

REDUÇÃO DA TOXICIDADE DE SURFACTANTE SUBMETIDO À IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS. RESULTADOS PRELIMINARES

Maria Cristina F. de Moraes, Sueli Ivone Borrely, Maria Helena de Oliveira Sampa, Hiroshi Oikawa e Maria Fernanda Romaneli

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242 – CEP 05508-900, Butantã, São Paulo, SP, Brasil
(mariacristinafm@uol.com.br)

RESUMO

O presente estudo é parte integrante de um projeto que objetiva compreender os efeitos da radiação ionizante nos surfactantes e na melhoria de esgotos e efluentes industriais que recebem surfactantes e detergentes. Os problemas associados à presença de detergentes nos ambientes aquáticos incluem a toxicidade aguda e crônica, a redução do oxigênio dissolvido nas águas e a perda parcial da capacidade de biodegradação. Nesse sentido, a radiação ionizante tem sido aplicada em estudos com os surfactantes LAS e DSS e para efluentes industriais visando à redução da toxicidade aguda associada à degradação de surfactantes. Os efeitos da radiação foram avaliados preliminarmente pela redução da toxicidade de surfactantes tratados com 3kGy, 6kGy e 9,0kGy. Os estudos de toxicidade foram realizados com *D. similis* e *V. fischeri*, que evidenciaram uma redução importante atingindo 79% para 6,0kGy. A redução do pH bem como a elevação da condutividade ocorreram a medida que as doses aplicadas foram elevadas.

Keywords: surfactant, toxicity, *D. similis*, *V. Fischeri*, irradiation.

I. INTRODUÇÃO

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares vem contribuindo com o desenvolvimento das aplicações ambientais das radiações ionizantes, durante a última década. Os aceleradores de elétrons têm sido empregados para o tratamento de efluentes industriais e esgotos domésticos visando à redução da contaminação por solventes orgânicos [1] com a conseqüente redução da toxicidade dos efluentes submetidos ao processo [2], além dos estudos que demonstraram a eficiência da irradiação para a desinfecção de esgotos domésticos e lodos residuais [3].

As aplicações das radiações ionizantes para o tratamento de efluentes complexos enquadram-se nos chamados processos de oxidação avançados. Este tipo de radiação pode ser associado às tecnologias convencionais de tratamento quando estas exijam maior eficiência para a degradação de compostos orgânicos e para a redução da contaminação biológica [1,2].

Os detergentes sintéticos destacam-se como importante fonte de poluição dentre os milhares de compostos sintetizados e lançados anualmente nos recursos hídricos. O dodecilbenzeno sulfonato de sódio (LAS) é um dos surfactantes mais empregados no uso doméstico por ser biodegradável. Porém, segundo Braile e Cavalcante (1979) [4], não há detergente 100% biodegradável num ambiente natural e alguns fatores importantes também podem alterar a

velocidade da biodegradação dos detergentes (tamanho da cadeia molecular, pH, temperatura e a concentração de detergente no ambiente aquático). A estrutura básica dessa molécula de surfactante é apresentada na Figura 1. Outro surfactante importante para o Brasil é o dodecil sulfato de sódio (DSS) [$C_{12}H_{25}OSO_3Na$], que foi o objeto deste trabalho.

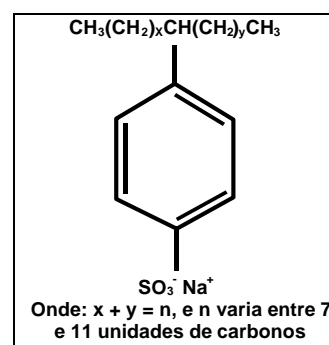


Figura 1- Estrutura do surfactante dodecilbenzeno sulfonato de sódio (LAS).

