

Avaliação de substratos para remoção de parabenos em efluentes

Orientadora: Profa. Dra. Lúcia Helena Gomes Coelho

Discentes: Felipe Prenholato

Marianne Martinez Nabahan

✓ Disruptores endócrinos (DEs):

- *“Toda substância exógena que interfere com a síntese, armazenamento/liberação, transporte, metabolismo, atividade conjugadora ou eliminação de hormônios naturais na corrente sanguínea, responsáveis pela regulação da homeostase e pelo desenvolvimento.” (Meyer et al., 1999)*
- Podem ser de origem natural ou sintética.
- Bioacumulativos e persistentes.
- Compostos sintéticos → Indústria química

Introdução

✓ Disruptores endócrinos (DEs):

- Encontradas em diversas matrizes ambientais.
- Corpos hídricos: resultado de diversas fontes de descarga de água contaminada ou não tratada.
- Somente algumas dessas substâncias químicas estão incluídas nos parâmetros de potabilidade da água no Brasil, o que implica que muitas dessas substâncias não são contempladas nas avaliações feitas pelos órgãos de controle de qualidade (Gregório & Rohlf, 2012).

Introdução

✓ Parabenos:

- Conservantes utilizados pelas indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos com amplo espectro antimicrobiano contra fungos e bactérias (Fernandes *et al.*, 2013).

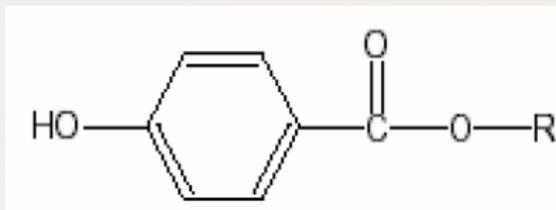


Figura 1: Estrutura química de parabeno, onde R= metil (-CH₃), etil (-C₂H₅), propil (-C₃H₇), butil (-C₄H₉).

Justificativa

- **As estações de tratamento normalmente não possuem um tratamento terciário visando a remoção desses microcontaminantes (USEPA, 2009, *apud* BRANDT, 2012).**
- **Desta forma, podem estar presentes na água potável, impondo um sério risco à saúde humana (Gregório & Rohlf, 2012).**

Objetivo

- Avaliar métodos alternativos de remoção de parabenos em efluentes através de processo de adsorção.

Metodologia

✓ Coleta e armazenamento da amostra de efluente:

- Córrego afluente do Rio Tamanduateí.
- Garrafa de Van Dorn e galões de 5 L.
- Refrigeração.



Figura 2: Garrafa de Van Dorn.

Fonte: <http://www.wildco.com/>



Figura 3: Córrego em que foi realizada a coleta da amostra (coordenadas UTM: 23K 343595,66 mE 7384991,18 mS).

Metodologia

✓ Caracterização da amostra *in natura*:

- Temperatura, pH, condutividade, oxigênio dissolvido, turbidez, cor.
- 2% (v/v) de parabenos adicionado na amostra de efluente *in natura*.

✓ Escolha de substratos:

- PET;
- Polietileno;
- Semente de Moringa;
- Carvão ativado.

✓ Preparação de substratos:

- Lavagem;
- Secagem;
- Moagem.

Metodologia

- ✓ **Preparação da mistura do efluente com parabenos utilizando um substrato e procedimento de remoção por batelada:**
 - 1 Erlenmeyer com amostra de efluente com 2% (v/v) de parabenos e outros 3 Erlenmeyers com essa mesma mistura e mais 0,5 g de um dos substratos moídos.
 - Mesa agitadora por 30 minutos (150 RPM).
 - Centrífuga por 20 minutos (1500 RPM).

Metodologia

- ✓ **Quantificação de parabenos por HPLC nas amostras pós-tratamento por batelada:**
 - ✓ **Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC):**
 - Método físico-químico de separação de misturas que tem como objetivo identificar os seus componentes. Fase estacionária (C18), fase móvel (metanol:água) e comprimento de onda de detecção $\lambda = 256$ nm.

