



II-486 – AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO SURFACTANTE ALQUILBENZENO LINEAR SULFONADO NA ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA DE LODO ANAERÓBIO

Luiza Feitosa Cordeiro de Souza⁽¹⁾

Farmacêutica pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela UFPE.

Letícia Oliveira

Doutora pelo Departamento de Energia Nuclear da UFPE, pós-doutorado no Departamento de Engenharia Civil da UFPE, professora adjunta da UNIVASF

Savia Gavazza

Professora Adjunta do Centro Acadêmico do Agreste, Caruaru, UFPE

Lourdinha Florencio

Professor Associado do Departamento de Engenharia Civil. Laboratório de Saneamento Ambiental. Centro de Tecnologia e Geociências, UFPE

Mario Takayuki Kato

Professor Associado do Departamento de Engenharia Civil. Laboratório de Saneamento Ambiental. Centro de Tecnologia e Geociências, UFPE

Endereço⁽¹⁾: Laboratório de Saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, UFPE. Avenida Acadêmico Helio Ramos, S/N, Cidade Universitária. Recife, PE. CEP: 50740-530. Tel: (81) 2126-8228 – Fax: (81) 2126-8716. Email: luizas@gmail.com, kato@ufpe.br.

RESUMO

Dentre os tensoativos aniônicos utilizados na composição de materiais de limpeza destacam-se o alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), devido ao seu alto poder de detergência. É considerado biodegradável por sistemas aeróbios, com uma remoção de até 99%. Entretanto, em sistemas anaeróbios não há um consenso no percentual de biodegradação, em grande maioria abaixo de 50%. No Brasil, há um aumento na utilização de sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto, devido a sua alta eficiência na remoção de matéria orgânica, e aos baixos custos de implantação, operação e manutenção. Na utilizando deste tipo de tratamento, existe uma preocupação com os compostos de LAS que chegam a esses reatores através dos esgotos brutos. Este trabalho tem como objetivo verificar a influência do LAS na atividade metanogênica específica (AME) do lodo anaeróbio. O experimento consistiu em um teste de toxicidade com 05 tratamentos. Em todos foi utilizado a mesma concentração de lodo, 4 g/L de SSV e substrato, os ácidos graxos voláteis (AGVs), 2g/L de DQO. Em cada tratamento foi adicionado LAS em diferentes concentrações, 0, 2, 10, 20 e 100 mg/L. Um sexto tratamento foi montado com a mesma concentração de lodo, o LAS em concentração de 10 mg/L e não foi adicionado substrato. Pode-se observar que a produção de metano nos tratamentos com concentrações de 0 a 20 mg/L de LAS causam uma diminuição na produção de metano em torno de 5% e em concentrações de 100 mg/L a diminuição aumentou para 82%. No tratamento 06, onde não foi adicionado substrato, o volume de metano produzido apresentou-se condizente com a concentração de DQO inicial, relativa ao LAS. Portanto, através da produção de metano, sugere-se que o LAS em concentrações abaixo de 20 mg/L provoca uma interferência de até 5% na AME e em concentrações de 100 mg/L a interferência pode ser de em torno de 80%.

PALAVRAS-CHAVE: Alquilbenzeno linear sulfonado, atividade metanogênica específica, lodo anaeróbio.

INTRODUÇÃO

O alquil benzeno sulfonado linear (LAS) é um tensoativo aniônico sintético que devido a seu alto poder espumante e detergente é o tensoativo mais utilizado nos produtos de limpeza, como detergentes e sabões em pó. Sua estrutura molecular consiste em uma cadeia de carbono linear, chamada de cadeia alquílica, e um anel aromático sulfonado (grupamento fenila). A cadeia carbônica pode variar de 10 a 13 carbonos e sempre apresenta ligações saturadas. Com exceção dos carbonos das extremidades, o grupamento fenila pode ligar-se em qualquer um dos carbonos da cadeia linear. Desta maneira, são formados vários homólogos e isômeros de



posição, isto é, compostos com o mesmo número de carbonos e com lugares diferentes de ligação do grupamento fenila (PENTEADO, 2006).

Mesmo sendo considerado biodegradável, o LAS provoca diversos impactos ambientais indesejáveis. Ele é solúvel em água e corrosivo, em despejos de grandes proporções pode afetar consideravelmente a vida aquática. Um dos grandes problemas causados pelos tensoativos em geral é a formação de espumas, tanto em corpos d'água, quanto nas estações de tratamento de esgoto. Estas espumas podem carrear gases tóxicos e bactérias patogênicas devido ao seu baixo peso. Entre os principais danos causados ao meio aquático, destaca-se a diminuição do oxigênio dissolvido na água devido a redução da tensão superficial, a diminuição da permeabilidade da luz por manter partículas suspensas e o aumento da concentração de compostos xenobióticos presentes no sedimento por solubilização micelar. O LAS também pode ocasionar contaminação do solo e do lençol freático.