A presença de surfactantes nos efluentes e nos corpos receptores, além de provocar alteração na biodiversidade envolvida com a biodegradação, favorece aquelas espécies que preferem condições de anaerobiose. A

propagação excessiva de algas nos ambientes aquáticos também é decorrente da presença de fosfato resultante da degradação dos detergentes. Consequentemente, os surfactantes, além de reduzirem a concentração de oxigênio dissolvido na água, podem causar a morte de organismos por asfixia, além da toxicidade propriamente dita [4,5]. Assim, na busca para minimizar esses efeitos, tem-se dado grande ênfase ao desenvolvimento de técnicas de avaliação e identificação de poluentes, além do desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para o tratamento de efluentes.

Entre as modernas tecnologias que podem ser utilizadas para a remoção de poluentes, está o feixe de elétrons de alta energia gerado em acelerador, sendo que este tratamento encontra-se em fase de estudo em diversos países [1,2,3].

Por outro lado, ensaios que avaliam a toxicidade de substâncias químicas e/ou de efluentes para diferentes organismos aquáticos têm sido realizados visando à compreensão dos efeitos dos detergentes nesses organismos. Alguns resultados são apresentados na Tabela 1.

Quanto ao uso das radiações ionizantes para a degradação de surfactantes consta somente um trabalho no qual o cobalto-60 fora empregado (Rohrer, 1975) [5]. Segundo este estudo, a via de degradação desse composto ocorre pela clivagem do anel benzênico do surfactante e pelo ataque das espécies oxidantes que se formam a partir da radiólise da água.

TABELA 1 - Toxicidade de surfactantes para organismos aquáticos

Organismo-teste e tempo de exposição	CE-50/CL-50 (ppm)	Ref.
<i>Ouriço A .punctulata</i> (30min) [DSS]	3,27	[7]
<i>Faethead minnow</i> (96h) (LAS)	4,6 e 5,0	[8]
Truta arco-íris (96h) (LAS)	5,0	[8]
<i>Microcurstáceo Daphnia similis</i> (24h) [DSS]	10,46 – 18,23	[*]
Bactéria <i>Vibrio fischeri</i> (5/15 min) [DSS]	0,89	[*]

(*) valor encontrado neste trabalho.

O dodecilbenzeno sulfonato de sódio (LAS) é um dos integrantes principais dentre os detergentes aniônicos biodegradáveis. A produção atual de LAS atinge 2,4 milhões de toneladas – 28% da produção de tensoativos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos de um surfactante para os organismos aquáticos, verificando a possível degradação desse agente a partir da irradiação com o feixe de elétrons.

Um teste de toxicidade tem como princípio a exposição de animais jovens (microcrustáceos - *Daphnia similis*) a diferentes concentrações da substância-teste, nas condições estabelecidas pela padronização do teste. No

final do período de 24 ou 48h é calculada a concentração efetiva da substância tóxica que causou imobilidade a 50% dos organismos expostos (CE50) quando o organismo-teste foi a daphnia [9].

Estudos realizados na estação de tratamento de esgotos de Suzano, São Paulo, demonstraram a presença de surfactantes em concentrações que variaram entre 3,37 a 24,60 ppm para o afluente e 0,82 a 10,50 ppm para o efluente, com percentuais de redução de surfactantes entre 43% e 93% [6]. Essas concentrações foram superiores aos valores tóxicos encontrados para bactérias, microcrustáceos e mesmo peixes.

II. METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados a partir de soluções padrões de dodecil sulfato de sódio (DSS - 95%), preparadas com o reagente marca Mallinckrodt OR® (Lote-1894), e irradiadas em diferentes concentrações.

A irradiação com feixe de elétrons foi aplicada em soluções desse composto nas concentrações 300 mg/L e 100mg/L, e a partir delas foram feitas as diluições para a montagem dos testes de toxicidade. As doses de radiação utilizadas variaram entre 0,5 e 10kGy. Além dos testes de toxicidade, foram acompanhados os valores de pH, condutividade e o carbono orgânico total, nas amostras irradiadas e não irradiadas.

Com os valores de CE-50 foram calculadas as Unidades Tóxicas (UT = 100/CE-50), de modo a se analisar valores diretamente proporcionais. Com as diferenças entre UTs das amostras tratadas e não tratadas foram obtidos os percentuais de redução da toxicidade aguda.

