

II-012 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE ESGOTO DOMÉSTICO EM SISTEMA DE TRATAMENTO BASEADO EM LAGOAS DE LEMNAS

Mariane Luz dos Anjos⁽¹⁾

Graduada em Engenharia Ambiental pelo Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos - SP. Mestranda em Engenharia Civil com ênfase na área de Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, câmpus de Ilha Solteira- SP.

William Deodato Isique⁽²⁾

Mestre em Alimentos e Nutrição pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (1997); Doutor em Química Analítica pela Universidade de São Paulo (2002); Atualmente é Pós-doutorando pela Faculdade de Engenharia Civil de Ilha Solteira (Unesp), atuando na área de abastecimento de água e águas residuárias.

Flaviane Smaniotto⁽³⁾

Possui graduação em Engenharia Sanitária pela Universidade Federal de Mato Grosso (2008); Mestrado em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais pela Universidade do Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (2016).

Liliane Lazzari Albertin⁽⁴⁾

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2001), mestrado e doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo (EESC/USP) em 2004 e 2008, respectivamente.

Tsunao Matsumoto⁽⁵⁾

Graduado em Engenharia Civil pela Fundação Valeparaibana de Ensino (1979), Mestrado e Doutorado em Engenharia Civil - Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo (EESC/USP) em 1987 e 1995, respectivamente. Livre-Docente pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” em 2008. Atualmente é Professor Adjunto da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho Campus de Ilha Solteira.

Endereço⁽¹⁾: Av. Brasil Centro, 56- Ilha Solteira- SP- CEP:15385-000- Brasil- Tel: (18) 3743 1000 –e-mail: anjosmariane.luz@gmail.com.

RESUMO

A presença de fármacos em esgoto doméstico é uma questão de grande preocupação devida seus efeitos negativos em ecossistemas e na saúde humana. Neste sentido a fitoremediação surge como sendo uma alternativa vantajosa de remoção dos micropoluentes, o baixo custo de implantação e manutenção é um fator atrativo. O presente estudo visa avaliar a capacidade da macrófita aquática (*Lemna minor.*), para remoção de diclofenaco do esgoto doméstico. Foi utilizado um tanque de 3.000 L, foram coletadas amostras a cada três dias durante 21 dias nos períodos matutino e vespertino. Os resultados de remoção para diclofenaco, foram em média 0,63 µg/L (remoção de 96.70%) para diclofenaco. A presença da espécie utilizada neste estudo pode desempenhar um papel importante na eficiência da remoção de fármacos testados em lagoas de polimento. Esses resultados destacam a importância das lagoas de polimento de lemna para remoção de fármacos.

PALAVRAS-CHAVE: Lemnáceas, lagoa de polimento, remoção, fitoremediação.

INTRODUÇÃO

O esgoto doméstico e industrial contém uma grande variedade de substâncias químicas como fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas e produtos de uso veterinário. Esses compostos formam uma nova classe de poluentes denominada de poluentes emergentes (PPCPs)¹.

Alguns desses poluentes são parcialmente eliminados pelas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE). Estudos mostram que os PPCPs, mesmo detectados em concentrações muito baixas, na ordem de ng.L⁻¹ e µg.L⁻¹, são considerados como motivos de preocupação, pois podem causar efeitos adversos no ecossistema aquático e no ser humano^{2,3,4,5}.

Os poluentes emergentes presentes no esgoto bruto são encaminhados para as ETEs onde são tratados por processos convencionais de água e esgotos. Estes processos convencionais são incapazes de eliminar completamente esses compostos persistentes, sendo necessária a introdução de outros tipos de tratamentos adicionais⁶. No Brasil é relevante ressaltar a existência de uma maior expectativa de ocorrência de fármacos e conservantes em águas residuais devido à carência de estrutura sanitária para o tratamento de esgoto.

Atualmente são utilizadas muitas espécies de macrófitas aquática em estudos que buscam novos tratamentos de águas residuárias por fitorremediação. Estas plantas podem ser aplicadas na superfície de lagoas de polimento e contribuem na remoção de nutrientes, bem como de sólidos suspensos e matéria orgânica⁷.

Pesquisas realizadas com lemnas mostram que estas plantas aquáticas tem capacidade de remover poluentes orgânicos por adsorção e por processos fito metabólicos^{8,9,10}.

