

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

MARIANE LUZ DOS ANJOS

Avaliação do processo de remoção de fármacos e parabenos de esgoto doméstico em sistema de tratamento baseado em lagoas de lamas

Ilha Solteira
2017

MARIANE LUZ DOS ANJOS

Avaliação do processo de remoção de fármacos e parabenos de esgoto doméstico em sistema de tratamento baseado em lagoas de lamas

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais.

Prof.^a. Dr.^a. Liliane Lazzari Albertin

Orientadora

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

A599a Anjos, Mariane Luz dos.
Avaliação do processo de remoção de fármacos e parabenos de esgoto doméstico em sistema de tratamento baseado em lagoas de lemnas / Mariane Luz dos Anjos. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017
130 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia . Área de conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, 2017

Orientador: Liliane Lazzari Albertin
Inclui bibliografia

1. Saneamento básico. 2. Lemnas. 3. Lagoa de polimento.
4. Fitorremediação.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Avaliação do processo de remoção de fármacos e parabenos de esgoto doméstico em sistema de tratamento baseado em lagoas de lernas

AUTORA: MARIANE LUZ DOS ANJOS

ORIENTADORA: LILIANE LAZZARI ALBERTIN

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA CIVIL, área: RECURSOS HIDRICOS E TECNOLOGIAS AMBIENTAIS pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. LILIANE LAZZARI ALBERTIN
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. MAURICIO AUGUSTO LEITE
Departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. MARIA EDNA TENORIO NUNES
Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada/NEEA / Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos

Ilha Solteira, 16 de fevereiro de 2017

**Dedico esta dissertação, bem como todas
as minhas demais conquistas, a minha mãe e minha irmã, e ao meu namorado
Vinicius que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.**

AGRADECIMENTOS

Agradecer: mostrar, demonstrar gratidão segundo o Aurélio. Gratidão tem muita, a muitas pessoas, em muitos momentos de minha vida. Ao deixar essas linhas de agradecimentos as “minhas pessoas” me deparo com certo medo... Medo de esquecer alguém importante, em algum momento da vida...

A DEUS que, até aqui me sustentou.

À minha mãe, minha irmã e minha sobrinha por fazer esta caminhada mais leve.

À Professora Liliane Lazzari Albertin pela orientação, amizade e paciência.

Ao professor Tsunao pelas contribuições na minha pesquisa.

Ao Professor William Isique que me acolheu de braços abertos, me conduzindo pelo caminho da pesquisa com paciência e maestria que ouviu pacientemente as minhas considerações partilhando comigo as suas ideias, conhecimento e experiências e que sempre me motivou. Quero expressar o meu reconhecimento e admiração pela sua competência profissional e minha gratidão pela sua amizade, por ser um profissional extremamente qualificado e pela forma humana que me ajudou a conduzir minha pesquisa.

Aos meus amigos que fiz em Ilha em especialmente Deb, Cissa e a Bia que sempre me escutaram pacientemente.

Aos meus colegas de laboratório Tatiana, Flaviane, Iara, Paula e Julio que, sempre me ajudaram.

As amigas do grupo Prosas ruins e a todas outras que sempre me motivaram e a todas as minhas amigas que mesmo longe sempre me mandaram energias positivas.

À família Crepaldi que sempre me acolheu durante minha estadia em Ilha Solteira.

Ao meu amigo e companheiro de todas as horas meu namorado Vinicius Rosa que sempre me incentivou e apoiou em todos os momentos e a sua família que me apoiou nesta caminhada.

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa.

RESUMO

A presença de fármacos e parabenos em esgoto doméstico é uma questão de grande preocupação devido 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 de duas macrófitas aquáticas (*Landoltia punctata* e *Lemna minor.*), para remoção de fármacos (Diclofenaco e Naproxeno) e parabenos (Metil e Propil parabeno) do esgoto doméstico. Foram utilizados dois tanques de 3000 mil litros, sendo Tanque A composto por *Landoltia punctata* e Tanque B , *Lemna minor*, foram coletadas amostras a cada três dias durante 21 dias nos períodos diurno e vespertino. Os resultados de remoção para os fármacos do Tanque B, em média 0,63 µg/L(remoção de 96.70%) para diclofenaco e 30,60 µg/L para naproxeno (remoção de 49,29%) respectivamente, enquanto o Tanque A atingiu 3,42 µg/L para diclofenaco e (remoção de 80,4%) 34,47µg/L para naproxeno (remoção de 36,85%). Os resultados para remoções de metilparabeno foi para tanque A (diurno e vespertino) foram de 14,36 e 14,78 µg/l, (remoção de 90,87% e 90,60%), enquanto o tanque B foi de 16,86 µg/L para período diurno (eficiência de 90,61%), 17,22 µg/L, e a sua (eficiência de 89,05%) durante o período vespertino. Para propil parabeno houve uma maior remoção para tanque B de 16,18 µg/L para (PrPP), (eficiência de 89,35%), enquanto que para o período vespertino as concentrações foram de 13,97 µg/L para (PrPP), (eficiência de 90,60%), para o tanque A as concentrações foram em média de saída foi de 59,52µg/L para o propilparabeno, e para o período vespertino foi observado uma eficiência média de 73,73%, com uma concentração de 55,10 µg/L de (PrPP).Esses resultados destacam a importância das lagoas de polimento de lemna para remoção de fármacos e parabenos.

Palavras-chave: Lemnáceas. Lagoa de polimento. Remoção. Fitoremediação.

ABSTRACT

The presence of pharmaceuticals and parabens in domestic wastewater is a question of great concern, due the negative effects on ecosystems and human health. The phytoremediation appears to be an advantageous alternative to removing the micropollutants, the low cost of implantation and maintenance is an attractive factor. The objective of this study was evaluate the capacity of two macrophytes (*Landoltia punctata* and *Lemna minor*), to remove pharmaceuticals (diclofenac and naproxen) and parabens (methyl and propyl paraben) of domestic wastewater. It were used two tanks (3000 liters each), tank A was composed with *Landoltia punctata* and tank B, *Lemna minor*, samples were collected every three days for 21 days, during the morning and evening periods. The results for the removal of the pharmaceuticals were achieved by tank B were 0.63 ug / L (96.70% removal) to diclofenac and 30,60 µg / L of naproxen (removal 49,29 %) respectively, while the tank A reached 3,42 µg / L diclofenac and (80.4% removal) 34,47µg / L of naproxen (36.85% removal). The results achieved for removal of parabens higher for methylparaben to the tank A (morning and evening) were 14.36 and 14,78 µg / L (removal of 90.87% and 90.60%), while tank B was 16.86 ug / L for morning (90.61% efficiency), 17,22 µg / L, and its (89.05% efficiency) during the afternoon. While for propyl paraben there was a greater removal to tank B 16.18 ug / L (PRPP) (89.35% efficiency), whereas for the evening period concentrations were 13,97 µg / L for (PRPP), (90,60% efficiency) to the tank A the concentrations were in average of 59,52µg / L propylparaben, and the evening period had an average efficiency 73.73%, with a concentration of 55.10 ug / L (PRPP) .These results emphasize the importance of *lemna* polishing ponds for removal of pharmaceuticals and parabens.

Keywords: Lemnaceae. Polishing ponds. Removal. Phytoremediation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Principais vias de exposição ao ambiente de fármacos.....	5
Figura 2	- Estrutura molecular do diclofenaco sódico	7
Figura 3	- Estrutura química do Naproxeno.....	8
Figura 4	- Estrutura química metilparabeno (MePB) e propilparabeno (PrPP).....	10
Figura 5	- Árvore simplificada da Araceae, mostrando as subfamílias Aroideae e Lemnoideae (anteriormente Lemnaceae).....	14
Figura 6	- Cladograma representado a família Lemnoideae.....	15
Figura 7	- a) Layout das lagoas da ETE de Ilha Solteira- SP local de captação do efluente tratado. b) Vista aérea da Estação de Tratamento de Esgoto de Ilha solteira- SP	19
Figura 8	- Layout do sistema de tratamento.....	19
Figura 9	- Layout do sistema e dimensões em metros.....	20
Figura 10	- a) Bomba dosadora e b) Inversores de frequência para controle de vazão e b) Inversores de frequência.....	20
Figura 11	- a) Imagem da <i>Landoltia punctata</i> e b) <i>Landoltia punctata</i> em escala (500 µm).....	21
Figura 12	- a) Imagem da <i>Lemna minor</i> e b) <i>Lemna minor</i> aumentada 20 vezes por uma lupa.	21
Figura 13	- a) Ponto de coleta na entrada e b) ponto de coleta na saída.....	22
Figura 14	- Fluxograma preparação das amostras de efluente para fármacos (DIC, NAP) e parabenos (PBs).....	24
Figura 15	- a) Quadro flutuante em PVC e b) Peneiras contendo lemnas.....	25
Figura 16	- a) Ponto de coleta na entrada e b) ponto de coleta na saída.....	25
Figura 17 a	- Perfil cromatográfico de padrões PBs. 1) MePB (Tr: 7.10) e 2) PrPP (Tr: 8.78). LC Column Zorbax ODS C18 (150 mm X 4.6 mm ID, partículas 5.0 µm), comprimento de onda de 254 nm. Ojeda e Rojas (2011).....	32

