

QUANTIFICAÇÃO DE ALQUILBENZENO LINEAR SULFONATO EM ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES E RIOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA E EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Luiz G. Silva, Sávia Gavazza, Lourdinha Florencio e Mario T. Kato*

Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária, 50740-530 Recife – PE, Brasil

Recebido em 28/06/2016; aceito em 21/12/2016; publicado na web em 05/02/2017

QUANTIFICATION OF LINEAR ALKYL BENZENE SULFONATE IN SEWAGE TREATMENT PLANTS AND RIVERS BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY AND SOLID PHASE EXTRACTION. The procedures to implement a chromatographic method for the quantification of linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in the influent, effluent and sludge of a wastewater treatment plant (WWTP), and in river water and sediment, are described and evaluated. The columns octylsilane (C_8) and octadecylsilane (C_{18}) for high performance liquid chromatography were evaluated for separation of LAS homologues. The results showed that both columns separated the four homologues, but C_{18} was better for separation of the isomers of each homologue. This enabled to qualitatively evaluate the degradation of homologues in the WWTP, according to their respective isomers. Samples pre-treatment by solid phase extraction (SPE) columns, strong anionic exchange (SAX) and C_{18} , was also evaluated. SPE was necessary for water river samples, either to concentrate LAS or to remove interference in the matrix; however, for WWTP samples, SPE showed unnecessary. The recovery of LAS homologues, after the procedures for sample preparation, was 90 to 110% with an accuracy of 1 to 5%. The WWTP was efficient in LAS removal from domestic sewage; however, the concentrations in water and sediments of the receiving body were higher than the limits established by legislation due to illegal discharges of untreated sewage.

Keywords: LAS homologues and isomers; anaerobic treatment; validation of chromatographic method; SPE pre-treatment.

INTRODUÇÃO

Alquilbenzeno linear sulfonato (LAS - *linear alkylbenzene sulfonate*) é o tensoativo aniônico mais utilizado como princípio ativo dos detergentes e sabões em pó, e por isso, o de maior produção (3 milhões de toneladas em 2000) e consumo mundial (18,2 milhões de toneladas em 2003). O produto comercial é uma mistura de homólogos e isômeros de posição com cadeias lineares contendo de 10 a 14 átomos de carbono e foi introduzido no mercado como substituto biodegradável do alquilbenzeno sulfonato (ABS - *alkylbenzene sulfonate*).^{1,2} O LAS é produzido pela sulfonação do alquilbenzeno linear (LAB - *linear alkylbenzene*), obtido pela alquilação de *Friedel Crafts*. Neste processo são usados diferentes catalisadores, alterando o percentual dos isômeros e, conseqüentemente, a viscosidade, a solubilidade e a aplicação do produto final. Quando o ácido fluorídrico é utilizado como catalisador, o percentual dos isômeros em cada homólogo é quase equivalente (17 a 20%); e quando o cloreto de alumínio é utilizado, são produzidos, majoritariamente, os isômeros 2-fenil (2Ø) (30%), seguido do 3Ø (20%) e decrescendo gradualmente para os isômeros 4Ø a 6Ø (15 a 16%).^{1,3}

O maior consumo doméstico de LAS tem provocado o aumento das suas concentrações em esgotos sanitários (1 a 15 mg L⁻¹) que chegam nas estações de tratamento (ETE) ou nas águas de rio, bem como nos lodos de ETE (<1 a 10 g kg⁻¹ de matéria seca) e nos sedimentos de rio (<0,001 a 0,005 g kg⁻¹ de matéria seca). Concentrações de LAS maiores que 0,27 mg L⁻¹ em água ou 0,035 g kg⁻¹ de matéria seca em lodos e sedimentos têm efeito tóxico nos ecossistemas aquático e terrestre. Por isso, há a necessidade de monitoramento das suas concentrações e estudos para avaliar os impactos e sua taxa de degradação no ambiente. Testes laboratoriais apontaram uma eficiência de degradação superior a 99% em ambiente aeróbio, com

tempo de meia vida de 12 a 18 h em água de rio e de 0,6 a 1,3 h em ETE com tratamento aeróbio por lodos ativados. Em ETE com tratamento anaeróbio, estudos apontaram para uma baixa taxa de biodegradação, destacando-se a sua precipitação como sais de cálcio e magnésio, adsorção ao lodo, sólidos suspensos e em sedimentos como os principais mecanismos da sua remoção.²⁻¹⁰

No Brasil não existe um valor padrão para concentrações de LAS em efluentes tratados e águas superficiais, mas somente um valor padrão para a concentração de surfatantes aniônicos totais, determinados pelo método das substâncias ativas ao azul de metileno (MBAS - *methylene blue active substance*).¹¹ O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determinou que as concentrações de surfatantes aniônicos totais, quantificadas pelo método MBAS, deveriam ser expressas em unidades de mg L⁻¹ de LAS, e não deveriam ser maiores que 0,5 mg L⁻¹ de LAS em águas superficiais.¹² A União Europeia e a Áustria definiram valores padrões para as concentrações de LAS em águas superficiais de 0,35 e 0,27 mg L⁻¹, respectivamente.^{13,14} No entanto, como no Brasil, não há um limite máximo definido para a concentração de LAS em efluentes tratados.

A quantificação do LAS pode ser realizada pela cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM)¹⁵⁻¹⁷ e pela cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa (CLAE-FR), com detectores de espectrometria de massas, fluorescência ou UV-vis.^{10,18-21}

A extração do LAS de lodo e sedimento de rio pode ser realizada pela extração líquida pressurizada, extração assistida por micro-ondas, ultrassom ou *Soxhlet*.^{20,22,23} A concentração do LAS, quando abaixo do limite de quantificação do método cromatográfico, é realizada pela evaporação de uma alíquota adequada da amostra e o resíduo é redissolvido com um volume e proporção adequados de uma solução metanol:água. Ou ainda, pela extração em fase sólida (SPE - *solid phase extraction*), que também atua na remoção de interferentes que coeluem com os homólogos do LAS, utilizando as colunas de troca aniônica muito forte (SAX - *strong anionic exchange*) e fase reversa

*e-mail: kato@ufpe.br

octadecilsilano (C_{18}), já que o LAS possui na sua estrutura uma porção não polar, a cadeia alquílica, e outra polar, o grupo fenilsulfonato, fazendo com que ele seja retido nas duas colunas.^{4,5,9,20,23-25}

