

II-507 - REMOÇÃO DE SURFACTANTES ANIÔNICOS PELA ROTA SULFETOGENICA

Luciana de Melo Pirete⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Uberlândia. Mestranda em Processos Ambientais pelo Programa de Pós Graduação em Qualidade Ambiental pela Universidade Federal de Uberlândia.

Soryane de Paula Menezes⁽²⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Uberlândia.

Sueli Moura Bertolino⁽³⁾

Bacharel e licenciada em Química pela Universidade Federal de Viçosa, MG. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto, MG. Doutora em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Ouro Preto.

Endereço⁽¹⁾: Rua Professor João Luis, 215 apto 102- Finotti - Uberlândia - MG - CEP: 38.408-098 - Brasil - Tel: (34) 99123-4043 - e-mail: lucianampirete@gmail.com

RESUMO

O tratamento biológico para estações de tratamento de efluentes industriais e domésticos têm intensificado tanto para a adoção de medidas mitigadoras, quanto para sistemas de reúso de água. Dentro da complexidade da composição dos efluentes, os detergentes, são os que mais se destacam no alto teor e em função da ineficiência dos processos de remoção das ETEs convencionais. Os principais detergentes comerciais são compostos por surfactantes aniônicos, especificamente o composto Linear Alquilbenzeno Sulfonato que apresenta estruturas anfipáticas e com propriedades específicas, tais como a formação de espuma. Uma das alternativas de remoção é a implantação e adaptação biológica em tratamentos terciários adotados nas estações de tratamento de esgoto. Em sistemas de tratamentos secundários de efluentes, os reatores anaeróbios de fluxo ascendente são combinados com flotação, e esta injeção de ar no efluente na presença de surfactantes gera formação de espumas sobre o meio, sendo sua presença de difícil remoção e passiva de subprodutos recalcitrantes quando reagidos com anti-tensiômetros. Assim, a remoção de sulfatos nestes compostos é de suma importância a partir da rota biológica de bactérias sulfetogênicas, seguindo de suas características fisiológicas que favorecem na remoção de sulfatos em tratamento de efluentes. Neste contexto, o objetivo do trabalho foi adaptar bactérias redutoras de sulfato (BRS) para remoção do composto linear alquilbenzeno sulfonato (LAS) em meio anaeróbio. A partir de ensaios de batelada para adaptação da cultura seguidos de análises de pH e DQO ao longo do tempo, foi concluído que a eficiência de biorredução do sulfonato pode ser uma variável direta à concentração de alimentação dos experimentos.

PALAVRAS-CHAVE: Sulfato, surfactantes, sulfetogenese.

INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes industriais é um dos instrumentos da gestão pública e ambiental; esta prática além de condizer com as legislações vigentes também é responsável pela mitigação de impactos ambientais (BERTOLETTI, 1989).

Segundo um levantamento de dados de tratamento de efluentes adotados no Brasil em 2016, Tabela 1, as formas de tratamento dos efluentes dos municípios mais populosos refere-se ao tratamento anaeróbio equivalente aos reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB ou RAFA), por apresentarem alta eficiência de remoção de carga orgânica em ambiente controlado e em menor área útil, Tabela 2 (SPERLING, VON 2016).

Tabela 1: Levantamento quantitativo de efluente no Brasil.

Região	Volume do efluente coletado/Volume da água consumida	Volume do efluente tratado/volume do efluente coletado
Norte	16,6%	85,3%
Nordeste	34,2%	78,1%
Sudeste	66,0%	64,3%
Sul	43,1%	78,9%
Centro-oeste	49,9%	91,6%
Total	54,2%	69,4%

Fonte: Urban wastewater treatment in Brazil.(Sperling, Von, 2016)

Tabela 2: Formas de tratamento dos principais municípios brasileiros.