Figura 17 b	- Figura 16b. Perfil cromatográfico de padrões fármacos (DIC e NAP). 1) NAP (Tr: 18.39), 2) DIC (Tr: 19.54), C18 (modelo Shim-pack) com 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5 µm, comprimento de onda: 220 nm (linha cinza claro) e 280 nm (linha cinza escuro).....	32
Figura 18	- Dados coletados nas entradas e saídas dos tanques com lemnas para análise de Temperatura (°C); Tanque A: <i>L. punctata</i> ; Tanque B: <i>L. minor</i>	38
Figura 19	- Dados coletados nas entradas e saídas dos tanques com lemnas para análise de DQO (mg/L); Tanque A: <i>L. punctata</i> ; Tanque B: <i>L. minor</i>	40
Figura 20	- Dados coletados nas entradas e saídas dos tanques com lemnas para análise de Sólidos Suspensos Totais (mg/L); Tanque A: <i>L. punctata</i> ; Tanque B: <i>L. minor</i>	45
Figura 21	- Distribuição dos valores de Oxigênio Dissolvido (mg/L) na entrada e saídas dos Tanques A e B; Tanque A: <i>L. punctata</i> ; Tanque B: <i>L. minor</i>	43
Figura 22	- Valores médios de pH na entrada e saída dos tanques; Tanque A: <i>L. punctata</i> ; Tanque B: <i>L. minor</i>	50
Figura 23	- Valores médios de turbidez na entrada e saída dos tanques. ; Tanque A: <i>L. punctata</i> ; Tanque B: <i>L. minor</i>	51
Figura 24	- Valores médios de condutividade na entrada e saída dos tanques; Tanque A: <i>L. punctata</i> ; Tanque B: <i>L. minor</i>	52
Figura 25	- Dados coletados nas entradas e saídas dos tanques com lemnas para análise de Nitrogênio Total (mg/L); Tanque A: <i>L. punctata</i> ; Tanque B: <i>L. minor</i>	54
Figura 26	- Comparação entre a entrada e saída do tanque A durante o período diurno e vespertino para Diclofenaco; Tanque (A): <i>L. punctata</i> ; Tanque (B): <i>L. minor</i>	57
Figura 27	- Comparação entre as eficiências da entrada e saída do tanque A durante período diurno para o diclofenaco;	58

Tanque (A): *L. punctata*; Tanque (B): *L. minor*.....

Figura 28	- Comparação entre os teores de naproxeno para entrada e saída do tanque A durante os períodos diurno e vespertino ; Tanque (A): <i>L. punctata</i> ; Tanque (B): <i>L. minor</i>	60
Figura 29	- Comparação entre as eficiências de remoção para a entrada e saída dos tanques A e B durante os períodos diurno e vespertino para naproxeno; Tanque (A): <i>L. punctata</i> ; Tanque (B): <i>L. minor</i>	61
Figura 30	- Comparação entre entrada e saída do tanque A durante o período diurno e vespertino para metilparabeno. ; Tanque (A): <i>L. punctata</i> ; Tanque (B): <i>L. minor</i>	64
Figura 31	- Comparação entre as eficiências de remoção para a entrada e saída dos tanques A e B durante os períodos diurno e vespertino para metilparabeno; Tanque (A): <i>L. punctata</i> ; Tanque (B): <i>L. minor</i>	65
Figura 32	- Comparação entre os teores de propilparabeno para entrada e saída do tanque A durante os períodos diurno e vespertino; Tanque (A): <i>L. punctata</i> ; Tanque (B): <i>L. minor</i> ..	67
Figura 33	- Comparação entre as eficiências de remoção para a entrada e saída dos tanques A e B durante os períodos diurno e vespertino para metilparabeno; Tanque (A): <i>L. punctata</i> ; Tanque (B): <i>L. minor</i>	68
Figura 34	- Gráfico de autovalores referentes aos micropoluentes (parabenos e fármacos) fito remediados por <i>Landoltia punctata</i> (Tanque A) e <i>Lemna minor</i> (Tanque B).....	76
Figura 35	- Gráfico de pesos para as variáveis referentes aos índices de qualidade do esgoto para os tanques A e B.....	78
Figura 36	- Gráfico de escores de PC1 x PC2 para os micropoluentes (farmacos e parabenos) fitorremediados por <i>Landoltia punctata</i> e <i>Lenma minor</i>	80
Figura 37	- Gráfico de autovalores referentes aos micropoluentes (parabenos e farmacos) fitorremediados por <i>Landoltia</i>	83

punctata (Tanque A) e *Lemna minor* (Tanque B).....

Figura 38 - Gráfico de pesos para as variáveis referentes aos micropoluentes (parabenos e fármacos) fitorremediados por *Landoltia punctata* (Tanque A) e *Lemna minor* (Tanque B).....

85

Figura 39 - Gráfico de escores de PC1 x PC2 para os micropoluentes (fármacos e parabenos) fitorremediados por *Landoltia punctata* e *Lenma minor*.....

87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Concentrações médias de fármacos detectados em ambientes aquáticos.....	6
Tabela 2	- Concentração de parabenos encontrados em afluente e efluente de ETEs (ng.L-1).....	11
Tabela 3	- Variáveis analisadas, frequência de amostragem e método de análise.....	26
Tabela 4	- Gradientes de eluição utilizados na separação dos picos cromatográficos de PBs (Metil e Propil parabenos) e fármacos (DIC e NAP) RIBEIRO et al., (2007) e VERBINNEN et al., (2010).....	29
Tabela 5	- Teores de fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$), estrutura química e perfil espectrofotométrico dos PBs e fármacos (DIC e NAP).	31
Tabela 6	- Resultados do teste de Student, percentuais de recuperação, desvio padrão relativo e exatidão para os analitos de PBs (MP e PP) e fármacos (DIC e NAP) em amostras do efluente de esgoto fortificadas nos três níveis propostos realizados através do método MLLD.....	35
Tabela 7	- Variáveis climáticas registradas durante o período de estudo.....	37
Tabela 8	- Caracterização do efluente e eficiências de remoção utilizando lagoa de lemna.....	39
Tabela 9	- Relação dos trabalhos que utilizam diferentes espécies de macrófitas aquáticas.....	48
Tabela 10	- Correlação de Pearson e eficiência de remoção efetuados para os parabenos (MePP e PrPP) e fármacos (DIC e NAP).....	58
Tabela 11	- Correlação de Pearson efetuado para turbidez, condutividade e pH	72
Tabela 12	- Corresponde aos autovetores extraídos para os índices de qualidade os quais fornece coeficientes para equações.....	88

Tabela 13 - Índice dos valores de autovetores, percentuais de variância e índice acumulativo para as variáveis dos índices de qualidade de esgoto dos tanques A e B.....	
	74
Tabela 14 - Matriz de autovetores para os micropoluentes fitorremediados por <i>Landoltia punctate</i> (Tanque A) e <i>Lemna minor</i> (Tanque B).	90
Tabela 15 - Índice dos valores de autovetores, percentuais de variância e índice acumulativo para as variáveis de micropoluentes.....	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

PPCPS	Pharmaceuticals and personal care products
PNSB	Pesquisa nacional de Saneamento básico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
DIC	Diclofenaco
NAP	Naproxeno
PBs	Parabenos
MePB	Metilparabeno
PrPP	Propilparabeno
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
HPLC	High performance liquid chromatography
TDH	Tempo de detenção hidráulica
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
DLLME	Microextração líquido- líquido dispersiva
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
LLME	Extração líquido- líquido
SPE	Extração em fase sólida
HLLE	Extração líquido- líquido homogênea
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
a.	ÁGUAS RESIDUAIS DOMÉSTICAS.....	18
b.	CARACTERIZAÇÃO E OCORRÊNCIA DOS COMPOSTOS DE INTERESSE.....	19
3.3	FITORREMEDIAÇÃO.....	27
3.4	DESCRIÇÃO DAS <i>LEMNAS</i>	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	LOCALIZAÇÃO E MONTAGEM DO EXPERIMENTO.....	33
4.1.1	Espécies utilizadas	36
4.1.2	Equipamentos e materiais de consumo utilizados	38
4.2	COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	39
4.2.1	Coleta	39
4.2.2	Manutenção e retirada das plantas	40
4.2.3	Monitoramento e caracterização do esgoto no sistema de polimento	42
4.2.4	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	43
4.2.5	Microextração Líquido - Líquido (LLME)	44
4.3	VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO.....	45
4.3.1	Uso da eluição gradiente.....	45
4.4	VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE FÁRMACOS.....	47
4.4.1	Seletividade	47
4.4.2	Precisão e exatidão	53
4.5	ESTATÍSTICA.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	VARIÁVEIS CLIMÁTICAS.....	54
5.2	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DAS CARGAS DO ESGOTO.....	56
5.2.1	Demanda uímica de Oxigênio- DQO	58
5.2.2	Sólidos suspensos totais	60
5.2.3	Oxigênio dissolvido (OD) e potencial hidrogeniônico (pH)	62
5.2.4	Turbidez e condutividade	64
5.2.5	Nitrogênio total	67
5.3	REMOÇÃO DE FÁRMACOS.....	69
5.4	REMOÇÃO DE PARABENOS.....	76

6	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON	83
7	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	87
7.1	ANÁLISES DOS MICROPOLUENTES	95
8	CONCLUSÕES.....	102
9	RECOMENDAÇÕES.....	102
	REFERÊNCIAS.....	104

1 INTRODUÇÃO

A indústria de produtos químicos e farmacêuticos ocupa um lugar de destaque, tanto no âmbito nacional quanto no internacional, devido às grandes quantidades de produtos lançados anualmente. Apenas nos Estados Unidos são registrados de 1.200 a 1.500 novas substâncias químicas por ano. Estes compostos ainda são empregados nas mais diversas áreas da saúde humana e animal, sendo que a maior parte dos princípios ativos adotam compostos orgânicos biologicamente ativos (A primeira vez que a sigla é usada (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- EPA, 2006).