O LAS é considerado biodegradável por sistemas aeróbios, com uma taxa de remoção de em torno de 99%. Já nos sistemas anaeróbios não há um consenso sobre o percentual de biodegradação. Mungray (2007) observou remoção de 8 a 30 % em reatores tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) seguidos de lagoas de polimento. Segundo HERA (2007), a eficiência de remoção em um UASB varia de 5 a 44 %. Sanz (2003) também sugere que o LAS é degradado sob condições anaeróbias e em seu trabalho obteve 85% de remoção. Entretanto no Brasil, a tecnologia anaeróbia é amplamente utilizados nos sistemas de tratamento de esgoto, devido a sua alta eficiência de remoção de matéria orgânica e baixos custos de implantação, operação e manutenção. Por esse motivo há uma preocupação com a toxicidade do composto LAS nestes sistemas, já que o LAS esta presente nos esgotos brutos em diferentes concentrações.

Nos sistemas anaeróbios há um consorcio de microrganismos, em que uma depende da outra. São quatro etapas de degradação: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Em cada etapa age um grupo de organismos diferentes que se alimentam dos compostos liberados pela etapa imediatamente anterior. Na última etapa, a metanogênese, pode ser realizada por duas vias: a hidrogenotrófica e a acetoclástica. Elas se alimentam de hidrogênio e acetato, respectivamente, e ambas produzem metano e água. Alguns estudos indicam que o LAS interfere em alguma destas etapas. Segundo Möschel (2002), na etapa de acetogênese a degradação do acetato é mais comprometida do que a do propionato. Com a realização desta pesquisa buscou-se verificar a influência do alquilbenzeno sulfonado linear (LAS) na atividade metanogênica específica (AME) de um lodo anaeróbio, bem como determinar qual concentração deste composto torna-se tóxica aos microrganismos.

MATERIAL E MÉTODOS

Biomassa

O lodo foi coletado na Estação de Tratamento de Esgoto da Mangueira, localizada no bairro Mangueira na cidade do Recife-PE, em uma das oito células do reator UASB. Em laboratório este lodo foi elutriado e, posteriormente, realizada análises de sólidos suspensos totais e voláteis (SST e SSV, respectivamente) por análise gravimétrica (APHA, 2000). O primeiro procedimento visa à remoção de compostos orgânicos que podem interferir na realização da AME; o segundo visa à quantificação do percentual de microrganismos presentes no lodo e possibilita calcular a quantidade de lodo necessária para obter uma concentração pré-estabelecida; no caso deste experimento, utilizou-se 4g/L de SSV para cada frasco. Realizou-se também uma análise de LAS no lodo de inóculo, para verificar se antes do início do experimento o mesmo já possuía alguma concentração do composto adsorvido. O lodo foi aclimatado em uma sala a 30 ± 2 °C por 48 horas antes da sua inoculação nos frascos.

Teste de toxicidade

O teste de toxicidade foi realizado com frascos de soro com volume total de 600 mL, volume útil de 500 mL e *headspace* de 100 mL. Foram testados 6 tratamentos em triplicata. As concentrações de nutriente, de lodo e de substrato, quando adicionadas, foram fixas, variando-se apenas as concentrações de LAS, seguindo o seguinte delineamento:



- T1: nutriente + substrato (2g de DQO/L) + lodo
- T2: nutriente + substrato (2g de DQO/L) + lodo + 2 mg/L de LAS (0,05 g de DQO/L)
- T3: nutriente + substrato (2g de DQO/L) + lodo + 10 mg/L de LAS (0,25 g de DQO/L)
- T4: nutriente + substrato (2g de DQO/L) + lodo + 20 mg/L de LAS (0,50 g de DQO/L)
- T5: nutriente + substrato (2g de DQO/L) + lodo + 100 mg/L de LAS (2,50 g de DQO/L)
- T6: nutriente + lodo + 10 mg/L de LAS (0,25 g de DQO/L)

A solução nutriente (composta de macro e micro nutrientes) bem como a solução substrato usada como fonte de carbono (composta de uma mistura de ácidos graxos voláteis) foram desenvolvidas segundo Florêncio (1994). A concentração do substrato era composta acetato, propionato e butirato em uma proporção de 100:100:100 g/L. Nos frascos foi adicionado um volume da solução substrato para se obter 2 g DQO/L em cada reator. A solução mãe de LAS foi preparada a partir de uma solução comercial padrão de LAS (Deten, Camaçari, Bahia), a partir desta, foram feitas diluições distintas (1 mg LAS \cong 0,25 g DQO).