Município/UF	Forma de tratamento
Rio de Janeiro/RJ	Anaeróbio
Curitiba/PR	Anaeróbio
Maranhão/MA	Anaeróbio
Belo Horizonte/MG	Anaeróbio
Fortaleza/CE	Anaeróbio
Campinas/SP	Anaeróbio
São Paulo/SP	Aeróbio

Fonte: Urban wastewater treatment in Brazil.(Sperling, Von, 2016)

O tratamento anaeróbio adequa-se a processos biotecnológicos com estudos de rotas metabólicas na remoção de compostos do efluente, além de abrigar menor área útil e obter remoções com menor tempo. Sua utilização têm se intensificado para efluentes industriais e domésticos.

Dentro da complexidade da composição dos efluentes, os detergentes são os que mais se destacam em função do seu uso generalizado, principalmente a nível industrial na lavagem de produtos e resíduos do processo operacional (SUÁREZ et al., 2012). A composição dos principais detergentes comerciais é predominada pelos surfactantes aniônicos, especificamente, o composto linear alquilbenzeno sulfonato correspondente a 80% da composição dos seus compostos (SUBTIL; MIERZWA; HESPANHOL, 2014).

Neste contexto, os constituintes dos surfactantes apresentam alto potencial poluidor, quando são lançados ao corpo hídrico sem tratamento adequado (LECHUGA et al., 2016). A concentração média encontrada em efluentes domésticos varia de 14,0 mg/L a 27,0 mg/L e em efluentes industriais aproximadamente 50,0 mg/L (CESIO, 2012). Segundo a Resolução CONAMA nº 430 de 17 de março de 2011, a concentração máxima de tensoativos em efluentes é de 0,5 mg/L LAS, para o lançamento em corpos hídricos (BRASIL, 2005).

Dentre os impactos gerados pela alta concentração de surfactantes no meio aquático, destaca-se o comprometimento da qualidade da água por alterar os parâmetros físico-químicos como pH e dureza, e por meio da redução da tensão superficial da água, alterando na dissolução do oxigênio para o meio aquático (LECHUGA et al., 2016).

Nas estações de tratamento de esgotos, a remoção de surfactantes ocorre em processos anaeróbios dos reatores de fluxo ascendente combinados a níveis de tratamentos terciários com índices de remoção de 70 a 90% (SUÁREZ et al., 2012) Porém, com o processo de flotação, por exemplo, a injeção de ar no efluente na presença de surfactantes gera formação de espumas sobre o meio. A presença desta é de difícil remoção e passivo de subprodutos recalcitrantes, quando reagidos com anti-tensiômetros. Além disso, a espuma formada quando lançada em corpos receptores contribui para o maior carreamento de sólidos suspensos, podendo aumentar a turbidez e reduzir a infiltração de luz no meio aquático.

Devido aos impactos ambientais causados por lançamentos de efluentes com alta concentração de surfactantes, setores públicos e privados têm mostrado interesse na demanda por tecnologias de remoção deste contaminante (CIABATTIA et al., 2009).

Como uma das alternativas, a utilização das Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) viabiliza o tratamento biológico dos efluentes com altas concentrações de sulfatos, movido pela maior eficiência e facilidade de

operação comparada a demais tecnologias físicas e químicas. Os compostos sulfatados são um dos co-fatores de aceptor de elétrons na fermentação, consumo do sulfato gerando o ácido sulfídrico (H_2S) como produto das reações metabólicas. O processo descrito é conhecido como biorredução de sulfato, ocorrendo formações de ácidos e sulfetos de hidrogênio podendo provocar variações de pH e alterações na classificação e potabilidade da água (DINKEL, V., et al, 2010).

O teor de matéria orgânica em efluentes após tratamento secundário é baixo, o que dificulta o desenvolvimento microbiano das BRS, o que fazem necessários estudos relacionados à adaptação destas bactérias (NUNES; SOARES; RUBIO, 2003)

Neste contexto, a implantação de sistemas MBRs em meio anaeróbio com inóculo das BRS poderá promover a biodegradação do composto Linear Alquilbenzeno Sulfonato (LAS); tal tecnologia se mostra eficiente tanto pela otimização de operação quanto pela viabilidade energética de manutenção.