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 a classe de poluentes denominada de poluentes emergentes (PPCPs) (DAUGHTON, 2004).

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 adicionais (GÖBEL et al., 2007). 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.

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 mg.L^{-1} , são considerados como motivos de preocupação, pois podem causar efeitos adversos no ecossistema aquático e no ser humano (BOXALL et al., 2003; TERNES et al., 2004a; REEMTSMA; JEKEL, 2006; BILA; DEZOTTI, 2007).

Segundo dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – PNSB (dados obtidos pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- IBGE (2002), 82% desses efluentes são descartados em corpos d'água que são utilizados para abastecimento (SODRE, 2010).

Os efeitos adversos da presença de micropoluentes emergentes e seus metabólitos em ambientes aquáticos incluem toxicidades letais e subletais em organismos aquáticos e terrestres, desregulação endócrina, genotoxicidade e desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas. É importante destacar a estabilidade desses compostos na água e o seu potencial para bioacumulação na vida aquática (PEAKE; BRAUND, 2009).

As tecnologias que diminuem a concentração das descargas de poluentes orgânicos em corpos d' água já são estudadas (ozonização, ultrafiltração e processo de oxidação avançada), porém seu custo dessas tecnologias ainda é elevado. Entretanto, a fitorremediação, uma técnica de tratamento que utiliza plantas e microrganismos associados para retirar poluentes orgânicos ou inorgânicos do ambiente, é uma técnica que, além de ser de baixo custo, também está ganhando espaço nas pesquisas científicas, pois possui capacidade de remoção de diferentes poluentes e, principalmente, facilidade de implantação (SUSARLA et al., 2002; ZWIENER; FRIMMEL, 2000; TERNES et al., 2003).

São utilizadas muitas espécies de macrófitas aquáticas em estudos que buscam novos tratamentos de águas residuais por fitorremediação. Estas plantas podem ser aplicadas na superfície de lagoas e contribuem para a remoção de nutrientes, bem como de sólidos suspensos e matéria orgânica (CAICEDO et al., 2000).

Estudos realizados por Martins et al. (2007) comprovam ainda que este tipo de tratamento possui capacidade de atenuar a concentração de diferentes tipos de compostos simultaneamente.

Pesquisas realizadas com lemnas mostram que estas plantas aquáticas tem capacidade de remover poluentes orgânicos por adsorção e por processos fito metabólicos (SANDERMANN, 1994; REINHOLD; SAUNDERS, 2006a; TRONT et al., 2007; GÀRCIA- RODRIGUEZ et al., 2015).

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 (SKILICORN et al., 1993; TAVARES, 2004).

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.

2 OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa foi avaliar a remoção de fármacos (diclofenaco e naproxeno) e parabenos (metil e propil parabeno) do esgoto doméstico da cidade de Ilha-Solteira/ SP, por meio de sistema de tratamento baseado em macrófitas aquáticas das espécies *Landoltia punctata* e *Lemna minor*.

Para atingir o objetivo central pretende-se:

- ✓ Avaliar o potencial de remoção dos micropoluentes por sistemas de tratamento baseado em lemnas;
- ✓ Comparar qual das espécies apresenta a melhor eficiência na adsorção dos micropoluentes;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

a. ÁGUAS RESIDUAIS DOMÉSTICAS

O termo esgoto é utilizado para caracterizar os despejos provenientes das diversas modalidades do uso e da origem das águas, tais como: as de uso doméstico, comercial, industrial, as de utilidades públicas, de áreas agrícolas, de superfície, de infiltrações, pluviais, e outros efluentes sanitários. O esgoto doméstico é composto basicamente de excrementos gerados pelo homem tais como: papel, restos de alimentos, sabão e águas de lavagem. Em climas quentes, o esgoto perde rapidamente o oxigênio dissolvido, tornando-se séptico (JORDÃO; PESSÔA, 1995).

A disposição de esgotos brutos em corpos receptores naturais, como lagos, rios e oceanos, é uma alternativa que foi e ainda é empregada de forma intensa. Dependendo da carga orgânica lançada, os esgotos provocam a total degradação do ambiente ou, em outros casos, o meio demonstra ter condições de receber e de decompor os contaminantes até alcançar um nível em que não cause problemas ou

alterações no ecossistema local e circunvizinho (ANDRADE NETO; CAMPOS, 1999).

Segundo Jordão e Pessôa (1995), a composição dos esgotos domésticos é aproximadamente 99,9 % de água e 0,1 % de sólidos. Destes, 70 % são sólidos orgânicos (proteínas, carboidratos, gorduras) e 30 % são sólidos inorgânicos (areia, sais e metais). A água é apenas o meio de transporte das inúmeras substâncias orgânicas, inorgânicas e microrganismos eliminados pelo homem diariamente.

b. CARACTERIZAÇÃO E OCORRÊNCIA DOS COMPOSTOS DE INTERESSE

I. Fármacos

Estudos realizados desde a década de 1970 caracterizaram a presença de resíduos de fármacos em rios e efluentes de estações de tratamento de esgoto. O uso de medicações é crescente no mundo inteiro, por exemplo, a Itália, durante 1997 e 2001, consumiu cerca de 1500 toneladas de medicamentos (CALAMARI et al., 2003). Conforme dados obtidos pela ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2013), o Brasil está entre os maiores consumidores do mundo.

O aparecimento de compostos emergentes em matrizes ambientais está associado ao uso exagerado e à enorme produção de produtos químicos aliados à falta de políticas pública de controle, que tem agravado a situação do cenário atual (SODRÉ et al., 2007).

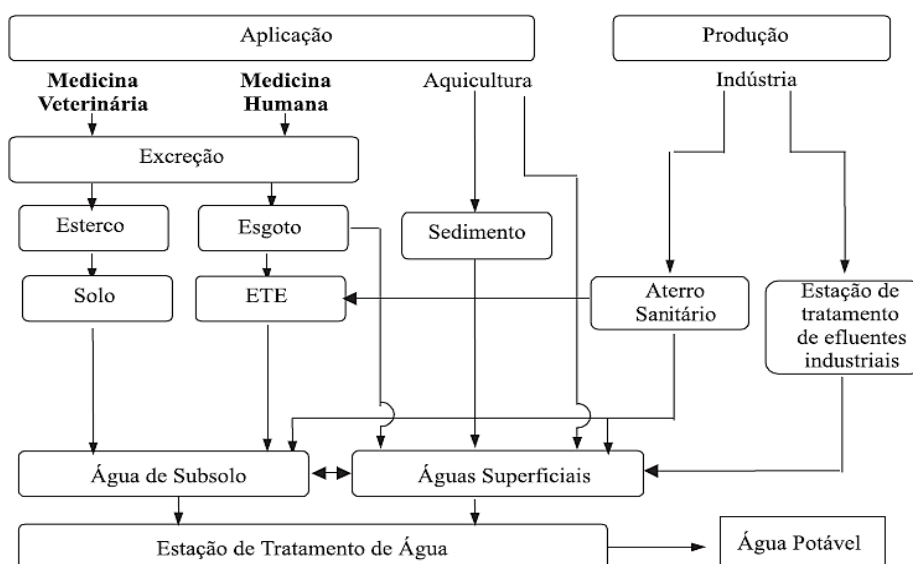
Depois do uso, esses compostos são parcialmente metabolizados e excretados na urina e fezes, e posteriormente entram nas ETEs, onde são tratados, simultaneamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos do efluente. Entretanto, tem sido mostrado que alguns desses fármacos não são completamente removidos nas ETEs. Adicionalmente, produtos farmacêuticos podem acarretar potenciais riscos para o ecossistema aquático, bem como desregulação endócrina (DE) e efeitos colaterais graves, já que são originalmente fabricados para causarem efeitos biológicos específicos. Os compostos emergentes se tornaram um problema ambiental em todo o mundo (SIM et al., 2010).

Estudos envolvendo moluscos, crustáceos, peixes, répteis, pássaros e alguns mamíferos sugerem possíveis alterações na saúde humana envolvendo o sistema

reprodutivo, como câncer de mama e de testículo, além da infertilidade masculina, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e DE podem estar relacionadas à exposição à micropoluentes emergentes, sendo que alguns desses poluentes apresentam efeito acumulativo (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Há várias fontes possíveis e rotas para a ocorrência de fármacos no ambiente aquático. Santos et al. (2010) descrevem as principais vias de exposição ao ambiente para os diferentes tipos de fármacos, que podem ser observados na Figura 1. Essas drogas são parcialmente metabolizadas e excretadas na urina e fezes, seguindo para o sistema de coleta de esgoto por meio de esgotos sanitários.

Figura 1- Principais vias de exposição ao ambiente de fármacos



Fonte: Bila e Dezotti (2003).