Dada a crescente preocupação sobre a presença de LAS em amostras ambientais, líquidas e sólidas, e levando-se em conta o maior uso de tratamento anaeróbio para esgotos sanitários, bem como os avanços nos estudos sobre a sua biodegradabilidade, é importante que a sua concentração seja quantificada por método analítico adequado. O objetivo do trabalho foi implantar uma metodologia empregando CLAE e SPE para a quantificação de LAS em afluente, efluente e lodo de ETE e em água e sedimento de rio.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e materiais

Foram utilizados acetonitrila e metanol grau cromatográfico da Merck; trietilamina, ácido etanoico, ácido clorídrico e hidróxido de sódio p.a. da Merck; água com resistividade de 18 M Ω cm, purificada em sistema Merck Millipore; as colunas de SPE utilizadas foram C_{18} e SAX AcuBond II de 500 mg e 3 mL da Agilent. O padrão do surfatante aniônico comercial continha 25,5% de LAS (em massa) e a composição dos homólogos C_{10} , C_{11} , C_{12} e C_{13} era de 14,1%, 31,6%, 30,2% e 23%, respectivamente; e a dos isômeros 2-fenil- C_8 ($2\text{Ø}C_8$) e 2-fenil- C_{16} ($2\text{Ø}C_{16}$) era de 81% e 91% (*surrogates*), respectivamente. Os padrões do LAS e *surrogates* foram obtidos com a CEPESA Química (San Roque, Espanha).

Equipamentos

Foi utilizado um cromatógrafo a líquido Agilent *series* 1100 com sistema de bomba quaternária, degaseificador da fase móvel, injetor automático com *loop* de 100 μ L, compartimento termostatzado para coluna cromatográfica, detectores UV-vis e fluorescência. As colunas analíticas eram Agilent Zorbax eclipse, XDB, C_8 (150 x 4,6 mm e 5 μ m) e LiChrospher 100 RP-18 (250 x 4,6 mm e 5 μ m) da Merck.

Procedimentos experimentais

Local das coletas

As amostras de esgoto e lodo foram coletadas numa ETE composta por um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB - *upflow anaerobic sludge blanket*), seguido de uma lagoa de polimento para pós-tratamento (ETE Mangueira, Recife PE, coordenadas 08°05'41" de latitude sul e 34°55'31" de longitude oeste). As amostras de água e sedimento foram coletadas no corpo receptor do efluente final dessa ETE, o rio Jiquiá, com um leito de cerca de 9 km de extensão, da sua nascente até sua confluência com o rio Tejipiú. O rio Jiquiá recebe tanto efluentes tratados, como não tratados de muitos outros bairros da bacia hidrográfica.²⁶ As amostras da ETE foram coletadas no afluente (P1), efluente do UASB (P2), efluente da lagoa de polimento (P3) e lodo do reator. As amostras de água e sedimento no Jiquiá foram coletadas no ponto de encontro do canal do efluente da ETE com o leito do rio (J2), e em um ponto à montante (J1) e outro à jusante (J3).

Método cromatográfico

No uso das colunas C_8 e C_{18} , a fase móvel foi água com 5 mmol L⁻¹ de ácido etanoico e 5 mmol L⁻¹ de trietilamina (solvente A) e acetonitrila (solvente B); o fluxo da fase móvel foi de 1 mL min⁻¹, o volume da amostra de 100 μ L, a temperatura do compartimento termostatzado da coluna de 40 °C, a detecção UV-Vis em 230 nm e a fluorescência em 230 nm (excitação) e 290 nm (emissão). Para a

separação dos constituintes do LAS foi aplicado um gradiente na fase móvel; no método com a coluna C_8 , iniciou-se com 20% do solvente B, atingiu-se 60% em 20 min, retornou-se a 20% depois de 1 min e assim permaneceu por 6 min; com a coluna C_{18} iniciou-se com 30% do solvente B, atingiu-se 60% em 20 min, permanecendo assim por 13 min, retornou-se a 30% em 1 min e assim permaneceu por 6 min.

Extração do LAS do lodo da ETE e do sedimento do rio

As amostras de lodo da ETE (1 g) ou de sedimento do rio (10 g) foram secas a 105 °C por 24 h e incorporadas com os *surrogates* para a concentração de 20 mg L⁻¹. Em seguida, foram transferidas para o Soxhlet. Metanol (150 mL) foi utilizado para extrair o LAS e os *surrogates* por 8 h, e o extrato obtido foi evaporado para 100 mL.

Preparação das amostras da ETE e do rio sem utilização de SPE

Os extratos de lodo da ETE ou de sedimento do rio, em alíquotas de 1 mL e 10 mL, respectivamente, foram evaporados a 60 °C e o resíduo redissolvido com 1 mL de metanol:água (2:3 v/v). As amostras do afluente da ETE (5 mL), efluente do reator UASB (10 mL), efluente da lagoa de polimento (10 mL) ou da água do rio (10 mL) foram incorporados com os *surrogates* para a concentração de 20 mg L⁻¹; em seguida, a fase aquosa foi evaporada a 60 °C e o resíduo redissolvido com 1 mL de metanol:água (2:3 v/v).

Preparação das amostras da ETE e do rio com utilização de SPE

O pré-tratamento das amostras com colunas SPE foi realizado com SAX e C_{18} , individualmente e combinadas. Estas foram inicialmente ativadas, a SAX com n-hexano (5 mL), metanol (5 mL) e água (5 mL); e a C_{18} com metanol (5 mL) e água (5 mL). Em seguida, foram percolados os extratos do lodo (1 mL) ou sedimento do rio (10 mL), previamente diluídos com metanol:água (7:13 v/v), para não comprometer a adsorção do LAS e *surrogates* nas colunas; ou as amostras do afluente da ETE (5 ou 10 mL), efluente do reator UASB (10 ou 20 mL), efluente da lagoa de polimento (10 ou 20 mL) e água do rio (10, 50 ou 100 mL), previamente incorporadas com os *surrogates* para a concentração de 20 mg L⁻¹. Em seguida, foi percolado metanol:água (7:13 v/v) para limpeza das colunas (5 mL), e por fim os solventes para eluição do LAS e *surrogates*; com SAX, utilizou-se ácido clorídrico 4 mol L⁻¹ em metanol (5 mL), e com C_{18} , metanol (5 mL). Os eluatos tiveram toda fase orgânica evaporada a 60 °C e o resíduo redissolvido com 1 mL de metanol:água (2:3 v/v). Quando as colunas de SPE foram combinadas, a SAX foi a primeira a ser utilizada, o seu eluato foi neutralizado com solução aquosa de hidróxido de sódio 4 mol L⁻¹ e percolado na coluna C_{18} . O fluxo médio de percolação dos solventes e amostras nas colunas foi de 10 mL min⁻¹.