- ✓ **Avaliação da DQO (APHA, 2005)**
 - Espectrofotômetro (leitura de absorbâncias), $\lambda = 660$ nm.

Metodologia

Padrão 120 $\mu\text{g/L}$

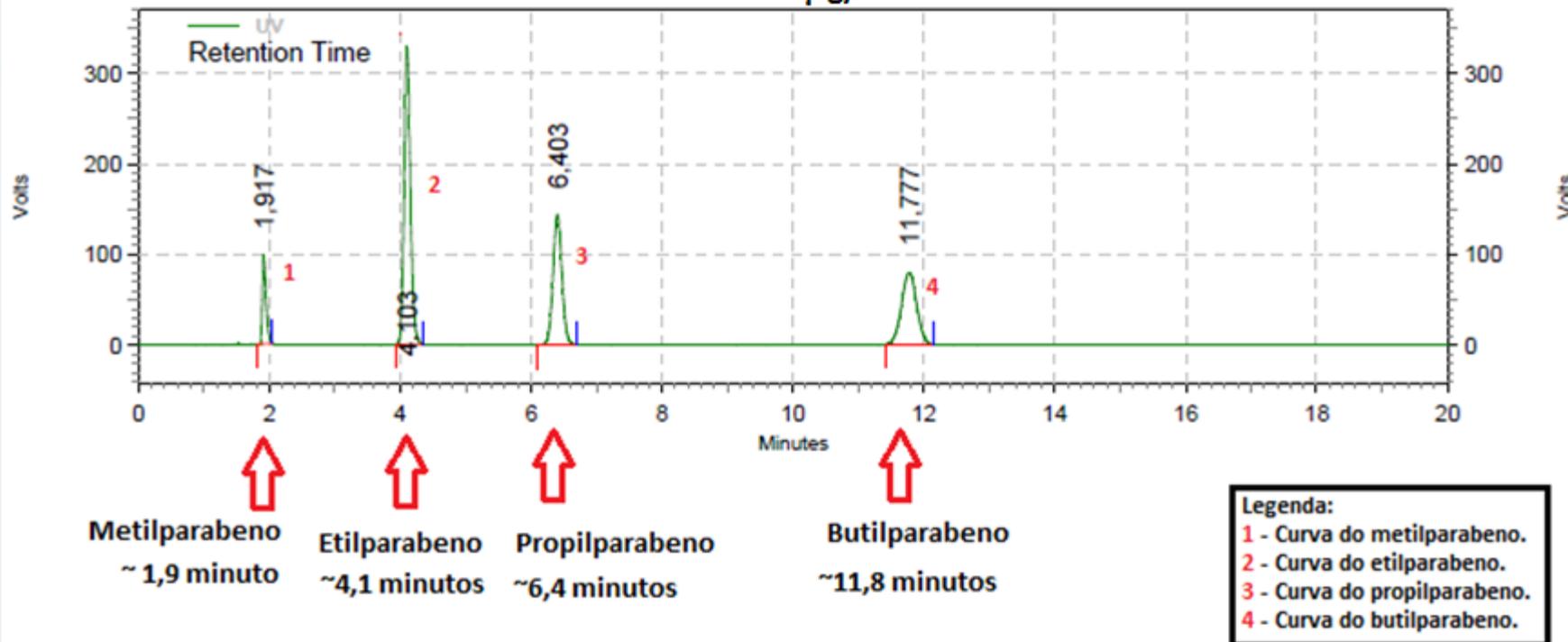


Figura 4: Cromatograma da solução padrão de 120 $\mu\text{g/L}$. Condições de análise: fluxo de eluente metanol/água (1:1) de 1,0 mL/min; injeção de 50 μL de amostra; temperatura da coluna T = 30 °C; comprimento de onda de detecção $\lambda = 256 \text{ nm}$.

