

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE METANO EM REATOR ANAERÓBIO EM BATELADA COM ESGOTO SANITÁRIO E MICROPOLUENTE EMERGENTE TRICLOSAN

Jennifer Liani ¹; Caroline Fabiane Granatto ²; Maria Bernadete Amâncio Varesche ³

Laboratório de Processos Biológicos (LPB), Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP).

Resumo

O bactericida triclosan (TCS) é utilizado em produtos de higiene doméstica e industrial e acaba disperso em diversos compartimentos ambientais, podendo causar graves alterações a biota. Por isto, a importância de pesquisas sobre a biorremediação desse poluente. Para tanto, foram avaliadas, em reatores em batelada, o potencial metanogênico de lodo anaeróbio submetido a diferentes concentrações de TCS ($0,1\text{-}1,0 \text{ mg L}^{-1}$) em esgoto sanitário. A adição de TCS não afetou a produção de metano (P), pelo contrário, notou-se aumento de P de $2.756\pm119 \text{ }\mu\text{mol}$ para $50.964\pm257 \text{ }\mu\text{mol}$ em $0,1 \text{ mgTCS L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mgTCS L}^{-1}$, respectivamente. Além disso, o TCS não prejudicou a remoção de matéria orgânica, sendo de $89\pm0,13\%$, $87\pm0,09\%$ e $86,3\pm0,42\%$ para a condição controle, $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Logo é esperado que, para tais concentrações de TCS em esgoto sanitário, seja possível a remoção do bactericida por meio da digestão anaeróbia.

Palavras-Chave: Bactericida. Recalcitrante. Degradação Anaeróbia.

Abstract

The bactericide triclosan (TCS) is used in household and industrial hygiene products and ends up dispersed in several environmental compartments, which can cause serious changes to biota. For this reason, it is important to research the bioremediation of such pollutant. In this scenario, in batch reactors, the methanogenic potential of anaerobic sludge subjected to different concentrations of TCS ($0.1\text{-}1.0 \text{ mg L}^{-1}$) in sanitary sewage. The addition of TCS did not affect the production of methane (P), on the contrary, there was an increase in P from $2,756 \pm 119 \text{ }\mu\text{mol}$ to $50,964 \pm 257 \text{ }\mu\text{mol}$ in 0.1 mgTCS L^{-1} and 1.0 mgTCS L^{-1} , respectively. In addition, the TCS did not impair the removal of organic matter, being $89 \pm 0.13\%$, $87 \pm 0.09\%$ and $86.3 \pm 0.42\%$ for the control condition, 0.1 mg L^{-1} and 1.0 mg L^{-1} , respectively. It

is therefore expected that, for such concentrations of TCS in sanitary sewage, it is possible to remove the bactericide by means of anaerobic digestion.

Keywords: Bactericidal. Recalcitrant. Anaerobic degradation.

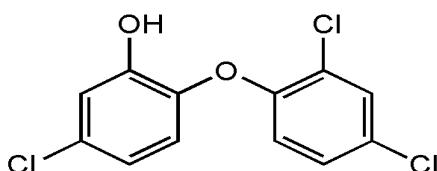
1 Introdução

O bactericida triclosan (TCS) é usado em ampla gama de produtos de cuidados domésticos, tais como sabonetes antimicrobianos, cremes dentais, desodorantes e produtos dermatológicos. Devido a maioria destes produtos serem utilizados em procedimentos de higiene diárias, TCS é comumente identificado em esgoto doméstico e sanitário em concentrações de 0,0368-0,6781 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GROSSELI et al., 2016). Além disso, por ser recalcitrante a diversos mecanismos de remoção, atinge matrizes ambientais por meio de descarte de efluente das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), sendo comumente detectado em águas superficiais em 0,0022-0,066 $\mu\text{g L}^{-1}$, (MONTAGNER et al., 2014). Desta forma, TCS é classificado como micropoluente emergente devido aos efeitos adversos que pode ocasionar em organismos aquáticos e frequente detecção em ambientes naturais.

