



II-370 – AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE LAS EM UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ESGOTO E NO CORPO RECEPTOR

Luiz Galdino da Silva⁽¹⁾

Graduando em Licenciatura Química do Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Bolsista IC do Laboratório de Saneamento Ambiental da 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

Professora Associada 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, CTG-UFPE. Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n – Cidade Universitária - Recife - PE - CEP: 50740-530. Tel: (81) 2126-8228/8229. E-mail: luizufpe@hotmail.com; kato@ufpe.br

RESUMO

Alquilbenzeno linear sulfonato (LAS) é um surfactante presente em detergentes e sabões em pó, os quais são utilizados largamente na limpeza de residências, estabelecimentos comerciais e industriais, tornando-se, quer pelo lançamento de esgoto não tratado, quer pelo despejo de efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETEs), um dos principais componentes dos esgotos sanitários, os quais têm como destino final os rios, os lagos e os mares. À presença dessa classe de compostos alquílicos em corpos receptores de água, tem sido atribuído, pelas agências de monitoramento ambiental, alguns impactos ambientais, tais como a formação de espumas nas superfícies das águas dificultando o contato do oxigênio com a superfície aquática, favorecendo uma condição anaeróbia, comprometendo, desse modo, a vida nesses ecossistemas e o transporte a longas distâncias de outros poluentes através das espumas formadas, que podem ser transportadas pelos ventos. A quantificação de surfactantes aniônicos, inclusive o LAS é realizada por meio de técnicas analíticas não seletivas como o MBAS (*methylene blue active substance*), substâncias ativas ao azul de metileno, ou seletivas como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), a mais indicada para a sua quantificação. Há qual ainda pode ser associada a extração em fase sólida (SPE). Neste trabalho as duas últimas técnicas foram empregadas para a quantificação de LAS no afluente e efluente de uma ETE anaeróbia tipo UASB mais lagoa de polimento e nas águas do corpo receptor deste efluente, o rio Jiquiá. Foi verificado que o conjunto reator UASB + lagoa de polimento é uma boa alternativa para a remoção deste composto, uma vez que, o reator UASB promoveu uma remoção de LAS do afluente de 41% enquanto a lagoa de polimento de 56% e todo o conjunto de 76%, no entanto este tratamento é prejudicado pelo despejo de efluentes não tratados ao longo do rio Jiquiá, no qual as concentrações de LAS são superiores aos do efluente da ETE.

PALAVRAS-CHAVE: ETE anaeróbia, HPLC, LAS, Rio Jiquiá, SPE.

INTRODUÇÃO

Alquilbenzeno linear sulfonato (LAS), é um surfactante ou tensoativo aniônico sintético, amplamente empregado como componente ativo de vários produtos de limpeza, em especial, detergentes e sabões em pó. O produto comercial é uma mistura de homólogos, com cadeias lineares variando de 10 a 13 átomos de carbono, com cada homólogo possuindo todos os isômeros de posição possíveis, devido à possibilidade de o grupo fenil poder se ligar há todos os átomos de carbono da cadeia linear, excerto, aos átomos localizados nas extremidades da cadeia.



O uso rotineiro de produtos de limpeza, os quais possuem em suas formulações, dentre outras, substâncias tensoativas, na qual esta incluída o LAS, para a limpeza de residências, estabelecimentos comerciais e industriais, tem contribuído para que esta classe de compostos seja um dos principais componentes dos efluentes gerados por estes setores, os quais podem ser encaminhados a estações de tratamento de esgoto (ETEs) ou serem lançados diretamente, sem nenhum tratamento prévio, nos corpos receptores, o que compromete consideravelmente o poder natural de autodepuração destes. Atualmente, os órgãos ambientais vêm atribuindo vários impactos ambientais a esta classe de substâncias, em especial o LAS, embora seja comprovada uma degradação superior a 90% em ambiente aeróbio, por ser o surfactante de maior produção e consumo mundial. Em 2000, o Brasil chegou a lançar cerca de 80 mil toneladas de LAS no mercado e estima-se que a produção mundial deste composto atinja cerca de 3,4 milhões de toneladas em 2010.