Metodologia

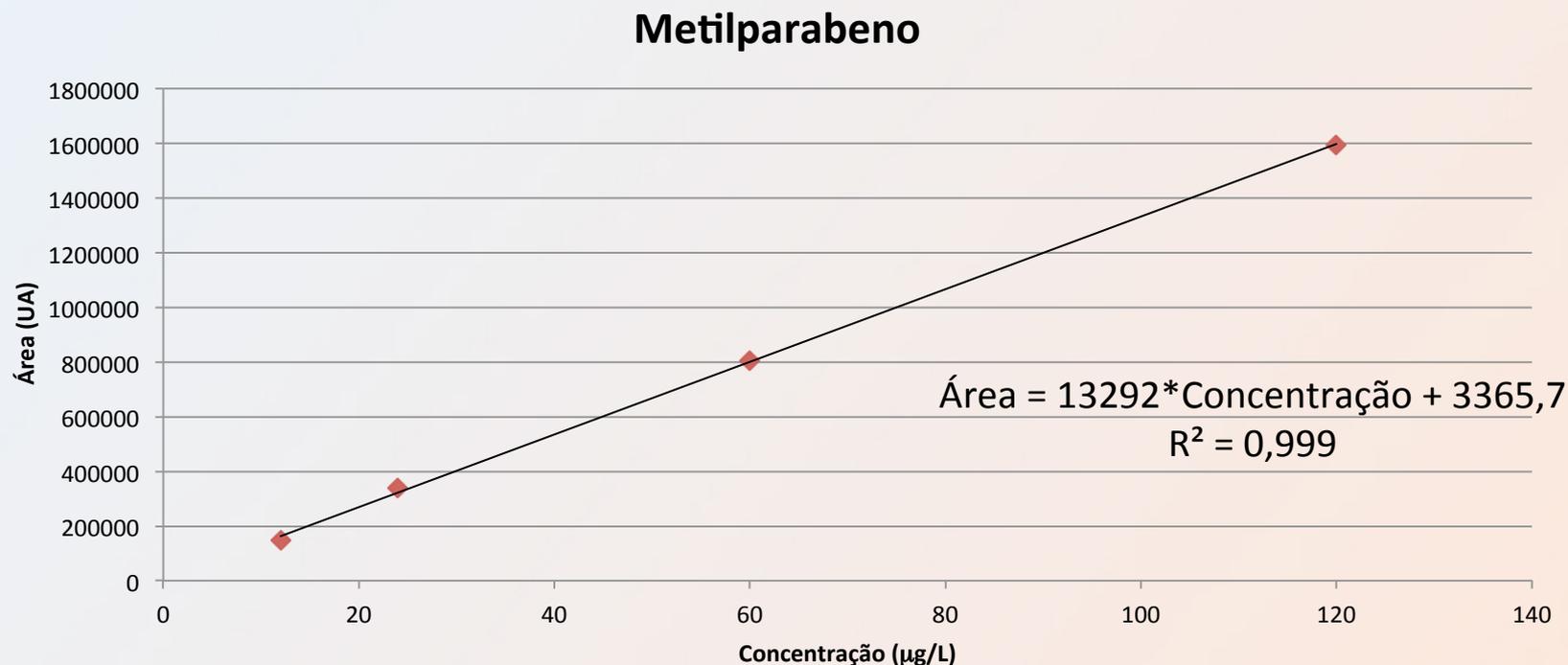


Gráfico 1: Curva de calibração para a determinação por HPLC para o metilparabeno.

- ✓ Solução padrão de parabenos com concentrações de 12, 24, 60 e 120 µg/L.

Resultados

✓ Efluente *in natura*:

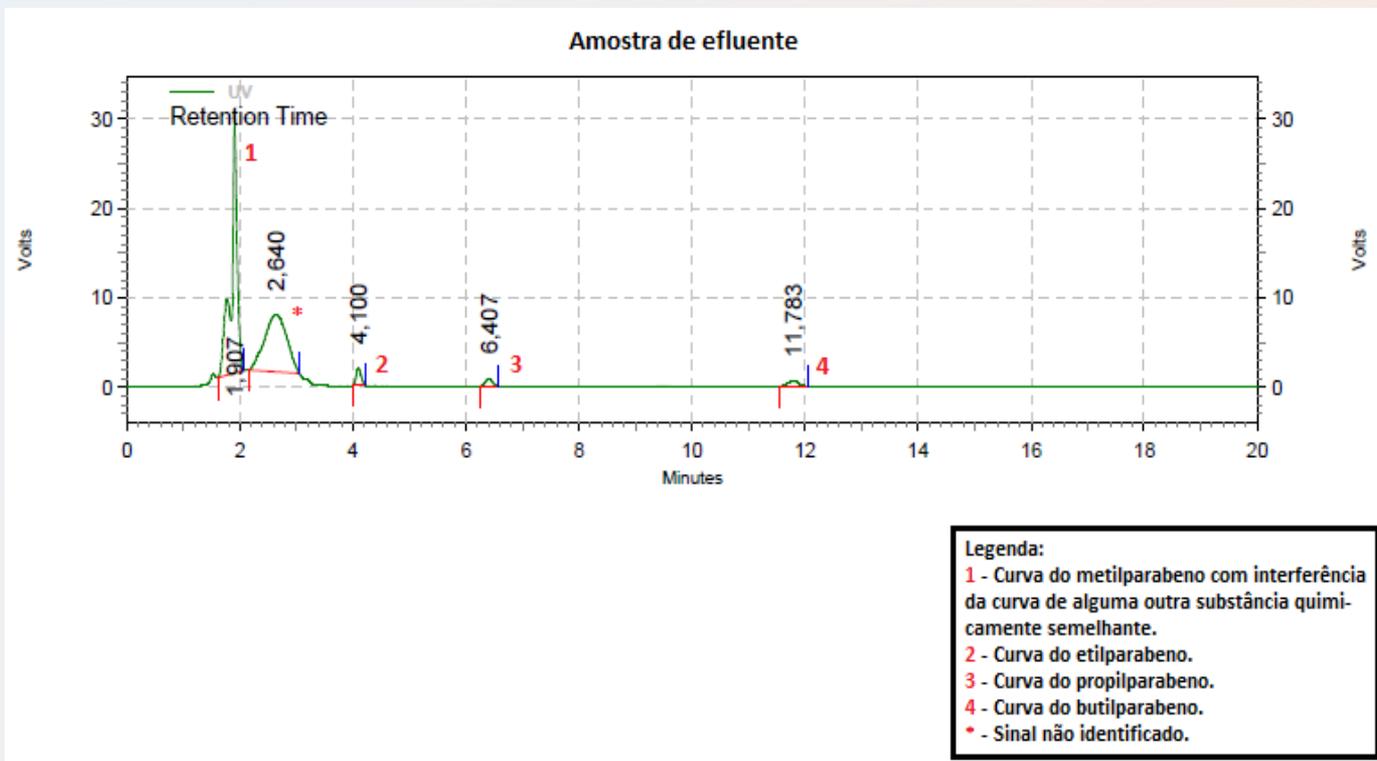


Tabela1: Concentração de parabenos na amostra *in natura* de efluente

	Amostra de efluente			
	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Butilparabeno
Área	852382,00	44405,00	35587,00	36641,00
Concentração (µg/L)	63,87	1,24	1,18	2,57

Resultados

✓ Carvão ativado:

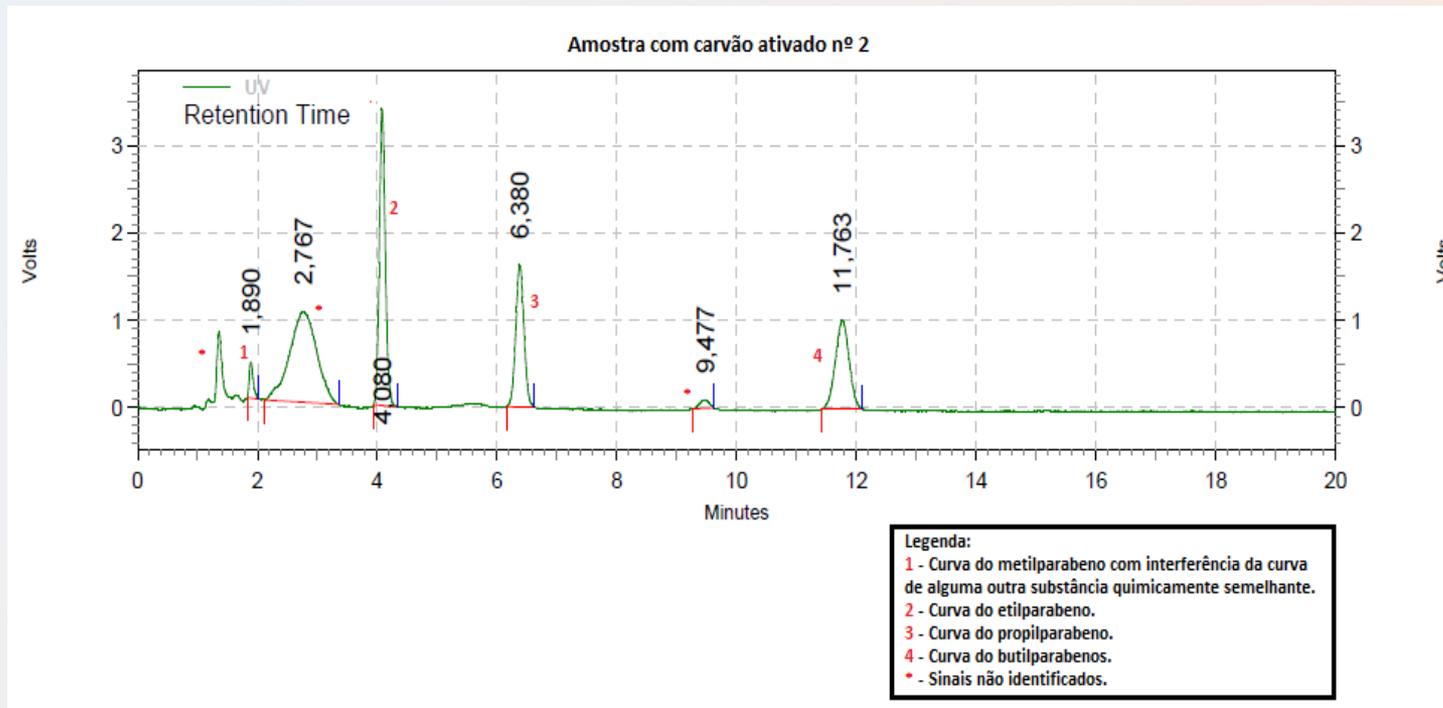


Tabela 2: Remoção média (%) do carvão ativado para cada parabeno

	Carvão Ativado			
	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Butilparabeno
Remoção média (%)	--*	59	56	42

*Resultados inconclusivos por dificuldade de interpretação dos sinais nos cromatogramas

Resultados

✓ Semente de moringa:

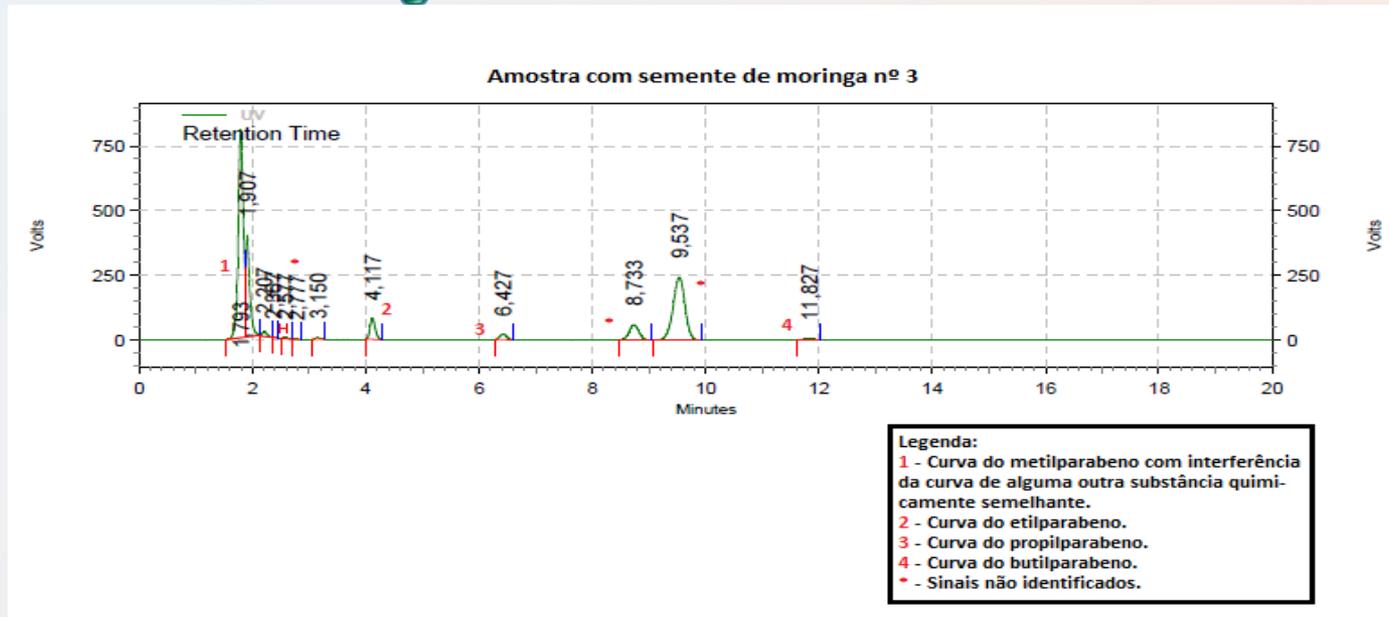


Tabela 3: Remoção média (%) da semente de moringa para cada parabeno

	Semente de moringa			
	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Butilparabeno
Remoção média (%)	--*	2,4	36	62

*Resultados inconclusivos por dificuldade de interpretação dos sinais nos cromatogramas

Resultados

✓ PET:

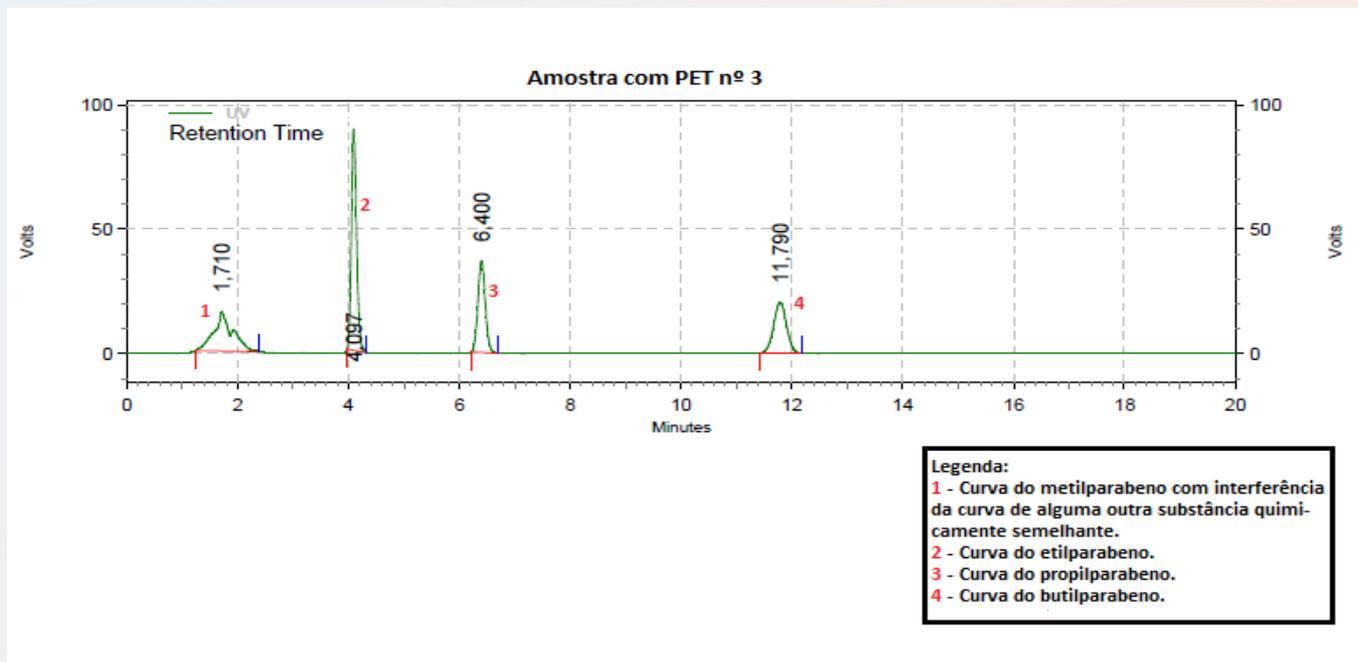


Tabela 4: Remoção média (%) do PET para cada parabeno

	PET			
	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Butilparabeno
Remoção média (%)	23,0	6,0	5,0	6,0

Resultados

✓ Polietileno:

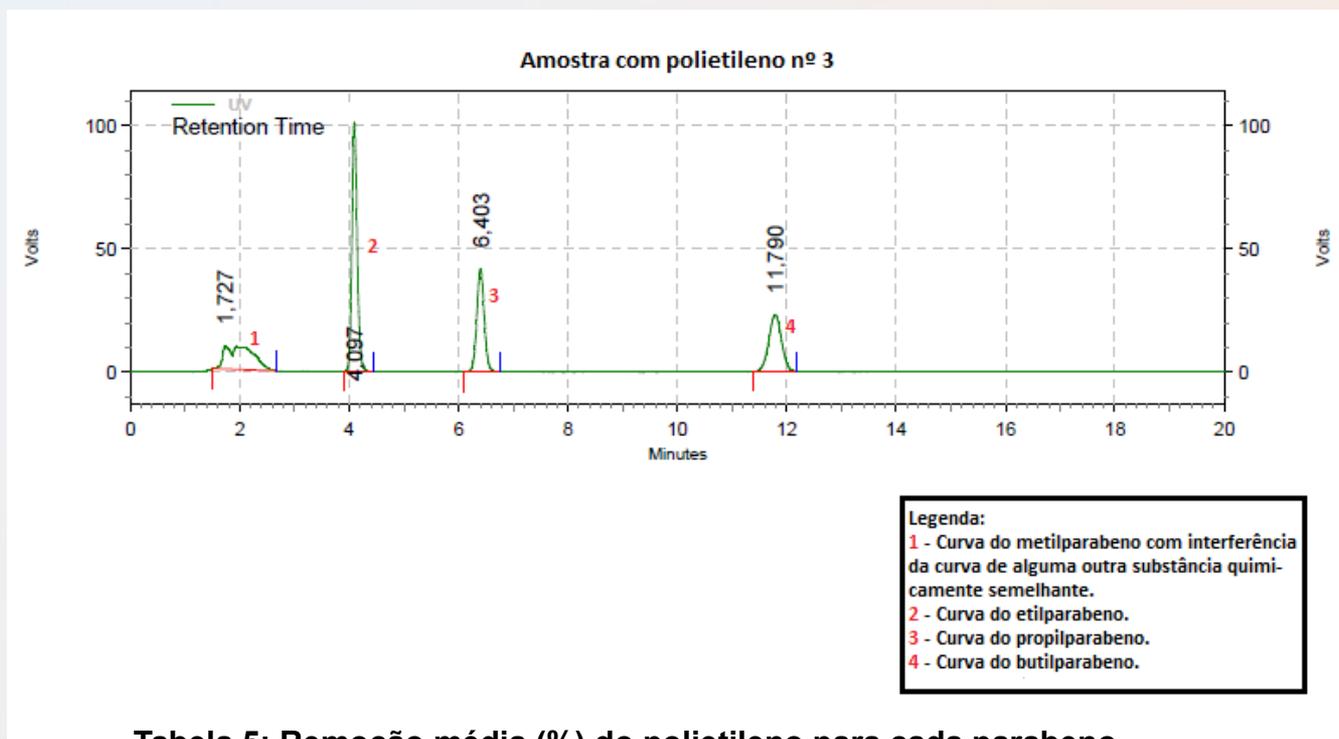


Tabela 5: Remoção média (%) do polietileno para cada parabeno

Remoção média (%)	Polietileno			
	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Butilparabeno
	--*	2,0	3,0	2,0

*Resultados inconclusivos por dificuldade de interpretação dos sinais nos cromatogramas

Discussão

Tabela 6: Parâmetros medidos para as amostras de efluentes após tratamentos com os substratos e para o efluente com 2% (v/v) de parabenos.

Parâmetros físico-químicos	Carvão ativado	Semente de moringa	PET	Polietileno	Efluente <i>in natura</i> com parabenos
Cor [UC]	5,10	247,33	31,57	114,00	116,67
Condutividade [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	815,3	2.185,0	359,3	485,1	375,2
pH	6,99	4,65	8,12	7,98	7,02

Tabela 7: Remoção de cada espécie de parabeno estudada para cada substrato trabalhado

	Remoção média (%)			
	Carvão ativado	Semente de moringa	PET	Polietileno
Metilparabeno	--*	--*	23	--*
Etilparabeno	59	2	6	2
Propilparabeno	56	36	5	3
Butilparabeno	42	62	6	2

* Resultados inconclusivos por dificuldade de interpretação dos sinais nos cromatogramas.

Discussão

✓ DQO:

Tabela 8: Resultados da DQO para a amostra do efluente *in natura*, amostra com parabenos e os substratos.

	DQO (mgO ₂ /L)
Efluente <i>in natura</i>	154
Efluente + parabenos	176
Polietileno	173
PET	121
Carvão ativado	32
Semente de moringa	248

Considerações Finais

- As eficiências de remoção dos substratos podem aumentar, caso sejam ajustados alguns parâmetros do sistema.
- O trabalho não analisou a influência de parâmetros físico-químicos das amostras nas taxas de remoção dos substratos.
- Por se tratar de uma amostra *in natura*, podem ocorrer interferências na adsorção de parabenos nos substratos utilizados, afetando o resultado final de remoção das espécies estudadas.
- Conclui-se que os parabenos têm o potencial de serem removidos de efluentes, utilizando-se substratos de baixo custo encontrados facilmente no nosso cotidiano.

Referências Bibliográficas



APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, 21st ed., Washington, 2005.

BRANDT, E. M. F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgotos (reatores UASB seguidos de pós-tratamento)**. 2012. 143 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

CARREIRA, F. C. **Determinação de parabenos em antitranspirantes empregando voltametria sob eletrodo de diamante e cromatografia líquida de alta eficiência**. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química na área de Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

FERNANDES, J. P. dos S. *et. al. Estudo das relações entre estrutura e atividade de parabenos: uma aula prática*. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 6, p. 890-893, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000900009&lng=en&nrm=iso>. Acessado em: 08 de Dez. de 2013.

GREGÓRIO, L. de S.; ROHLFS, D. B. **Perturbadores endócrinos na água: instrumentos legais e efeitos na saúde humana e no meio ambiente**. Pontifícia Universidade Católica de Goiás. Programa de Pós-graduação em Biociências Forenses. Goiânia, outubro de 2012.

KIDD, K. A.; BLANCHFIELD, P. J.; MILLS, K. H.; PALACE, V. P.; EVANS, R. E.; LAZORCHAK, J.M.; FLICK, R. W. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. University of Minnesota. **PNAS**, vol. 104, nº 21. Minneapolis, 2007

MEYER, A.; SARCINELLI, P. de N.; ABREU-VILLAÇA, Y.; MOREIRA, J. C. Os agrotóxicos e sua ação como desreguladores endócrinos. **Cadernos de Saúde Pública**, v.15(4): 845-850, 1999.

PACHIONE, R. **Embalagens para cosméticos: Sofisticação e requinte ditam as regras do setor e impulsionam desenvolvimento de alto nível**. Plástico Moderno, 2009.

Agradecimentos

- X ENAU pelo convite;
- FAPESP, CNPq, CAPES pelo apoio financeiro;
- Aos presentes pela atenção.