

SETAC – Brazil

## Redução da Toxicidade do Surfactante LAS Tratado com o Feixe de Elétrons

M. F. ROMANELLI,\* G. P. SILVA & S. I. BORRELY

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP, Centro de Tecnologia das Radiações – CTR,  
Laboratório de Ensaio Biológicos Ambientais, Av. Professor Lineu Prestes, 2.242, Cidade Universitária, São Paulo, SP

### RESUMO

Os surfactantes, princípio ativo dos detergentes, são importantes causadores de poluição do ambiente aquático, freqüentemente encontrados em efluentes industriais e domésticos. A presença de surfactantes pode causar sérios distúrbios ecológicos, afetando organismos aquáticos, inclusive peixes. Alguns estudos têm demonstrado a eficiência do tratamento de efluentes com feixe de elétrons, que apresentam compostos orgânicos contaminantes, observando-se importante redução desses compostos após o tratamento. Neste trabalho foram realizados testes de toxicidade aguda e crônica com os organismos *Daphnia similis*, *Vibrio fischeri* e *Ceriodaphnia dubia* para a avaliação da toxicidade causada pelo surfactante ácido dodecil p-benzenosulfonato, o LAS, que é o surfactante aniônico mais utilizado mundialmente. As soluções de LAS, em água destilada, foram tratadas com feixe de elétrons para o estudo da degradação desse surfactante pela radiação ionizante e do conseqüente percentual de redução da toxicidade aguda e crônica. Os resultados obtidos demonstraram redução da toxicidade aguda entre 30,04% e 68,94% e entre 47,50% e 64,99% da toxicidade crônica, utilizando-se as doses de radiação 3,0 kGy, 6,0 kGy, 9,0 kGy e 12,0 kGy. As doses 3,0 kGy e 6,0 kGy foram as mais efetivas na redução da toxicidade do LAS. A redução da concentração do LAS, em mg/L, a partir da quebra da molécula do surfactante pela radiação ionizante, foi acompanhada pelo Método do Azul de Metileno, também conhecido como MBAS. A radiação ionizante demonstrou elevada eficiência na redução da concentração e da toxicidade do surfactante estudado.

*Palavras-chave:* LAS, toxicidade, radiação ionizante, MBAS.

### ABSTRACT

#### Linear Alkylbenzene Sulfonate toxicity removal when this surfactant is treated by electron beam radiation

Surfactants, as detergent active substances, are also an important source of pollution causing biological adverse effects to aquatic organisms. The presence of surfactants may cause serious ecological disturbances, so affecting aquatic organisms, including fishes. Several studies have demonstrated the efficiency of effluent treatment with electron beam that can contain organic compounds as contaminants, and a big reduction being observed after the treatment. In the present work acute and chronic toxicity tests were performed with the organisms *Daphnia similis*, *Vibrio fischeri* and *Ceriodaphnia dubia* for the toxicity evaluation caused by the surfactant dodecyl p-benzenesulphonate acid, LAS, that is the most used anionic surfactant worldwide, in distilled water. The LAS solution was treated with electron beam in order to study the degradation of this surfactant by the ionizing radiation and the percentage of the acute and chronic toxicity reduction. The results obtained showed a acute toxicity reduction between 30.04% and 68.94% and between 45.70% and 64.99% for the chronic toxicity, using radiation doses of 3.0 kGy, 6.0 kGy, 9.0 kGy and 12.0 kGy. The doses of 3.0 kGy and 6.0 kGy were the most effective for the toxicity reduction of LAS. The concentration reduction, in mg/L, due to the cleavage of the surfactant molecule by the ionizing radiation, was monitored by the Methylene Blue Method, also known as MBAS. The ionizing radiation showed high efficiency for the concentration and toxicity reduction of the surfactant that was studied.

*Key words:* LAS, toxicity, ionizing radiation, MBAS.

\*Corresponding author: Maria Fernanda Romanelli, e-mail: mfromane@ipen.br.

## INTRODUÇÃO

Os surfactantes, princípio ativo dos detergentes sintéticos, representam importante fonte de poluição, causando efeitos biológicos adversos a organismos aquáticos. O consumo mundial de surfactantes é de cerca de 8 milhões de toneladas por ano (Scott & Jones, 2000). O surfactante LAS ( $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ ) representa de 25% a 30% de todos os surfactantes utilizados mundialmente tanto em formulações domésticas como em processos industriais (Temminck & Klapwijk, 2004).

