

POTENCIAL METANOGÊNICO DA CAFEÍNA EM ESGOTO SANITÁRIO EM REATORES ANAERÓBIOS EM BATELADA

Rebecca Sankarankutty

Maria Bernadete Amancio Varesche

Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo

rebecca.sankarankutty@usp.br

Objetivos

A cafeína (CAF) é o composto estimulante mais consumido no mundo. Assim, tem-se quantidade significativa deste composto no esgoto sanitário, o qual configura-se como micropoluentes devido à sua persistência no meio ambiente e propriedades bioacumulativas. Dessa forma, é importante o estudo de processos para a remoção e degradação dos micropoluentes do esgoto sanitário. Para tanto, foi avaliado o potencial metanogênico da cafeína em esgoto sanitário, visto que sua degradação pelos microrganismos gera biogás em condições fermentativas-metanogênicas.

Métodos e Procedimentos

Os reatores em bateladas foram inoculados com 2 gSTV L⁻¹ de biomassa anaeróbia, esgoto sanitário e cafeína, totalizando 220 mL de volume reacional e 280mL de *headspace* com N₂ (100%). A CAF foi solubilizada em etanol (99,9%), e a partir de solução estoque de 48,7mg/L foram preparadas as concentrações adicionadas nos reatores anaeróbios de 1, 3, 5, 7,5 e 10 mgCAF L⁻¹.

O metano foi analisado por cromatografia gasosa (CG-2010) (Shimadzu, Japan). O modelo de Gompertz modificado (ZWIETERING et al., 1994) foi utilizado para obtenção dos parâmetros de produção acumulada de CH₄ via OriginPro® 8.1 (OriginLab Corporation®), como descrito por (MOTTERAN et al., 2020).

$$H = P \exp \left\{ - \exp \left[\frac{Rm \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

sendo:

H = Produção acumulada de CH₄ (μmol);

P = Potencial máximo de produção de CH₄ (μmol);

Rm = Velocidade máxima de produção de CH₄ (μmol.h⁻¹);

λ = Período de início da produção de CH₄ (horas);

t = Tempo (horas);

e = 2,718281828 (Número de Euler).

As análises físico-químicas de monitoramento como demanda química de oxigênio (DQO), pH e alcalinidade foram realizadas via metodologias descritas em APHA, 2005.

Resultados

Foi observada relação direta entre o aumento da produção acumulada de metano e o aumento da concentração de CAF, até a condição 3 (5 mg L⁻¹). A partir da condição 4, observa-se um decréscimo na produção acumulada de CH₄ (Figura 1); ou seja, para as concentrações de 1, 3 e 5 mg L⁻¹ de CAF, a produção acumulada de metano foi crescente, com valores de 1542,8±64,8, 2600,6±222,84 e 4406,4±107,9 μmols, respectivamente (Tabela 1).

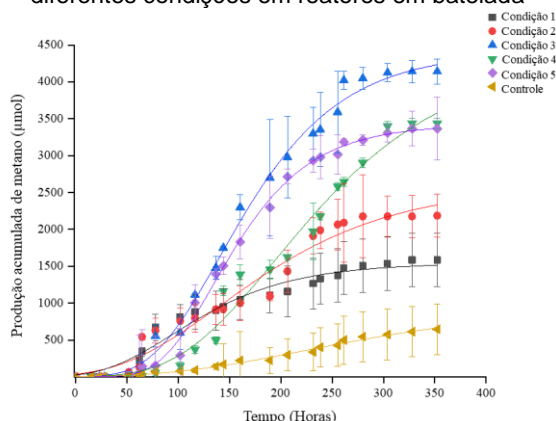
O valor de P para a condição controle (sem cafeína) foi de 949,2±92,6 μmols, portanto, em comparação com a menor produção acumulada de metano das bateladas com cafeína (condição com 1 mgCAF L⁻¹, com produção de

CH₄ de 1542,8±64,8 μmols), houve um aumento de aproximadamente 65% na produção do biogás.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos de produção de metano dos reatores anaeróbios em batelada

Condição	Parâmetros cinéticos			
	P(μmol)	Rm(μmol/h)	λ(h)	R²
Controle	949,2±92,6	2,8±4,1	43,4±5,7	0,99
1 mg CAF L ⁻¹	1542,8±64,8	8,7±0,9	28,1±8,4	0,97
3 mg CAF L ⁻¹	2600,6±222,84	19,98±0,9	44,2±9,7	0,96
5 mg CAF L ⁻¹	4406,4±107,9	24,55±1,2	74,25±3,8	0,99
7,5 mg CAF L ⁻¹	4232,9±376,0	24,36±1,1	79,7±6,5	0,98
10 mg CAF L ⁻¹	3421,9±51,6	24,13±1,1	82,5±2,8	0,99

Figura 1. Produção acumulada de metano e ajuste ao modelo de Gompertz modificado para as diferentes condições em reatores em batelada



Isto condiz com os estudos de Chen et al. (2018), no qual constataram potencial metanogênico significativo a partir da degradação anaeróbia da cafeína, em que houve completa remoção deste composto em 2.000 mg L⁻¹ (aproximadamente 200 vezes maior do que as concentrações aplicadas neste estudo).

Em relação a remoção de matéria orgânica em termos de DQO, ela foi significativa nas condições 2 e 3 (3 e 5 mgCAF L⁻¹), com remoção de 74,2 e 76,3%, respectivamente. Nas demais condições, esta remoção foi entre 50 e 70%. O maior tempo de adaptação da

biomassa (λ) e maior produção de metano (P) observados para concentrações maiores de CAF (Tabela 1) podem estar relacionados ao desenvolvimento de atividades microbianas enzimáticas, o que levou a maiores remoções de matéria orgânica, principalmente nas condições 2 e 3.

Quanto ao pH e a alcalinidade, ambos se mantiveram dentro do nicho metanogênico, com o primeiro numa faixa de 7-8 e o segundo com a relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial em torno de 0,3 para todas as condições experimentais.

Conclusões

A biodegradação de CAF em condições anaeróbias com ênfase na produção de metano foi favorável para faixa de concentração entre 1 mg L⁻¹ a 5 mg L⁻¹ de CAF, com o maior valor de P(4.406,4±107,9 μmols CH₄ com 5 mgCAF L⁻¹) e maior remoção de matéria orgânica, de 76,3% para a mesma condição. Vale salientar que, em concentrações maiores(7,5 e 10 mg L⁻¹ de CAF), a produção de CH₄ iniciou-se mais tardiamente quando comparada com as condições 1, 3 e 5 mg CAF L⁻¹, porém foi observada estabilidade em aproximadamente 3200 μmols.

Referências

- ZWIETERING, M.H., et al, 1994. Modeling of bacterial growth with shifts in temperature. Appl Environ Microbiol 60, 204–213. <https://doi.org/10.1128/aem.60.1.204-213.1994>.
- MOTTERAN, F., et al, 2020. Influence of cosubstrates for linear anionic sulfonated alkylbenzene degradation and methane production in anaerobic batch reactors. Process Safety and Environmental Protection 139, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.032>.
- CHEN, Rong et al. Caffeine degradation by methanogenesis: Efficiency in anaerobic membrane bioreactor and analysis of kinetic behavior. Elsevier, [s. l.], v. 334, p. 444-452, 15 fev. 2018.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). LIPPS, C. W., BRAUN-HOLLAND, E. B., BAXTER, E. T. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Pharmabooks, [s. l.], v. 24, 2005.