O uso das lemnas como tecnologia “*end point*” no tratamento de efluentes está fundamentado na capacidade natural dessas plantas em se desenvolver em ambientes eutrofizados, como em lagoas de tratamento. As lemnas apresentam as características ideais para suportar elevadas cargas de matéria orgânica, sólidos suspensos e nutrientes, além de variações bruscas no pH^{11,12}.

Diante do cenário exposto há uma iminente necessidade em estudar novas formas de tratamentos que sejam eficientes e de baixo custo para remoção dos poluentes emergentes.

Portando, levando-se em consideração os diversos estudos relacionados ao polimento de efluentes domésticos, este trabalho tem o objetivo de avaliar a remoção do fármaco (diclofenaco) do esgoto doméstico da cidade de Ilha-Solteira/ SP, utilizando macrófitas aquáticas da espécie *Lemna minor*.

MATERIAIS E MÉTODOS

A escolha dos compostos estudados nesta pesquisa se deu pela detecção e ocorrência citadas na literatura, assim como a disponibilidade e viabilidade técnica do método analítico utilizado. Portanto o micropolvente avaliado foi o diclofenaco (DIC).

Após coleta e preparação das amostras o processo de detecção dos compostos de interesse foi realizado em três fases: microextração em fase Líquido-Líquida dispersiva (MLLD) método proposto¹³; Análise das amostras por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), permitindo a detecção e quantificação dos micropoluentes.

Localização e montagem do experimento

O município de Ilha Solteira – SP, localizado na região noroeste do Estado de São Paulo, coordenadas geográficas 20° 25' 24,4" de Latitude Sul e 51° 21' 13,1" de Longitude Oeste, altitude de 337 m, possui uma população estimada em 25.064 habitantes¹⁴.

O sistema de tratamento foi composto de um tanque com lemnas (*Lemna minor*), capacidade de 3.000 L, como mostra a Figura 1, o tempo de detenção hidráulica (TDH) foi de 21 dias.

O experimento proposto foi conduzido no Laboratório de Saneamento do Departamento de Engenharia Civil, da UNESP – Campus de Ilha Solteira. O esgoto doméstico utilizado no experimento foi coletado no emissário da Estação Tratamento Esgoto (ETE) de Ilha Solteira.



Figura 1: Vista do aparato experimental composto por um tanque com *L. minor*

Amostras (5,0 mL) de efluentes contendo os micropoluentes foram coletadas diariamente duas vezes ao dia. A primeira amostra foi recolhida no período diurno, pois a interferência da fotodegradação é menor. A segunda amostra foi recolhida no período vespertino onde existe maior incidência da luz solar. As amostras foram transferidas para tubos cônicos de centrifugação de 5,0 mL e a seguir foram submetidas ao método MLLD¹⁵.

As amostras foram acidificadas com ácido clorídrico (1:9), como também foi adicionado 0,25 g de Cloreto de Sódio, os tubos foram então agitados (2,0 minutos). Agentes dispersor e extrator foram utilizados 600µL de acetona seguido de 400 µL de diclorometano (grau HPLC JT Baker), os tubos foram então novamente agitados (2,0 min) e depois centrifugados (3.500 RPM por 3,0 min.). A fase orgânica que permaneceu no fundo do tubo foi transferida para os tubos de ensaio com tampa. A ressuspensão do eluato foi efetuada com 300 µL de metanol e injetado (25,0 µL) em um HPLC, Shimadzu, utilizando Coluna cromatográfica: LC Column Zorbax ODS C18 (150 mm X 4.6 mm ID, partículas 5.0 µm). Os picos cromatograficos foram detectados em comprimento de onda 254 nm¹⁶.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados neste item demonstram a eficiência de remoção das lagoas de polimento em diferentes períodos do dia (manhã e tarde), para o tanque contendo macrófita *Lemma minor*.

Análises preliminares obtidos através do HPLC, qualitativa e quantitativa, demonstrou a presença de diclofenaco (DIC) no efluente da ETE de Ilha Solteira com concentrações média de aproximadamente 19 µg/L. Utilizando este efluente, para o tratamento nos tanques com lemnas com concentração pré-determinada, uma vez que o esgoto foi mantido em reservatórios fechados impedindo a ação da fotodegradação (Figura 2).