Estudos têm demonstrado os distúrbios ecológicos causados por altas concentrações de surfactantes em corpos receptores e em estações de tratamento de efluentes (Sandbacka et al., 2000). Em efluentes não tratados, diferentes classes de surfactantes podem estar presentes em concentrações suficientes para causar problemas toxicológicos a organismos aquáticos (Zagatto & Goldstein, 1991).

O sistema biológico de tratamento de efluentes e degradação de compostos orgânicos é o mais utilizado atualmente. Entretanto, em situações em que cargas muito tóxicas de efluentes chegam às estações de tratamento, a toxicidade compromete a eficiência do sistema, necessitando-se muitas vezes de uma forma de pré-tratamento do efluente (Borrely et al., 2000).

A radiação ionizante tem demonstrado elevada eficiência na decomposição de substâncias orgânicas e contaminantes ambientais de esgotos, lodos e efluentes, e poucos trabalhos têm incluído aspectos ecotoxicológicos. A eficiência do processo de tratamento por radiação ionizante pode ser avaliada por testes de toxicidade, utilizando-se organismos aquáticos (Borrely et al., 2000).

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da radiação ionizante na degradação do surfactante LAS, sob uma abordagem ecotoxicológica. Foram utilizados dois ensaios de toxicidade aguda e um ensaio de toxicidade crônica para a avaliação da eficiência da irradiação com feixe de elétrons na redução da toxicidade do LAS.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação das soluções de surfactante

As soluções de surfactante foram preparadas diluindo-se o ácido p-benzenosulfonato de sódio – LAS ( $C_{12}H_{26}C_6H_4SO_3$ ), marca Oxiteno, em água destilada, a 100 mg/L.

### Irradiação das soluções

A irradiação das soluções foi realizada em um acelerador industrial de elétrons, modelo Dynamitron, de energia de 1,4 MeV e corrente variável de até 25 mA, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, utilizando-se as doses de 3,0 kGy, 6,0 kGy, 9,0 kGy e 12,0 kGy. A avaliação da toxicidade do LAS foi realizada antes e após a irradiação das soluções.

### Ensaio ecotoxicológico

#### Ensaio com *Daphnia similis*

O ensaio de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis* foi realizado segundo Norma ABNT 12713 (1993). Indivíduos jovens foram expostos a diferentes concentrações de LAS, não-irradiado e irradiado, cujas concentrações variaram entre 4,0% e 30,0%, por 24 horas. A partir do número de organismos imóveis por concentração da amostra foram calculadas as concentrações que causam imobilidade a 50% dos organismos, a CE(I)50, aplicando-se o teste estatístico Trimmed Spearman Karber. Foram realizados 5 ensaios de toxicidade para cada dose de radiação aplicada.

#### Ensaio com a bactéria *Vibrio fischeri*

O ensaio de toxicidade aguda com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* foi realizado segundo Método de Ensaio CETESB L5.227 (1987), com o Sistema Microtox®, modelo M-500 da Microbics, utilizando-se 15 minutos de exposição às amostras, em concentrações entre 0,5% e 45,45% de LAS não-irradiado e irradiado. Foram realizados 5 ensaios para cada dose aplicada. A análise estatística foi realizada com a versão 7.82 do programa desenvolvido pela Microbics Corp., calculando-se os valores de CE(I)50 com base na redução da quantidade de luz emitida pelo organismo após a exposição.

#### Ensaio com *Ceriodaphnia dubia*

O ensaio de toxicidade crônica com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* foi realizado segundo Norma ABNT 13373 (1995). Apenas um ensaio foi realizado para cada dose. Organismos jovens foram expostos a diferentes concentrações de LAS, não irradiado e irradiado com as doses 3,0 kGy e 6,0 kGy. As concentrações utilizadas variaram entre 1,4 mg/L e 30 mg/L, em um período de exposição de 7 dias. A partir do número médio de organismos jovens produzidos por fêmea, por concentração de LAS, foram calculadas a CENO, que é a maior concentração da amostra que não causa efeito deletério à sobrevivência e reprodução dos organismos, e a CEO, que é a menor concentração que causa efeito deletério à sobrevivência e à reprodução dos organismos. O teste estatístico utilizado foi o teste de “Dunett”, análise de variância, com o programa estatístico “TOXTAT 3.3 Computer Program”.