Validação dos métodos analíticos

Após os procedimentos analíticos estabelecidos, eles foram validados em termos de (i) adequação do modelo matemático linear (faixa linear de trabalho) para o intervalo de concentração das curvas analíticas e da sua significância estatística pela ANOVA;²⁷ (ii) dos limites de detecção e quantificação a partir dos parâmetros das equações de regressão;²⁸ e (iii) do efeito matriz,^{29,30} para o método cromatográfico. Para os procedimentos de preparação das amostras com e sem utilização de SPE, foram verificadas a recuperação do LAS, os *surrogates* e a precisão dos métodos.^{31,32}

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Método cromatográfico

Condições cromatográficas

As condições cromatográficas com as colunas analíticas C_8 e

C_{18} resultaram na separação dos quatro homólogos do LAS (Figura 1). No entanto, no método com a coluna C_8 , apenas um isômero foi separado (Figura 1a), ao passo que com a coluna C_{18} , um mínimo de quatro isômeros foram separados em todos os homólogos (Figura 1b). Se o único propósito fosse a análise quantitativa dos homólogos, o método com a coluna C_8 seria melhor, pois o tempo de análise foi mais curto (27 min) do que o do método com a C_{18} (40 min). Entretanto, se fosse para identificar em produtos comerciais a utilização de LAS sintetizado com o catalisador HF (Figura 1b) ou $AlCl_3$ (Figura 1c), como ocorreria a degradação dos homólogos, e consecutivamente do LAS, em termos dos isômeros (Figura 1d), o método com a coluna C_{18} seria melhor. Observa-se que a degradação dos homólogos do LAS iniciou-se nos isômeros com o grupo fenilsulfonato mais distante do final da cadeia linear (2Ø a 4Ø) (Figura 1d).

Validação do método cromatográfico

A adequação do modelo linear ao intervalo de concentração das curvas analíticas foi verificada pela razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro (MQ_{faj}/MQ_{ep}), para qual os valores de $F_{calculado}$ (Tabela 1) foram menores que $F_{tabelado}$ (3,97) com 5 e 7 graus de liberdade e $p = 0,05$, indicando não haver falta de ajuste do modelo no intervalo de concentração das curvas analíticas. A significância estatística das equações de regressão foi verificada pela razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_r), para qual os valores de $F_{calculado}$ (Tabela 1) foram maiores que $F_{tabelado}$ (4,75) com 5 e 7 graus de liberdade e $p = 0,05$, indicando que o modelo linear foi significativo. O efeito matriz foi pouco pronunciado, com valores na faixa que corresponde à baixa interferência da matriz no sinal do detector ($-20\% < \text{efeito matriz} < 20\%$) (Tabela 1); portanto, não influenciando nos limites de detecção e quantificação do método, calculados a partir dos parâmetros das equações de regressão.²⁵ Os resultados apresentados na Tabela 1

referem-se ao método com a coluna analítica C_{18} , mas os do método com a C_8 foram muito semelhantes.

Preparação das amostras

Métodos de preparação das amostras com e sem a utilização de SPE

A SPE foi utilizada nos casos em que interferentes coeluíram com os homólogos do LAS utilizando 5 e 10 mL da amostra, e nos casos de amostras com concentrações dos homólogos abaixo do limite de quantificação do método cromatográfico; nesse último foi necessária maior quantidade da amostra (>10 mL), o que levou à baixa exatidão e precisão e aumento dos interferentes na análise cromatográfica quando a SPE não foi utilizada. Na Figura 2 tem-se o cromatograma da amostra concentrada sem SPE (>10 mL) (Figura 2a) e da amostra concentrada com SPE utilizando apenas a coluna C_{18} (50 mL) (Figura 2b); em ambos foram observados interferentes coeluído com o homólogo C_{10} . A remoção desses interferentes (Figura 2c) foi realizada com a coluna de SPE SAX, seguida da C_{18} , e o cromatograma resultante foi similar ao do padrão do LAS (Figura 2d), garantindo a seletividade da metodologia analítica. A coluna SAX atuou na remoção dos interferentes não polares e a C_{18} , dos polares. Para as amostras da ETE, a coluna de SPE SAX ou C_{18} foi suficiente para remoção dos interferentes quando presentes, sendo utilizadas sequencialmente (SAX seguida da C_{18}) apenas nas amostras do rio.

Recuperação e precisão

Validação dos métodos de preparação das amostras com e sem utilização de SPE

A recuperação para os homólogos do LAS foi de 100 a 110% com precisão de 1 a 4% para as amostras do afluente da ETE, efluente do reator UASB, efluente da lagoa de polimento e água do