Os mecanismos de toxicidade do TCS estão relacionados a inibição da síntese de ácidos graxos das células microbianas, sendo prejudicial ao sintrofismo entre algas e bactérias e, consequentemente, pode dificultar a eutrofização natural de águas superficiais. A toxicidade do TCS também pode alcançar níveis tróficos superiores, como por exemplo, dificultar a eclosão de ovos de peixes, a sua habilidade de defesa e inclusive gerar danos em seu DNA (ESCARRONE, 2015; ORVOS et al., 2002).

A maioria dos estudos sobre TCS são de monitoramento ambiental. Pesquisas relacionadas a sua biorremediação e sobre a comunidade microbiana envolvida no processo são escassos. Diante do exposto, o objetivo do presente estudo foi avaliar, em reatores em batelada, o potencial metanogênico de lodo granular submetido a diferentes concentrações de TCS em esgoto sanitário.

Figura 1 – Estrutura do TCS.



Fonte: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> e <http://chemspider.com>

2 Metodologia

O TCS foi proveniente de uma farmácia de manipulação localizada na cidade de Araraquara-SP (Brasil) e o lodo de inóculo de reator UASB de tratamento de água residuária de avicultura. O lodo foi previamente acondicionado sob agitação (100 rpm) e mantido em 30°C até exaurir as fontes de carbono disponíveis.

Os ensaios foram realizados em triplicata de reatores em bateladas em frascos Duran® de 500 ml. Os reatores foram inoculados com 2 g L⁻¹ de sólidos totais voláteis (STV) e esgoto sanitário coletado pós-tratamento preliminar da ETE de São Carlos-SP (Brasil), totalizando 250 ml de volume reacional e 250 ml de headspace preenchido com N₂ (100%). Os reatores foram selados com tampa de butila e rosca plástica, mantidos sob agitação de 100 rpm e climatizados à 30°C. Nos reatores Controle foram adicionados apenas o lodo de inóculo e esgoto sanitário, já nos ensaios 1 e 2 foram adicionados também 0,1 mg L⁻¹ e 1 mg L⁻¹ de triclosan, respectivamente.

A produção de metano foi monitorada em cromatógrafo em fase gasosa (GC) 2010 (Shimadzu, Japão). O ajuste dos dados foi feito pela equação de Gompertz modificada (Zwietering et al., 1990) no software OriginPro 8.0® para calcular a produção máxima de metano (P), velocidade máxima de produção de metano (Vm) e tempo para iniciar a produção de biogás (λ). E foram realizadas análises em amostras aquosas no início e ao final da operação dos reatores, tais como ácidos orgânicos voláteis (AOV) (Penteado et al., 2013), alcalinidade (Ripley et al., 1986), demanda química de oxigênio (DQO) e pH (APHA, 2005).

3 Resultados e Discussão

Os parâmetros cinéticos obtidos, com base na curva de produção acumulada de metano e de remoção de matéria orgânica podem ser verificados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos da produção de metano e remoção de matéria orgânica.

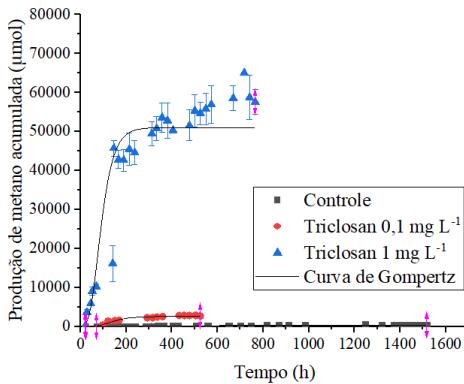
Ensaio	Concentração triclosan (mg L ⁻¹)	P (μmol)	Vm (μmol h ⁻¹)	λ (horas)	R ²
Controle	-	406±7,90	528±15,50	400±15	99
1	0,1	2.756±119	123±10,22	80±10	98
2	1,0	50.964±257	76±3,91	20±8	98
Demandia Química de Oxigênio (DQO)					

