

I-048 - REMOÇÃO DE PARABENOS EM ESGOTO DOMÉSTICO UTILIZANDO A MACRÓFITA AQUÁTICA *LANDOLTIA PUNCTATA*

Flaviane Smaniotto⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Mato Grosso – UFMT. Mestranda em Engenharia Civil pela Universidade Estadual Paulista – UNESP.

Tatiana Santos da Silva⁽²⁾

Engenheira Ambiental pela UNESP. Mestranda em Engenharia Civil pela - UNESP.

Willian Deodato Isique⁽³⁾

Biólogo pelo IBILCE – UNESP. Mestre em Alimentos e Nutrição pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara – UNESP. Doutor em Química Analítica pela IQSC – USP.

Liliane Lazzari Albertin⁽⁴⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Mestre em Ciências da Engenharia Ambiental pela USP. Doutora em Ciências da Engenharia Ambiental pela USP. Professora Assistente na UNESP.

Endereço⁽¹⁾: Alameda Augusto Stellfeld, 1050, apt 44a, centro, Curitiba-PR- CEP 80430-140- Brasil – tel: (41) 8456-8121 – e-mail flavi.esa@gmail.com

RESUMO

Parabenos são compostos largamente utilizados como conservantes em alimentos, produtos de higiene pessoal e produtos de limpeza. Pertencem ao grupo dos compostos emergentes e são avaliados os seus efeitos potenciais a longo prazo sobre a saúde humana e os organismos aquáticos, assim como os desreguladores endócrinos. Tendo em mente que as estações de tratamento de esgotos são projetadas para remover, principalmente os materiais orgânicos e nutrientes, esses compostos emergentes não são removidos em estações que se valem do tratamento convencional, sendo assim necessárias tecnologias eficazes na remoção de tais poluentes. As macrófitas aquáticas da família Lemnaceae, são utilizadas na recuperação de corpos d'água poluídos e possuem alto potencial na remoção de metais e outros poluentes. Diante do exposto, este estudo objetiva avaliar a remoção de parabenos diluídos aos efluentes domésticos, utilizando pequenos reatores contendo a macrófita aquática da *Landoltia punctata*. O experimento teve duração de 9 dias, mantidos em incubadora com fotoperíodo, à temperatura constante de 24°C ±1. Após 9 dias, os reatores que continham a macrófita aquática *Landoltia punctata* apresentaram eficiência de remoção em torno de 98% para o propilparabeno e 80% para o metilparabeno.

PALAVRAS-CHAVE: Metilparabeno, Propilparabeno, Macrófita Aquática, Esgoto Doméstico.

INTRODUÇÃO

Compostos químicos conhecidos como Parabenos pertencem ao grupo do ácido p-hidroxibenzóico (PHBA) e são utilizados como conservantes em alimentos, produtos industriais, medicamentos e produtos de cuidados pessoais (Bledzka, et al. 2014). Pertencente a um grupo de compostos emergentes de produtos químicos de desregulação endócrina os parabenos têm atraído cada vez mais atenção devido aos seus efeitos potenciais em longo prazo sobre a saúde humana e os organismos aquáticos (LI et al, 2015).

Os fármacos e os desreguladores endócrinos podem atingir as redes de coleta de esgoto por meio do lançamento dos efluentes derivados dos chuveiros, lavatórios e lavanderias, sanitários, que podem conter excreções de pacientes que fazem uso destes medicamentos ou devido ao descarte, nas instalações sanitárias, de medicamentos não usados ou com prazos de validade expirados (AQUINO *et al*, 2013).

As estações de tratamento de esgoto empregam processos biológicos como principal tecnologia e, em poucos casos, utilizam técnicas complementares de tratamento, estas unidades são projetadas para reduzir a carga de

poluentes orgânicos e, eventualmente, nutrientes e microrganismos patogênicos, não objetivando especificamente a remoção de fármacos e desreguladores endócrinos presentes no esgoto sanitário.

Dentre as alternativas para a remoção destes elementos tem-se a utilização de plantas aquáticas, em especial as macrófitas aquáticas da família *Lemnaceae* conhecidas pelo seu poder de recuperação de corpos d'água poluídos, e seu potencial de remoção de metais e outros poluentes (HALAIAMI *et al.* 2014; GARCIA-RODRÍGUEZ *et al.* 2014), as quais por meio da absorção e do metabolismo, contribuem com a remoção de poluentes orgânicos (REINHOLD, 2010).

Diversas pesquisas avaliam o potencial de remoção de poluentes dos corpos d'água pelas plantas, atuando principalmente na remoção de nutrientes de origem orgânica, tais como nitrogênio e fósforo, componentes relacionados aos processos de eutrofização de corpos hídricos. O processo de remoção destes poluentes deve-se à absorção destes compostos que são metabolizados pelas plantas, conhecido como fitorremediação (ZHAO *et al.*, 2014). Diante disto é necessária a busca de tecnologias capazes de captar tais micropoluentes diluídos em águas tanto naturais como em efluentes domésticos e industriais.

Este trabalho teve como objetivo analisar a capacidade dos reatores na remoção de parabenos (Metilparabeno e Propilparabeno) em efluente doméstico utilizando a macrofita aquática *Landoltia punctata*.

MATERIAIS E MÉTODOS

A espécie utilizada para este experimento foi a macrófita aquática pertence à subfamília *Lemnaceae*, gênero *Landoltia* e a espécie *Landoltia punctata*, tal macrófita tem sido empregada em diversas pesquisas no campus da UNESP, Ilha solteira/SP, se encontrando já adaptada às condições locais, e também pela ciência da potencialidade no tratamento de esgoto.

O experimento foi baseado na metodologia proposta por Garcia-Rodríguez *et al.* (2014). Dispondo de 7 reatores de 200 ml, mantidos em incubadora com fotoperíodo (12 horas de escuro e 12 horas de luminosidade), à temperatura de $24^{\circ}\text{C} \pm 1$, durante 9 dias.

A Figura 1, apresenta a configuração de cada reator, denominado de RP. De modo que os reatores 1, 2 e 3, foram encapsulados para impedir a penetração da luz, evitando a realização da fotossíntese e atenuar o processo de fotoxidação dos parabenos. Os demais reatores permaneceram abertos. Os reatores 1, 2 4 e 5, foram preenchidos com água deionizada, funcionando como controle. Por sua vez, os reatores 3, 6 e 7 continham esgoto doméstico.

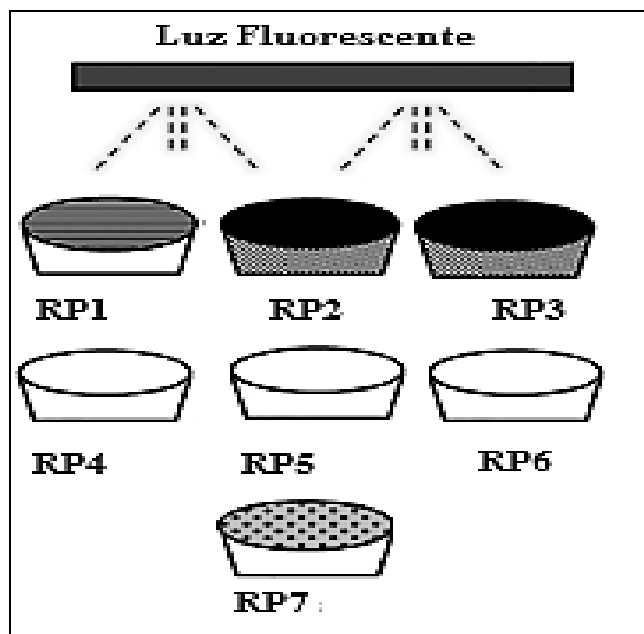


Figura 1: Condições experimentais de cada reator: RP1 coberto: água deionizada + *L. punctata*; RP2 coberto: água deionizada; RP3 coberto: efluente; RP4 aberto: água deionizada + *L. punctata*; RP5 aberto: água deionizada; RP6 aberto: efluente; RP7 aberto: efluente + *L. punctata*. Fonte: Adaptado de Garcia-Rodríguez *et al.* 2014.

Inicialmente foi realizado ao esgoto uma investigação qualitativa e quantitativa dos teores iniciais de Metil parabeno e Propil parabeno, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Aos teores conhecidos de PBs e à água deionizada, foram acrescentados $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de metilparabeno e $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de propilbaraneno em cada reator, assim como 10 mg de peso fresco de lemnas, aos reatores 1, 4 e 7.

Foram tomadas amostras de 5,0 mL de cada reator, regularmente durante os 9 dias que durou o experimento. Posteriormente as amostras foram submetidas ao método de microextração líquido-líquido dispersiva, proposto por Ojeda & Rojas (2011) e analisadas por CLAE, para a investigação dos teores de Parabenos.

RESULTADOS

O resultado da investigação da concentração inicial dos parabenos presentes no esgoto por CLAE, demonstrou teores abaixo do limite de detecção (CASS, 2007), de forma que a concentração inicial estabeleceu-se como nula. O declínio na concentração dos parabenos durante o experimento pode ser analisado a partir da Figura 2.

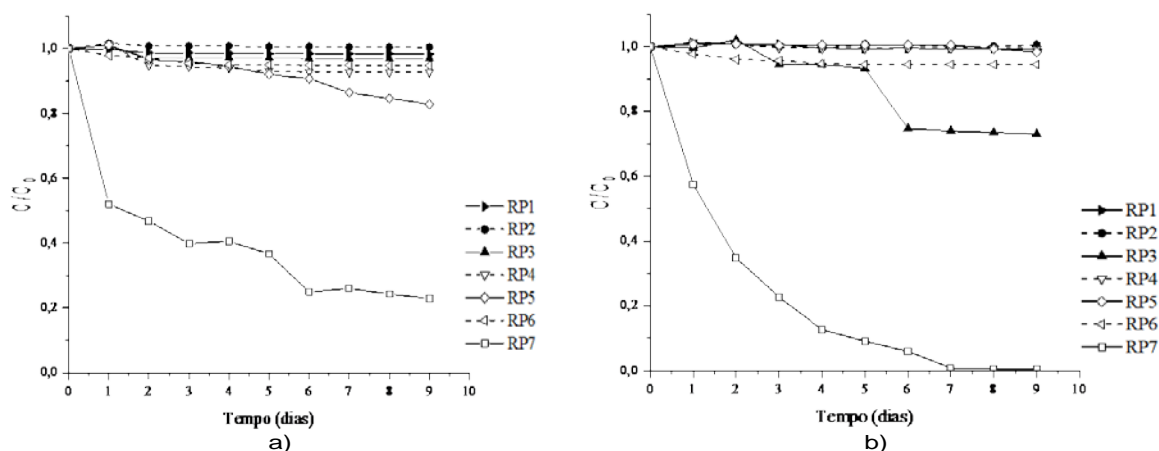


Figura 2. Declínio concentração medida (C) pela concentração inicial (C₀) de Parabenos em relação ao período do experimento, a) Metil parabenos e b) Propil parabenos

Pouca ou nenhuma eliminação dos parabenos foi observada nos reatores de controle preenchidos com água, abertos ou fechados, assim como Garcia-Rodríguez et al. (2014), na investigação com diversos micropoluentes. Da mesma forma os reatores encapsulados e sem a macrófita também apresentaram baixa degrabilidade do microcontaminante em estudo.

Os RP3 e RP6, apresentaram remoção apenas do propilparabeno, isso pode ser explicado pela composição dos radicais da cadeia do propilparabeno em relação ao metiparabeno (NARSI, 2011). E também devido a presença de microrganismos e outros componentes da matriz do efluente os quais provavelmente favoreceram tal remoção. Ademais o reator coberto (RP3) demonstrou maior eficiência, demonstrando que a ausência da luminosidade favoreceu a remoção dos microcontaminantes pela biodegradação (WHITE et al., 2006).

O RP7 apresentou maior eficiência na degrabilidade dos parabenos por apresentar condições favoráveis, ou seja, com efluente e com luminosidade de modo que a atividade microbiana associada ao desenvolvimento de biofilme na superfície das plantas, a presença de exudatos das macrófitas ou a tomada direta dos compostos pelas plantas, culminaram na biodegradação, assim como de outros desreguladores endócrinos como em estudos realizados por Ávila et al.,(2013) e Kumar et al., (2011).

A Figura 3 mostra o percentual de remoção de PBs nos reatores de polimento, após o período de 9 dias de exposição da espécie *Landoltia punctata* aos microcontaminantes. Nota-se que houve um percentual de remoção em torno de 80% para o metilparabeno e de 99% para o propilparabeno, nos reatores com a presença das lemns e efluente. Garcia-Rodríguez et al. (2014), nas mesmas condições alcançaram eficiências variando de 68 a 95%. Em estudos Shi et al. (2010), obtiveram remoção em torno de 80% para 17- α estradiol, em reatores com lentilhas. Kumar et al. (2011) alcançaram resultados de 90% na remoção de estrogênios em sistema com diversidade de vegetais. Ávila et al. (2010) na avaliação de wetlands de fluxo horizontal na remoção de contaminantes emergentes, obtiveram remoções na faixa de 85 a 99% para bisfenol A e ibuprofeno.

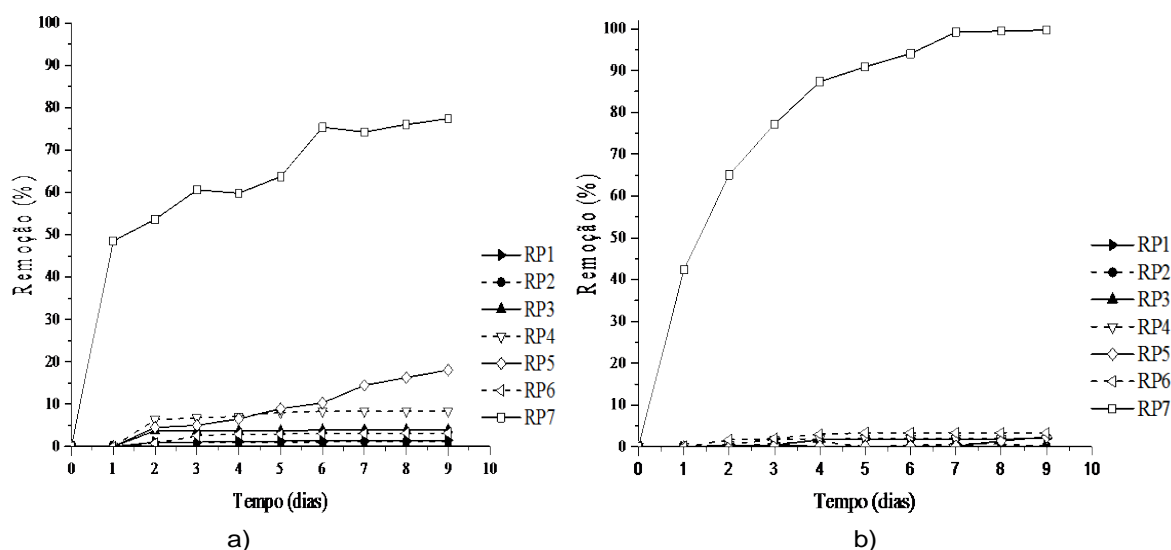


Figura 3. Percentual de remoção de PBs nos reatores (RP). a) metil parabeno e b) propil parabeno

CONCLUSÕES

Com base neste trabalho pôde-se concluir que a remoção dos parabenos apresentou-se eficiente com uso da macrófita aquática *Landoltia punctata*. Ao final do período de 9 dias, removeu-se aproximadamente 80% de metil parabeno e cerca de 98% de propil parabeno, em reatores contendo esgoto doméstico com exposição à luminosidade.

Este estudo apresentou uma remoção em torno de 20% do metil parabeno (RP6), por processos naturais de degradação biológica, ou seja somente pelos microrganismos presentes no esgoto. Porém a presença das macrófitas aquáticas alavancou a eficiência de remoção de parabenos em relação aos processos de degradação biológica, assim como afirmam Murray *et al.* (2010) & Ratola *et al.* (2012).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aquino, S.F; Brandt, E.M.F; Chernicharo, C.A.L; (2013) Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura Removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in sewage treatment plants: literature review– Eng Sanit Ambient | v.18 n.3 | jul/set 2013 | 187-204.
2. ÁVILA, C., PEDESCOLL, A., MATAMOROS, V., BAYONA, J.M., GARCÍAS, J. Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: an injection experiment. Chemosphere, v. 81, p. 1137-1142, 2010.
3. ÁVILA, C., REYES, C., BAYONA, J.M., GARCÍA, J. Emerging organic contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands: influence of redox. Water Research, v. 47, n. 1, p. 315–325, 2013.
4. BLEDZKA, D., GROMADZINSKA, J., WASOWICZ, W. Parabens, From environmental studies to human health. Environ. Int. v. 67, p. 27-42, 2014.
5. CASS, Q.B. Desenvolvimento de métodos por hplc fundamentos, estratégias e validação série apontamentos. In: Q. B. Cass, Validação de métodos analíticos. São Carlos: EdUFSCar. p. 77, 2007.
6. GARCIA-RODRÍGUEZ, A., MATAMOROS, V., FONTÀS, C., SALVADO, V. The influence of Lemna sp. and Spirogyra sp. on the removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in treated wastewaters International Journal of Environmental Science and Technology. p.1–12, 2013.

7. HALAIAMI, F.Z., KELLALI, Y., COUDERCHET, M., SEMSARI, S. Comparison of biosorption and phytoremediation of cadmium and methyl parathion, a case-study with live *Lemna gibba* and *Lemna gibba* powder. *Ecotoxicology and Environmental Safety* v. 105, p. 112–120, 2014.
8. KUMAR, K..A., CHIRANJEEVI, P., MOHANAKRISHNA, G., MOHAN, S.V. Natural attenuation of endocrine-disrupting estrogens in an ecologically engineered treatment system (EETS) designed with floating, submerged and emergent macrophytes. *Ecological Engineering*. v. 37, n.10, p.1555–1562, 2011.
9. LI, W., SHI, Y., GAO, L., LIU, J., CAI, Y., Occurrence, fate and risk assessment of parabens and their chlorinated derivatives in an advanced wastewater treatment plant. *Journal of Hazardous Materials* v. 300, p. 29-38, 2015.
10. NARSI, B., SAILLÉ, C., FOUCHÉ, O. The parabens and individual wastewater treatment system: What about the role of soil in purifying the treated wastewater?. Third seminar of European PhD students working on various subjects in the field of Water & Health June 27-29th_ADOSOM_Cannes. 2011.
11. OJEDA, C.B., ROJAS, F.S. Separation and Preconcentration by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Procedure: Recent Applications. *Chromatographia*. v. 74, p. 651-679, 2011.
12. REINHOLD, D., VISHWANATHAN, S., PARK, J.J., OH, D., SAUNDERS, M. Assessment of plant-driven removal of emerging organic pollutants by duckweed. *Chemosphere*. v. 80, n. 7, p. 687-692, 2010.
13. Zhao, Y; Fang, Y; Jin Y; Huang, J; Bao, S; Fu, T; he, Z; Wang, F; Zhao, H.(2014), Potencial of duckweed in the conversion of wastewater nutrients to valuable biomass: A pilot-scale comparison with water hyacinth. *Bioresource Technology* 163(2014) 82-91
14. WHITE, J.R., BELMONT, M.A., METCALFE, C.D. Pharmaceutical compounds in wastewater: wetland treatment as a potential solution. *Sci World J* v. 6, p. 1731–1736, 2006.