Assim, o projeto de estudo tem como objetivo adaptar bactérias redutoras de sulfato (BRS) para remoção do composto linear alquilbenzeno sulfonato (LAS) em meio anaeróbio.

METODOLOGIA UTILIZADA

ENSAIO DE BATELADA – REDUÇÃO DE SULFATO

A seleção das bactérias foi feita por ensaios de batelada a partir de diferentes concentrações do Linear Alquilbenzeno Sulfonato P.A. (LAS). O inóculo utilizado nesse trabalho foi realizado por adaptações do lodo anaeróbio do reator UASB da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE – Uberabinha) da cidade de Uberlândia/MG.

A adaptação começou após 48 horas do acondicionamento do lodo. O reator foi alimentado como meio Postgate B modificado com 5mg/L de LAS, três vezes por semana durante quatro meses.

Após adaptação, foram utilizados frascos de incubação de 500 mL, considerando o volume útil de 480 mL. Uma alíquota de 48 mL do inóculo do reator de adaptação, correspondente a 10% v/v, juntamente com 432mL de meio Postgate B modificado, foi adicionado nos frascos em triplicata a cada experimento. Para comparação dos resultados em cada experimento um frasco de 500 mL com 480 mL de meio Postgate B foi utilizado como controle.

Foram realizados quatro experimentos para avaliar a eficiência da redução de sulfato com diferentes concentrações de LAS. No experimento 1 não foi adicionado nenhuma concentração de LAS, nos experimentos 2, 3 e 4 foram adicionadas diferentes concentrações de LAS nas Tabela 3 e Figura 1.

Tabela 3: Seleção de bactérias por ensaios a diferentes concentrações de LAS P.A.

EXPERIMENTO	CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO (mg/L)
1	0,0
2	5,0
3	10,0
4	15,0



Figura 1: Reatores anaeróbios para adaptação das BRS.

Os ensaios físico-químicos de batelada para a seleção de BRS do composto LAS são descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros e técnicas analíticas utilizadas.

PARÂMETROS	TÉCNICA ANALÍTICA	UNIDADE
pH	Direto, Potenciométrico	-----
DQO	Standard Methods, Refluxo Aberto	mg/L
Sulfatos	Standard Methods, Método Turbidimétrico	mg/L

RESULTADOS OBTIDOS

ENSAIO DE BATELADA – REDUÇÃO DE SULFATO

Os valores de pH, DQO e concentração de sulfatos ao longo do tempo do experimento de batelada em relação à seleção das BRS são visualizados nas Figuras 2, 3 e 4, sob variações de temperatura de $25 \pm 1^\circ \text{C}$ a $29 \pm 1^\circ \text{C}$.

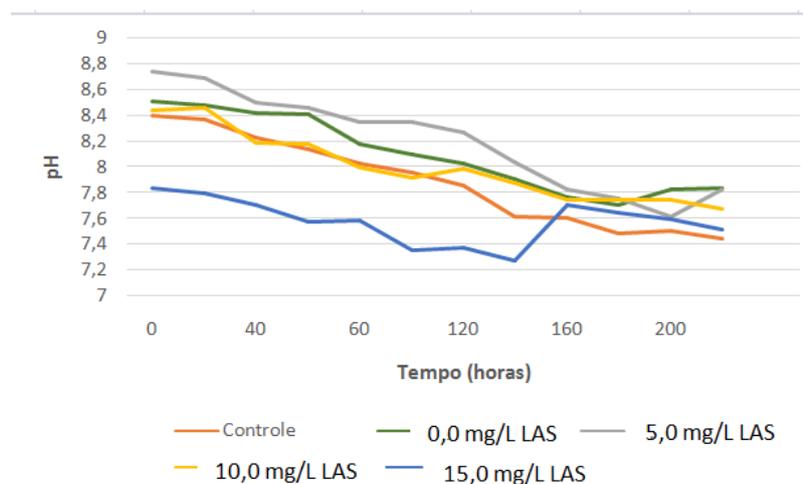


Figura 2: Valores pH dos ensaios de batelada em diferentes experimentos ao longo do tempo.