	Inicial (mg L ⁻¹)	Final (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
Controle	517±16	56,15±0,68	89±0,13
1	643±25	82,81±0,60	87±0,09
2	676± 7,8	92,27±2,85	86,3±0,42

Foram observados maiores P para os Ensaios 1 e 2 em relação ao Controle ($406\pm7,90 \mu\text{mol}$), destacando-se ainda que no Ensaio 2 ($50.964\pm257 \mu\text{mol}$) obteve valores superiores ($2.756\pm119 \mu\text{mol}$) ao ensaio 1 com 1,0 e 0,1 mg L⁻¹ de TCS, respectivamente. Por meio desses dados foi possível observar que o aumento da concentração TCS do Ensaio 1 para o 2 não afetou a produção de metano. Pelo contrário, o aumento da matéria orgânica de $517\pm16 \text{ mg L}^{-1}$ (Controle) para $676\pm7,8 \text{ mg L}^{-1}$ (Ensaio 2), devido a adição de TCS, se estabeleceu como fonte adicional de carbono e energia para os microrganismos anaeróbios presentes no reator. Além disso, notou-se que a remoção de matéria orgânica foi semelhante entre a condição Controle e Ensaios 1 e 2, sendo de $89\pm0,13\%$, $87\pm0,09$ e $86,3\pm 0,42$, de $517\pm16 \text{ mg L}^{-1}$, $643\pm25 \text{ mg L}^{-1}$ e $676\pm 7,8 \text{ mg L}^{-1}$ inicial, respectivamente. Esses resultados estão em concordância com a literatura. Para maiores concentrações de TCS que as do presente estudo, Granatto (2021) também não observaram efeito inibitório na atividade metanogênica para ensaio com 3,6 mgTCS L⁻¹ em relação ao ensaio sem o fármaco, ambos aplicados em reatores anaeróbios (2 gSTV L^{-1}), sendo a P para o ensaio com TCS maior que o ensaio com o esgoto sanitário, $1.450\pm42 \mu\text{mol}$ e $855\pm5 \mu\text{mol}$, respectivamente.

De acordo com Espósito (2012), a presença de substratos complexos pode afetar a curva de produção acumulada de metano, fazendo com que a curva atinja o platô antes dos substratos serem degradados por completo; posteriormente, mesmo que a produção de metano continue, ela ocorre de forma mais lenta. Isso é observado por meio da curva de Gompertz (Figura 2), em que no Ensaio 2 (com maior concentração de TCS) observou-se o platô mais rápido que os demais. Além disso, sua Vm foi menor que as demais, sendo $528\pm15,50 \mu\text{mol h}^{-1}$, $123\pm10,22 \mu\text{mol h}^{-1}$ e $76\pm3,91 \mu\text{mol h}^{-1}$, para Controle e Ensaios 1 e 2, respectivamente. Isso ocorre devido a complexidade da estrutura molecular de TCS, que possui átomos de cloro ligados a anéis aromáticos.

Figura 2 – Curva de Gompertz do ensaio controle, ensaio 1 (0,1 mgTCS L⁻¹) e ensaio 2 (1 mgTCS L⁻¹).



Fonte: Liani, J.; Granatto, C. F.; Varesche, M. B. A. (2020).

Foi observado que o pH inicial e final mantiveram-se próximo a neutralidade (~7) em todas as séries experimentais, sendo ideal condição metanogênica (SPEECE et al., 1996). Notou-se também baixa variação de AOV totais durante a operação dos reatores e aumento da alcalinidade total que exerce efeito tampão no sistema (Tabela 3). Portanto, pode-se observar estabilidade reacional do sistema anaeróbio para os três ensaios e, portanto, adaptação dos microrganismos presentes no lodo de inóculo ao TCS.