Em várias partes do mundo fármacos, como hormônios, analgésicos, anti-inflamatórios e antibióticos, têm sido detectados em esgoto doméstico, águas superficiais e subterrâneas, na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (MELO, *et al.*, 2009). Conforme mostrado na Tabela 1, a presença de fármacos residuais no esgoto doméstico e águas naturais é um relevante assunto abordado internacionalmente.

-

Tabela 1- Concentrações médias de fármacos detectados em ambientes aquáticos

Fármaco	Concentração média	Matriz	Referência
Diclofenaco	230,0 ng L ⁻¹	Efluente de ETE Espanha	Rodil et al., (2012)
	96,0 – 115,0 ng L ⁻¹	Água superficial/Brasil	Montagner e Jardim (2011)
Naproxeno	8,6 µg L ⁻¹	Esgoto bruto/Finlândia	Vieno et al., (2005)
	4,603 mg L ⁻¹	Esgoto bruto/ Brasil	Américo, (2010)

Fonte: Elaborado pelo autor

a) Diclofenaco sódico

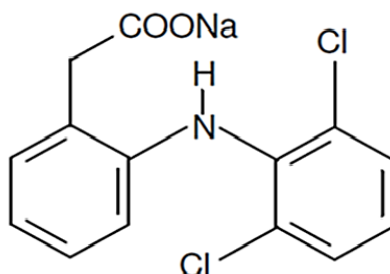
O diclofenaco sódico é encontrado comercialmente como Voltarem®, entre outras denominações. O diclofenaco (DIC) é um exemplo de fármaco não esteróide, largamente comercializado; este princípio ativo possuiu propriedades antirreumática, anti-inflamatória, analgésica e antipirética. O DIC é um dos medicamentos mais vendidos no Brasil, pois ele tem ampla diversidade de aplicações (REYNOLDS, 1996; CASTRO, 2005).

O estudo da remoção desses compostos ativos é de grande importância devido às elevadas taxas de consumo e ao impacto que esses compostos causam ao meio ambiente. As dificuldades observadas de remoção do DIC em tratamentos convencionais de esgotos abrem precedentes para a utilização de novas técnicas não convencionais e mais baratas, como a técnica de fitorremediação (DI BERNARDO et al., 2005).

O DIC é eliminado em um curto período de tempo após ser administrado via oral (tempo de meia-vida é de aproximadamente 2 horas). No entanto, aproximadamente 65% da dose ingerida são excretadas na urina; ou excretada na forma inalterada de metabólitos conhecidos como: 3 hidroxí-diclofenaco; 4-5-diidroxícloro-diclofenaco (ZHANG et al., 2008).

A fórmula molecular (Figura 2) é dada por 2-[(2,6-diclofenil) benzenoacetato de sódio, conhecido como diclofenaco sódico, C₁₄H₁₀C₁₂NNaO₂, com massa molar de 318,13 g mol⁻¹. O DIC é considerado um ácido fraco com pH ≤ 4,0. O DIC é mais solúvel em pH na faixa de 7,0 a 8,0 (VIENO et al., 2007; ZHANG et al., 2008).

Figura 2- Estrutura molecular do diclofenaco sódico



Fonte: Vieno et al. (2007) e Zhang et al. (2008).

Existem poucas pesquisas na literatura que relatam a toxicidade crônica do DIC e da sua mistura com outros compostos à saúde humana e ao ecossistema aquático. Segundo Flaherty e Dodson (2005), a toxicidade de misturas de fármacos pode ser imprevisível e de forma complicada quando analisados individualmente. Na legislação brasileira não existe regulamentação para controle de resíduos de fármacos em efluentes domésticos. Este fato pode estar associado à falta de conhecimento sobre o grau de toxicidade aguda e principalmente crônica desses compostos à saúde humana (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA-ANVISA, 2004; BRASIL, 2005).

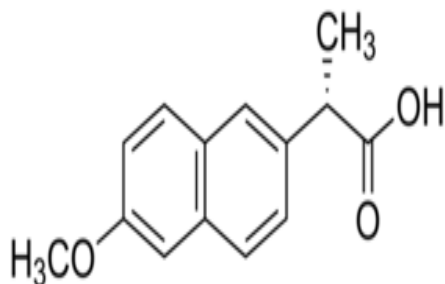
Estudos realizados por Loos et al. (2009) utilizando cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria LC-MS/MS analisaram 35 tipos de contaminantes orgânicos em 100 amostras de 27 países europeus. Ao final do estudo os autores sugeriram que a concentração limite de DIC em águas superficiais de 100 ng L⁻¹ representava um risco ambiental para ecossistema aquático e a saúde dos seres humanos.

b) Naproxeno

O Naproxeno (NAP) é obtido através de uma sequência de reações, esterificação, alquilação e hidrólise do 6- metoxinaftaleno. Denominado ácido (S)-2-

(6-metoxi-2-naftil)propiónico. A fórmula do naproxeno é (C₁₄H₁₄O₃) sua estrutura molecular é apresentada pela Figura 3 (AMARAL, 1997; SOVIZI, 2010).

Figura 3- Estrutura química do Naproxeno.



Fonte: Elaborado pelo autor

Este fármaco possui ação anti-inflamatória no tratamento de muitas doenças como bursite, tendinite, e contusões. O NAP é um fármaco com liberação prolongada, sendo esta característica fundamentada na liberação gradual do fármaco e controle da sua concentração plasmática em níveis terapêuticos (PEZZINI et al., 2007).

O NAP como os muitos outros fármacos é amplamente usado pela população, uma vez que a prescrição médica não é necessária, sendo facilmente adquiridos em qualquer farmácia (ANVISA, 2003).

Richardson e Bowron (1985) relataram a presença de fármacos em rios do Reino Unido em concentrações de 1 µg L⁻¹, como foi encontrado também o NAP em efluente de ETE no Canadá (ROGERS et al., 1986).

Os bioensaios realizados com NAP e alguns de seus subprodutos indicaram que este composto afeta a reprodução de crustáceos, o crescimento de algas e a reprodução de rotíferos podendo resultar na morte destes organismos (ISIDORI et al., 2005).

II. Parabenos

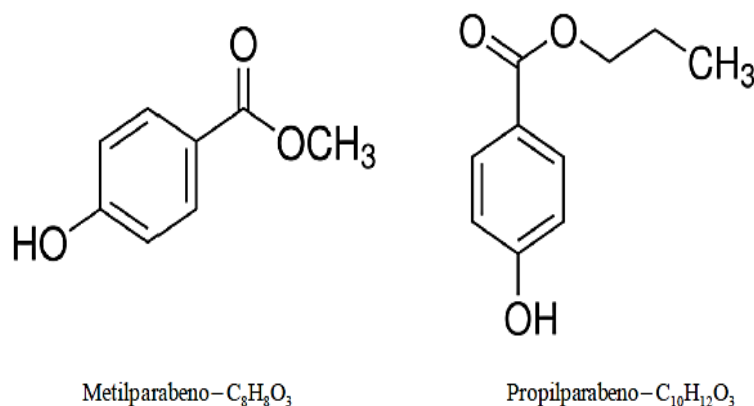
Os conservantes químicos como os parabenos (PBs) são substâncias que previnem, impedem ou retardam a deterioração de cosméticos, fármacos e alimentos por ação de microrganismos. Destacam-se quatro fatores primordiais para eficiência de um agente antimicrobiano: efeito do pH, efeito do grau de dissociação do ácido (pKa), ação específica do agente antimicrobiano e a concentração também deve ser levada em consideração uma vez que concentrações baixas podem ser metabolizadas pelos microrganismos que eles deveriam inibir (ANTUNES; CANHOS, 1983).

Os PBs são utilizados como conservantes desde 1930. São compostos biologicamente ativos cujo objetivo é inibir o crescimento de microrganismos em diferentes produtos, além de preservá-los contra contaminação externa. São compostos considerados emergentes pela falta de conhecimento dos reais impactos que estes podem trazer à saúde humana e ao meio ambiente (CARLSSON et al., 2006; CABALEIRO et al., 2014).

Sete diferentes parabenos são utilizados como conservantes: etilparabeno, metilparabeno, propilparabeno, isopropilparabeno, butilparabeno, isobutilparabeno e benzilparabeno (LI; LI; RANDAK, 2011). Muitas vezes uma mesma mistura pode conter dois ou mais parabenos nas formulações de cosméticos, fármacos e alimentos, por apresentarem efeito sinérgico. Destes sete parabenos, o metil e o propil são os mais utilizados por serem os mais baratos e possuírem estabilidade metabólica e resistência à biodegradação (LI; LI; RANDAK, 2011; SONI, 2005; ZOTOU et al., 2010).

Metil (MePB) e propilparabeno (PrPP) são os mais utilizados. Ambos os compostos são comumente encontrados em cosméticos, perfumes, desodorantes, produtos para o cabelo, maquiagem, além de produtos alimentares como refrescos, enlatados de frutas e vegetais, geléias, molhos e medicamentos como pomadas antifúngicas (NÚÑES et al., 2008). Os parabenos são amplamente utilizados, pois apresentam características inertes inodoros e insípidos, possuem estabilidade química e térmica, são permitidos por agências reguladoras. A Figura 4 apresenta as estruturas químicas e moleculares de MePB e PrPP.

Figura 4 - Estrutura química metilparabeno (MePB) e propilparabeno (PrPP)



Fonte: Sonl et al. (2005) Bledzka et al. (2014).

