
15. 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**, 2017, v. 40, p. 334-341.
16. SIQUEIRA, J. P. S. *et al.* Process bioengineering applied to BTEX degradation in microaerobic treatment systems. **Journal of Environmental Management**, 1 out. 2018. v. 223, p. 426–432.
17. ZHENG, Libing *et al.* Anaerobic membrane bioreactor for hygiene wastewater treatment in controlled ecological life support systems: Degradation of surfactants and microbial community succession. **Bioresource Technology**, 17 jul. 2023. V. 386, p. 129517.