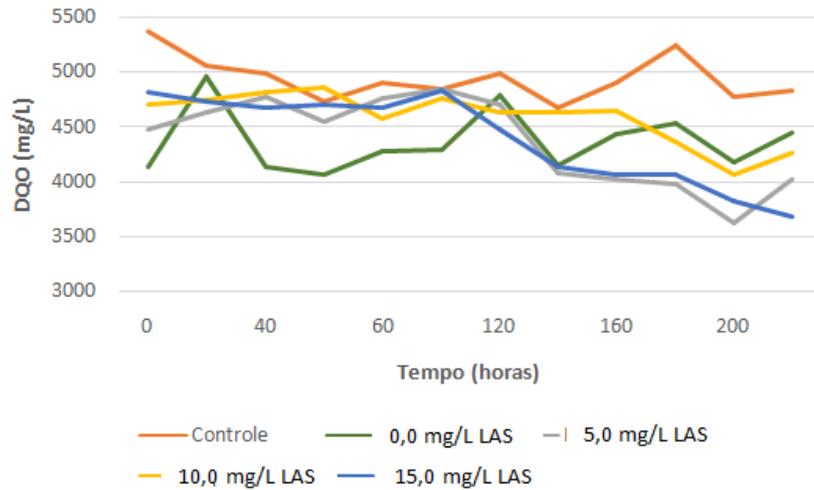


Figura 3: Valores de DQO das análises de batelada ao longo do tempo.

Os valores das eficiências de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e seu consumo final são visualizados na Tabela 5, para cada concentração diferente de meio.

Tabela 5: Consumo final de DQO para cada experimento.

EXPERIMENTO	CONSUMO FINAL DQO (mg/L)	EFICIÊNCIA (%)
1	234,37	4,63
2	605,00	9,89
3	487,50	9,30
4	1058,30	23,63

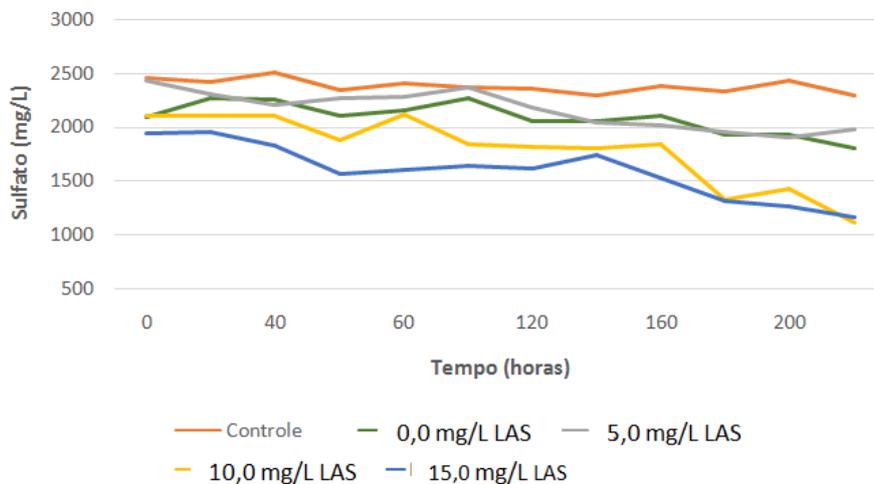


Figura 4: Valores de sulfato das análises de batelada ao longo do tempo.

As eficiências de remoção do composto LAS foram calculadas pela equação 1 e visualizados na Tabela 6, para cada concentração diferente de meio.

$$E (\%) = \frac{E \text{ inicial} - E \text{ final}}{E \text{ inicial}} \quad \text{equação (1)}$$

Tabela 6: Eficiências de remoção do LAS para cada experimento.