#### Avaliação da eficiência da irradiação

A avaliação da eficiência da irradiação na redução da toxicidade do surfactante LAS foi realizada transformando-se os valores médios ( $n = 5$ ) de CE(I)50 e os valores de CENO obtidos em Unidades Tóxicas (UT), que são unidades diretamente proporcionais à toxicidade, obtidas pelas equações 1 e 2:

$$UT = \frac{100}{CE50} \quad (1)$$

$$UT = \frac{100}{CENO} \quad (2)$$

A partir dos valores de UT foram calculados os percentuais de redução da toxicidade aguda e crônica entre a solução de LAS não-irradiada e as irradiadas, para cada dose aplicada.

**Determinação de surfactantes aniônicos**

A determinação da concentração do LAS nas soluções foi realizada utilizando-se a metodologia de extração por solvente e espectrofotometria, também conhecida como MBAS, segundo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1989). Essa metodologia foi aplicada para o acompanhamento da degradação do LAS nas soluções não-irradiadas e irradiadas com todas as doses aplicadas, e os resultados foram correlacionados com os dados obtidos para a toxicidade.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O surfactante LAS apresentou elevada toxicidade aguda tanto para o teste com *Daphnia similis* (CE(I)50 média igual a 7,84 mg/L) como para o teste com *Vibrio fischeri* (CE(I)50 média igual a 12,51 mg/L). Com a aplicação das doses de radiação os valores de CE(I)50 aumentaram, demonstrando a redução da toxicidade das soluções de LAS. Na Tabela 1 são apresentados os valores de CE(I)50, as UTs calculadas e as porcentagens de redução da toxicidade aguda obtidos com os dois organismos-teste utilizados.

As doses de radiação mais eficientes foram 3,0 kGy e 6,0 kGy, que representaram percentuais de redução entre 62,43% e 68,94% para *D. similis*, respectivamente. Para ensaios

com a bactéria luminescente, a redução nas doses 3,0 kGy e 6,0 kGy representaram 34,23% e 36,79% de redução. Entretanto, aplicando teste de comparação entre grupos com ANOVA verificou-se diferença estatisticamente significativa somente entre o grupo não-irradiado e o irradiado com 3,0 kGy, para *Daphnia similis*, implicando valor de p = 0,0023. Já entre os grupos de amostras tratadas com as doses 3 kGy em relação a 6,0 kGy, 9,0 kGy e 12,0 kGy, não foram obtidos valores de p inferiores a 0,05, não demonstrando diferença estatisticamente significativa entre si.

Ambos os organismos-teste empregados na avaliação da toxicidade do LAS não irradiado demonstraram ser um produto altamente tóxico, com UTs médias que variaram entre 7,99 e 12,75 nas condições estudadas. No ensaio com a *D. similis* foi substancial a diminuição da toxicidade, pois, mesmo considerando o erro estatístico, o LAS não-irradiado tem CE(50) entre 6,37% e 9,31%, enquanto para 3,0 kGy a faixa fica entre 18,57% e 23,21%, portanto, três vezes menos tóxico.

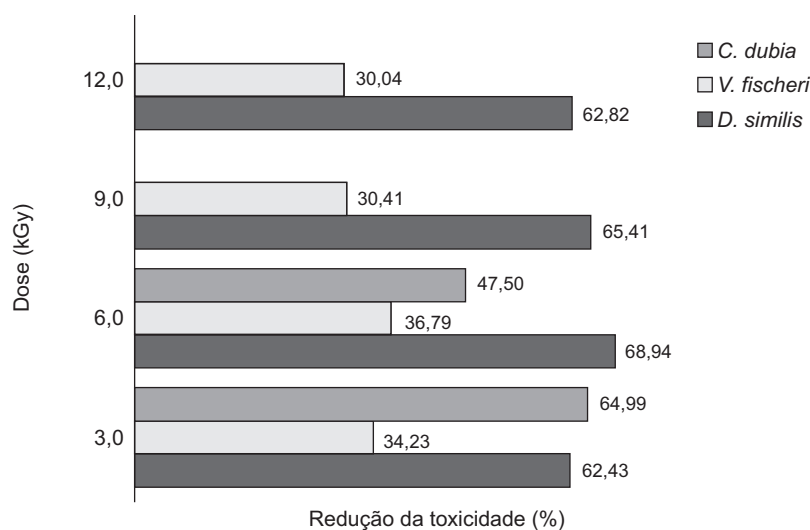
Os ensaios de toxicidade crônica foram realizados apenas com as doses 3,0 kGy e 6,0 kGy, para confirmar o benefício da radiação ionizante também para efeito crônico. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

O LAS também apresentou elevada toxicidade crônica para as Ceriodafnias. As doses de radiação aplicadas mostraram-se bastante eficientes na redução da toxicidade crônica, sendo 3,0 kGy mais efetiva na redução desse efeito.