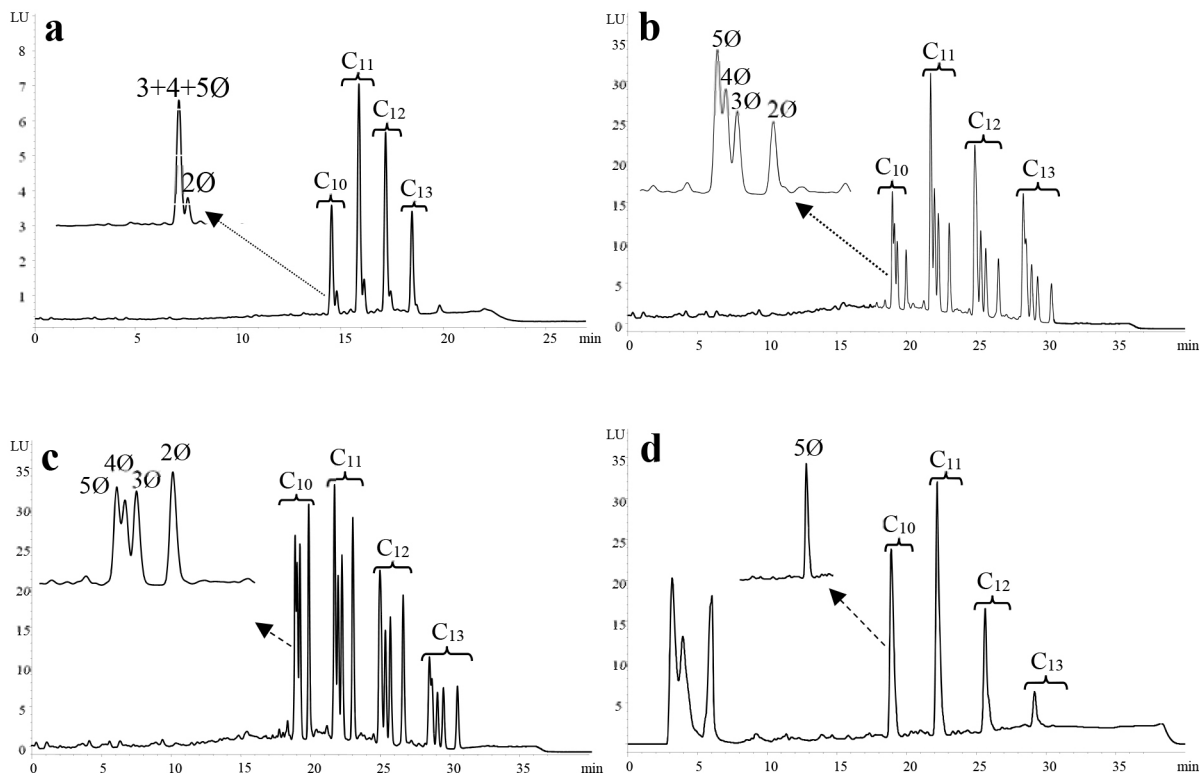
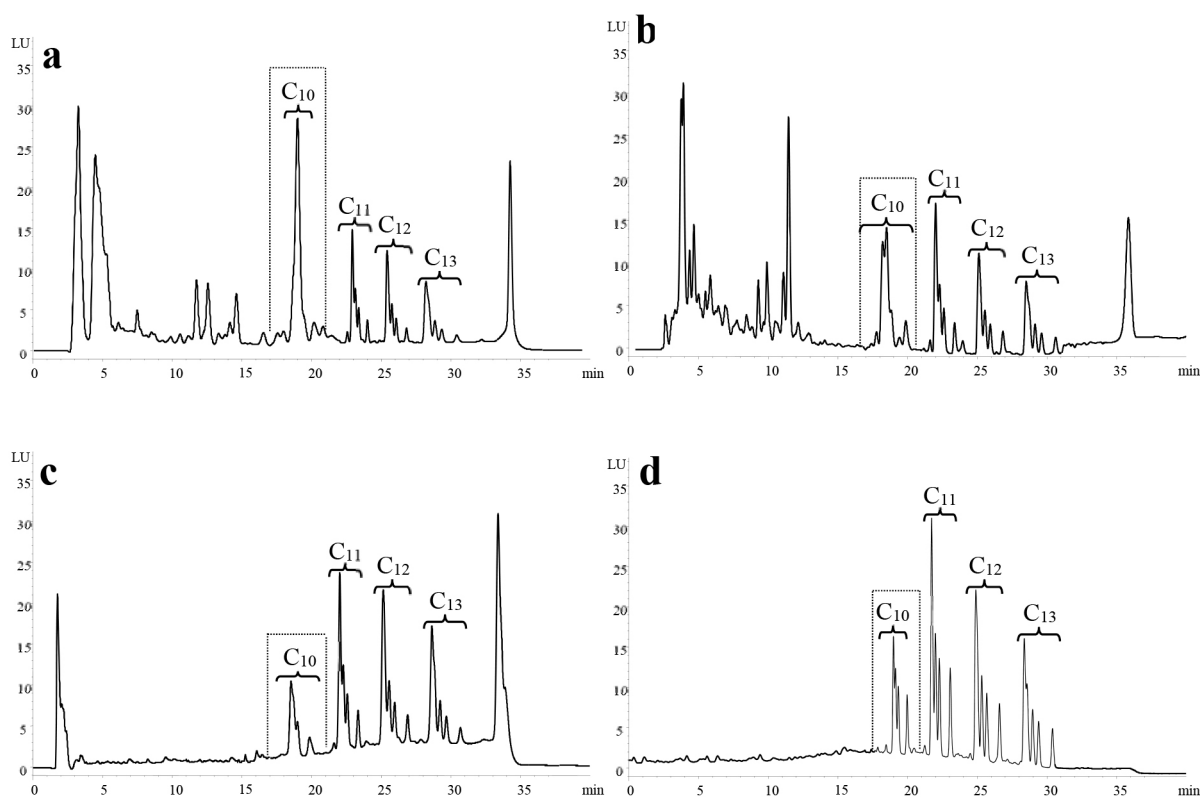


Figura 1. Cromatograma da separação dos homólogos e isômeros do LAS com a coluna C_8 (a) e C_{18} (b) sintetizado com HF; da separação dos homólogos e isômeros do LAS com a coluna C_{18} (c) sintetizado com $AlCl_3$ e degradação dos isômeros do LAS com a coluna C_{18} (d)

Tabela 1. Linearidade da curva analítica e limites de detecção e quantificação do método com coluna C₁₈

Parâmetros	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
Inclinação da reta (a)	122,4	122,2	112,0	104
Desvio padrão da inclinação da reta (s _a)	0,8	0,8	0,9	1
Intersecção da reta (b)	-2	+8	-3	-3
Desvio padrão da intersecção da reta (s _b)	6	14	14	13
Coefficiente de correlação ajustado (r ²)	0,9997	0,9997	0,9995	0,9990
F _{calculado} da MQ _{fix} /MQ _{ep}	0,79	1,15	0,86	0,50
F _{calculado} da MQ _R /MQ _r	24429	21886	16055	8974
Efeito matriz no sinal do detector (%)	-10,4	-8,9	-7,3	-9,6
Faixa linear de trabalho (mg L ⁻¹)	0,71-14,10	1,58-31,60	1,51-30,10	1,15-23,00
Limite de detecção (mg L ⁻¹)	0,16	0,38	0,41	0,41
Limite de quantificação (mg L ⁻¹)	0,49	1,15	1,25	1,25