Tabela 3 – Valores iniciais e finais de pH, alcalinidade total e AOV total.

	pH		Alcalinidade total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)		AOVt (mgHAC L ⁻¹)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	final
Controle	6,8	7,8	113	213	13,63	25,75
1	6,6	7,2	96,85	199,71	13,42	11,93
2	6,5	7,2	111,62	227,42	23,42	23,68

Além disso, é possível inferir sobre adaptação do inóculo por meio do tempo para iniciar a produção de metano (λ), que foi bem menor para o Ensaio 2 (20 ± 15 h), em relação ao Controle (400 ± 15 h) e Ensaio 1 (80 ± 10 h). A discrepância em λ pode ter ocorrido devido ao estímulo que TCS exerceu no metabolismo dos microrganismos, sendo relatado algo semelhante por Motteran et al., (2014). Tais autores avaliaram a degradação de surfactantes em reatores anaeróbios e observaram que o aumento da concentração do surfactante Álcool Etoxilato (LAE) resultou em menor λ , sendo de $8,9 \pm 2,6$ h na ausência do LAE e de 0,1 h para $123,4 \pm 34$ mg L⁻¹ de LAE.

4 Conclusão

A presença de TCS interferiu na cinética de transformação da matéria orgânica a

metano. Maiores concentrações de TCS resultaram em maior produção de metano, porém em menores velocidade de produção. Entretanto, a presença do bactericida não afetou a remoção da matéria orgânica e não gerou desequilíbrio ao reator, uma vez que foi observado estabilidade reacional do sistema anaeróbio de acordo com os parâmetros pH, alcalinidade total e AOV total.

Referências

- APHA, A. Standard methods for the examination of water and waste water. **American Public Health Association**, ed. 21, Washington, DC, 2015.
- ESCARRONE, A. L. V. Perfil de assimilação e efeitos da exposição ao triclosan em poecilia vivipara. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2015.
- ESPOSITO, G. Enhanced bio-methane production from co-digestion of different organic wastes. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 33, n. 24, p. 2733–2740, 2012.
- GRANATTO, Caroline F. et al. Influence of metabolic cosubstrates on methanogenic potential and degradation of triclosan and propranolol in sanitary sewage. **Environmental Research**, p. 111220, 2021.
- GROSSELI, G. M. Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto aeróbia e anaeróbia. **Universidade Federal de São Carlos**, p. 119, 2016.
- MONTAGNER, C. C. Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil-the need for regulatory actions. **Environmental Science and Pollution Research**, 2014.
- MOTTERAN, F. Methanogenic potential of an anaerobic sludge in the presence of anionic and nonionic surfactants. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 96, p. 198–204, 2014.
- ORVOS, D. R. et al. Aquatic toxicity of triclosan. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 2002.
- PENTEADO, E.D.; LAZARO, C.Z.; SAKAMOTO, I.K.; ZAIAT, M. Influence of seed sludge and pretreatment method on hydrogen production in packed-bed anaerobic reactors. **Int. J. Hydrogen Energy** 38, 6137–6145, 2013.
- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion wastes of high-strength wastes. **Water Environmental Fed.** 58, 406–411,

1986.

SPEECE, R.E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. **Tennessee: Vanderbilt University**: Archae Pr. 389p, 1996.

ZWIETERING, M.H.; JONGENBURGER, I.; ROMBOUTS, F.M.; VAN'T RIET, K. **Modeling of the Bacterial Growth Curve**. Environ. Microbiol. 1875–1881, 1990.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Responsabilidade pelas informações

Jennifer Liani, Caroline Fabiane Granatto e Maria Bernadete Amâncio Varesche.

Fonte financiadora

Apoio recebido do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ).

Portal de Eventos Científicos da Escola de Engenharia de São Carlos

Anais eletrônicos da 17ª Semana da Engenharia Ambiental
Disponível em: <http://eventos.eesc.usp.br/seamb2021>

 Serviço de Biblioteca
Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes