

ALQUILBENZENO SULFONATO LINEAR: UMA ABORDAGEM AMBIENTAL E ANALÍTICA

José Carlos P. Penteadó, Omar A. El Seoud e Lilian R. F. Carvalho*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-900 São Paulo - SP, Brasil

Recebido em 30/6/05; aceito em 27/10/05; publicado na web em 18/5/06

LINEAR ALKYL BENZENE SULFONATES: CHEMISTRY, ENVIRONMENTAL IMPACT AND ANALYSIS. The environmental impact of detergents and other consumer products is behind the continued interest in the chemistry of the surfactants used. Of these, linear alkylbenzene sulfonates (LASs) are most widely employed in detergent formulations. The precursors to LASs are linear alkylbenzenes (LABs). There is also interest in the chemistry of these hydrocarbons, because they are usually present in commercial LASs (due to incomplete sulfonation), or form as one of their degradation products. Additionally, they may be employed as molecular tracers of domestic waste in the aquatic environment. The following aspects are covered in the present review: The chemistry of surfactants, in particular LAS; environmental impact of the production of LAS; environmental and toxicological effects of LAS; mechanisms of removal of LAS in the environment, and methods for monitoring LAS and LAB, the latter in domestic wastes. Classical and novel analytical methods employed for the determination of LAS and LAB are discussed in detail, and a brief comment on detergents in Brazil is given.

Keywords: alkylbenzene sulfonate surfactants; determination of LAB; determination of LAS.

INTRODUÇÃO

Química de tensoativos

Tensoativos são compostos orgânicos que possuem comportamento anfifílico, isto é, possuem duas regiões, hidrofóbica e hidrofílica. A parte hidrofóbica do tensoativo geralmente é composta de cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, contendo de 10 a 18 átomos de carbono. A região hidrofílica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos ligados à cadeia carbônica¹. Entre as conseqüências importantes da referida estrutura anfifílica podem-se destacar a adsorção nas interfaces, por ex., solução/ar, e a formação de diferentes estruturas coloidais, micelas, cristais líquidos liotrópicos e vesículas, entre outras². Tais propriedades são a base de uma gama de aplicações importantes, por ex., na formulação de agroquímicos³, fármacos e produtos de consumo (xampus, condicionadores), no combate de vazamento de petróleo⁴ e, ainda, em alguns usos específicos⁵.

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a carga da cabeça hidrofílica em aniônicos, catiônicos, não-iônicos, e zwitter-iônicos. O principal tensoativo aniônico sintético surgiu na década de 40, o alquilbenzeno sulfonato (ABS), a partir de precursores derivados do petróleo (benzeno e tetrâmero de propileno)⁶.

O ABS teve grande aceitação no mercado de detergentes devido ao melhor desempenho quando comparado ao do sabão, sendo consumido mundialmente em larga escala. O uso deste produto provocou um problema sério nas estações de tratamento de esgoto, devido à formação de camadas densas de espumas. As espumas dificultam os processos de aeração nos tanques de tratamento de efluentes, e levam ao transporte de inúmeros poluentes e bactérias a longas distâncias. Na busca de solucionar o problema da formação excessiva de espumas foi constatado que o tensoativo ABS é resistente à biodegradação no meio ambiente devido, principalmente, à presença de carbonos quaternários na sua cadeia hidrofóbica. Isso levou a sua substituição na maioria dos países por tensoativos biodegradáveis, ou seja, com cadeias alquílicas lineares⁷.

Apesar disto, alguns países da América Latina ainda continuam utilizando o ABS na formulação de produtos de limpeza, devido ao seu baixo custo⁸. Atualmente, os tensoativos aniônicos mais usados são o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) e álcoois graxos etoxilados e sulfatados⁹.

Em virtude da participação majoritária dos tensoativos aniônicos nas formulações de detergentes de uso doméstico e industrial, e do elevado consumo mundial do LAS, esse componente tem sido alvo de interesse de pesquisadores na área de monitoramento e controle ambiental. Os grandes volumes de LAS usados mundialmente (2,5 milhões de t em 2000¹⁰, com projeção de produção de 3,4 milhões para 2010), assim como sua ampla distribuição no ambiente requerem seu monitoramento, o conhecimento do seu destino e dos seus eventuais efeitos deletérios.

Neste artigo são discutidos os aspectos estruturais e de fabricação de LAS, o impacto ambiental do processo de fabricação e, em seguida, os efeitos ambientais e toxicológicos deste produto. Além disso, são apresentados os mecanismos de remoção de LAS do meio ambiente, é discutido o monitoramento, especialmente do LAB no lixo, e são relatados alguns dados sobre os detergentes no Brasil. Por final, são discutidos detalhadamente os métodos analíticos empregados para determinação de LAB e LAS.

Alquilbenzeno sulfonato linear

O LAS é um tensoativo aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares variando de C₁₀ a C₁₆ com predominância de C₁₀ a C₁₃^{11,12} (Figura 1).

O grupo fenila do LAS pode apresentar substituição em todas

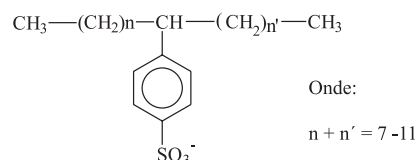


Figura 1. Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonato linear (LAS)

*e-mail: lrfdcav@iq.usp.br

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos homólogos com isômeros internos e externos de LAS

	Alquilbenzeno sulfonato linear							
	C ₁₀	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₃
Isômero	IE ^a	II ^b	IE	II	IE	II	IE	II
Massa molar	320	320	334	334	348	348	362	362
Sol. (g L ⁻¹)	20	20	15	15	10	10	5	5
k (d ⁻¹) ^c	2,0	1,33	2,60	1,73	3,38	2,25	4,39	2,93
K _p (L kg ⁻¹) ^d	220	220	1000	1000	3070	3070	9330	9330

^a isômero externo; ^b isômero interno; ^c constante de biodegradação; ^d coeficiente de partição no lodo

as posições dos átomos de carbono da cadeia linear, exceto a posição do carbono 1, podendo formar 26 moléculas diferentes. O alquilbenzeno linear (LAB) é obtido pela reação de alquilação de Friedel-Crafts do benzeno com olefinas lineares ou haletos de alquilas, utilizando catalisadores, tais como HF, AlCl₃, mistura de zeólitas e óxidos metálicos (Detal[®]). Com intuito de aumentar a seletividade, sem perder atividade catalítica, tem-se usado o AlCl₃ suportado em sílica, o qual apresenta melhores resultados em relação ao AlCl₃ não suportado¹². Dependendo do processo catalítico de alquilação, HF ou AlCl₃, a distribuição isomérica pode variar, especialmente para os isômeros com o grupo fenila na posição do carbono 2 da cadeia alquílica, o que leva a modificações das características do tensoativo^{13,14}. O processo utilizando HF é pouco usado por ser o catalisador uma substância corrosiva e altamente tóxica, causando problemas ambientais e de segurança de processo¹⁵. Por outro lado, o catalisador Detal[®] tem-se mostrado promissor, pois possui eficiência superior ao AlCl₃ no processo de alquilação, além de se obter LAB de melhor qualidade, baixo teor de subprodutos insolúveis e maior rendimento de 2-fenilalcanos. A presença de tais isômeros aumenta a solubilidade do tensoativo, melhorando seu poder de detergência¹⁶.

A matéria prima LAB é transformada no tensoativo LAS pela reação de sulfonação, usando agentes sulfonantes, tais como H₂SO₄ concentrado, oleum ou SO₃ gasoso. O uso dos primeiros dois está diminuindo, uma vez que a sulfonação com SO₃, empregando reator em filme descendente é mais eficiente e o produto é de melhor qualidade¹⁷. Devido à sulfonação incompleta, o LAS contém entre 1 a 3% de LAB, este último podendo entrar no ambiente aquático através da descarga de esgoto doméstico¹⁸.

De acordo com o número de átomos de carbono e a posição do grupo fenila na cadeia linear, o LAS pode apresentar propriedades físico-químicas diferentes¹⁹ (Tabela 1).

O LAS é uma mistura de inúmeros homólogos e isômeros com diferentes massas moleculares (Tabela 1). Nessa mistura estão presentes homólogos que possuem número de átomos de carbono diferentes na cadeia alquílica. De acordo com a posição do grupo fenila na cadeia carbônica, tem-se os diversos isômeros de um determinado homólogo. Os isômeros externos (IE) são aqueles em que o grupo fenila está mais próximo ao átomo de carbono terminal da cadeia alquílica, enquanto que os isômeros internos (II) são aqueles que o grupo fenila está mais distante. Os isômeros externos e internos do mesmo homólogo apresentam poucas diferenças de solubilidade. Por outro lado, a solubilidade entre os homólogos é inversamente proporcional ao aumento da cadeia linear.

Entre os fatores que afetam a biodegradação de LAS está sua estrutura. Como mostra a Tabela 1, o tamanho da cadeia linear e a posição do grupo fenila na cadeia alquílica interfere na constante de biodegradação (k). Os isômeros internos possuem constante de biodegradação inferior aos isômeros externos. Por outro lado, os demais componentes das formulações comerciais, tais como enzimas (amilase, lipase, protease), polímeros naturais modifica-

dos (carboximetil celulose) e sintéticos (poli-acrilatos) e branqueadores ópticos podem afetar a remoção do tensoativo do meio ambiente²⁰.

IMPACTO AMBIENTAL

Impacto ambiental global do processo de produção do LAS

A seguir, serão analisados alguns aspectos ambientais do processo de produção de LAS, além dos efeitos decorrentes da sua utilização nos detergentes. A análise baseia-se na comparação do custo ambiental de produção industrial de LAS e do sabão, largamente usado no Brasil (Tabela 2). A produção de 1 t de LAS consome 841 kg de óleo não refinado, 100 kg de enxofre e 99 kg de cloreto de sódio (usado na produção de NaOH) consumindo uma energia de 61 GJ. Em contraste, para a produção de 1 t de sabão são necessários 1500 a 1850 kg de óleos vegetais e/ou animais, 1000 kg de cloreto de sódio consumindo uma energia de 9 a 54 GJ, dependendo da matéria-prima a ser utilizada na produção do sabão. A Tabela 2 mostra que cada processo de produção tem suas vantagens e desvantagens²¹. Por ex., a produção do LAS consome mais energia e libera níveis superiores de óxidos de nitrogênio, enxofre e hidrocarbonetos. Por outro lado, a preparação de sabão libera mais monóxido de carbono, e acarreta em um aumento significativo da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), da De-

Tabela 2. Liberação ambiental de gases e resíduos na produção de LAS e sabão (kg/t)

Emissão atmosférica (kg/t)	LAS	Sabão*
Material particulado	3,6	3,22 – 5,34
Óxidos de nitrogênio	12,4	5,26 – 9,9
Hidrocarbonetos	13,5	2,91 – 7,29
Óxidos de enxofre	16,8	6,91 – 13,1
Monóxido de carbono	0,76	1,12 – 3,25
Metano	0	14,3 – 319
CO ₂ (fóssil)	1613	675 – 1249
CO ₂ (não fóssil)	0	447 – 6275
CO ₂ (total)	1613	1122 – 7524
Emissão de efluente (kg/t)		
DBO	0,48	1,55 – 5,55
DQO	1,33	7,76 – 9,31
Sólido dissolvido	3,15	3,06 – 12,4
Sólido suspenso	0,3	1,92 – 46,4
Resíduo sólido (kg)		
Resíduo de processo	13,2	35,5 – 202
Resíduo relativo ao combustível	51,5	15 – 35,2

* a variação depende da matéria-prima utilizada, se é de origem vegetal ou animal.

manda Química de Oxigênio (DQO) e dos sais sólidos dissolvidos e suspensos nos efluentes do processo.

Efeitos ambientais e toxicológicos

Nas últimas décadas, os órgãos governamentais de proteção ambiental vêm se preocupando com os níveis de LAS no meio hídrico, cuja produção mundial, entre 1940 a 1970, aumentou de $4,5 \cdot 10^3$ para $4,5 \cdot 10^6$ t/ano. Em 1991, por ex., a Associação Holandesa de Sabão e o Ministério do Meio Ambiente Holandês classificaram o LAS como composto prioritário na lista de compostos prejudiciais encontrados em ambiente hídrico²².

A complexidade estrutural do LAS comercial torna difícil a tarefa de avaliação toxicológica dos componentes individuais. No passado, os efeitos toxicológicos para cada componente foram subestimados, mas atualmente podem ser estimados com maior grau de confiabilidade, uma vez que se conhece melhor a natureza química dos componentes²³. Entre os problemas ambientais decorrentes do acúmulo de LAS nos recursos hídricos destacamos os seguintes efeitos: diminuição da concentração de elementos necessários para a vida aquática, por ex., o oxigênio dissolvido, devido à diminuição da tensão superficial água/ar; diminuição da permeabilidade da luz, por manter as partículas presentes em suspensão; aumento da concentração de compostos xenobióticos, como PCBs e PAHs presentes no sedimento, por solubilização micelar inibindo assim sua degradação.²⁴ O LAS foi também investigado para verificar se a bioacumulação por cádmio é favorecida na presença de LAS empregando bioindicadores de poluição marinha, mas os dados obtidos no estudo não foram conclusivos²⁵; bioacumulação, como foi constatado em Sáez, Espanha, em um estudo com bivalves e peixes nos quais foram encontrados valores de 1,29 a 2,98 $\mu\text{g/g}$ para o homólogo com onze átomos de carbono na cadeia principal²⁶. Em outro estudo foram observados fatores de bioacumulação de 500 a 1300, usando a *Daphnia magna* como bioindicador e 4 a 9000 usando o peixe *Cyprinus carpio*¹¹. Em alguns tipos de algas, como a *Nannochloropsis gaditana* e *Dunaliella salina*²⁷ em Cadiz, Espanha, foi evidenciado que ocorreu absorção do tensoativo e seus intermediários de degradação. A presença do LAS em concentração de 16 mg/kg foi também constatada em arroz proveniente de plantações que receberam irrigação de efluente doméstico *in natura*²⁸; interferência em processos biológicos: a troca do contra-íon de LAS (Na^+) pelo (NH_4^+) perturba o equilíbrio no ciclo do nitrogênio, o que inibe o processo de nitrificação, conversão oxidativa na amônia em nitrato, que é promovido por certas bactérias autótrofas como as *nitrossomas*, acarretando na mortalidade de organismos²⁹.

Por outro lado, o LAS possui elevada taxa de toxicidade. Dentre os 39 componentes que são utilizados na formulação dos detergentes domésticos, verificou-se que os tensoativos são responsáveis por 10,4 a 98,8% da toxicidade medida através de testes biológicos. O aumento do tamanho da cadeia do LAS provoca um aumento da toxicidade³⁰. Estudos ecotoxicológicos com bioindicador *Daphnia magna* indicaram que os homólogos de cadeias maiores têm o maior potencial toxicológico. Assim, foram encontrados valores de LC_{50} (concentração letal para 50% dos indivíduos expostos) iguais a 13,9 mg/L para o homólogo com dez átomos de carbono e 1,22 mg/L para o homólogo com quatorze átomos de carbono³¹.

Mecanismos de remoção de LAS do meio ambiente

Embora não ocorra no ambiente uma fotodegradação significativa do LAS, inúmeros mecanismos de remoção têm sido reconhecidos, tais como precipitação, adsorção e biodegradação³². Em

águas continentais o tempo de meia-vida para remoção natural do LAS, segundo testes laboratoriais, é de aproximadamente 3 h, produzindo após esse período outros xenobióticos³³. Quando o LAS se encontra na superfície do solo seu tempo de meia-vida de biodegradação é de 1 a 5 dias dependendo da composição do solo, mas esse tempo pode aumentar para 5 a 27 dias de acordo com o homólogo do LAS presente no solo³⁴. Concentrações relativamente altas de LAS, até 20 mg/kg, podem ser encontradas em determinados solos³⁵. Em condições aeróbicas, os processos de remoção natural em sedimentos evidenciam um maior grau de degradação aos homólogos de cadeia longa, já em condições anóxicas ($< 0,1$ mg/L de oxigênio dissolvido) o mecanismo de remoção não está bem elucidado e a biodegradação é muito lenta³⁶.

A adsorção de homólogos de LAS nas partículas de sedimentos e solos influencia no destino, na biodisponibilidade e toxicidade do tensoativo. Um estudo recente demonstrou que o aumento da dureza da água e o aumento do comprimento da cadeia alquílica resultam em maior adsorção de LAS no lodo formado em estações de tratamento de água residual, um sumidouro potencial para LAS no ambiente³⁷.

Dentre os diversos processos oxidativos usados para melhorar a biodegradabilidade do LAS em efluentes, destaca-se o processo por oxidação úmida do ar. Estudos têm sido feitos para avaliar os fatores (temperatura, catalisador e outros) que podem influenciar na biodegradabilidade do LAS³⁸.

A presença de LAS nos processos de tratamento de efluentes por microorganismos anaeróbicos tem causado efeito inibidor na atividade acidogênica e metanogênica, devido à relação sintrófica existente entre as diferentes populações de microorganismos³⁹. Estudos realizados em laboratório e em campo indicam que a biodegradação é preferencial aos homólogos de LAS de cadeia longa e aos isômeros externos, sendo que em laboratório a biodegradação é cerca de 2 a 3 vezes mais rápida que no meio ambiente. A biodegradação em laboratório em condições anóxicas (0,5 mg/L oxigênio dissolvido), entretanto, é pouco significativa⁴⁰.

O LAS é um tensoativo considerado biodegradável por apresentar níveis de remoção na ordem de 98 a 99%⁴¹⁻⁴³. Níveis altos de biodegradação (97 a 99%) têm sido encontrados em sistemas de tratamento de efluentes usando processos aeróbicos. A biodegradação do LAS ocorre devido à atividade metabólica de certos microorganismos. Vários fatores interferem na biodegradação do LAS, tais como concentração de oxigênio dissolvido, complexação com tensoativos catiônicos provenientes, por ex., de amaciantes de roupa, formação de sais insolúveis de cálcio e magnésio, presença de outros nutrientes orgânicos e variação do pH durante a degradação aeróbica. A biodegradação pode ser dividida em duas etapas. Na primeira, ocorre a quebra da cadeia hidrofóbica do tensoativo, provocando um aumento na concentração micelar crítica. Essa modificação estrutural do tensoativo altera suas propriedades, diminuindo alguns de seus efeitos indesejáveis no meio ambiente, tais como a formação de espumas. Na segunda etapa, os produtos resultantes da degradação são transformados em CO_2 , água e sais minerais⁴⁴. O principal mecanismo de biodegradação aeróbico do LAS envolve a degradação da cadeia alquílica, seguida do grupo sulfonato e, finalmente, do anel aromático⁴⁵ (Figura 2). A quebra da cadeia alquílica é iniciada com a oxidação do grupo metila terminal transformando-se através da oxidação enzimática (oxidação ω) em álcool, aldeído e, posteriormente, em ácido carboxílico (Figura 3A). Por sua vez, o ácido carboxílico é submetido à oxidação β que é catalisada por enzimas alceno monooxigenase e deidrogenases. Esse mecanismo de degradação ocorre predominantemente na natureza (Figura 3B). Devido a efeitos estéricos, a biodegradação aeróbica é mais rápida quanto mais linear for o LAS. Por ex., o

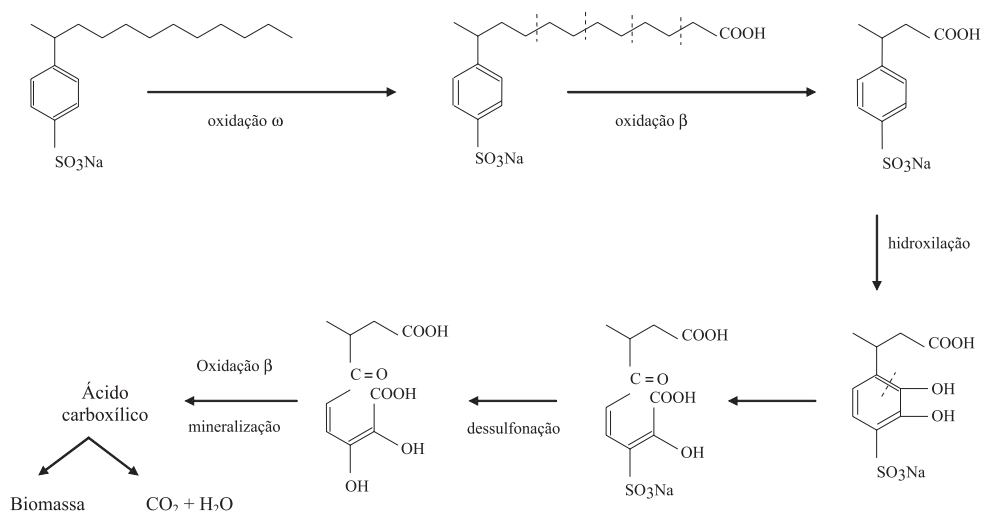


Figura 2. Reação de biodegradação aeróbica do LAS

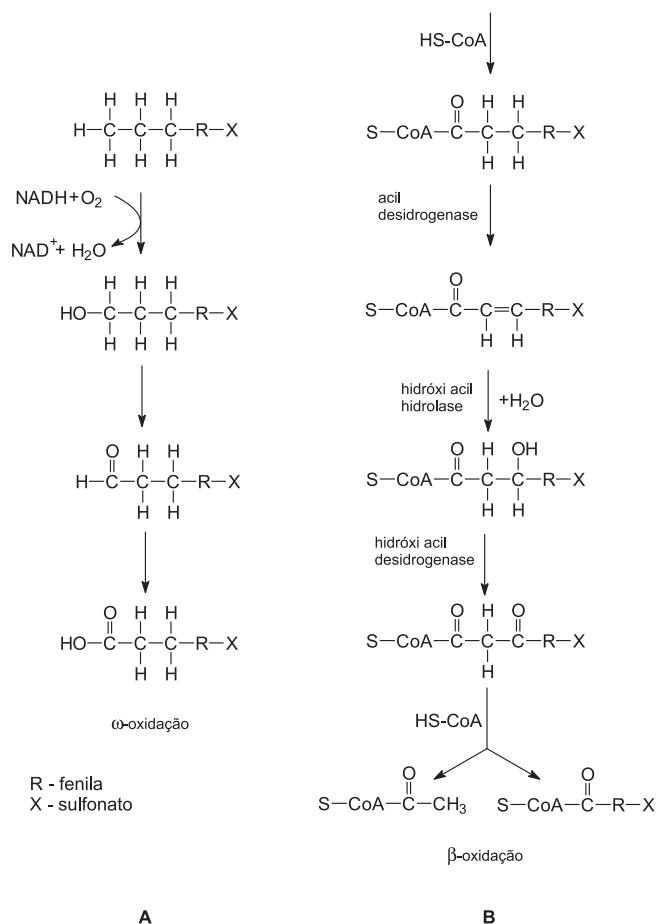


Figura 3. Mecanismo de oxidação (A) ω e (B) β da cadeia alquílica durante a degradação do tensoativo

homólogo 2φ-C₁₀ é degradado mais rapidamente (96%) que seus isômeros 3φ-C₁₀ (92%), 4φ-C₁₀ (68%) e 5φ-C₁₀ (52%)⁴⁶. Nessas reações de oxidação, há a geração do subproduto transitente, o ácido sulfofenil carboxílico (SPC)⁴⁷ (Figura 4). O SPC apresenta biodegradação seletiva decrescente em relação ao número de átomos de carbono dos homólogos (C₁₁ > C₁₀ > C₉ > C₈ > C₇). É interessante salientar que a toxicidade do SPC não está ainda bem definida,

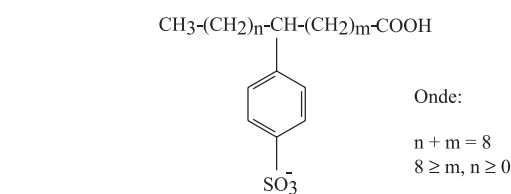


Figura 4. Estrutura química do ácido sulfofenil carboxílico (SPC)

mas alguns dados mostram que o SPC é mais tóxico que o LAS⁴⁸.

Outros estudos de remoção natural promovida por microorganismos evidenciam o metabolismo oxidativo do LAS, levando à formação do alquilbenzeno linear (LAB) por dessulfonação microbiológica^{49,50}. Esse processo poderia explicar os níveis altos de LAB observados em algumas regiões.

Em estações de tratamento de efluentes, a geração e o armazenamento inadequado do lodo ativado e sua utilização posterior na agricultura podem trazer malefícios ao lençol freático e à biota^{19,51}. O reaproveitamento desse lodo na agricultura exige critérios cuidadosos^{52,53}, pois o mesmo pode conter concentrações altas de LAS, 0,5 g/kg em condições aeróbicas e 1 a 30 g/kg em condições anaeróbicas.

MONITORAMENTO

LAB como marcador de lixo doméstico

Sendo o precursor do LAS, o LAB apresenta a mesma mistura complexa de isômeros. Baseado na distribuição isomérica do LAB, estudos feitos com material proveniente do emissário de resíduo na Califórnia revelaram que o LAB presente no resíduo era similar àquele encontrado nos detergentes de uso doméstico⁴⁹. Posteriormente, outros estudos realizados na baía de Tóquio concluíram que o LAB presente no sedimento poderia ser utilizado como indicativo de poluição aquática decorrente de detergentes de uso doméstico⁵⁴. Nesses estudos, foi mostrado que a composição isomérica do LAB pode variar através do processo de degradação seletiva promovida por microorganismos⁵⁵. A avaliação da composição isomérica do LAB permite estabelecer sua capacidade de degradação no meio aquático.

Conforme mencionado anteriormente, os IEs são biodegradados

mais rapidamente que os IIs. Assim, o índice II/IE representa uma estimativa da extensão da degradação comparativa dos isômeros⁵⁶. Um estudo feito com amostras de sedimento marinho coletado no porto de Boston revelou que os valores apresentados para o índice II/IE variaram de 0,3 a 3,3. Em áreas próximas a grandes centros, os valores de II/IE foram < 1, enquanto em áreas mais afastadas esses valores foram > 1⁵⁷.

Nesse mesmo local de estudo foi observado que existe uma correlação alta entre os níveis de determinados xenobióticos insolúveis, tais como os PCBs ou o marcador fecal coprostanol e os LABs ($r^2 = 0,87$ e $0,96$, respectivamente)⁵⁸. Os níveis de LAB encontrados em amostras de mexilhão presente na zona costeira das regiões sul e sudoeste da Ásia e em áreas metropolitanas foram de 10 a 1640 ng/g e de 1000 a 1760 ng/g, respectivamente. Os índices de II/IE obtidos nesse estudo sugeriram que os LABs presentes sofreram um processo de degradação mais lenta⁵⁹.

Detergentes no Brasil

No Brasil a produção de detergentes sintéticos tem crescido expressivamente, chegando a lançar no mercado cerca de 220 mil t/ano de LAB e 80 mil t/ano de LAS, sendo a DETEN (Camaçari, Bahia) a única fabricante de LAB no país⁶⁰. Essa produção representa cerca de 10% da produção mundial e coloca o Brasil entre os principais produtores mundiais⁶¹. A Associação Brasileira da Indústria de Limpeza e Afins, ABIPLA, aponta que o Brasil é responsável por quase metade das vendas de produtos de limpeza da América Latina, movimentando cerca de US\$ 5,3 milhões em 1998, com gasto *per capita* anual de US\$ 31,3.

Apesar do consumo expressivo de detergentes no Brasil, a falta de tratamento de esgoto doméstico nas regiões urbanas tem causado efeitos ambientais indesejáveis, como a formação de espumas nas águas dos rios. Nesse sentido, o rio Tietê, um rio de grande extensão que atravessa a região metropolitana da cidade de São Paulo, recebe o aporte de grande descarga indiscriminada de esgotos, sofrendo um forte impacto antropogênico. Parte da extensão desse rio tem apresentado uma quantidade elevada de espumas provenientes de produtos de limpeza, o que tem chamado a atenção da população e dos órgãos governamentais. Além da questão estética, as espumas formadas têm acarretado problemas ambientais graves, tais como a dispersão de poluentes através de ventos espalhando produtos tóxicos a grandes distâncias, a aeração pobre do lodo ativado impedindo a floculação do material particulado mais pesado e o processo normal de decantação⁴⁵.

A formação de espumas no rio Tietê tem sido investigada pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) a partir de 1984, e a presença de detergente linear biodegradável tem sido apontada como sendo a origem. A grande carga de poluentes despejada no percurso entre a cidade de São Paulo e Pirapora do Bom Jesus dificulta a biodegradação dos detergentes devido à condição anaeróbica, sendo esse o principal fator de formação de espumas nesse local⁶². A turbulência de água nas turbinas de uma pequena hidroelétrica, instalada próxima à referida cidade, parece ser também um fator importante que contribui na formação de espumas. Um maior número de estações de tratamento de esgoto doméstico na região metropolitana de São Paulo certamente iria melhorar o nível de poluição desse rio.

A legislação brasileira apresenta o decreto nº79094 de 1977, que proíbe a fabricação, comercialização ou importação de tensoativo aniônico não biodegradável, e a resolução normativa nº1/78 DO de 1978 que define os tipos de detergentes e seus constituintes. Por outro lado, a comunidade econômica européia tem uma regulamentação mais completa para detergentes (EC nº 648/2002

de março de 2004), listando tensoativos e detergentes com especificação de biodegradabilidade, rotulagem do produto, informações de segurança e descrição dos testes realizados no produto.

No Brasil, entre outros países, a avaliação de detergentes nos rios, mananciais e águas costeiras é feita pelo método não específico MBAS que consta no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"⁶³. O resultado desta avaliação não tem sido considerado um parâmetro imprescindível de controle. Apesar disso, é recomendado um valor menor ou igual a 0,5 mg MBAS/L para atender ao Índice de Parâmetros Mínimos para a Preservação da Vida Aquática (IPMCA). Tal índice é recomendado pela CETESB e está incluído no artigo 7, decreto 88351 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) sobre águas de classe 1, ou seja, aquelas com características desejáveis para manter a sobrevivência e a reprodução dos organismos aquáticos.

A CETESB dividiu o Estado de São Paulo em 11 grupos denominados Unidades de Gerenciamento dos Recursos Hídricos (UGRHI), que atendem a lei estadual nº 118 de 29/06/1973 e ao decreto estadual 36787. Estas 11 UGRHI são constituídas de 154 pontos de amostragem apresentando, em alguns pontos, níveis de tensoativo acima do IPMCA. Conforme o Relatório de Águas Interiores do Estado de São Paulo, elaborado pela CETESB em 2003, o grupo 5, situado na região metropolitana de Campinas (57 municípios) apresentou um índice de tratamento de esgotos de 23% e o grupo 3, localizado na região do alto Tietê (34 municípios) apresentou um índice de tratamento de esgoto de 43%. Ambos os grupos apresentaram níveis acima do IPCMA. O município de Salto (SP) pertencente ao grupo 5, por ex., mostrou um índice de 75,57 mg L⁻¹ de MBAS, valor 150 vezes maior que o de referência⁶⁴. O grupo 9, entretanto, que compreende a região do vale do Paraíba, Serra da Mantiqueira e Litoral Norte do Estado de São Paulo apresentou níveis inferiores ao IPMCA, no período de 1993 a 2003.

Em um estudo recente feito no estuário do litoral do Estado de São Paulo foram encontrados níveis de 0,15 a 2,08 mg/L de MBAS, sendo que a região de Cananéia mostrou ter os valores mais altos. Esses valores podem ser atribuídos ao grande aporte de esgoto não tratado nesse estuário⁶⁵. Medidas de LAS e seus metabólitos intermediários em amostras de rio foram realizadas no Rio de Janeiro em 2000. As concentrações encontradas variaram de 14 a 155 µg/L para LAS e 1,2 a 14 µg/L para SPC⁶⁶. Apesar de o LAB apresentar vantagens como marcador de lixo doméstico em relação ao LAS, nenhum estudo sobre LAB foi realizado em águas de rios no Brasil. Recentemente, um estudo com sedimento marinho no litoral do Estado de São Paulo mostrou níveis de concentração de 13 a 28 ng/g de LAB no canal de São Sebastião, onde os homólogos C₁₀ a C₁₄ - LAB foram os predominantes e de 17 a 431 ng/g de LAB na baía de Santos, sendo os homólogos C₁₀ a C₁₂ - LAB os predominantes^{67,68}.

Além das medições periódicas feitas pela CETESB, existem alguns estudos realizados no Estado de São Paulo em ambiente marinho empregando marcador molecular de lixo doméstico^{67,68}. No entanto, uma avaliação em escala regional sobre o impacto ambiental do tensoativo ainda não foi possível, uma vez que se trata de uma investigação complexa, que envolve inúmeras variáveis.

O consumo crescente de detergentes aliado aos baixos índices de tratamento de esgoto doméstico no Brasil, requer investigações mais detalhadas sobre os níveis de LAS nos ambientes aquáticos. Uma compreensão melhor da origem e dos possíveis processos de remoção irá permitir o estabelecimento de estratégias mais efetivas de controle desses contaminantes no meio aquático.

Métodos analíticos para determinação de LAS e LAB

Para a determinação de contaminantes ambientais, entre eles o

LAS, é necessário usar critérios analíticos rigorosos para que as várias etapas, como amostragem, transporte, estocagem e análise, tenham o menor erro possível. Como o LAS em amostras de água pode sofrer degradação biológica durante a estocagem, a adição de biocidas, como o formaldeído à baixa temperatura (4 °C), tem sido feita para manutenção da integridade das amostras⁶⁹. Após 30 dias, sem a adição de formaldeído ou a acidificação do meio (pH = 3,0), verificou-se que o LAS é degradado entre 20 a 60%. Por outro lado, o armazenamento de amostras que contêm LAS em cartuchos de extração em fase sólida, C₈ ou C₁₈, mostrou-se bastante promissor. Empregando esse procedimento, o tensoativo tem se mantido estável por um período de 30 dias à temperatura de -20 °C⁷⁰.

A análise de tensoativos aniônicos⁷¹ pode ser feita empregando métodos não específicos, tais como os colorimétricos e eletroquímicos, e, também, métodos específicos envolvendo cromatografia⁷² e eletroforese capilar. Independente do método analítico, a determinação de tensoativo em matriz ambiental é, muitas vezes, um desafio analítico, uma vez que o tensoativo está presente em concentrações muito baixas em uma matriz complexa. Além disso, o tensoativo também tem grande mobilidade (pK_{ow} 2,7 a -1,6) e pode ser influenciado por fatores como diluição, degradação e interação no ecossistema. Assim, matrizes na forma bruta necessitam de uma etapa de preparação da amostra, pois normalmente apresentam interferências e incompatibilidades com os métodos analíticos. Para contornar tais problemas são empregados procedimentos de extração e pré-concentração do analito, a fim de atingir limites de detecção mais baixos.

A etapa de extração consiste em remover preferencialmente o analito da matriz separando os interferentes, tais como ácidos fúlvico e húmico presentes na água, solo e sedimento. Na etapa de pré-concentração, o analito é concentrado até níveis adequados para a sua quantificação. As etapas de extração e pré-concentração permitem compatibilizar a amostra com a técnica analítica a ser empregada. Métodos de extração em Soxhlet e por agitação são muito usados para a extração de LAS no sedimento. Recentemente foi desenvolvida uma técnica baseada na extração em Soxhlet, auxiliada por micro-ondas, que forneceu resultados de recuperação melhores (> 90%) e tempo de extração menor que a extração convencional em Soxhlet (2 h)⁷³. A extração líquido-líquido (LLE)⁷⁴ aplicada a métodos não específicos para determinação de tensoativos em água requer uma aparelhagem simples e de baixo custo. A LLE, entretanto, exige cuidados especiais na separação das fases devido à formação de emulsão, apresenta uma eficiência baixa, um consumo elevado de solvente com conseqüente geração de resíduo e um baixo isolamento de interferentes. A extração em fase sólida (SPE) é outra técnica bastante usada para extração e pré-concentração de amostras ambientais que apresentam contaminantes polares e apolares em nível traço⁷⁵. A SPE requer aparelhagem simples, proporciona níveis altos de recuperação, isolamento do analito superior à LLE e ainda consome menos solvente e requer menor tempo de extração⁷⁶. Por ex., a fase sólida C₁₈ tem sido utilizada em amostras de efluentes provenientes de estações de tratamento de esgoto, apresentando níveis de recuperação de 90% para LAS. Apesar de a SPE apresentar vantagens com relação aos métodos clássicos, tais como maior eficiência e praticidade, esta técnica tem ainda algumas limitações. Uma delas refere-se à etapa de eluição do analito retido no adsorvente sólido (na fase reversa ou de troca iônica) que requer o uso de solventes, muitas vezes, tóxicos⁷⁷.

Métodos não específicos utilizam reagentes colorimétricos, principalmente o corante catiônico azul de metileno (MBA), para determinação espectrométrica de tensoativos aniônicos, inclusive o LAS. Devido à atração eletrostática, o MBA forma complexos hidrofóbicos (solúveis em clorofórmio)⁷⁸ com tensoativos aniônicos, como alquil

sulfatos e sulfonatos, e éteres alquil polioxietilênicos sulfatados, além de proteínas. Assim, outros tensoativos aniônicos, inclusive o sabão, interferem na determinação de LAS⁷⁹. No caso de amostras ambientais provenientes de estuários, onde a concentração dos íons cloreto é muito alta, são necessárias adaptações do método de MBA para determinação do tensoativo aniônico⁸⁰. O método de MBA, recomendado por órgãos governamentais de diversos países, apresenta sensibilidade de 0,1 a 0,02 mg/L em amostras de água doce⁸¹. Outro método não específico para determinação de tensoativos aniônicos tem empregado biossensores. Nesse caso, o método eletroquímico usado consiste na imobilização da bactéria *Trichosporon cutaneum*, que tem a capacidade de degradar o tensoativo aniônico. Este sensor responde linearmente para concentrações acima de 6 mg/L, sendo adequado para o monitoramento de áreas severamente poluídas. Uma resposta linear desse sinal, entretanto, não é observada para alguns tensoativos aniônicos, como o éter lauril polioxietilênico sulfatado. As principais vantagens desse método vêm a ser a automatização do monitoramento contínuo *in situ* e a não utilização de solventes orgânicos. O efeito da matriz pode se apresentar como uma desvantagem nesse método eletroquímico⁸².

Existem métodos específicos que permitem a determinação dos homólogos e isômeros dos precursores (LAB) e os tensoativos e seus produtos de degradação (Tabela 3) entre os quais se destacam a cromatografia e a eletroforese capilar^{72,83}. Na quantificação de LAS e seus produtos de degradação, como EPS em amostras de água e sedimento, a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) tem sido empregada obtendo-se valores satisfatórios de limite de quantificação (0,01 µg/L)⁸⁴ e recuperação (79 a 113%)⁸⁵. A principal desvantagem do método GC-MS, entretanto, é a necessidade da derivatização do analito, devido à baixa volatilidade dos tensoativos. A derivatização acarreta em tempo de análise maior e ainda pode alterar a integridade da amostra. O PCI₅ e/ou SOCl₂ têm sido empregados como agentes derivatizantes na determinação de LAS e seus produtos de degradação^{86,87}. A determinação do LAS e SPC tem sido feita por HPLC, usando fase reversa (octadecilsilano) e detectores UV-vis, de fluorescência, e de arranjo de diodos. O limite de detecção por fluorescência é menor que o limite de detecção por UV-vis. Por outro lado, o detector do arranjo de diodos alcança um limite de detecção na ordem de ppb (15 a 30 ng/g), valor ainda mais baixo que aqueles encontrados por fluorescência e UV-vis²⁶.

Em virtude da complexidade estrutural de LAS e SPE, a resolução cromatográfica nem sempre é satisfatória, mesmo empregando corridas cromatográficas longas (70 min)⁸⁸. Assim, a eletroforese capilar (CE) torna-se uma ferramenta analítica alternativa para a determinação desses tensoativos e seus produtos de degradação. Embora a separação por CE tenha a vantagem de ser mais rápida, a especificidade e a sensibilidade não são comparáveis à técnica cromatográfica. Inicialmente, a determinação do LAS e seus produtos de degradação por CE permitiam apenas a determinação do teor de LAS total, sem haver a especificação dos seus componentes. Recentemente, a adição de solventes orgânicos e tampões eletroforéticos permitiram reduzir a mobilidade eletro-osmótica, conduzindo à separação dos constituintes da mistura do LAS^{89,90}. O aumento da sensibilidade do método por CE foi possível empregando o detector de espectrometria de massas (CE-MS). Em um estudo para determinação de LAS e SPC por CE-MS em condições otimizadas (coluna de sílica maior, uso de modificador orgânico e ajuste de pH) foram obtidos limites de determinação⁹¹ entre 4,4 a 20 µg/L, entretanto, foi necessário o monitoramento de diversos fragmentos devido à baixa resolução eletroforética. A CE tem sido aplicada em amostras de lodo e água residual para separação de enantiômeros⁹², o p-sulfofenil-2-burirato e o p-sulfofenil-3-

Tabela 3. Métodos de análise para determinação do tensoativo LAS, seus produtos de degradação (SPC) e seu precursor (LAB)

Analito	Método de preparação da amostra	Técnica de detecção	Matriz (origem)	Comentários	Ref.
LAS/SPC	SPE/C ₁₈ /SAX	LC-MS	Água (mar)	51 a 98% ^b 2 a 20ppt ^c 0,4 a 10ppb ^d	93
LAS/SPC	SPE/ C ₁₈ /SAX	LC-Flu-DAD-MS	Água/sedimento (mar)	96% ± 1,5% ^b	48
LAS/SPC	SPE/derivatização:	GC-MS	Água (rio)/ Lodo ^a	75 a 112% ^b 0,01 µg L ^{-1d}	84
LAS	Liq-liq/derivatização	GC-FID/MS	Lodo ^a	-	86
LAS/SPC	SPE/derivatização	GC-MS	Água (rio) /Efluente ^a	39 a 99% ^b	85
LAS	SPE/derivatização	GC-MS	Sedimento (rio)	79 a 113% ^b	91
LAS/SPC	SPE	CE-MS/LC-MS	Lodo ^a .	4,4 a 20 µg L ^{-1c}	92
SPC (quiral)	SPE	HPCE-DAD/HPLC-UV	Lodo ^a	1 µg/L ^{-1c}	88
LAS/SPC	Soxhlet /SPE/C ₁₈	HPLC-UV	Água/sedimento (rio)/lodo ^a	94 a 98% ^b	76
LAS/SPC	SPE	HPLC-UV	Efluente ^a		45
LAS	Ultrasom/SPE/Alumina/C ₁₈	HPLC-DAD	Caule e folha	83 a 93% ^b 0,3 a 5 µg.kg ^{-1d}	28
LAS/SPC	Soxhlet/SPE/ C ₁₈ /SAX	HPLC-Flu	Organismo marinho	80 a 104% ^b 15 a 30 ng.g ^{-1c}	26
LAB	Soxhlet/SPE/silica	GC-FID/MS	Sedimento (mar)	96 a 103% ^b 5pg.g ^{-1c}	96
LAB	Centrifugação/SPE	GC-FID/MS	Sedimento (mar)	-	57
LAB	Soxhlet/SPE/silica/Florissil	GC-MS	Efluente ^a /sedimento (mar,rio)/detergente	81 a 94% ^b	54,55
LAB	Soxhlet/SPE/alumina	GC-FID/MS	Sedimento (mar) /efluente ^a	>60% ^b	56

butirato, intermediários dos produtos de degradação do LAS alcançando limite de quantificação de 1 µg/L. A determinação desses enantiômeros permite avaliar o desempenho das etapas do tratamento de efluentes e monitorar os mananciais contaminados.

Uma técnica promissora para determinação do LAS e SPE é a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS), uma vez que não exige derivatização, como na cromatografia em fase gasosa, e apresenta maior sensibilidade, na ordem de ppt⁴⁸. Apesar do desempenho analítico deste método ser bom (recuperação entre 51 a 98%, limite de determinação entre 2 a 20 ppt e limite de quantificação entre 0,4 a 10 ppb), para aumentar a sensibilidade do mesmo é necessário aplicar valores distintos de tensão de ionização para identificação (80 V) e quantificação (20 V)⁹³. Atualmente, a instrumentação LC-MS tem um custo elevado e, portanto, é considerada uma técnica analítica ainda restrita.

A avaliação do impacto ambiental de detergentes domésticos no lixo doméstico é complexa, devido aos inúmeros componentes que constituem a composição do detergente e sua interação no meio ambiente. A utilização do LAS como marcador de lixo doméstico nessa avaliação ambiental pode ser uma alternativa difícil, devido a sua instabilidade. Ainda o LAS, por ser um composto polar, apresenta uma grande mobilidade no meio hídrico e, conseqüentemente, a resposta obtida através da sua determinação tem caráter local, não permitindo a extrapolação para uma escala regional. Para minimizar essas desvantagens na avaliação ambiental tem-se utilizado o precursor do LAS, ou seja, o LAB, como marcador de lixo doméstico⁹⁴. Assim, tem-se adotado o LAB como marcador de lixo doméstico, e métodos de cromatografia em fase gasosa foram desenvolvidos, nos últimos anos, para sua determinação (Tabela 3). O primeiro método cromatográfico proposto empregou as seguintes etapas: extração em Soxhlet da matéria orgânica utilizando solventes orgânicos apolares; uma etapa de “limpeza” do extrato, usando coluna de sílica/cobre ou de sílica; determinação da composição da amostra usando GC-MS. Esse método atingiu níveis de recuperação de 81 a 94% para os homólogos 1-C₁₁₋₁₄ para diversas matrizes. O espectrômetro de massas e a ionização por chama têm sido usados para identificação e quantificação de marcadores moleculares em amostras ambientais, tais como LAB, cropanol e trialquilaminas. Nesse método⁵⁶, o qual apresenta níveis de recu-

peração superiores a 60%, é usada a alumina na etapa de “limpeza” e empregado um fracionamento com diferentes solventes. A alumina nem sempre retém todos os interferentes, tais como os alquilbenzenos não lineares que são os precursores dos tensoativos ABSs e podem co-eluir na separação cromatográfica com o LAB. A discriminação de ambos precursores dos tensoativos pode ser possível através da análise dos seus espectros de massas, pois os fragmentos mais intensos dos LABs são 91, 105 e 133 (*m/z*) e dos ABSs são 91 e 119 (*m/z*)⁹⁵.