**Figura 2.** Cromatograma da separação dos homólogos e isômeros do LAS na amostras sem pré-tratamento com SPE (a), com pré-tratamento com coluna de SPE SAX (b), com pré-tratamento com colunas de SPE SAX seguida da C₁₈ (c) e da solução padrão do LAS (d)

rio; e de 90 a 103% com precisão de 1 a 5% para amostras de lodo da ETE e de sedimento do rio (Tabela 2). Esses percentuais podem ser considerados satisfatórios e se encontram dentro da faixa de valores encontrada na literatura.^{19,28,33,34} A análise estatística (teste-t de Student independente) entre a recuperação dos homólogos do LAS e *surrogates*, nos casos sem e com utilização de SPE, revela que não houve diferenças significativas; ou seja, os valores do $t_{\text{calculado}}$ foram menores que t_{tabelado} (1,860) com 8 graus de liberdade e $p = 0,05$, com exceção dos casos em que interferentes coeluíram com os homólogos do LAS. Na Tabela 2 são apresentados os valores da recuperação pelos dois métodos utilizados na preparação das amostras. Aos valores da recuperação dos *surrogates* e homólogos do LAS das amostras do lodo da ETE e sedimento do rio, foram somadas também as variações nas concentrações devido ao processo de extração com o Soxhlet.

Tabela 2. Recuperação do LAS e precisão dos métodos analíticos (n = 10)

Composto	Amostras aquosas (%)		Amostras sólidas (%)	
	Rio	ETE	Rio	ETE
Homólogo C ₁₀	105 ± 3	103 ± 2	102 ± 2	97 ± 1
Homólogo C ₁₁	106 ± 1	101 ± 1	101 ± 1	95 ± 1
Homólogo C ₁₂	110 ± 2	101 ± 3	102 ± 1	92 ± 2
Homólogo C ₁₃	109 ± 2	100 ± 4	103 ± 3	90 ± 5
Surrogate 2ØC ₈	100 ± 1	99 ± 2	100 ± 2	98 ± 2
Surrogate 2ØC ₁₆	98 ± 2	97 ± 3	89 ± 3	86 ± 6

O emprego dos *surrogates* possibilitou avaliar as interações dos homólogos do LAS com as matrizes e determinar os erros aleatórios

devido a essas interações e os procedimentos de extração e preparação das amostras, principalmente para o lodo da ETE, para o qual foram obtidos os menores valores de recuperação (Tabela 2). O *surrogate* $2\text{Ø}C_8$ apresentou valores maiores que os do $2\text{Ø}C_{16}$, demonstrando que, quanto maior a cadeia linear do homólogo, maior sua adsorção e, consecutivamente, sua concentração no lodo da ETE e no sedimento do rio. Como observado na Figura 3a, a concentração dos homólogos do LAS em ordem crescente foi: $C_{10} < C_{11} < C_{12} < C_{13}$. O inverso ocorreu para o afluente da ETE, efluente do reator UASB e água do rio (Figura 3b).

A razão das áreas dos picos cromatográficos do *surrogate* $2\text{Ø}C_8$ e homólogos C_{10} e C_{11} gerou valores muito próximos, assim como do *surrogate* $2\text{Ø}C_{16}$ e os homólogos C_{12} e C_{13} . Isso permitiu criar um fator para corrigir os desvios nas concentrações dos homólogos devido aos processos de preparação das amostras e análise cromatográfica, atuando também como um padrão interno.

Aplicação dos métodos para quantificação do LAS em ETE e rio

As concentrações de LAS no afluente da ETE (P1), efluente do reator UASB (P2) e efluente da lagoa de polimento (P3) diminuíram gradativamente de P1 para P3 (Figura 4a). A remoção total do LAS na ETE foi considerada satisfatória, sendo uma parcela removida no reator UASB e outra na lagoa de polimento (LP). Nesta unidade ocorreu uma maior eficiência de remoção do LAS (Figura 4b). No reator UASB, a remoção foi predominantemente por adsorção do LAS no lodo (Figura 4c). A massa de LAS adsorvida no lodo foi 461 a 1367 vezes maior que a massa dissolvida no afluente da ETE e efluente do reator UASB, respectivamente. Essa comparação foi realizada assumindo os mesmos volumes para as três amostras e as respectivas concentrações de LAS. Para o caso do lodo, foi determinada previamente a sua densidade ($d = 1,07 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$).

Na LP, os mecanismos atuantes na remoção do LAS foi a adsorção nos sólidos suspensos e degradação biológica. A sua degradação foi constatada qualitativamente a partir dos cromatogramas das análises do seu efluente com o método cromatográfico com a coluna analítica C_{18} , como apresentado previamente na Figura 1d. Nesse, constatou-se a falta de sinal (picos) para os isômeros com o grupo fenilsulfonato mais distante da cadeia linear. Essa constatação também foi coerente com o ambiente da LP, o qual é predominantemente aeróbio, com níveis de oxigênio dissolvido de até 8 mg L^{-1} , portanto, em condições nas quais a degradação biológica do LAS é largamente comprovada.

Na Figura 4d são apresentados os resultados das concentrações de LAS nas águas do rio Jiquiá; observa-se que, em geral, elas não diferiram entre os três pontos de coleta, exceto em setembro de 2009, quando ocorreram as maiores concentrações. Em todo o período de

monitoramento e em todos os pontos de coleta, as concentrações de LAS foram superiores aos limites definidos por órgãos de controle ambiental para águas de rios. Nos sedimentos as suas concentrações foram acima de $0,035 \text{ g kg}^{-1}$ de matéria seca (Figura 4e), que pode causar efeito tóxico para os organismos do ecossistema terrestre.^{2,3} Essas concentrações maiores de LAS, tanto nas águas, como nos sedimentos, foram associadas ao aumento de moradias desordenadas às margens do rio e em seu entorno. Como nem todas as moradias existentes ou novas são atendidas por sistemas de tratamento de efluentes, o resultado foi um aumento gradual do lançamento de efluentes domésticos não tratados no rio Jiquiá ao longo dos anos. Caso isso não ocorresse, a única fonte de LAS para o rio, apesar de possuir baixíssima concentração, seria o efluente da ETE, o qual ao se misturar com as águas do rio ainda seria mais diluído; consequentemente, as concentrações do LAS no rio certamente se enquadrariam no valor padrão definido pela legislação ambiental.