A Figura 1 apresenta os percentuais de redução de toxicidade do LAS obtidos nos três diferentes ensaios realizados. A redução da toxicidade aguda do LAS variou entre 62,43% e 68,94% para *Daphnia similis* e entre 30,04% e 36,79% para *Vibrio fischeri*, enquanto a toxicidade crônica foi reduzida em 47,50% e 64,99%.

**Tabela 1** — Valores de CE(I)50, unidades tóxicas e porcentagem de redução da toxicidade aguda obtidos a partir dos testes realizados com os organismos *D. similis* e *V. fischeri*, antes e após o tratamento por irradiação, nas diferentes doses aplicadas.

Dose (kGy)	Teste de toxicidade aguda com <i>D. similis</i> (24 h)			Teste de toxicidade aguda com <i>V. fischeri</i> (15 min)		
	CE(I)50%	UT	% Redução	CE(I)50%	UT	% Redução
0	7,84 ± 1,47	12,75	–	12,51 ± 3,40	7,99	–
3,0	20,89 ± 2,32	4,79	62,43	19,03 ± 6,11	5,25	34,23
6,0	25,26 ± 5,34	3,96	68,94	19,81 ± 5,27	5,05	36,79
9,0	22,68 ± 2,54	4,41	65,41	17,98 ± 3,42	5,56	30,41
12,0	21,09 ± 2,78	4,74	62,82	19,87 ± 4,27	5,03	30,04



**Figura 1** — Porcentuais de redução da toxicidade aguda e crônica do surfactante LAS para os organismos *C. dubia*, *D. similis* e *V. fischeri*, em função da dose de radiação aplicada.

**Tabela 2** — Valores de CENO, CEO, unidades tóxicas e porcentagem de redução da toxicidade crônica obtidos a partir dos testes realizados com o organismo *C. dubia*, antes e após o tratamento por irradiação, nas duas doses aplicadas.

Dose (kGy)	CENO (%)	CEO (%)	UT	Redução (%)
0	2,1	3,0	47,62	—
3,0	6,0	9,0	16,67	64,99
6,0	4,0	6,0	25,0	47,50

A bactéria mostrou-se mais sensível ao LAS em relação aos microcrustáceos utilizados, provavelmente em consequência do efeito do surfactante na membrana celular. Segundo Gloxhuber (1980), devido à sua natureza química, os surfactantes podem interagir com os principais componentes da membrana celular, as proteínas e os lipídios. Dependendo de sua concentração, o surfactante será capaz de solubilizar a membrana celular, apresentando ação bactericida. A radiação ionizante também foi eficiente na degradação das moléculas do LAS. A concentração inicial do LAS de 100 mg/L foi reduzida após a aplicação das doses de 3,0 kGy, 6,0 kGy, 9,0 kGy e 12,0 kGy, sendo os valores de concentração obtidos, respectivamente, 13,78 mg/L  $\pm$  4,53, 6,47 mg/L  $\pm$  0,87, 4,43 mg/L  $\pm$  0,33 e 2,55 mg/L  $\pm$  1,44. Esses resultados obtidos realmente comprovam a degradação do LAS pela radiação ionizante. A Figura 2 mostra a degradação do LAS em função das doses de radiação aplicadas.

Os resultados obtidos para a degradação do surfactante pela radiação mostram que, quanto maior a dose de radiação aplicada, maior a redução da concentração do surfactante LAS, resultando em 86,09% a 97,42% de degradação para as doses

de radiação entre 3,0 kGy e 12,0 kGy, respectivamente. Assim, pode-se perceber que a redução da toxicidade ocorreu como consequência da degradação das moléculas do LAS pelo feixe de elétrons. A radiação ionizante pode interagir diretamente com a molécula em questão ou ainda de forma indireta, gerando espécies químicas altamente reativas, os radicais livres. Segundo Rohrer (1975), a degradação do surfactante submetido à irradiação ocorre pelo ataque das espécies oxidantes que se formam a partir da radiólise da água.

A radiação ionizante utilizada neste trabalho apresentou elevada eficiência tanto para a degradação quanto para a redução da toxicidade do LAS. A toxicidade elevada apresentada pelo LAS demonstra a importância de estudar novas tecnologias de tratamento de efluentes, melhorando o comportamento desse efluente antes de passar pelo tratamento biológico convencional, baseado na decomposição por microrganismos. A ecotoxicologia é uma importante ferramenta que pode ser utilizada a favor do ambiente aquático, no estudo de contaminações ambientais e também na avaliação da eficiência de sistemas de tratamento de efluentes, com relação à redução da toxicidade.