Os frascos permaneceram em uma sala climatizada a 30 ± 2 °C durante todo o experimento que durou 21 dias. Neste tempo foram realizadas medições de metano diariamente. Esta medição era realizada pesando o hidróxido de sódio deslocado pela entrada de metano em um frasco de soro invertido conectado ao frasco reator.

RESULTADOS OBTIDOS

A Tabela 1 mostra os resultados das análises do lodo antes de ser inoculado nos reatores. Os sólidos suspensos voláteis representam a quantidade de microrganismo, em gramas, para cada quilograma de lodo. A concentração de sólidos totais do lodo em reatores anaeróbios varia de 50 a 100 g de SST/kg de lodo e 90 a 95 % de teor de água (CAMPOS, 1999). A manutenção destas condições de biomassa nos reatores garante uma rápida estabilização total da matéria orgânica em um pequeno intervalo de tempo e aumenta a qualidade do efluente final.

Tabela 1: Resultados das análises de sólidos suspensos voláteis e LAS do lodo da ETE Mangueira utilizado nos experimentos

PARÂMETROS	VALORES MÉDIOS
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	88,6 g/kg de SSV
LAS	8,8 mg de LAS/g de SSV

Os valores de sólidos encontrados neste estudo estão de acordo com a literatura, mas é importante mencionar que apenas o controle da concentração de sólidos não garante uma alta eficiência ao reator. Um lodo com uma boa atividade metanogênica específica (AME) converte uma quantidade maior de matéria orgânica em metano com uma pequena quantidade de lodo por dia. Para culturas mistas, como utilizado no teste, uma AME de 0,05 a 0,5 g de CH₄-DQO/g SSV.d representa uma faixa usual para os sistemas anaeróbios.

A Figura 1 mostra a produção de metano nos reatores com diferentes concentrações de LAS durante o experimento. Pode-se observar que a produção de metano nos tratamentos T1 a T4 com LAS em concentrações de até 20 mg/L de LAS, apresentam um comportamento parecido, com as mais altas produções de metano. Já o tratamento T5, com 100 mg/L de LAS, apesar de ter a mesma concentração de AGVs que os tratamentos T1, T2, T3 e T4, produziram uma quantidade muito baixa de metano, cerca de 18%.

Já no tratamento T6, sem substrato, havia uma quantidade menor de matéria orgânica total, ou seja, somente de LAS (10 mg/L, equivalente a 0,25 g DQO/L), em relação aos outros tratamentos, implicando assim em uma menor produção absoluta de metano. Entretanto, muito interessante foi que a produção final de metano foi equivalente à carga orgânica de LAS adicionada.

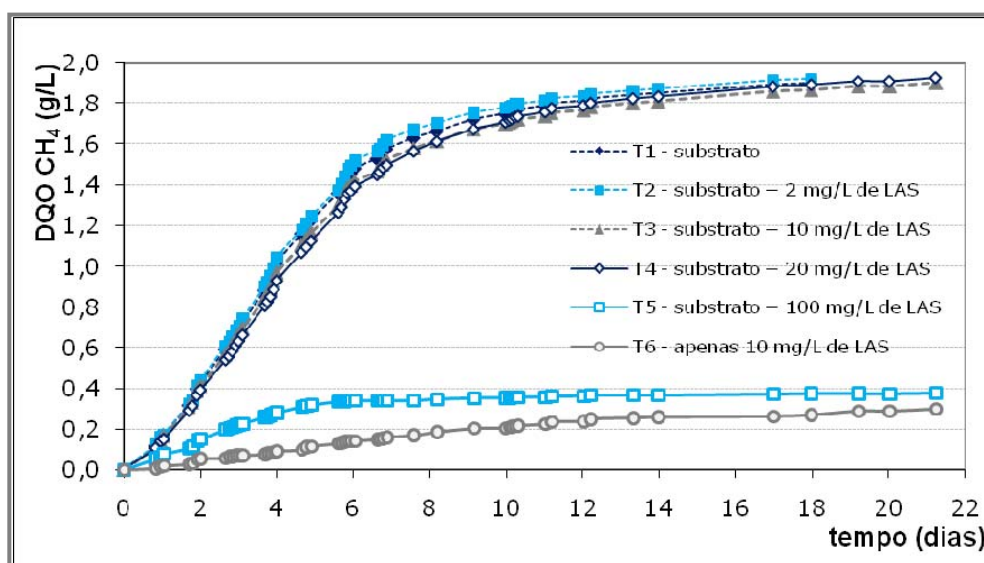


Figura 1: Produção de metano em reatores com diferentes concentrações de LAS.