Dentre os impactos ambientais associados aos surfactantes, descreve-se na literatura: a formação de espumas nas superfícies das águas, o que dificulta o contato do oxigênio com a superfície das águas, favorecendo o estabelecimento de um meio anaeróbio, comprometendo a vida nestes ecossistemas, o transporte a longas distâncias de compostos poliaromáticos, monoaromáticos, vírus, bactérias, mau cheiro, devido os subprodutos da degradação da matéria orgânica, os quais se encontram no interior das espumas, que por ação dos ventos podem ser transportadas a outros locais, a diminuição da capacidade natatória de peixes, dentre outros.

A quantificação de surfactantes aniônicos é comumente realizada pela técnica das substâncias ativas ao azul de metileno (MBAS), este método se baseia na colorimetria, onde as espécies aniônicas presentes nas amostras são postas a reagir em meio ácido com o azul de metileno, formando um composto altamente conjugado, capaz de absorver radiação eletromagnética na faixa do visível, mais especificamente no comprimento de onda de 652 nm e insolúvel em água, mas bastante solúvel em clorofórmio, com o qual é extraído. Esta técnica apresenta várias desvantagens analíticas, a começar, por não apresentar seletividade, ou seja, não diferenciar os compostos tensoativos e nem estes de interferentes, subestimando ou sobreestimando as concentrações de tensoativos, além do mais, por não ser seletiva, ela não dar informação a cerca do surfactante que potencialmente seja o mais recalcitrante ao meio ambiente. No entanto, as agências de controle ambiental, expressam as concentrações de tensoativos quantificadas por esta metodologia como mg/L de LAS, por utilizar o homólogo C12, um dos constituintes do LAS para padronização da metodologia. Com o objetivo de avaliar mais especificamente este composto, principalmente por ser o de maior consumo e produção mundial, foram desenvolvidos métodos específicos para sua identificação e quantificação, como o emprego da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), por ser um método seletivo e associado a esta técnica, também foi empregada a extração em fase sólida (SPE), para remoção de interferentes presentes na matriz e concentração do LAS, quando presente em baixas concentrações.

O objetivo deste trabalho foi avaliar as concentrações de LAS no afluente e efluente de uma estação de tratamento de esgoto doméstico anaeróbia, composta de um reator UASB, como núcleo central do tratamento e por uma lagoa de polimento, como pós-tratamento e no corpo receptor deste efluente, o rio Jiquiá, empregando como métodos analíticos a cromatografia líquida e a extração em fase sólida.

LOCAL DE ESTUDO

As coletas foram realizadas 2 vezes por semana no período de junho a setembro de 2006 em 6 pontos distintos, sendo 3 destes pontos localizados na ETE Mangueira-PE, os quais constaram do afluente, ponto (P1) e efluente (P2) do reator UASB e do efluente da estação (P3) e os outros 3 pontos ao longo do rio Jiquiá-PE, os quais foram denominados de J2, ponto de encontro do efluente da ETE com as águas do rio, o ponto J1 e J3, os quais localizam-se, respectivamente, a montante e a jusante do ponto de encontro.

EQUIPAMENTOS E REAGENTES

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados: cromatógrafo líquido Agilent 1100 equipado com um sistema de bomba quaternária, sistema de injeção automático de amostras, compartimento termostatizado para a coluna analítica e detector UV-visível. Coluna analítica Zorbax eclipse-XDB-C8 de 150 x 4,6 mm, 5µm da Agilent e como solventes: metanol e acetonitrila grau HPLC J.T. Backer, água com resistividade de 18 MΩ.cm purificada em sistema ELGA UHQ II, ácido acético e trietilamina da Merck. Cartuchos de extração em fase sólida (SPE) de octadecilsilano C18 AccuBOND II 5mg/3mL Agilent. Filtros de nylon de 20 µm de porosidade e 25 mm de diâmetro da MILLIPORE. Sistema de vácuo múltiplo da SUPELCO para cartuchos de SPE, com capacidade para processar simultaneamente até 12 amostras.



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O volume de amostra aquosa utilizada para a quantificação do LAS foi de 50 mL, a qual foi previamente filtrada em filtro de nylon de 20 µm, para em seguida ser submetida a SPE, para remoção de interferentes e concentração do LAS. Antes do tratamento das amostras pelos cartuchos de SPE, estes foram previamente condicionados pela passagem consecutiva de 5 mL de metanol e 5 mL de água, a um fluxo médio de 1 gota/segundo, fluxo este empregado em todo o procedimento de pré-tratamento da amostra, para ativar as ligações do seu adsorvente. Em seguida foram passados os 50 mL da amostra filtrada. Para remoção de interferentes polares, que por ventura tenham ficado adsorvidos no cartucho, após a passagem da amostra, foram passados 5 mL de uma solução água/metanol (65:35), após a limpeza do cartucho, o filtrado foi descartado e o LAS adsorvido no cartucho foi eluído pela passagem de 5 mL de metanol, o qual foi recolhido em balão volumétrico de 10 mL e aferido com água para ser analisado no cromatógrafo.

As análises cromatográficas foram realizadas com um fluxo de solventes passando pela coluna cromatográfica de 1 mL/min, a temperatura da coluna foi mantida constante a 40°C e o volume de injeção de amostras de 100 µL. O solvente A era constituído de uma mistura de água e 1,5 mM de ácido acético, além de 1,5 mM de trietilamina. Já o solvente B consistia de acetonitrila. O detector UV-visível foi utilizado no comprimento de onda de 225 nm para a detecção dos 4 homólogos constituintes do LAS. O gradiente de eluição empregado para a separação dos compostos iniciou com 40% do solvente B (acetonitrila) aumentando para 75% B em 15 minutos com um tempo total de análise de 9 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As condições cromatográficas de separação se mostraram excelentes, já que foi possível uma separação completa dos 4 homólogos do LAS, ou seja, a separação iniciou e terminou na linha de base. Esta condição é imprescindível para métodos desenvolvidos para quantificação, uma vez que, os resultados obtidos tornam-se mais precisos, devido a uma melhor definição da área sob o pico cromatográfico, esta separação pode ser observada nas Figuras 1a e 1b, as quais trazem cromatogramas com a análise de uma solução contendo o padrão de LAS e outra de uma amostra das águas do rio Jiquiá, respectivamente. As condições empregadas também permitiram não só uma excelente resolução dos picos homólogos, como um curto tempo de análise, em torno de 9 min. Favorecendo economia não só do tempo de análise, mas também de reagentes, além de diminuir a quantidade de rejeitos gerados.

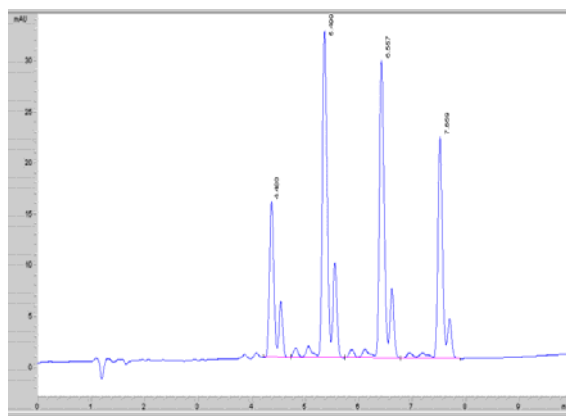


Figura 1a: Cromatograma de uma amostra do padrão de LAS

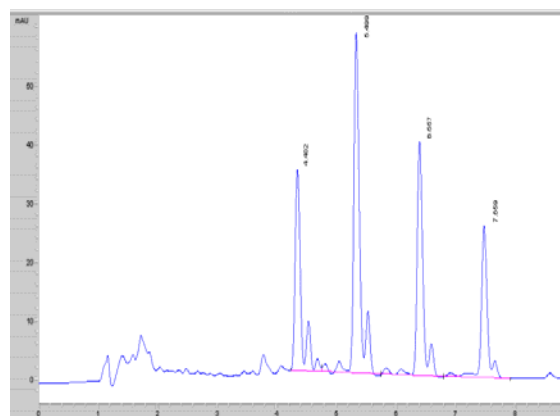


Figura 1b: Cromatograma da amostra aquosa do rio Jiquiá.

EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

A extração em fase sólida (SPE) também foi fundamental para que a metodologia de análise fosse seletiva, ou seja, eliminar o máximo possível de interferentes, no entanto, como é um passo a mais de tratamento da amostra, foi necessário avaliar a recuperação do analito e a precisão da metodologia, após este ter sido submetido a esta técnica. Na Tabela 1 são apresentados os dados de recuperação e precisão da metodologia para a amostra aquosa de ETE, incorporada com concentrações de LAS de 1 e 10 mg/L e na Tabela 2, para amostras aquosas do rio, incorporadas com estas mesmas concentrações de LAS. O percentual de recuperação



e precisão variaram entre $88 \pm 2\%$ a $111 \pm 2\%$. Os resultados mostraram que quase todo o LAS presente inicialmente nas amostras é recuperado, além do mais, a metodologia mostrou-se bastante precisa, com desvios padrões percentuais (RSD) variando de 0,7 a 1,0%, para um número de repetições igual a três. Os valores encontrados coincidem com os valores descritos na literatura por outros autores que empregaram a técnica aqui mensurada para a análise destes compostos em matrizes aquosas de ETEs e rios.

Tabela 1- Recuperação e precisão da extração em fase sólida para análise de LAS em efluente de ETEs

Composto	Recuperação (%)	Precisão (%)	Recuperação (%)	Precisão (%)
C10	95,2	0,7	97,2	0,7
C11	92	1	94,5	0,9
C12	92	2	92	2
C13	88	2	90	5
Total	92	1	93	2

Tabela 2- Recuperação e precisão da extração em fase sólida para análise de LAS em água de rio

Composto	Recuperação (%)	Precisão (%)	Recuperação (%)	Precisão (%)
C10	105	3	102	2
C11	106	1	101	1
C12	110	2	101,5	0,7
C13	111	2	103	1
Total	109	3	102	1

CONCENTRAÇÃO DE LAS NA ETE MANGUEIRA E NO RIO JIQUIÁ –PE

As concentrações de LAS na ETE obedeceram a seguinte ordem: $P3 < P2 < P1$, conforme mostra a Figura 2. Os principais fatores associados à redução do LAS nos efluentes estão relacionados aos processos de adsorção no lodo anaeróbio, uma vez que não é possível confirmar a sua biodegradação em ambientes anaeróbios. Com respeito à redução das concentrações de LAS no efluente da lagoa de polimento, é possível que esteja associada aos processos de biodegradação devido à presença de oxigênio na lagoa (cerca de 2 a 8 mg/L de O_2 dissolvido na água). Uma degradação superior a 90% tem sido obtida com sucesso em meio aeróbio. Contudo, uma parcela da remoção pode ter ocorrido também por adsorção.

As concentrações de LAS no efluente P3 (saída da ETE) (Figura 3) se mostraram superiores às estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a qual não deve ultrapassar 0,5 ppm de surfactantes aniônicos. Contudo, vale destacar que a resolução do CONAMA considera as concentrações de todas as espécies aniônicas passíveis de reagir com o MBAS e não especificamente com as concentrações de LAS via cromatografia líquida.

Devido a esses resultados, faz-se necessário um estudo mais detalhado de alguns fatores relacionados com a operação da ETE, tais como o tempo de retenção hidráulica, de modo a tornar a estação mais eficiente na remoção desses surfactantes.

Mesmo estando as concentrações de LAS no efluente da ETE (P3) acima das fixadas pelo CONAMA, podemos observar na Figura 3 valores consideráveis para a remoção deste composto: em torno de 41% em média para o reator UASB, 56% para a lagoa de polimento e uma remoção global média de 76% para a estação.

As maiores remoções de LAS são encontradas no efluente P3 devido a dois fatores principais: a menor carga de LAS na lagoa, uma vez que parte deste composto já ficou retido no reator, possivelmente adsorvido no lodo e ao estabelecimento de um meio aeróbio.