Pesquisas realizadas com animais demonstram que os PBs são rapidamente absorvidos pelo trato gastrointestinal e chegam à corrente sanguínea onde são hidrolisados a ácido p-hidroxibenzóico, conjugado e, por fim, excretados pela urina. A grande parte de uma dose administrada de PBs pode ser recuperada de 5 a 72 horas como ácido p-hidroxibenzóico ou o seu conjugado (CARREIRA, 2008; SONI et al., 2005).

Estudos realizados por pesquisadores britânicos encontraram PBs em baixas concentrações na forma não hidrolisada, em amostras de tecidos coletados de tumores de câncer de mama (MELO, 2012).

Bila e Dezotti (2007) confirmaram a presença de PBs nas águas de rios e em esgoto sanitário em concentração média de 15 a 400 ngL⁻¹, estes autores concluíram ainda que a exposição frequente à PBs podem causar efeitos adversos como: diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos. Apesar de haver pesquisas recentes sobre PBs, existe a necessidade eminente de maior fundamentação científica que comprovem a relação dos PBs atuarem como DE e carcinogênico.

O controle sobre a quantidade de PBs presentes em cosméticos é feita pela ANVISA no Brasil, que estabeleceu como limite, por meio da RDC nº 162/01

(ANVISA, 2012), as concentrações máximas de 0,4% de cada PBs e o máximo de 0,8% de PBs totais nos produtos cosméticos. As mesmas concentrações são estabelecidas por países da União Europeia, Estados Unidos e Canadá (CARREIRA, 2008).

Bledzka et al. (2014), em sua revisão de literatura sobre da ocorrência de PBs no ambiente, concluiu que o sistema de ETEs (constituídas somente por tratamentos biológicos) são os principais meios de contaminação ambiental devido à sua incapacidade de retê-los por completo. A Tabela 2 expõe os trabalhos reunidos por Bledzka et al. (2014), onde as concentrações de MePB e PrPP (os mais utilizados e detectados em matrizes ambientais) são dadas em ng.L^{-1} .

Tabela 2- Concentração de parabenos encontrados em afluente e efluente de ETEs (ng.L^{-1})

Região Amostral	País	Metilparabeno	Propilparabeno	Referências
(Unidades)	Canadá	12,500 – 79,600	ND	Loraine & Pettigrove (2006)
Afluente (8 ETEs)				
Efluente (8 ETEs)		ND - 3830	ND	
Afluente (3 ETE)	Espanha	290 – 10,000	520 - 2800	González-Mariño <i>et al.</i> , (2011)
Efluente (3 ETE)				
Afluente (7 ETEs)	Suíça	65 - 9880	43 - 1540	Jonkers et al. (2009)
Efluente (7 ETEs)				

ND: Não Detectado

Fonte: Bledzka et al. (2014).

Pode-se observar por meio dos dados obtidos no trabalho de Bledzka et al. (2014), os tratamentos biológicos atenuam as taxas de PBs ainda que não sejam totalmente retidos.

Em outros estudos com parabenos MePB e PrPP foi detectada a presença dos compostos na maior parte das ETE, os níveis entre 5 - 202 ng e 4-44 ng, respectivamente. As concentrações de MePB e PrPB em lodos provenientes das ETEs municipais foram semelhantes, até 91 ng e 8 ng, respectivamente (ALBERO et al., 2012; NIETO et al., 2009; YU et al., 2011).

Reinhold e Saunders, (2006a), relataram que as macrófitas aquáticas do gênero das lemnas desempenharam um papel importante na fitorremediação de poluentes fluorados presente nas águas de superfície.

Azeez e Sabbar (2012), utilizaram a espécie *L. minor* para tratamento de águas residuais provenientes de uma refinaria de petróleo, esta macrófita apresentou significativos valores de remoção para metais pesados, onde houve uma remoção de 98,7% de chumbo, 99,8% de cobre, 99,6% de cádmio e 72% de zinco, considerando as concentrações iniciais de 16 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 12 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 5,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 43 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente. Este fato para as concentrações segundo o autor ocorre devido à capacidade da planta em absorver metais e posteriormente acumular nos seus tecidos.

Dabre e Harvey (2008), consideram que o uso contínuo de parabenos provavelmente vem aumentando a incidência de câncer de mama, interfere nas funções reprodutoras masculinas, influência no desenvolvimento de melanoma maligno, onde este tipo de câncer se mostrou ser influenciado por estimulação estrogênica. A remoção através de lagoas de polimento de lemnas surge como uma alternativa barata e eficiente para atenuação destes compostos em corpos d' água.

3.3 FITORREMEDIAÇÃO

A fitorremediação consiste na técnica de tratamento utilizada em casos de contaminação ambiental de água, sedimentos e solos. Utilizam-se plantas e seus microrganismos associados para retirar poluentes orgânicos ou inorgânicos do ambiente que, por processos biológicos, removem, acumulam ou decompõem substâncias tóxicas ou indesejáveis presentes em ambientes poluídos. Os poluentes inorgânicos não podem ser degradados, mas podem ser fitorremediados via estabilização ou sequestro nos tecidos vegetais (RAI, 2009; SALT, 1998; PILON-SMITS, 2005).

A fitorremediação consiste em uma das formas mais viáveis, tanto ecológica quanto economicamente. Esta técnica oferece várias vantagens, como o tratamento de áreas extensas e custos de implementação inferiores àqueles alcançados pelos métodos físico-químicos, com possibilidades de remediar água, solo e subsolo contaminados. A fitorremediação é uma tecnologia que está ganhando espaço em diversas indústrias e agências governamentais, devido à combinação do baixo custo, quando comparada aos tratamentos convencionais, e à alta eficiência que a técnica demonstrou (PILON-SMITS, 2005).

A utilização da técnica é baseada na seletividade, natural ou artificial, que algumas espécies apresentam a determinados mecanismos de ação ou diferentes tipos de compostos (PIRES et al., 2003).

Classifica-se a fitorremediação de acordo com o mecanismo que a planta utiliza para remediar a área, como: rizorremediação, estimulação da biorremediação por fungos ou outros microrganismos localizados no sistema solo- raiz; fitoextração, absorção e acumulação de compostos nos tecidos das plantas; fitoestabilização, estabilizar os poluentes no solo, prevenindo perdas por erosão ou lixiviação; fitoadsorção, adsorção dos compostos no sistema radicular (PILON-SMITS, 2005).

A fitorremediação ocorre quando as espécies de plantas preenchem determinados pré-requisitos, como: ser tolerante à acumulação do poluente, de forma a manter as funções celulares mesmo na presença de grandes quantidades do poluente; produzir grandes quantidades de biomassa e ser capaz de se adaptar às condições do ambiente; ser de fácil colheita, possuir capacidade de crescimento rápido de propágulos e apresentar resistência a pragas e a doenças (OLIVEIRA et al., 2006).

A atividade bacteriana e processos físico-químicos que incluem sedimentação também estão envolvidos neste mecanismo da fitorremediação. As plantas fornecem superfície e substrato para que ocorra o crescimento bacteriano e alteram o ambiente físico-químico da água e da rizosfera. As plantas do tipo macrófitas aquáticas apresentaram excelentes resultados na redução dos níveis de poluente (NH_3 , NH_4^+ , DBO, DQO, SS, coliformes e metais pesados) em corpos d' água (GODFREY et al., 1985).

A família de plantas aquáticas comumente utilizadas em fitorremediação é a família Lemnaceae. As Lemnáceas são uma família de pequenas plantas vasculares

flutuantes que crescem rapidamente em condições favoráveis (UYSAL; TANER, 2010).

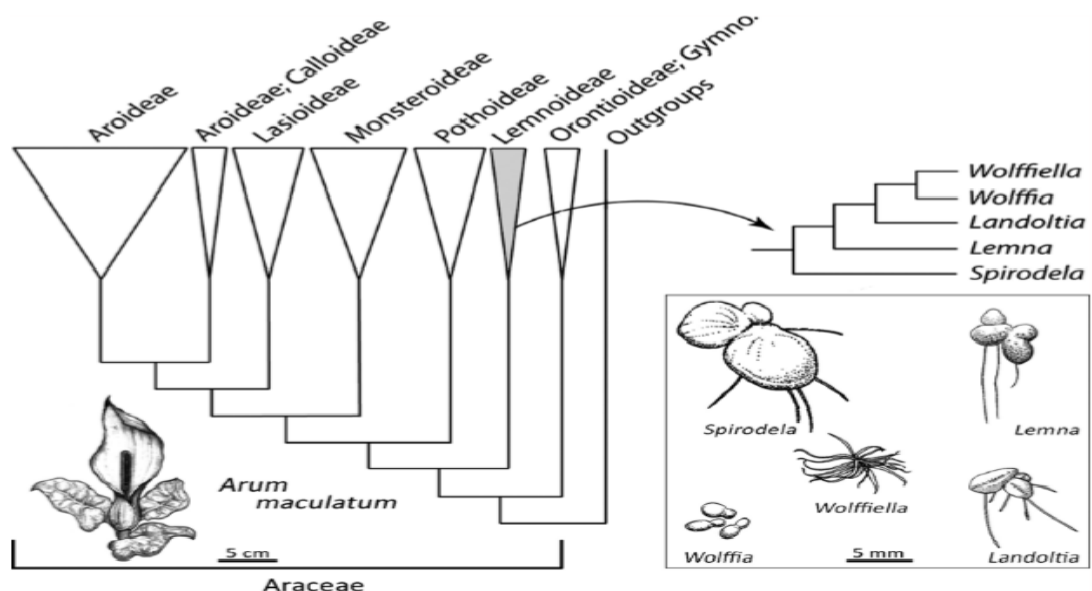
3.4 DESCRIÇÃO DAS LEMNAS

As espécies utilizadas pertencem à subfamília *Lemnoideae*, do gênero *Landoltia* e *Lemna*, as espécies *Landoltia punctata* e *Lemna minor* estão apresentada na Figura 5. A sua escolha foi principalmente por ser uma das espécies que possuem capacidade de remoção de nutrientes, poluentes emergentes orgânicos e por dar continuidade às pesquisas realizadas por Garcia et al. (2015).