O método com a coluna C_{18} também foi utilizado para avaliar a degradação do homólogo C_{10} e seus isômeros ($2\text{Ø}C_{10}$, $3\text{Ø}C_{10}$, $4\text{Ø}C_{10}$ e $5\text{Ø}C_{10}$) (Figura 5a) por micro-organismos facultativos em reator em escala de laboratório. Ele mostrou que a degradação do homólogo C_{10} iniciou-se nos isômeros $2\text{Ø}C_{10}$ e $3\text{Ø}C_{10}$ (Figura 5b), seguido do $4\text{Ø}C_{10}$ (Figura 5c). Esse resultado foi associado ao efeito do impedimento estérico, causado pelo grupo fenilsulfonato, o qual é menor nos isômeros em que ele está mais distante do final da cadeia linear, onde a degradação é iniciada.^{35,36} Essa constatação pode ser estendida aos demais homólogos, pois têm a mesma função química, diferindo apenas no número de átomos de carbonos na cadeia linear. Ainda, os isômeros com o grupo fenilsulfonato em uma mesma posição são mais facilmente degradados nos homólogos com cadeias lineares maiores, pois estão mais distantes do final da cadeia. Por exemplo, o isômero $2\text{Ø}C_{13}$ é degradado mais rapidamente que o $2\text{Ø}C_{12}$ e assim sucessivamente, logo, os homólogos com maior cadeia alquílica são também os mais facilmente degradados.

CONCLUSÃO

Os métodos cromatográficos com as colunas C_8 e C_{18} foram excelentes na quantificação dos homólogos do LAS. No entanto, o método com a C_{18} foi melhor na separação dos isômeros e com isso foi possível avaliar qualitativamente a degradação dos homólogos do LAS em função da degradação dos seus respectivos isômeros.

A quantificação do LAS nas amostras do rio foi mais exata e precisa quando se utilizou as colunas de SPE SAX seguida da C_{18} , já para as amostras da ETE a SPE se mostrou desnecessária. A recuperação do LAS e *surrogates* após extração do lodo anaeróbio e sedimento de rio com *Soxhlet*, e os procedimentos para concentração do LAS utilizando ou não a SPE, foi alta, assim como a precisão dos métodos,

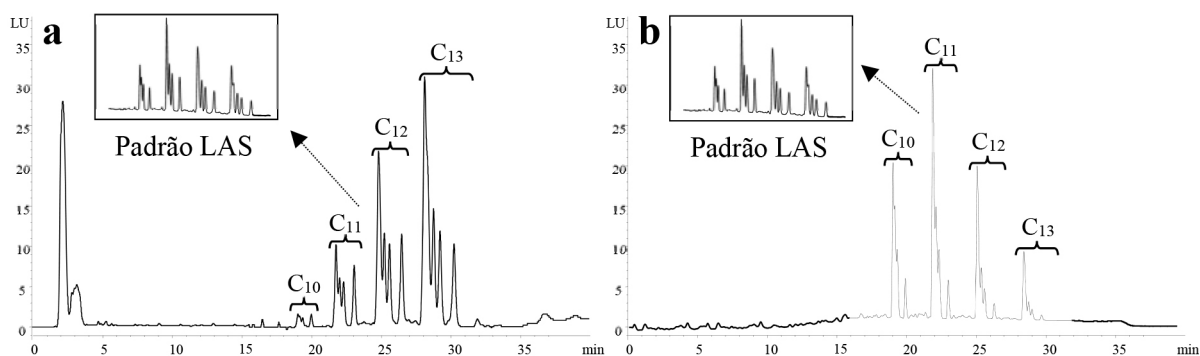


Figura 3. Cromatograma da distribuição dos homólogos do LAS em lodo da ETE e sedimento do rio (a) e afluente da ETE, efluente do reator UASB e água do rio (b)