Recentemente, o método proposto para marcador de lixo doméstico foi validado, utilizando calibração inter-laboratorial, padrão interno marcado isotopicamente e material certificado de sedimento marinho (SRM 1941a) pelo “National Institute of Standards and Technology” (NIST) obtendo níveis de recuperação entre 96 a 103% e limite de determinação de 5 ng g⁻¹. A calibração inter-laboratorial foi feita por dois centros de pesquisa, cujos métodos diferiram apenas na etapa de extração, sendo que um usou a extração em Soxhlet e outro, a centrifugação e a LLE. A sílica gel foi empregada na etapa de limpeza e a GC-MS⁹⁶ foi utilizada para a identificação e quantificação. Nos últimos anos, a micro-extração em fase sólida (SPME) tem sido uma técnica alternativa para a determinação de contaminantes ambientais de características polares e apolares apresentando vantagens operacionais e analíticas interessantes⁹⁷⁻¹⁰⁰. Essa técnica de extração e pré-concentração envolve a partição do analito entre as fases aquosa e gasosa com uma fase estacionária. Esta última é composta de uma fibra recoberta com filme polimérico, cujo material pode variar de polaridade de acordo com o analito de interesse. Métodos empregando SPME têm sido desenvolvidos para a determinação de PAHs e PCBs em amostras de água. Tais poluentes, assim como o LAB, possuem alto coeficiente de partição^{101,102}. Essa propriedade mostra que a SPME pode ser uma técnica alternativa a ser usada para a determinação de LAB em água. Assim, a SPME acoplada à GC-MS parece ser um método promissor. Empregando uma fase estacionária com maior superfície de recobrimento, a sensibilidade analítica pode ainda ser maior que no caso da SPME¹⁰³⁻¹⁰⁵. Uma técnica recentemente desenvolvida, a extração por adsorção em barra magnética (“Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE”) tem usado uma barra magnética como suporte para recobrimento da fase estacionária e como

agitador para a extração. A técnica SBSE, entretanto, exige uma adaptação no cromatógrafo, aumentando o custo da instrumentação. No momento, essa técnica é ainda limitada, uma vez que apenas a fase estacionária apolar, a polidimetilsiloxano, está disponível comercialmente.

CONCLUSÕES

A importância do papel dos tensoativos nos produtos de limpeza é indiscutível, entretanto, o impacto ambiental causado por esses contaminantes deve ser avaliado criteriosamente. Dada a relevância do assunto, investigações futuras devem ser direcionadas para resolver questões relativas às áreas de saúde pública, meio ambiente e química analítica. Nesse sentido, devem ser estudadas as possíveis fontes desses contaminantes, relacionando o tipo de tensoativo e sua degradação no meio ambiente, assim como devem ser desenvolvidos melhores métodos analíticos para determinação dos mesmos. São importantes novas formulações de detergentes que proporcionem menor impacto no meio ambiente, além de estações de tratamento de efluentes industriais e esgoto doméstico com maior capacidade e melhor qualidade. Por fim, os esforços devem ainda ser dirigidos para que seja possível estabelecer métodos de controle mais eficientes e definir valores limites para determinados componentes dos detergentes.

SIGLAS

ABS:	Alquilbenzeno sulfonato não linear
MBA:	Azul de metileno, corante catiônico
CETESB:	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
GC-MS:	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
LC-MS:	Cromatografia a líquido acoplada à espectrometria de massas
CONAMA:	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CE:	Eletroforese capilar
CE-MS:	Eletroforese capilar acoplada à espectrometria de massas
LLE:	Extração líquido/líquido
SPE:	Extração em fase sólida
IE:	Isômeros externos de LAS; o grupo fenila está mais próximo ao átomo de carbono terminal da cadeia alquílica
II:	Isômeros internos de LAS; o grupo fenila está perto do centro da cadeia alquílica
IPMCA:	Parâmetros Mínimos para a Preservação da Vida Aquática
LAB:	Alquilbenzeno linear
LAS:	Alquilbenzeno sulfonato linear
SPME:	Micro-extração em fase sólida
PAH:	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PCB:	Bifenilas policloradas
MBAS:	Substância ativa para azul de metileno
SPC:	Ácido sulfofenil carboxílico

REFERÊNCIAS

- Ou, Z.; *Tese de Doutorado*, Technische Universitat Muncen Institut fur Chemie, Germany, 2000.
- Singer, M. M.; Tjerdema, R. S.; *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **1993**, *133*, 185.
- Mulqueen, P.; *Advances Coll. Interface Sci* **2003**, *106*, 83.
- Ramachadran, D. S.; Hodson, P. V.; Khan, C. W.; Lee, K.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2004**, *59*, 300.
- Maniasso, N.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 87.
- Saouter, E.; Pittinger, C.; Feijtel, T.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2001**, *50*, 153.
- <http://www.chemistry.co.nz/deterinfo.htm>, acessada em Setembro 2004.
- Campos-Garcia, J.; Esteve, A.; Vazquez-duhalt, R.; Ramos, J. L.; Sobeón-Chávez, G.; *Applied Environ. Micron.* **1999**, *65*, 3730.
- Scott, J. M.; Jones, M. N.; *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, *1508*, 235.
- Sanz, J. L.; Culubret, E.; Ferrer, J.; Moreno, A.; Berna, J. L.; *Biodegradation* **2003**, *14*, 57.
- Environmental Health Criteria 169; *Linear Alkylbenzene and Related Compounds*, World Health Organization (WHO), Geneva, 1996.
- Price, P. M.; Clark, J. H.; Martin, K.; Macquarrie, D. J.; Bastock, T. W.; *Org. Process Res. Dev.* **1998**, *2*, 221.
- Feijtel, T. C. J.; Webbs, F.; Matthijs, E.; *Food Chem. Toxicol.* **2000**, *38*, S43.
- Foster, C. N.; *Sulfonation and Sulfation Process CHEMITHON*, CRC Press: New York, 1997.
- Berna, J. L.; Cavalli, L.; Renta, C.; *Tenside, Surfctants, Deterg.* **1995**, *32*, 122.
- Kocal, J. A.; Vora, B. V.; Tomotsu, I.; *Appl Catal., A* **2001**, *221*, 259.
- Zaid, T. A.; Benmaza, K.; Chitour, C. E.; *Chem. Eng. J.* **2000**, *76*, 99.
- Medeiros, M. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2000.
- Wolf, W.; Feijtel, T.; *Chemosphere* **1998**, *36*, 1319.
- Stoll, A. J.; Giger, W.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2594.
- Stalmans, M.; Berenbold, H.; Berna, L. J.; Cavalli, L.; Dillarstone, A.; Franke, M.; Hirsinger, F.; Jansen, D.; Kosswing, K.; Postlethwaite, D.; Rappert, T.; Renta, C.; Scharer, D.; Schick, K.; Schul, W.; Thomas, H.; Van Sloten, R.; *Tenside, Surfctants, Deterg.* **1995**, *35*, 84.
- van de Plassche, E.; Bruijn, J.; Feijtel, T.; *Tenside, Surfctants, Deterg.* **1997**, *34*, 242.
- Rand, M. G.; *Fundamental Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment*, 2nd ed, Taylor & Francis: USA, 1995, cap. 31.
- Haigh, S. D.; *Sci. Total Environ.* **1996**, *185*, 161.
- Daros, L.; Nasci, C.; Campesan, G.; Sartorello, P.; Stocco, G.; Meneto, A.; *Mar. Environ. Res.* **1995**, *39*, 321.
- Sáez, M.; Leon, V. M.; Parra, G.; Gonzalez-Mazo, E.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *889*, 99.
- Sáez, M.; Gomez-Parra, A.; Gonzalez-Mazo, E.; *Frezenius J. Anal. Chem.* **2001**, *371*, 486.
- Ou, Z. Q.; Jia, L. Q.; Jin, H. Y.; Yediler, A.; Sun, T. H.; Kettrup, A.; *Chromatographia* **1997**, *44*, 417.
- Brandt, K. K.; Hesselsoe, M.; Roslev, P.; Henriksen, K.; Sorensen, J.; *Appl. Environ. Microbiol.* **2001**, *67*, 2489.
- Warne, M. S. J.; Schifko, A. D.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **1999**, *44*, 196.
- Verne, C.; Moreno, A.; Bravo, J.; Berna, J. L.; *Chemosphere* **2001**, *44*, 1749.
- Clohuber, C.; *Anionic Surfactants, Biochemistry, Toxicology, Dermatology*, Marcel Dekker: USA, 1980, cap. 2.
- Fox, K.; Holt, M.; Daniel, M.; Buckland, H.; Guymer, I.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *251-252*, 265.
- Larson, R. J.; Federle, T. W.; Shimp, R. J.; Ventullo, R. M.; *Tenside, Surfctants, Deterg.* **1989**, *26*, 116.
- Carlsen, L.; Metzson, M.; Kjelsmak, J.; *Sci. Total Environ.* **2002**, *290*, 225.
- Gonzalez-Mazo, E.; Forja, J. M.; Gomez-Parra, A.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1636.
- Patterson, D. A.; Metcalfe, I. S.; Xiong, F.; Livingston, A. G.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 1039.
- García, M. T.; Campos, E.; Dalmau, M.; Ribosa, I.; Sanchez-Leal, J.; *Chemosphere* **2002**, *49*, 279.
- García-Morales, J. L.; Nebot E.; Romero, L. I.; Sales, D.; *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2001**, *15*, 13.
- Krueger, C. J.; Radakovich, K. M.; Sawyer, T. E.; Barber, L. B.; Smith, R. L.; Field, J. A.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3954.
- Berna, J. L.; Ferrer, J.; Moreno, A.; Prats, D.; Bevia, F. R.; *Tenside, Surfctants, Deterg.* **1989**, *26*, 101.
- Waters, J.; Bebington, W.; Stingbourne, M. S.; Matthijs, E.; *Tenside, Surfctants, Deterg.* **1989**, *26*, 133.
- Feijtel, T. C.; Struijs, J.; Matthijs, E.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, *18*, 2645.
- Swisher, R. D.; *Surfactant Biodegradation*, Surfactant Science Series, 2nd ed., Marcel Dekker: USA, 1987, vol. 18.
- Theraulaz, F.; Djellal, L.; Coulomb, B.; Boudenne, J.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2001**, *81*, 55.
- Schoberl, P.; *Tenside, Surfctants, Deterg.* **1989**, *26*, 122.
- Schleheck, D.; Dong, W.; Denger, K.; Heinzle, E.; Cook, A. M.; *Appl. Environ. Microbiol.* **2000**, *66*, 1911.
- Gonzalez-mazo, E.; Honing, M.; Barceló, D.; Gomez-parra, A.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 504.