A sub-família *Lemnoideae* consiste em 5 gêneros: *Spirodela*, *Landoltia*, *Lemna*, *Wolffia* e *Wolffiella*, com cerca de 40 espécies distribuídas pelo mundo, conforme representado na

Figura 5 a árvore simplificada, representando a família Araceae (IQBAL, 1999).

Figura 5- Árvore simplificada da família Araceae, mostrando as subfamílias Aroideae e Lemnoideae (anteriormente Lemnaceae)



Fonte: K e Niklas (2014).

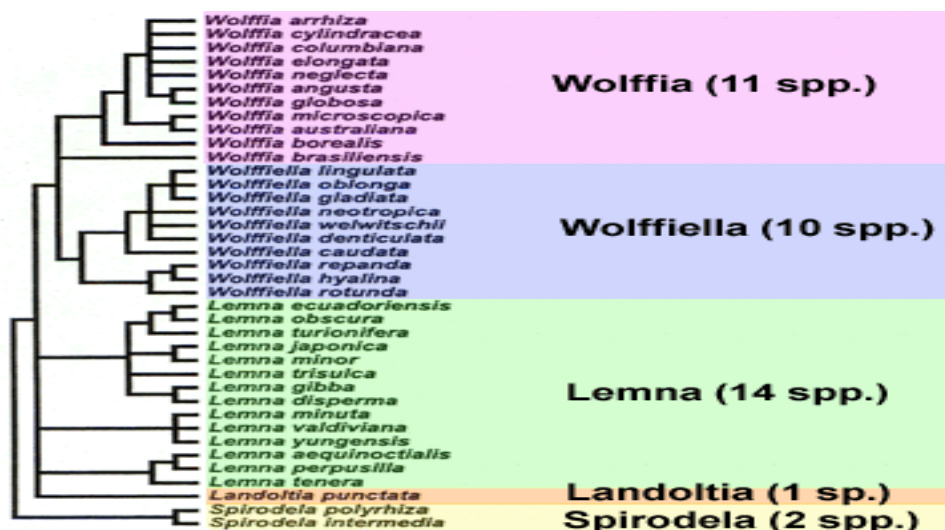
A reprodução das lemnas é essencialmente por meio vegetativa. Uma planta dá origem à outra, sendo que este processo pode ocorrer cerca de 10 vezes em um

período em torno de 10 dias, ocasionando um crescimento exponencial. As lemnas podem dobrar sua massa em cerca de dois dias, sob condições ideais de disponibilidade de nutrientes, luminosidade e de temperatura, sendo que este processo ocorre de forma mais veloz do que em qualquer outra planta superior (JOURNEY et al., 1993).

As *lemnas* utilizam diferentes mecanismos na depuração de um corpo d'água eutrofizado. A redução de nitrogênio ocorre pela absorção direta da planta (até 50%), pela ação de microrganismos fixados nas raízes e pela volatilização da amônia (KORNER et al., 1998).

A família *Lemnaceae* é representada pelas menores plantas vasculares do mundo, sendo frequentemente confundidas com algas, sendo 38 espécies identificadas conforme representado na Figura 6, e distribuídas ao redor do mundo, sob os diversos climas, com exceção de regiões desérticas ou permanentemente congeladas. Apesar de suportarem temperaturas muito baixas (inclusive sobrevivendo ao congelamento), estas plantas se desenvolvem melhor em regiões quentes. O cladograma da subfamília *Lemnoideae*, modificado por Les et al. (2002) mostra todos os cinco gêneros e as 38 espécies. São plantas cosmopolitas, que se adaptam facilmente a ambientes poluídos e superfícies de água com baixa oxigenação. (MOHEDANO, 2012; JOURNEY et al., 1993).

Figura 6- Cladograma representando a família Lemnoideae



Fonte: Les et al. (2002).

A principal diferenciação entre as espécies está nas raízes (presença e ausência), e no número de raízes por fronde. A espécie *Landoltia punctata* difere-se da *Lemna minor* como das demais, pois possui 2 ou mais raízes por fronde, em comparação com as espécies *Wolffia* e *Wolffiella* que não possuem raízes.

Durante seu ciclo uma planta em média gera 20 outros indivíduos. Sua reprodução é exclusivamente vegetativa, onde plantas filhas brotam de bolsos reprodutivos ao lado da planta maduras (KUTSCHERA; NIKLAS, 2014). Uma planta pode produzir até 10 gerações no decorrer de 10 dias a várias semanas, antes de morrer. O tempo e a idade das frondes aumenta o teor de fibras e minerais, tornando a reprodução mais lenta (SKILLICORN, 1950).

Devido às altas taxas de crescimento, torna-se necessário realizar um manejo adequado das plantas, pois a alta densidade e falta de nutrientes são fatores que desencadeiam a competição com outras plantas por luz e nutrientes, diminuindo assim as taxas de crescimento.

No Estado americano da Carolina do norte existem empresas que, juntamente com a North Carolina State University, desenvolvem tecnologia para sistema de tratamento utilizando as lemnáceas. Além dos EUA, China, Canadá, Índia, Alemanha, Holanda, Taiwan, Israel, utilizam as lagoas de lemnáceas para tratamento de efluentes domésticos e produções rurais (IQBAL, 1999; GOHARY, 2000; LYERLY, 2004).

Pesquisas existentes relatam claramente o uso da *Lemna minor* para a remoção de diversos poluentes em águas residuais, como por exemplo: redução de matéria orgânica, remoção de nutriente, remoção de fármacos, remoção de metais pesados (MEGATELI et al., 2009; KHELLAF et al., 2010; GARCIA et al., 2014), esta espécie têm demonstrado a capacidade de transformar por fitorremediação alguns poluentes orgânicos persistentes (MKANDAWIRE; DUDEL, 2007).

Em experimentos laboratoriais, Korner (1998), demonstra a eficiência da *Lemna gibba* na remoção de nutrientes em esgoto doméstico, tendo como resultado a redução de 73 a 97% de nitrogênio (Kjeldahl) e 63 a 99% de fósforo total, dependendo da concentração inicial.

Reinhold (2010) testou a eficácia das macrófitas aquáticas *Landoltia punctata* e *L. minor* em pequenos reatores de 250 mL, com, produtos de higiene pessoais, fármacos e pesticidas. Sua pesquisa demonstrou que as plantas aquáticas

contribuíram direta e indiretamente para a degradação dos poluentes emergentes orgânicos em lagoas de polimento. Além disso, a presença das lemnas aumentou a taxa de transformação microbiológica do ibuprofeno para *hidroxi-ibuprofeno*, indicando que as macrófitas aquáticas podem aumentar a remoção dos poluentes orgânicos por meio de processos biológicos, o que indica que sistemas de lagoas de polimento “*wetlands*” podem ser utilizados na remoção de poluentes orgânicos.

Pio et al. (2013), estudou a habilidade da macrófita *L. aequinoctialis* em acumular os metais pesados de águas contaminadas, os resultados mostram que a rizofiltração da *L. aequinoctialis* remove altas quantidades de metais, seguindo uma ordem de remoção do $Cr > Ni > Cu > Fe > Zn > Mn$. No entanto, o autor observou ainda que mudanças significativas na composição química, pH e condutividade elétrica da água alteram a capacidade de absorção da espécie *L. aequinoctialis*.

Halaiani et al. (2014) realizou estudos de comparação de biosorção e fitoremediação de cádmio e um tipo de pesticida utilizando a *Lemna gibba* e a lemna triturada, onde os resultados indicaram que o período de quatro dias era adequado para que a planta fizesse a fitorremediação, a adsorção dos composto com a *lemna* triturada foi considerada rápida e equilibrada, pois ocorreu em 120 minutos.

Garcia-Rodríguez et al. (2014), avaliou a influência da *Lemna sp.* e *Spirogyra sp.* na remoção de fármacos e DE em águas residuais, sendo obtidos em reatores com lemnas foram satisfatórios quando comparados com a *Spirogyra sp.*, sugerindo ainda que a presença das plantas aquáticas podem ser importantes na eficiência de remoção em lagoas de polimento.

Matamoros et al. (2007), utilizou lagoas de polimento na remoção de poluentes emergentes dentre eles, fármacos, produtos de cuidados pessoais, pesticidas e produtos de uso veterinário, os resultados obtidos demonstraram que a técnica possuiu uma boa capacidade de remoção dos compostos quando comparado aos resultados obtidos aos tratamentos terciários de alto custo, tais como ozonização e reator de biofilme em membranas.

4 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 os micropoluentes avaliados foram: diclofenaco (DIC), naproxeno (NAP), metilparabeno (MePB) e propilparabeno (PrPP).