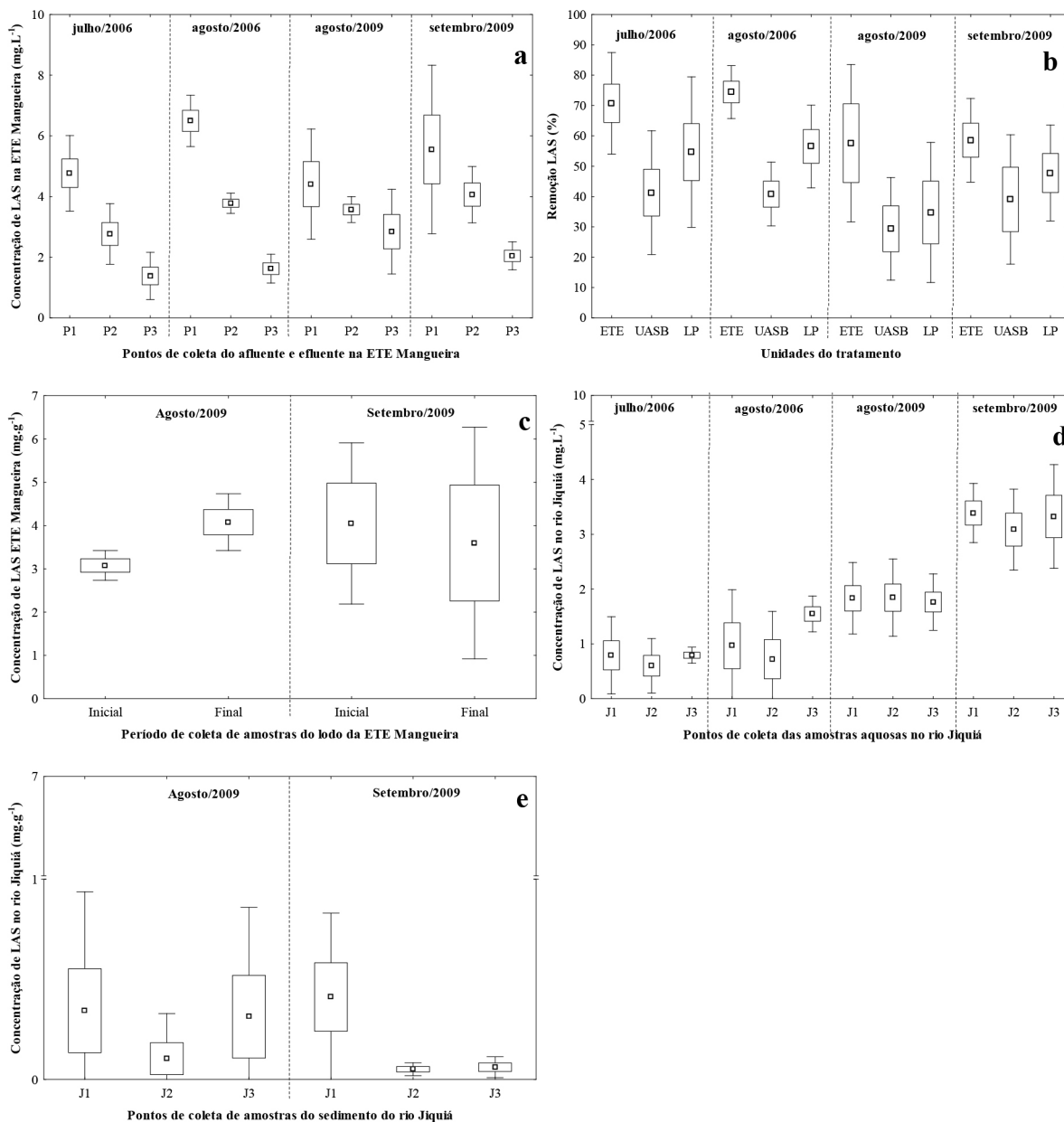


Figura 4. Concentração do LAS na ETE Mangueira em P1 (afluente), P2 (efluente do reator UASB) e P3 (efluente da lagoa de polimento - LP) (a), eficiência de remoção do LAS na ETE, reator UASB e LP (b), concentração do LAS no lodo do reator UASB (c), concentração do LAS no ponto de encontro do efluente da ETE com o rio Jiquá (J2), em um ponto à montante (J1) e à jusante (J3) do ponto de encontro (d) e no sedimento do rio Jiquá nos pontos J1, J2 e J3 (e)

para todas as matrizes estudadas. Os *surrogates* mostraram que as interações do LAS com as diferentes matrizes e colunas de SPE são constantes, o que permitiu utilizá-los também como padrão interno, para corrigir desvios na concentração do LAS, desde a preparação da amostra até a análise cromatográfica.

A ETE Mangueira foi eficiente na remoção do LAS, caracterizando o reator UASB na sua remoção por adsorção ao lodo e a lagoa de polimento por adsorção aos sólidos suspensos e degradação biológica. Nas águas do rio Jiquá, as concentrações de LAS foram superiores aos valores definidos por órgãos ambientais; e no sedimento também apresentaram valores considerados tóxicos para os organismos do ecossistema terrestre. Ambas as ocorrências são atribuídas ao lançamento de efluentes não tratados.

Os métodos propostos apresentaram a possibilidade de aplicar a coluna C_{18} para avaliar qualitativamente a degradação do LAS em função de seus isômeros, as diferentes possibilidades de utilização

da SPE em relação a diferentes matrizes ambientais; e que o uso do *Soxhlet*, para extração do LAS de lodo de ETE e sedimento de rio, tem eficiência similar aos métodos de extração ultimamente descritos na literatura, como a extração líquida pressurizada e micro-ondas, estes porém, com maiores custos de aquisição e manutenção.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Algumas tabelas que não foram apresentadas neste texto estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

À DETEN Química (Camaçari – BA) e à CEPESA Química (San Roque, Espanha) pelo apoio a pesquisa sobre LAS; à COMPESA e