49. Eganhouse, A. P.; Blumfield, D. L.; Kaplan, I. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 523.
50. Connel, D. W.; Wu, R. S. S.; Richardson, B.J.; Leung, K.; Lam, P. S. K.; Connel, P. A.; *Chemosphere* **1998**, *36*, 2039
51. Figge, K.; Schoberl, P.; *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1989**, *26*, 122.
52. Cavalli, L.; Valtorta, L.; *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1999**, *36*, 22.
53. Petersen, S. O.; Henriksen, K.; Mortensen, G.K.; Krogh, P.H.; Brandt, K.K.; Siorensen, J.; Madsen, T.; Petersen, J.; Gron, C.; *Soil Till Research* **2003**, *72*, 139.
54. Ishiwatari, R.; Takada, H.; Yun, S.; Matsumoto, E.; *Nature* **1983**, *301*, 599.
55. Takada, H.; Ishiwatari, R.; *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 86.
56. Chalax, N.; Takada, H.; Bayona, J. M.; *Mar. Environ. Res.* **1995**, *40*, 77.
57. Gustafsson, O.; Long, C. M.; Macfarlane, J.; Gschwend, P. M.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2040.
58. Eganhouse, R. P.; Sherblom, P. M.; *Marine Environ. Res.* **2001**, *51*, 51.
59. Tsutsumi, S.; Yamagushi, Y.; Nishida, I.; Akiyama, K.; Zakaria, M. P.; Takada, H.; *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, *45*, 325.
60. Harada, M.; *Household & Cosméticos* **2003**, *4*, 18.
61. Jhonson, S. J.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Edinburgo, Escócia, 2003.
62. CETESB; Relatório da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, 2003.
63. American Water Works Association; *Water Environment Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association: USA, 1995, ed 19.
64. CETESB; Relatório da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, 2004.
65. Aidar, E.; Sigaud-kuter, T. C. C.; Nishiho, L.; Braga, M. C. C.; Farah, R. E.; Kuter, M. B. B.; *Mar. Environ. Res.* **1997**, *43*, 55.
66. Eichhorn, P.; Rodrigues, S. V.; Baumann, W.; Knepper, T. P.; *Sci. Total Environ.* **2004**, *284*, 123.
67. Medeiros, P. M.; Bicego, C. M.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *49*, 892.
68. Medeiros, P. M.; Bicego, C. M.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *49*, 761.
69. Petrovic, M.; Barceló, D.; *Frezenius J. Anal. Chem.* **2000**, *386*, 676.
70. García-Morales, J. L.; Nebot, E.; Romero, L. I.; Sales, D.; *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2001**, *1*, 13.
71. Cross, J.; *Anionic Surfactants – Chemical Analysis*, Marcel Dekker: USA, 1977, Surfactants series vol. 8.
72. Vogt, C.; Heinig, K.; *Frezenius J. Anal. Chem.* **1999**, *363*, 612.
73. Morales-Muñoz, S.; Luque-Garcia, J. L.; Luque de Castro, M. D.; *J. Chromatogr. A* **2004**, *1026*, 41.
74. Raynie, D. E.; *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 4659.
75. Koester, C. J.; Simonich, S. L.; Esser, B. K.; *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2813.
76. Gonzalez-Mazo, E.; Gómez-Parra, A.; *Trends Anal. Chem.* **1996**, *15*, 375.
77. Barceló, D.; *Environment Analysis Technis Applications and Quality Assurance*, Elsevier: Netherlands, 1993.
78. Chirila, E.; Carazeanu, I.; Dobrinas, S.; *Talanta* **2000**, *53*, 271.
79. Painter, H. A.; Zabel, T.; *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1989**, *26*, 2.
80. George, A. L.; White, G. F.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, *18*, 108.
81. CETESB; Relatório da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, 2002.
82. Nomura, Y.; Ikebukuro, K.; Yokoyama, K.; Takeuchi, T.; Arikawa, Y.; Ohno, S.; Karube, I.; *Biosens. Bioelectron.* **1998**, *13*, 1047.
83. Reemtsma, T.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *733*, 473.
84. Ding, W.; Lo, J.; Tzing, S.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *818*, 2597.
85. Resier, R.; Toljander, H. O.; Giger, W.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4923.
86. Cevoy, J.; Giger, W.; *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 376.
87. Ding, W.; Tzing, S.; Lo, J.; *Chemosphere* **1999**, *38*, 2597.
88. Roberts, J.; *Turk. J. Chem.* **2002**, *26*, 669.
89. Heinig, K.; Vogt, C.; *Electrophoresis* **1999**, *20*, 3311.
90. Herrero-Martinez, J. M.; Simó-Afonso, E. F.; Ramis-Ramos, G.; *Electrophoresis* **2001**, *22*, 2017.
91. Barceló, D.; Riu, J.; *Analyst* **2001**, *126*, 825.
92. Kanz, C.; Giger, W.; *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 913.
93. Riu, J.; Gonzalez-Mazo, E.; Gomez-Parra, A.; Barceló, D.; *Chromatographia* **1999**, *49*, 427.
94. Takada, H.; Ishiwatari, R.; *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 875.
95. Zeng, E. Y.; Yu, C. C.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 322.
96. Hartmann, P. C.; Quinn, J. G.; King, J. W.; Tsutsumi, S.; Takada, H.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 900.
97. Alpendurada, M. F.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *874*, 3.
98. Havenga, W. J.; Rohwer, E. R.; *Int. Environ. Chem.* **2000**, *78*, 205.
99. Poerschmann, J.; *J. Microcolumn Separations* **2000**, *12*, 603.
100. Valor, I.; Pérez, M.; Coprtada, C.; Apraiz, D.; Moltó, J. C.; Font, G.; *J. Sep. Sci.* **2001**, *24*, 39.
101. Doong, R.; Chang, S.; Sun, Y.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *879*, 528.
102. Hawthorne, S. B.; Grabanski, C. B.; Hageman, K. J.; Miller, D.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *814*, 151.
103. Baltussen, E.; Sandra, P.; David, F.; Cramers, C.; *J. Microcolumn Separations* **1999**, *11*, 737.
104. David, F.; Tienpont, B.; Sandra, P.; *LC GC Europe* **2003**, *July*, 1.
105. Popp, P.; Bauer, C.; Wennrich, L.; *Anal. Chim. Acta.* **2001**, *436*, 1.