Irradiações das amostras: as amostras contendo o surfactante foram irradiadas no Centro de Tecnologia das Radiações, CTR – IPEN. O irradiador utilizado foi o Acelerador Industrial de Elétrons modelo Dynamitron, potência de 37,5kw, energia de 1,4MeV e corrente variando até 25mA (sistema de bateladas). As amostras foram submetidas ao tratamento contidas em recipiente de borossilicato (tipo pyrex), num volume total de 222mL por recipiente.

Teste de Toxicidade Aguda: o teste de toxicidade aplicado utilizou o microcrustáceo *Daphnia similis*, ABNT 12713 [9]. A partir do número de organismos imóveis em função da exposição a diferentes concentrações da substância tóxica, foram calculados os valores de CE-50, mg/L, 24h. Em alguns testes a exposição foi prolongada por 48 horas.

Para o cálculos dos valores de CE-50 foram aplicados testes estatísticos Trimmed Sperman Karber, com correção de Abbot [2].

Todos os testes de toxicidade incluíram um conjunto controle onde as daphnias foram expostas somente à água de diluição, nas mesmas condições em que se realizaram os testes. Outro controle da qualidade dos testes de toxicidade foi feito com a exposição desses organismos ao dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ – 100mg/L) utilizado como substância referência.

Um segundo teste de toxicidade foi aplicado para confirmar os níveis já detectados assim como o efeito da irradiação na redução desse parâmetro. Este teste também conhecido como Microtox® avalia a inibição da atividade enzimática da bactéria marinha e luminescente, *Vibrio fischeri*, na presença de substância tóxica.

Nessa fase preliminar do estudo, os testes de toxicidade aguda com daphnia foram aplicados somente para as concentrações de 25% e 50% das amostras irradiadas e para as amostras brutas (não tratadas por irradiação), a 300ppm. Essa etapa permitiu verificar os efeitos das doses de radiação aplicadas, sem contudo obter os valores de CE-50.

Sendo o pH um parâmetro crítico para a toxicidade, foi acompanhado com o uso do eletrodo de pH da Micronal (B374). Além desse parâmetro foram acompanhados a condutividade (célula TetraCon 96-1,5, WTW) e o carbono orgânico total (TOC 5000A, Shimadzu).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de toxicidade aguda obtidos para os dois sistemas biológicos estiveram entre 11,60 e 18 ppm (24h), expostas por 24 horas e < 5,0% (48h) para daphnia e inferior a 1ppm para a bactéria *Vibrio fischeri*, exposição de 15 min, portanto mais sensível para este último organismo.

Do acompanhamento dos valores de parâmetros físico-químicos, durante o tratamento das amostras, foi observada uma variação de pH entre 6,46 a 3,74 (100ppm), e para condutividade entre 31,20 a 94,5µS/cm, conforme apresentados na Figura 2. Já os valores de COT não apresentaram alterações significativas. A redução dos valores de pH com o incremento das doses de tratamento sugere a formação de substâncias ácidas. Foi observada, também, elevação da condutividade elétrica indicando um aumento na presença de íons das soluções irradiadas.

Dos experimentos com a toxicidade avaliada somente para as concentrações de 25% e 50% foi possível notar que a dose de radiação mais eficiente foi 6,0kGy. A dose de 9,0kGy sugere uma eficiência menor, conforme apresentado na Figura 3. Esse resultado significa dizer que enquanto 25% da amostra bruta, contendo 300ppm de DSS, imobilizou 100% das daphnias expostas por 24 horas, a amostra irradiada a 6,0kGy testada nas concentrações de 25% e 50% não causou efeito de imobilidade a qualquer um dos vinte organismos expostos também por 24 horas e nas mesmas condições de ensaio.

A confirmação desses resultados foi feita posteriormente com os dados que deram origem à Figura 4.