Após a avaliação das concentrações de LAS no rio Jiquiá, conforme mostra a Figura 4, constata-se a presença de esgoto doméstico não tratado sendo lançado no rio, uma vez que as concentrações de LAS em J1, J2 e J3 muitas vezes foram superiores a P3. Essas elevadas concentrações de LAS no rio decorrem da construção de moradias irregulares, não só ao longo do canal que conduz o efluente da ETE ao rio, como também nas suas margens, nas quais os moradores descartam seus esgotos sem tratamento fazendo com que muitas vezes as concentrações de LAS nestes pontos sejam superiores as do efluente da ETE.

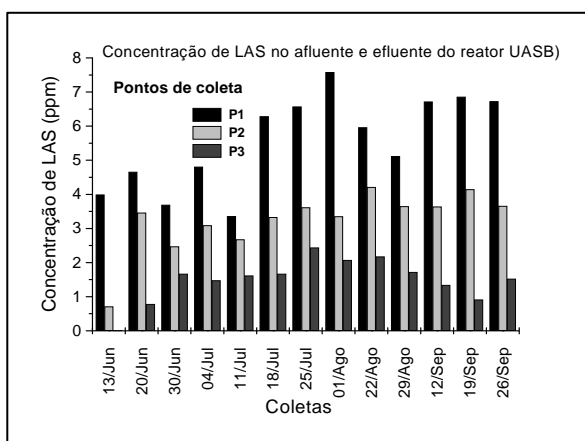


Figura 2: Concentração de LAS no afluente e efluente da ETE Mangueira.

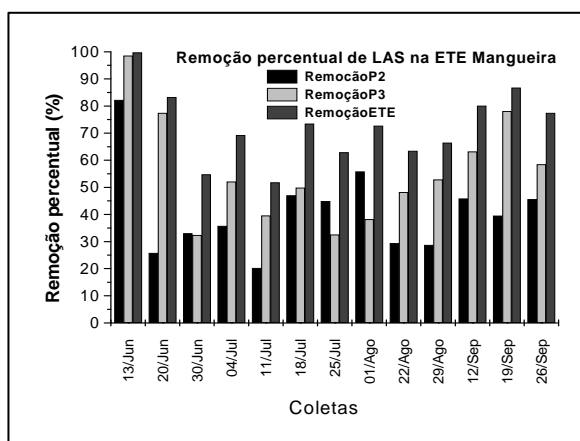


Figura 3: Eficiência de remoção de LAS na ETE Mangueira.

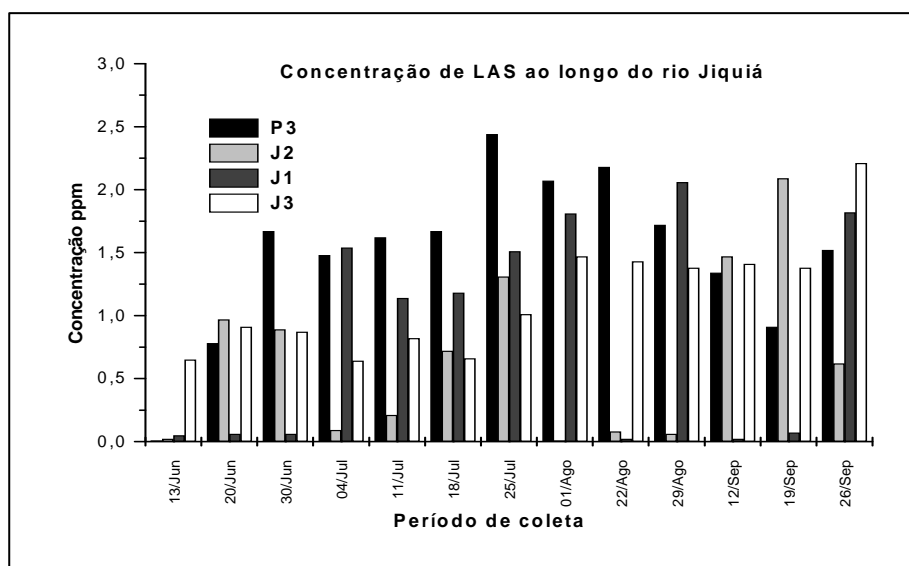


Figura 4: Concentração de LAS no ponto P3 e ao longo do rio Jiquiá

CONCLUSÕES

A técnica cromatográfica associada a extração em fase sólida se mostrou adequada para a quantificação do LAS em amostras aquosas oriundas de ETES e rios, uma vez que, foi garantida a seletividade do método empregado para o composto em estudo. Além do mais, as condições de separação empregadas foram satisfatórias, pois, foi possível obter uma excelente separação dos compostos homólogos constituintes da mistura LAS, ou seja, além de seletivo o método se mostrou resolutivo para estes compostos.