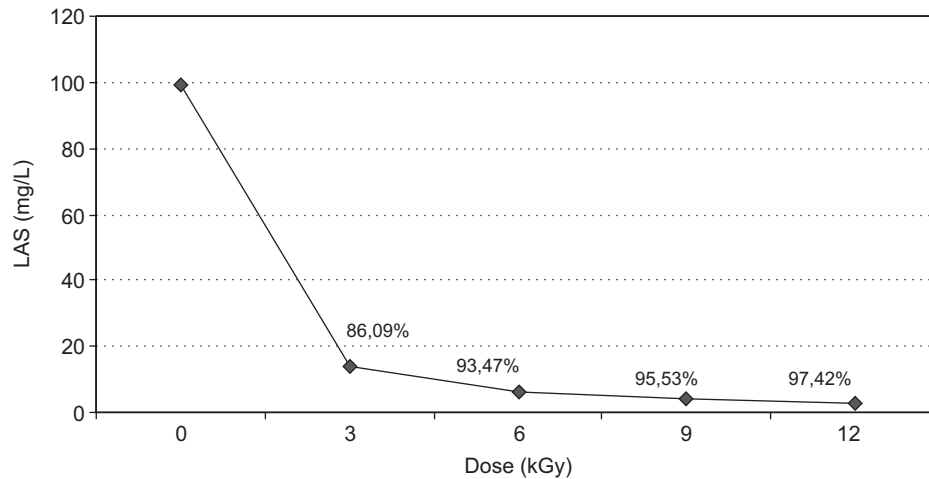


Figura 2 — Porcentuais de degradação das moléculas de LAS pela radiação ionizante, nas diferentes doses aplicadas.

## CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que o surfactante LAS apresentou elevada toxicidade aguda e crônica e que a irradiação desse surfactante pode contribuir para redução da toxicidade, com as doses de 3,0 kGy e 6,0 kGy, nas condições em que os ensaios foram realizados.

*Agradecimentos* — Os autores agradecem ao IPEN/CNEN-SP, onde este trabalho foi realizado, e ao CNPq, pelo apoio recebido com bolsas de Iniciação Científica de Mestrado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAM PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1989, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17 ed. APHA, AWWA, WEF, New York.
- ABNT, 1993, *Água – Ensaio de toxicidade aguda com cladocera (Crustacea, Branchiopoda)*. NBR 12713.
- ABNT, 1995, *Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com Ceriodaphnia ssp. (Cladocera, Crustacea)*. NBR 13373.

- BORRELY, S. I., SAMPA, M. H. O., PEDROSO, C. B., OIKAWA, H., CHERBAKIAN, C. G. & SANTOS, M. C. F., 2000, Radiation of wastewater evaluated by toxicity assays. *Radiat. Phys. Chem*, 57: 507-511.
- CETESB L5.227, 1987, *Bioensaio de toxicidade aguda com Photobacterium phosphoreum*, *Sistema Microtox*. (Método de Ensaio). São Paulo.
- GLOXHUBER, C., 1980, *Anionic surfactants: biochemistry, toxicology, dermatology*. Surfactant Sciences Series, v. 10. Ed. Dekker.
- ROHER, D. M., 1975, Effects of gamma radiation from  $^{60}\text{Co}$  on dilute aqueous solutions of linear alkyl sulfonate surfactants and other organic pollutants. In: *Radiation for a Clean Environment of a Symposium*, March 17-21, Munich. Proceedings of a Symposium, pp. 241-248.
- SANDBACKA, M., CHRISTIANSON, I. & ISOMAA, B., 2000, The acute toxicity of surfactants on fish cells, *Daphnia magna* and fish – A comparative study. *Toxicol. Vitro*, 14: 61-68.
- SCOTT, M. J. & JONES, M. N., 2000, The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochim. Biophys. Acta.*, 14: 61-68.
- TEMMINK, H. & KLAPWIJK, B., 2004, Fate of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) inactivated sludge plants. *Water Res.*, 38: 903-912.
- ZAGATTO, P. A. & GOLDSTEIN, E. G., 1991, Toxicidade em águas do Estado de São Paulo. *Revista CETESB de Tecnologia: Ambiente*, 5: 13-20.