A Tabela 2 mostra os valores médios da AME para cada tratamento. De acordo com o teste de Turkey os valores de AME dos reatores com até 20 mg/L de LAS não apresentaram diferenças significativas entre si, mostrando que estas concentrações de LAS não interferem na produção de metano pelas bactérias metanogênicas. Os tratamentos T2, T3 e T4 provocaram uma pequena interferência na AME do lodo anaeróbio, em torno de 3, 1 e 6%, respectivamente. O T3, apesar de apresentar uma concentração de LAS maior que o T2, apresentou menor interferência. Segundo Garcia (2006), em concentrações de LAS na faixa de 5 a 10 mg/L, há um aumento na produção de metano e com concentrações superiores agem de forma contrária, inibindo a metanogênese. Sugere-se que o LAS em concentrações de até 10 mg/L auxilia na solubilização dos compostos, aumentando a velocidade de degradação pelas bactérias anaeróbias. Ao contrário, nos reatores com 100 mg/L de LAS ocorreu a inibição da degradação da matéria orgânica de 82%.

Comparando o tratamento T6 com os anteriores, verificou-se uma diferença significativa da AME, mostrando uma baixa velocidade na produção de metano pelas bactérias anaeróbias.

Tabela 2: Resultados da AME nos reatores com variação da concentração de LAS

Tratamentos	DQO Total* (g/L)	LAS (mg/L)	AME (g de CH ₄ -DQO.g SSV ⁻¹ .d ⁻¹)	Teste de Turkey
T1	2	0	0,25 ± 0,01	a
T2	2,05	2	0,243 ± 0,004	a
T3	2,25	10	0,247 ± 0,004	a
T4	2,5	20	0,2360 ± 0,0001	a
T5	4,5	100	0,046 ± 0,004	b
T6	0,25	10 (substrato)	0,031 ± 0,002	b

Teste Tukey a 5% de probabilidade; DMS = 6,03 g de CH₄-DQO.g SSV⁻¹.d⁻¹

* Soma da DQO do substrato e do LAS

O valor da AME sem a interferência do LAS. Comparando os outros tratamentos 02, 03 e 04 com o tratamento 01, podemos verificar que a inibição na AME não ultrapassou 5%. Isto mostra que o LAS nas concentrações de 2, 10 e 20 mg/L não causam graves danos a atividade microbiana. Já comparando o tratamento 05 com o 01, observamos uma interferência de em torno de 82%. No tratamento 06, onde não foi adicionado substrato, observamos que a produção de metano foi inferior aos demais tratamentos. Entretanto havia uma quantidade menor de matéria orgânica total, ou seja, somente de LAS (10 mg/L, equivalente a 0,25 g DQO/L). Neste tratamento a quantidade de metano produzida foi equivalente à carga orgânica de LAS adicionada.



CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que concentrações de LAS de até 20 mg/L a interferência na atividade metanogênica específica da biomassa anaeróbia não é significativa, e apresenta percentuais inferiores a 6%. Já em concentrações de 100 mg/L a interferência na AME apresenta percentuais em torno de 82%. Mesmo trabalhando com baixas concentrações de LAS e como única fonte de carbono, a produção de metano não ficou comprometida, resultando em valor equivalente à carga adicionada.

AGRADECIMENTOS

À DETEN (Camaçari, Bahia), CNPq/CT-HIDRO (bolsa mestrado), FACEPE (Programa PRONEX), à Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA), aos colegas do LSA-UFPE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA-AWWA-WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20 ed. New York, 2000
2. CAMPOS, J. R.; *Tratamento de esgoto sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 464 p.
3. FLORÊNCIO, L. *The fate of Methanol in anaerobic bioreactors*. Ph.D. dissertation. Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands 1994
4. GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; SÁNCHEZ-LEAL, J.; RIBOSA, I. Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research*, v. 40, p. 2958-2964, 2006.
5. HUMAN AND ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT. HERA-LAS: Human and Environmental Risk Assessment on Ingredients of European Household Cleaning Products: LAS, Linear Alkylbenzene Sulphonate. CAS No. 68411-30-3, Version 3.0, 2007.
6. MÖSCHE, M.; MEYER, U. Toxicity of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic digestion: influence of exposure time. *Water research*, v. 36, p. 3253-3260, 2002.
7. MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Anionic surfactants in treated sewage and sludges: risk assesement to aquatic and terrestrial environments. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 2919-2929, 2007.
8. PENTEADO, J. C. P.; SEOUD, O. el; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: Uma abordagem ambiental e analítica. *Química Nova*, v.29, n. 5, p. 1038-1046, 2006.
9. ROCHA, M. A. G. *Estudos da atividade metanogênica de lodos e da biodegradabilidade anaeróbia de efluentes de indústrias de bebidas* 2003. 130 f. Dissertação (mestrado em engenharia civil, Área de concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
10. SANZ, J. L.; CULUBRET, E.; FERRER, J.; MORENO, A.; BERNA, J. L. Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors, *Biodegradation*, v. 14, p. 57-64, 2003.