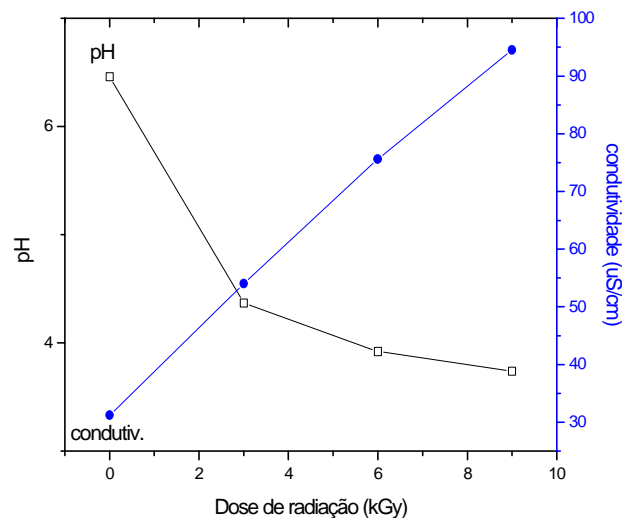


Figura 2 – Variação do pH e condutividade nas amostras em função da dose de radiação.

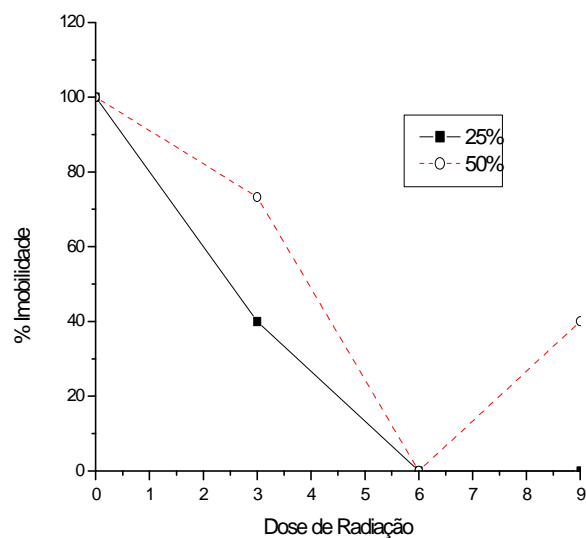


Figura 3 – Percentual de imobilidade de organismos em função da dose aplicada.

Quanto ao efeito da irradiação na toxicidade aguda verificou-se que as amostras irradiadas a 100 ppm e a 300 ppm resultaram em uma importante redução da toxicidade que variou entre 60% e 80% para o teste com daphnia (24 horas), para as doses entre 3kGy e 9,0kGy, conforme dados apresentados na Figura 4. Entretanto, observou-se que as doses 3 e 6 kGy foram mais eficientes para a redução da

toxicidade, enquanto que a dose mais elevada começa a demonstrar uma eficiência decrescente do processo, passando para um percentual de redução de 60%.

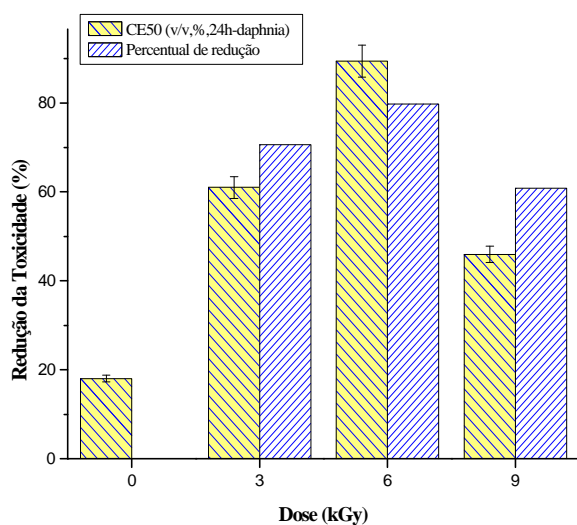


Figura 4 – Redução da toxicidade do surfactante induzida pela irradiação.

A CE-50 para o dicromato de potássio foi utilizada para verificar a sensibilidade das daphnias e validar os resultados obtidos em todos os experimentos com este organismo. Obtendo-se um valor médio de uma CE-50 de $0,181 \pm 0,02$ (mg/L – 24 horas), enquanto a substância referência para o teste com *V. fischeri* foi o fenol que apresentou uma CE-50 de $19,81 \pm 0,23$ (mg/L – 15 min).

Quanto à sensibilidade dos dois organismos-teste utilizados foi possível notar maior sensibilidade da bactéria *V. fischeri* cujos valores de CE-50 foram 2,072ppm para exposição de 5 minutos e 0,80 ppm para exposição de 15 minutos, enquanto a mesma solução testada para a daphnia resultou numa CE-50 de $10,72 \pm 2,35$ ppm para exposições de 24 horas. Quando a exposição deste organismo foi prolongado para 48 horas a CE-50 foi reduzida a 4,98 ppm, portanto mais tóxica.

IV. CONCLUSÃO

Os resultados permitiram observar um efeito positivo da irradiação que promoveu uma redução considerável da toxicidade do surfactante tratado. Esse processo pode vir a ser aplicado em efluentes dos processos de produção de detergentes, melhorando o comportamento deste efluente antes de passar pelo tratamento biológico, uma vez que se tornou menos tóxico.

Os testes de toxicidade demonstraram que o surfactante estudado foi seis vezes mais tóxico para a bactéria em relação à daphnia. Isto pode sugerir o quanto prejudicial podem vir a ser as altas concentrações de detergentes nas estações de tratamento de esgotos, cujo tratamento baseia-se na decomposição da matéria orgânica pela via bioquímica.

REFERÊNCIAS

[1] Duarte, C.L. **Aplicação do processo avançado de oxidação por feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais.** Tese Doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 1999.

[2] Borrelly, S.I. **Redução da toxicidade aguda de efluentes industriais e domésticos tratados por irradiação com feixes de elétrons, avaliada com as espécies *V. fischeri*, *D. similis* e *P. reticulata*.** Tese Doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2001.

[3] Borrelly, S.I.; Sampa, M.H.O.; Uemi, M.; Del Mastro, N.L.; Silveira, C.G. **Domestic effluent: disinfection and organic matter removal by ionizing radiation.** Environmental Application of Ionizing Radiation. p.369-380, 1998.

[4] Braile e Cavalcante **Manual de tratamento de águas residuárias.** (CETESB). p. 497 – 512, 1979.

[5] Rohrer, D.M. **Effects of gamma radiation from ^{60}Co on dilute aqueous solution of linear alkyl sulfonate surfactants and other organic pollutants.** Radiation for a Clean Environment. Symp. Proc. held in Munich, 1975.

[6] CETESB. **Redução de toxicidade em sistema de tratamento secundário de despejos líquidos.** Rel. técnico. Junho 1990.

[7] Badaró-Pedroso, C. **Avaliação dos efeitos e identificação da toxicidade da água de produção de petróleo sobre algumas espécies marinhas.** Tese Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1999.

[8] Northern Prairie Wildlife Research Center. **Acute Toxicity of Fire-Control Chemicals, Nitrogenous Chemicals, and Surfactants to Rainbow Trout...** www.npwrc.usgs.gov/resource/2000/tchem/discuss.htm.

[9] ABNT. **Água-Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis* Claus, 1876 (Cladocera, Crustácea).** NBR 12713, 1993.

[10] CETESB L5.227. **Bioensaio de toxicidade aguda com *Photobacterium phosphoreum*, Sistema Microtox,** São Paulo.1987.

ABSTRACT

The present paper aims the comprehension of ionizing radiation effects on surfactants and the improvement of sewage and industrial effluents where detergents are discharged. The surfactant related problems may include acute and chronic toxicity, decreasing the dissolved oxygen

in the waterways, and reducing the biodegradability capacity. In this sense, ionizing radiation has been applied to LAS and to industrial effluents for acute toxicity reduction associated to the surfactants degradation. Radiation effects were preliminarily evaluated by the acute toxicity reduction when 3kGy, 6kGy and 9kGy radiation doses were applied to L A S. Toxicity studies were carried out with *D.similis* and with *V. fischeri* which evidenced an important acute toxicity removal by 79% for 6,0kGy. An important pH reduction was followed by conductivity increasing as radiation dose was implemented.