EXPERIMENTO	CONCENTRAÇÃO INICIAL (mg/L)	EFICIÊNCIA (%)
1	0	14,14
2	5	18,58
3	10	32,11
4	15	40,16

ANÁLISE DOS RESULTADOS

De acordo com a Figura 2, observa-se a redução do pH nas últimas 120 horas do experimento, devido a formação de ácidos orgânicos (acético, propionico, etc) (Bertolino, et al., 2012) no processo preliminar da fermentação; posteriormente é observada a alcalinidade ao longo das 160 horas, movido pela redução do sulfato a íons sulfeto, um dos produtos finais das reações, equações 2, 3 e 4.



Na Figura 3, a remoção de DQO pela atividade sulfetogênica, após passar pelo período de adaptação, foi de 4,63%, 9,89%, 9,30%, 23,63 % para os respectivos quatro meios. Sendo que, o consumo de DQO foi mais satisfatório no experimento de maior teor de LAS, assim a matéria orgânica consumida foi mais satisfatória pelas bactérias em maiores concentrações de sulfatos a serem reduzidos.

Em relação à Figura 4, as remoções médias de sulfato encontradas para as BRS foram de 14,14%, 18,58%, 32,11%, 40,16%, para os respectivos quatro meios. A maior eficiência da biorredução do sulfato foi em meio com maior concentração de LAS, sendo que esta eficiência se comportou como uma variável direta à concentração de alimentação dos experimentos.

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Nos tratamentos, as bactérias redutoras desempenharam média remoção de sulfato e uma remoção satisfatória de DQO; sendo que a remoção máxima de sulfato utilizando LAS como fonte de carbono e elétrons foi no experimento com concentrações maiores.

Este processo pode ser satisfatório quando inoculadas as BRS ao sistema MBR na retenção de surfactantes aniônicos do tipo sulfonatos.

O emprego da tecnologia de membranas associada à BRS para o tratamento de efluentes viabilizaria os custos que são gastos por anti-tensiômetros, além de promover a remoção completa dos surfactantes e adequar à legislação vigente. Além disso, o desenvolvimento progressivo deste projeto proporcionará um fornecimento acessivo de processos de membranas para a aplicação no saneamento básico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. 1986. Água: determinação de potencial hidrogeniônico – NBR 9251. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Normas Técnicas.
2. ABNT. 1988. Água: determinação de demanda química de oxigênio – NBR 10357. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Normas Técnicas.
3. ABNT. 1992. Água: determinação de surfactantes aniônicos – NBR 10738. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Normas Técnicas.
4. BERTOLETTI, E. Tratabilidade e toxicidade de efluentes industriais. **Engenharia sanitária**, v. 28, n. 1, p. 38–41, jan. 1989.
5. BERTOLINO, S. M. et al. Implications of volatile fatty acid profile on the metabolic pathway during continuous sulfate reduction. *Journal of Environmental Management*, v. 103, n. 0, p. 15–23, 30 jul. 2012

6. CIABATTIA, I. et al. Demonstration of a treatment system for purification and reuse of laundry wastewater. **Desalination**, Engineering with Membranes 2008 Membrane Processes: Development, Monitoring and Modelling From the Nano to the Macro Scale Engineering with Membranes 2008. v. 245, n. 1–3, p. 451–459, 15 set. 2009.
7. DINKEL, V., et al. Kinetics of anaerobic biodegradation of glycerol by sulfate-reducing bacteria. *Applied Biochemistry and Microbiology*, v.46, n.7, p.712-718. 2010.
8. LECHUGA, M. et al. Acute toxicity of anionic and non-ionic surfactants to aquatic organisms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 125, p. 1–8, mar. 2016.
9. NUNES, D.G.; SOARES, A.C.; RUBIO, J. Remoção de íons sulfato de águas de drenagem ácida de carvão por precipitação química. 2003.
10. SUÁREZ, L. et al. Membrane technology for the recovery of detergent compounds: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1859–1873, 25 nov. 2012.
11. SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Comparison between a conventional membrane bioreactor (C-MBR) and a biofilm membrane bioreactor (BF-MBR) for domestic wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 683–691, set. 2014.
10. VON SPERLING, M. Urban wastewater treatment in Brazil. Inter American Development Bank Technical Note; 970, ago.2016