Após coleta e preparação das amostras o processo de detecção dos compostos de interesse foi realizado em três fases: extração em fase Líquido-Líquida dispersiva método proposto por (MARTINS et al., 2012); validação do método analítico proposto por Ojeda e Rojas (2011), análise das amostras por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), permitindo a detecção e quantificação dos micropoluentes.

4.1 LOCALIZAÇÃO E MONTAGEM DO EXPERIMENTO

O experimento foi conduzido nos meses de setembro e outubro de 2016, a duração foi de 21 dias, sendo seu início no dia 12 de setembro e o término no dia 2 de outubro.

Nesta pesquisa foi utilizado o esgoto doméstico do município de Ilha Solteira – SP, que está 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, possuindo uma população estimada em 25.064 habitantes (IBGE, 2013).

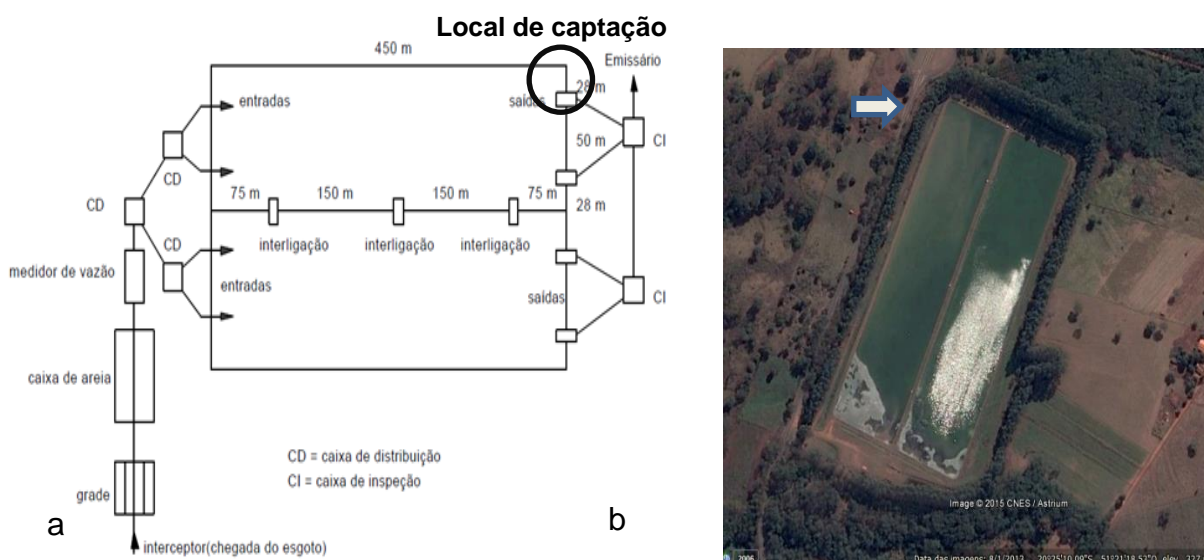
O esgoto doméstico gerado no município é tratado na ETE, que é composta por duas lagoas facultativas e se encontra em operação desde 1994. A ETE foi projetada para receber uma vazão de 147,50 L.s⁻¹ com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 18,5 dias. As duas lagoas possuem as mesmas dimensões, apresentando 458 m de comprimento, 105 m de largura e 1,50 m de profundidade. São operadas em paralelo com interligações entre si em três pontos, como mostra o esquema da Figura 7a e 7b. A ETE recebe uma vazão média de 66 L.s⁻¹, resultando em um volume diário de aproximadamente 5.700 m³.

O experimento desenvolvido nesta pesquisa foi conduzido em uma estação experimental, localizada no Laboratório de Saneamento do Departamento de

Engenharia Civil, da UNESP, Câmpus de Ilha Solteira. O desenho da estação experimental é apresentado na Figura 7.

O esgoto doméstico utilizado no experimento era coletado no emissário da ETE de Ilha Solteira, indicado na Figura 7. O volume coletado era de 6.000 L por semana. O esgoto era encaminhado para a estação experimental, onde era realizado o seu polimento através de sistema de tratamento baseado em lagoas de lemnas.

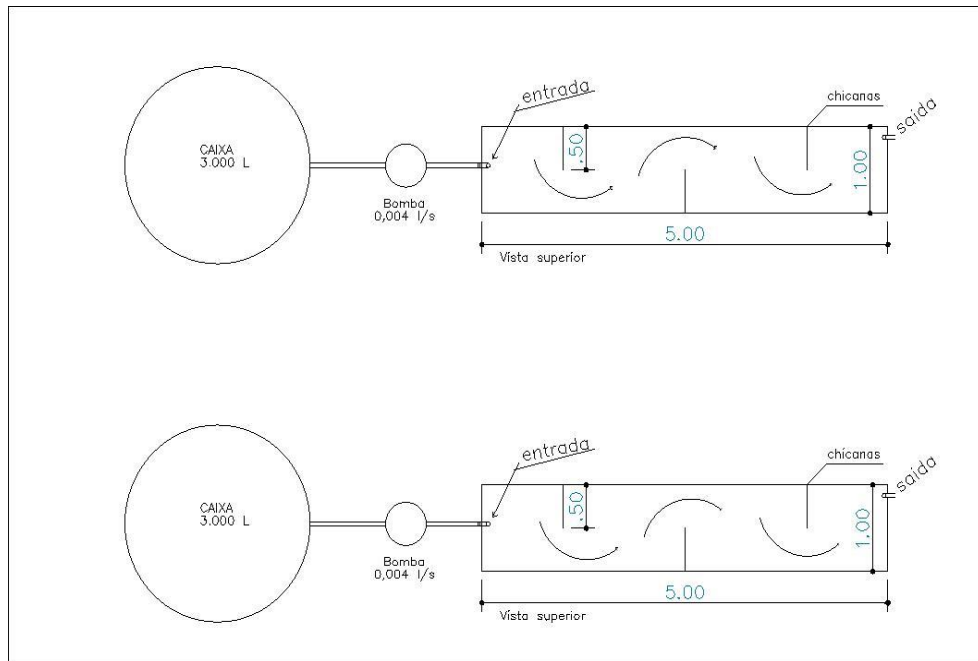
Figura 7- a) Layout das lagoas da ETE de Ilha Solteira – SP local captação de efluente tratado. b) Vista aérea da Estação de tratamento de Esgoto de Ilha Solteira-SP



Fonte: a) Adaptado de Matsumoto e Schincariol (1998). b) Google Earth coordenadas 20°25'10,09" S e 51°21'18,53" O altitude 327 m.

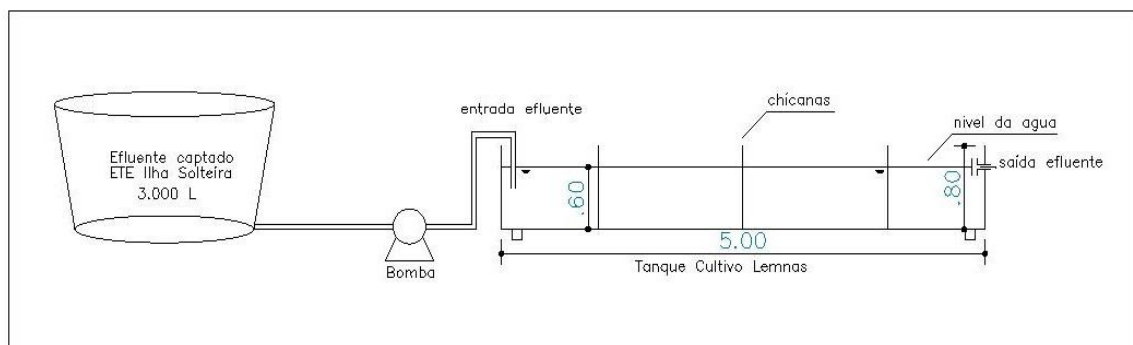
As Figuras 8 e 9 representam os sistemas de tratamento propostos para o polimento do esgoto, em tanques com lemnas. São dois sistemas de polimento, cada um possuindo uma caixa de armazenamento para o esgoto vindo da ETE seguida de uma bomba que liga as caixas de armazenamento aos tanques de tratamento. Ambos os tanques foram cobertos com tela para inibir a proliferação de mosquitos, como exigência da Vigilância Sanitária, e impedir a queda de folhas de árvores próximas.

Figura 8- Layout do sistema de tratamento



Fonte: Smaniotto. (2015).

Figura 9- Layout do sistema e dimensões em metros



Fonte: Smaniotto (2015).

O esgoto transportado da ETE era descarregado nas caixas de armazenamento, com capacidade de 3.000 litros cada, ligados a uma bomba dosadora com vazão de 0,007 L/s, associada a um inversor de frequência, conforme apresentada na Figura 10a, utilizados para controlar a vazão bombeada das caixas de armazenamento para os tanques. Foi necessário utilizar revezamento do tempo

de funcionamento das bombas, para que o tempo de detenção hidráulica do esgoto no sistema de tratamento fosse de 21 dias, a priori o sistema trabalharia 30 dias conforme foi proposto Matamoros et al. (2007) em um sistema de *wetland*, porém os reservatórios desta pesquisa não possuíam capacidade suficiente para abastecer os tanques durante 30 dias.