Em média, as concentrações de DIC na saída do tanque no período matutino foram de 0,63 µg/L com eficiência de 96,70% de remoção, enquanto que e para o período vespertino, as concentrações foram de 0,73 µg/L, e a sua eficiência de 96,17% (Figura 2). Supõe-se que para este tanque a eficiência durante o período vespertino foi menor, devido o tanque permanecer sombreado na maior parte do período de tempo. Alguns trabalhos científicos relatam remoções semelhantes para DIC utilizando a mesma espécie e, outras pesquisas demonstram utilizando espécies diferentes (tabela 1).

Os poluentes emergentes, tais como DIC, quando expostos a fotólise são degradados¹⁷. Porém, as macrófitas (*L. minor*) formam um tapete que impede a luz solar. Diante deste cenário pode-se afirmar que existem processos de remoção por fitorremediação¹⁰, e por processos de oxidação avançada¹⁸.

A fitorremediação pode ocorrer através de diferentes tipos de processos em lagoas contendo macrófitas, como sorção, difusão e translocação de água. Em suma a remoção de poluentes emergentes por macrófitas deve considerar, além dos processos realizados pelas plantas, os fatores abióticos⁸.

Tabela 1- Relação dos trabalhos que utilizam diferentes espécies de macrófitas aquáticas.

Autor (ano)	Parametro analisado	Espécie utilizada	Eficiência alcançada	TDH (dias)
Reinhold, (2010)	ibuprofeno	<i>Landoltia punctata</i> / <i>L. minor</i>	100%	15 dias
Garcia-Rodríguez et al., (2014)	diclofenaco	<i>Lemna sp.</i>	20-41%	20 dias
	ibuprofeno	<i>Lemna sp.</i>	88- 10%	21 dias
Matamoros et al., (2007)	naproxeno	<i>Typha</i> / <i>Phragmites</i>	50-80%	30 dias
	diclofenaco	<i>Typha</i> / <i>Phragmites</i>	50-80%	30 dias
Shi et al., (2010)	estrona, 17a- etinilestradiol e 17b- estradiol	<i>Lemna sp.</i>	95%	15 dias

* TDH- tempo de detenção hidráulica

Fonte: Elaborado pelo autor

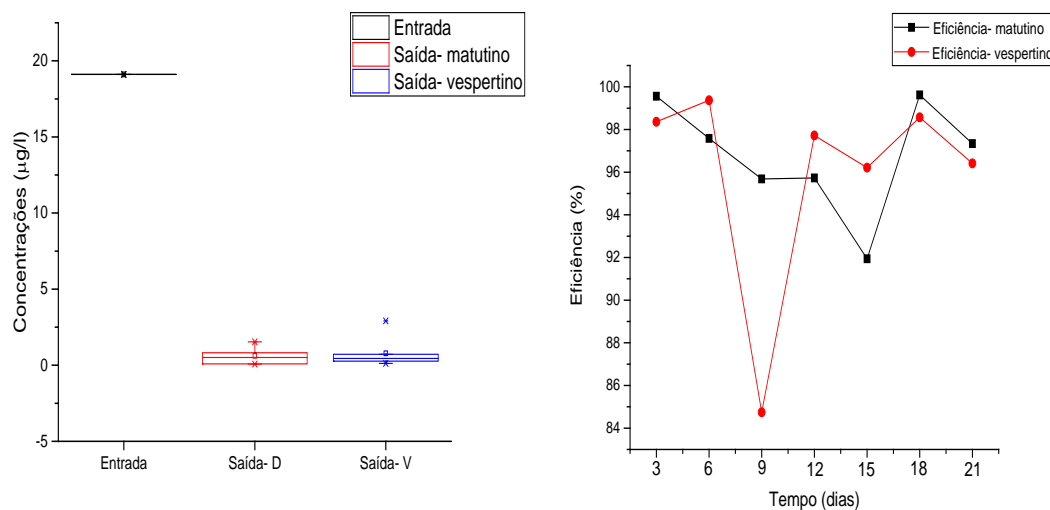


Figura 2a- Comparação entre a entrada e saída do tanque durante o período matutino e vespertino para Diclofenaco; b) Comparação entre as eficiências da entrada e saída do tanque durante período matutino e vespertino para o diclofenaco;

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a presença da espécie utilizada neste estudo pode desempenhar um papel importante na eficiência de remoção de fármacos através de lagoas de polimento. A seleção das espécies de plantas mais adequadas deverão ser realizadas em função dos compostos de interesse. Neste estudo a macrófita *L. minor* mostrou ser eficiente para remoção de diclofenaco (96,70%).