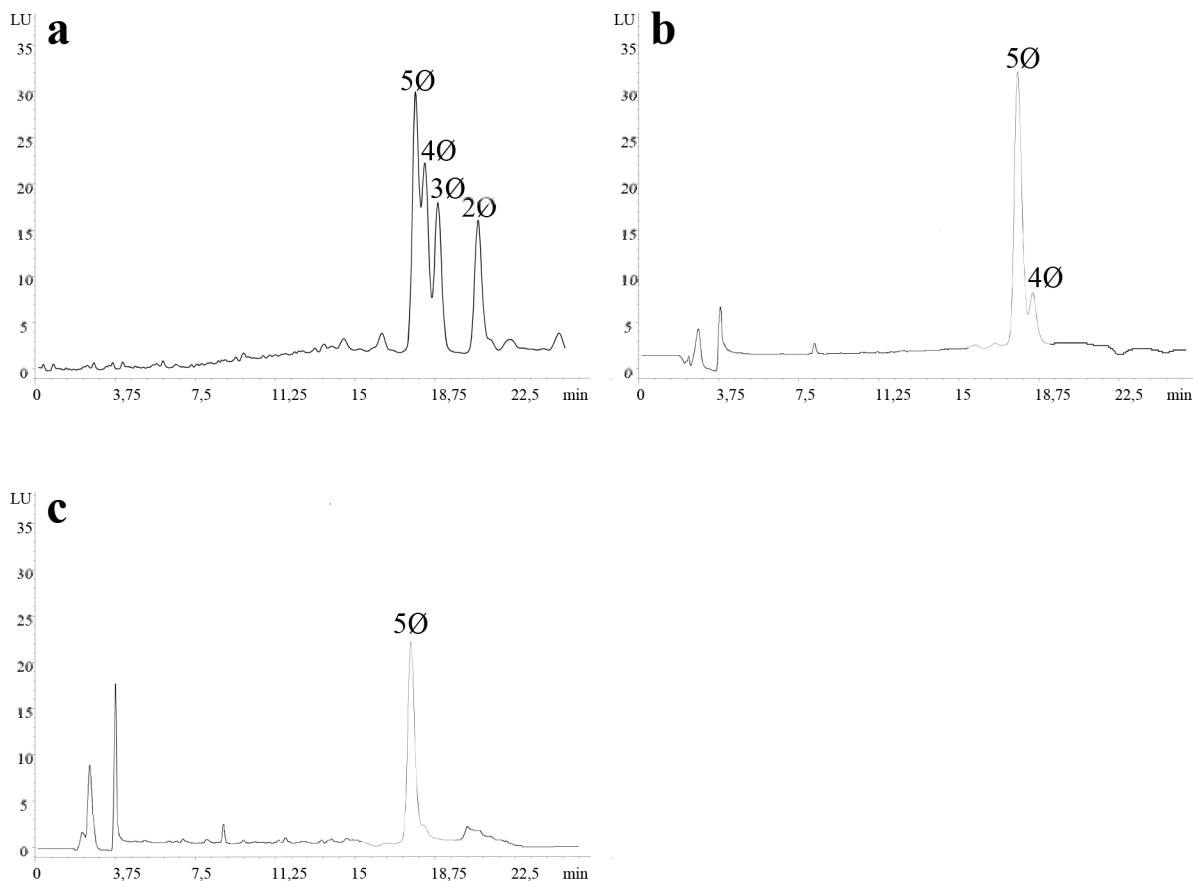


Figura 5. Cromatograma do homólogo C_{10} com os isômeros $20C_{10}$, $30C_{10}$, $40C_{10}$ e $50C_{10}$ (a), com os isômeros $40C_{10}$ e $50C_{10}$ (b) e o isômero $50C_{10}$ (c)

à Fibra Revestimentos LTDA pelo apoio aos trabalhos de campo e na estação experimental da UFPE na ETE Mangueira; às agências de fomento Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pelo auxílio financeiro ao trabalho e pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- Almeida, J. L. G.; Dufaux, M.; Ben Taarit, Y.; Naccache, C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 675.
- Mungray, A.K.; Kumar, P.; *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2009**, *63*, 981.
- <http://www.heraproject.com/files/HERA-LAS%20revised%20April%202013%20Final1.pdf>, acessada em Janeiro 2017.
- Waters, J.; Holt, M. S.; Mathijs, E.; *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1989**, *26*, 29.
- Berna, J. L.; Ferrer, J.; Moreno, A.; Prats, D.; Ruiz, B. F.; *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1989**, *26*, 101.
- Wolf, W.; Feijtel, T.; *Chemosphere* **1989**, *36*, 1319.
- Jensen, J.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *226*, 93.
- Temmink, H.; Klapwijk, B.; *Water Res.* **2004**, *38*, 903.
- García, M. T.; Campos, E.; Ribosa, I.; Latorre, A.; Sánchez-Leal, J.; *Chemosphere* **2005**, *60*, 1636.
- Cantarero, S.; Prieto, C.A.; López, I.; *J. Environ. Manage.* **2012**, *95* supl., S149.
- APHA-AWWA-WPCF; *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21th ed., APHA: Washington, D.C., 2005.
- <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acessada em Janeiro de 2017.
- Waters, J.; Feijtel, T. C. J.; *Chemosphere* **1995**, *30*, 1939.
- Clara, M.; Scharf, S.; Scheffknecht, C.; Gans, O.; *Water Res.* **2007**, *41*, 4339.
- Tabor, C. F.; Barber, L. B.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 161.
- Akyuz, M.; *Talanta* **2007**, *71*, 471.
- Moldovan, Z.; Avram, V.; Marincas, O.; Petrov, P.; Ternes, T.; *J. Chromatogr. A* **2010**, *1218*, 343.
- Léon, V.M.; González-Mazo, E.; Gómez-Parra, A.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *889*, 211.
- Wangkarn, S.; Soisungnoen, P.; Rayanakorn, M.; Grudpan, K.; *Talanta* **2005**, *67*, 686.
- Cantarero, S.; Zafra-Gómez, A.; Ballesteros, O.; Navalón, A.; Vílchez, J. L.; Verge, C.; De Ferrer, J. A.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2011**, *30*, 813.
- Alexandre, B.; Barbara, G.; Laure, W.; Bruno, D.; Adriana, G. O.; Emmanuelle, V.; *J. Chromatogr. A* **2016**, *1450*, 64.
- Lara-Martín, P. A.; Gómez-Parra, A.; González-Mazo, E.; *J. Chromatogr. A* **2006**, *1114*, 205.
- Traverso-Soto, J. M.; Lara-Martín, P. A.; González-Mazo, E.; León, V. M.; *Sci. Total Environ.* **2015**, *503-504*, 87.
- Oliver-Rodríguez, B.; Zafra-Gómez, A.; Carmino-Sánchez, F. J.; Conde-González, J. E.; Pérez-Trujillo, J. P.; Vílchez, J. L.; *Microchem. J.* **2013**, *110*, 158.
- Oliver-Rodríguez, B.; Zafra-Gómez, A.; Reis, M. S.; Duarte, B. P. M.; Verge, C.; De Ferrer, J. A.; Pérez-Pascual, M.; Vílchez, J. L.; *Chemosphere* **2015**, *131*, 1.
- <http://www.cprh.pe.gov.br/Publicacoes/Rimas/2009/41788%3B70757%3B490201%3B0%3B0.asp>. Acessada em Janeiro 2017.
- Pimentel, M. F.; Barros-Neto, B.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 268.

28. Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 771.
29. Economou, A.; Botitsi, H.; Antoniou, S.; Tsipi, D.; *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 5856.
30. Cerqueira, M. B. R.; Dias, A. N.; Caldas, D. S. S.; Santana, F. B.; D'Oca, M. G. M.; Primel, E. G.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 156.
31. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); *Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos*, DOQ-CGCRE-008, 2003.
32. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); *Resolução RE n° 899*, de 29/05/2003.
33. Lara-Martin, P. A.; Gómez-Parra, A.; González-Mazo, E.; *J. Chromatogr. A* **2006**, *1114*, 205.
34. Lara-Martin, P. A.; González-Mazo, E.; Brownawell, B. J.; *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 4799.
35. Dong, W.; Eichhorn, P.; Radajewski, S.; Schleheck, D.; Denger, K.; Knepper, T. P.; Murrell, J. C.; Cook, A. M.; *J. Appl. Microbiol.* **2004**, *96*, 630.
36. Schleheck, D.; Knepper, T. P.; Eichhorn, P.; Cook, A. M.; *Appl. Environ. Microbiol.* **2007**, *73*, 4725.