O sistema formado por um reator UASB, seguido por uma lagoa de polimento é um sistema eficiente para a remoção do LAS em efluentes domésticos, uma vez que apenas o reator já é capaz de reduzir em 41% a concentração de LAS, a lagoa de polimento 56% e todo o sistema 76%. A partir desses resultados, pode-se concluir que sistema USAB + lagoa de polimento é uma boa alternativa no tratamento de efluentes domésticos contendo LAS. Com relação às concentrações de LAS observadas nas águas do rio Jiquiá, infere-se que seus valores superam as concentrações do efluente da ETE, devido ao despejo indiscriminado de esgoto não tratado diretamente nas águas do rio.



AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, J. L.; Biodegradabilidade do LAS/LAB – Mitos e Realidades, <http://www.deten.com.br/processo.htm>;
2. APHA-AWWA-WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19 ed. Washington, D.C.: APHA. 1995, 1587p;
3. AKYUZ, M., ROBERTS, D. J.; Determination of Linear Alkylbenzene Sulphonates and their Biodegradation Intermediates by Isocratic RP – HPLC. *Turk J. Chem*, 26 (2002) 669 – 679;
4. BERNA, J. L.; RENTA, C.; MORENO, E. A.; Proceedings of The 4th World Surfactants Congress, Barcelona, 3-7 VI, 1996, Vol.3 p. 321;
5. BERNA, J. L., FERRER, J., MORENO, A., The fate of LAS in the environment. *Tenside Surfactants Detergents*, 26 (1989), 2;
6. CAVALLI, CASSANI, G; MARASCHINI, C. Structural elucidation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) biodegradation intermediates. *The CLER Rev.*, v. 2, n° 1, 1996;
7. CARSON, M.C.; Ion pair solid phase extraction. *Journal of chromatography A*, 885 (2000) 343 – 350;
8. CIOLA, R. Fundamentos da Cromatografia a líquido e de alto desempenho – Editora Edgard Blucher Ltd. 1998;
9. COMELLAS, L., PORTILLO, J. L., VAQUERO, M. T.; Development of an analytical procedure to study linear alkylbenzenesulphonate (LAS) degradation in sewage sludge – amended soils. *Journal of chromatography A*, 657 (1993) 25 – 31;
10. PENTEADO, J. C. P., EL SEOUD, O. A., CARVALHO, L. R. F.; Alquilbenzeno sulfonato linear: Uma abordagem ambiental e analítica. *Química Nova*, Vol. 29, N° 5 (2006) 1038 – 1046;
11. POOLE, C. F., GUNATILLEKA, A. D., SETHURAMAN, R.; Contributions of theory to method development in solid – phase extraction. *Journal of chromatography A*, 885 (2000) 17 – 39;
12. REEMTSMA, T. Methods of analysis of polar aromatic sulfonates from aquatic environments. *Journal of Chromatography A*, 733 (1996) 473-489;
13. RIBANI, M et al.; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, Vol. 27, N° 5 (2004) 771 – 780;
14. SANZ, J. L.; Colubret, E; FERRER, J; MORENO A e BERNA J.L.; Anaerobic biodegradation of LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate) in Upflow anaerobic sludge reactor. *Biodegradation* 14: 57-64, 2003;
15. SANZ, J.L, CULUBRET, E, FERRER, J. DE, MORENO, A BERNA, J.L.; Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Biodegradation* 14:57-64, 2003;
16. SNYDER, L. R. ; KIRKLAND, J. J.; GLAJCH, J. L.; *Practical HPLC Method Development*, 2a ed., Wiley: New York, 1997;