RECOMENDAÇÕES

Desse modo, recomenda-se realizar investigações referentes:

- Avaliar o lodo acumulado no fundo dos tanques.
- Avaliar a biomassa seca das plantas, para saber se existe bioacumulação ou degradação dos compostos estudados.
- Avaliar o polimento do efluente em comparação com o sistema com e sem lemnas.
- Realizar testes de toxicidade com efluente tratado com organismos aquáticos pelas lagoas de lemnas.
- Realizar estudos sobre subprodutos gerados pela degradação do diclofenaco.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pela bolsa de Mestrado concedida.

A FAPESP pelo auxílio concedido para cultivo das Lemnas (Proc.2013/10550-8).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DAUGHTON, C.G. Non-regulated water contaminants: emerging research. Environmental impact assessment, v. 24, 711–732, 2004.
2. BOXALL, A.B.A.; KOLPIN, D.W.; SORENSEN, B.H.; TOLLS, J. Are veterinary medicines causing environmental risk? Environmental science and Technology, Washington, DC v. 37 (15), p. 286A–294A, 2003.
3. TERNES, A.T., JOSS, A., SIEGRIST, H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. Environmental science and Technology, v.38, p. 393a–398a, 2004a,
4. BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
5. GOBEL, A. et al. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. Science of the Total Environment, v. 372, n. 2, p. 361-371, 2007.
6. CAICEDO, J.R.; VAN DER STEEN N.P.; ARCE O.; GIJZEN H.J.; 2000. Effect of Total Ammonia Nitrogen Concentration and pH On Growth Rates of Duckweed (*Spirodela Polyrrhiza*). Water Research, Oxford, vol. 34, p.3829-3835, 2000.
7. SANDERMANN, H. Higher-plant metabolism of xenobiotics – the green liver concept. Pharmacogenetics, v. 4, p.225–241,1994.
8. REINHOLD, D.; SAUNDERS, F. M. Development and application of oxygen production rate assessment to uptake of fluorinated organics by *Lemna minor*. Environmental Toxicology and Chemistry, v .25, p. 3039–3045, 2006a.
9. TRONT, J., REINHOLD, D. Uptake of halogenated phenols by aquatic plants. Journal of Environmental Engineering, v. 133, p. 955–961, 2007.
10. GÁRCIA-RODRIGUEZ, A.; et al. 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, v.12, n. 7, p. 2327-2338, 2015.
11. SKILLICORN, P. W.; SPIRA, W; JOURNEY, W. Duckweed aquaculture, a new aquatic farming system for developing countries. The World Bank, Washington, D.C.1993.
12. TAVARES, F. Eficiência da *Lemna sp* no tratamento de efluentes líquidos de suinocultura e sua utilização como fonte alternativa de alimento para tilápias. 2004. 87f. Dissertação (Mestrado em Aquicultura)- Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC. Florianópolis, 2004.
13. MARTINS, A. P. L. et al. Capacidade da *Typha domingensis* na fitorremediação de efluentes de tanques de piscicultura na Bacia do Iraí - Paraná. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662007000300013&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 1 Set. 2016.
14. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA- IBGE. Ministério das cidades. Rio de Janeiro: [s.n.], 2008. Disponível em: <http://www.cidadessustentaveis.org.br/sites/default/files/arquivos/pesquisa_nacional_saneamento_basico_2008_ibge.pdf>. Acesso em: 13 ago 2016.

15. MARTINS, M.L.; PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) fundamentos e aplicações. 2012.
16. OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S. Separation and preconcentration by dispersive liquid-liquid microextraction procedure: recent applications. *Chromatographia*, v. 74, n. 9-10, p. 651-679, 2011.
17. ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, v.50, n.10,p.1319-1330, 2003.
18. IKEHATA, Keisuke; JODEIRI NAGHASHKAR, Naeimeh; GAMAL EL-DIN, Mohamed. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science and Engineering*, v. 28, n. 6, p. 353-414, 2006.