Figura 10- a) Bomba dosadora e b) Inversores de frequência para controle de vazão e b) inversores de frequência

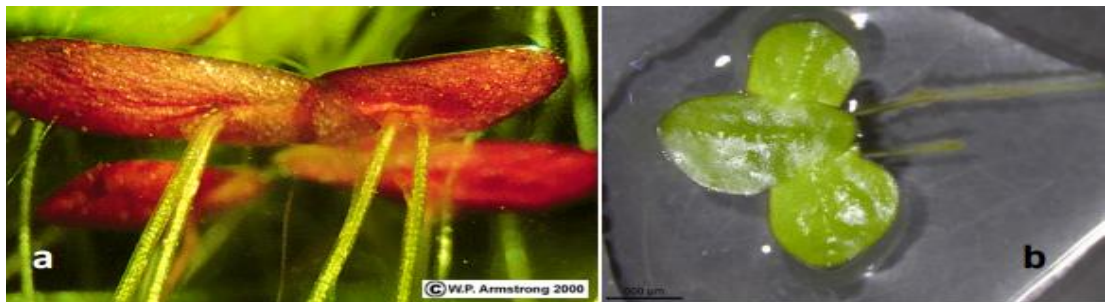


Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.1 Espécies utilizadas

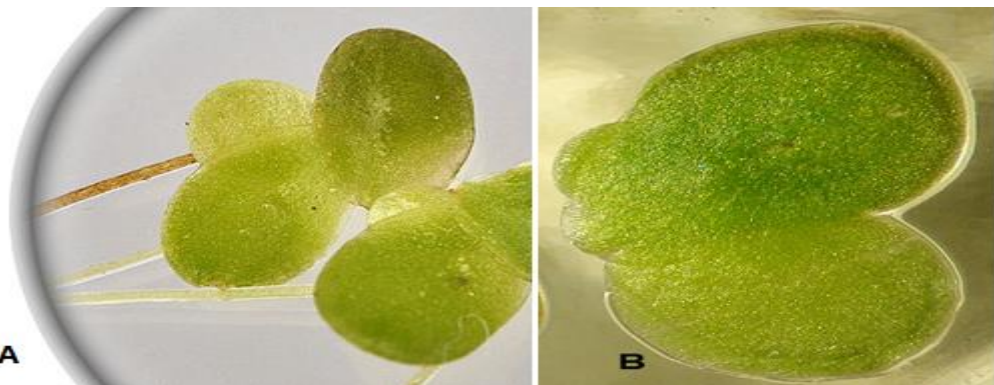
As espécies utilizadas, *Landoltia punctata* e *Lemna minor*, são respectivamente, da família Araceae, subfamília Lemnoideae, do gênero *Landoltia* e *Lemna*, apresentadas na Figura 11 e 12. A escolha da *Landoltia punctata* se deve ao fato de dar continuidade às pesquisas realizadas por Smaniotto (2016) e Garcia (2015). Já a espécie *Lemna minor* (Figura 12) foi escolhida como uma alternativa de comparação e por ser uma espécie cultivada em laboratório, cedida pela Unesp de Jaboticabal. As figuras 13 a e 13b também apresentam o esquema dos tanques A composto por *Landoltia punctata* e o tanque B composto por *Lemna minor*.

Figura 11- a) Imagem da *Landoltia punctata* e b) *Landoltia punctata* em escala (500 μm)



Fonte: Adaptado Armstrong (2000).

Figura 12- a) Imagem da *Lemna minor* e b) *Lemna minor* aumentada 20 vezes por uma lupa



Fonte: Adaptado Armstrong (2011).

Figura 13- a) Tanque A composto por *Landoltia punctata* e Tanque B composto por *Lemna minor*.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.2 Equipamentos e materiais de consumo utilizados

Os equipamentos e materiais de consumo utilizados para análises cromatográfica do efluente coletado dos tanques nesta pesquisa foram:

- Ácido clorídrico P.A. (HCl) (*ACS Synth*)
- Vidraria básica para laboratório
- Balança analítica (*Shimadzu*, modelo AY220)
- Agitadores magnéticos (Nova Ética, modelo 113)
- Centrífuga (Fanem Excelsa II, modelo 206BL)
- Sistema de filtração a vácuo Nalgene
- Metanol (MeOH) J.T. Baker grau HPLC
- Acetonitrila (ACN) J.T. Baker grau HPLC
- N- Hexano
- Diclorometano (DCM) Vetec grau HPLC
- Água deionizada, obtida pelo equipamento de purificação de água (Gehaka modelo DG500)
- Biodigestor (HACH DRB 200)
- Cromatógrafo *Shimadzu*
- Acetona

As vidrarias utilizadas nesta pesquisa permaneceram por 24 horas em solução aquosa com detergente extra-alcalino, em seguida lavado com escova, enxaguada abundantemente em água corrente e duplamente enxaguada com água deionizada.

4.2 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

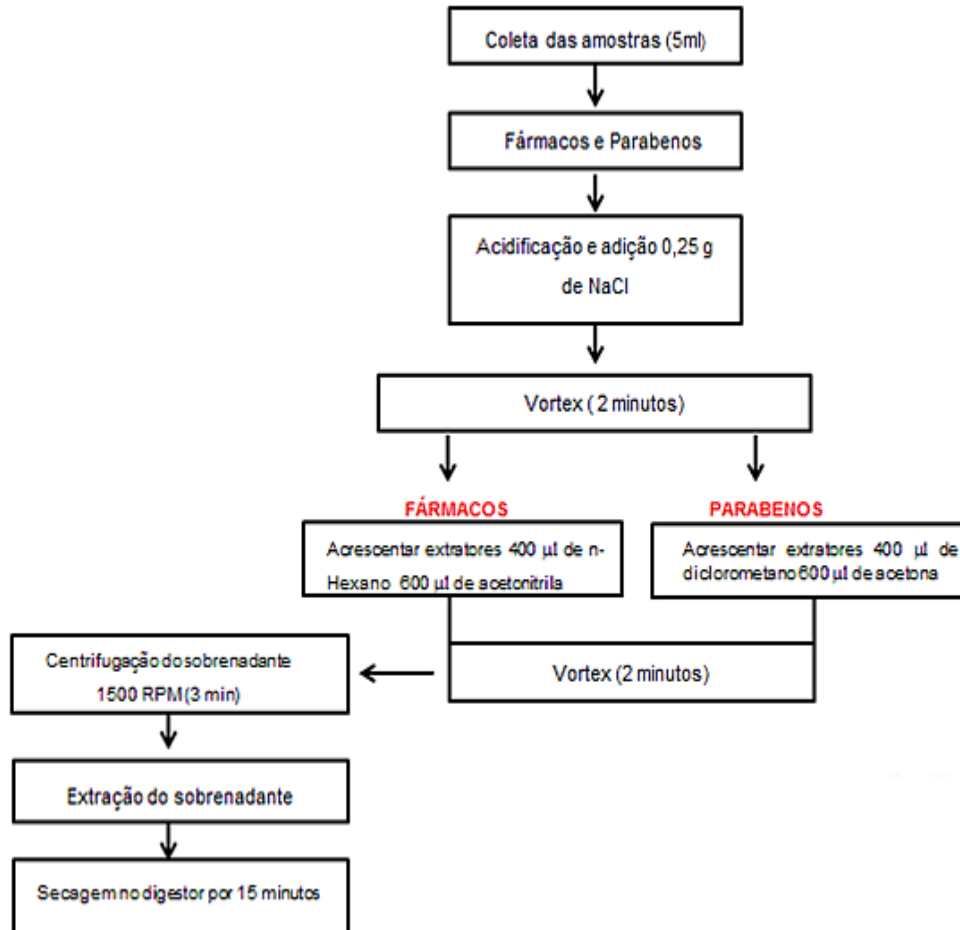
4.2.1 Coleta

Amostras de esgoto (5,0 mL) contendo os micropoluentes eram coletadas dos tanques duas vezes ao dia em dias pré-determinados: segunda-feira, quarta-feira e sexta-feira.

A primeira amostra era recolhida na parte da manhã as 8 horas, pois a interferência da fotodegradação era menor. A segunda amostra era recolhida na parte da tarde as 17 horas, momento em que o sistema passou por um período de maior incidência de luz solar.

As amostras eram transferidas para tubos cônicos de centrifugação de 5,0 mL e a seguir submetidas ao método de Microextração Líquido-Líquido Dispersiva DLLME proposto por Martins et al. (2012). Como agente dispersor foi utilizado 600 μ L de acetona (grau PA Synth) seguido de 400 μ L de diclorometano (HPLC JT Baker) como agente extrator para parabenos. Para fármacos foi utilizado como agentes dispersores 400 μ L de n- Hexano e 600 μ L de acetonitrila. Os tubos eram então agitados (2,0 minutos) e depois centrifugados (3.500 RPM por 3,0 minutos). A fase orgânica que permaneceu no fundo do tubo para parabenos, e na superfície para fármacos, foi transferida para tubos do tipo "Hach". A ressuspensão do eluato foi efetuada com 200 μ L de Acetonitrila para fármacos e 200 μ L de metanol para parabenos. A seguir, foi injetado (75,0 μ L) em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), no qual era empregado o software *LCsolution*. As amostras foram preparadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma preparação das amostras de efluente para fármacos (DIC, NAP) e parabenos (PBs)



Fonte: Elaborado pelo autor

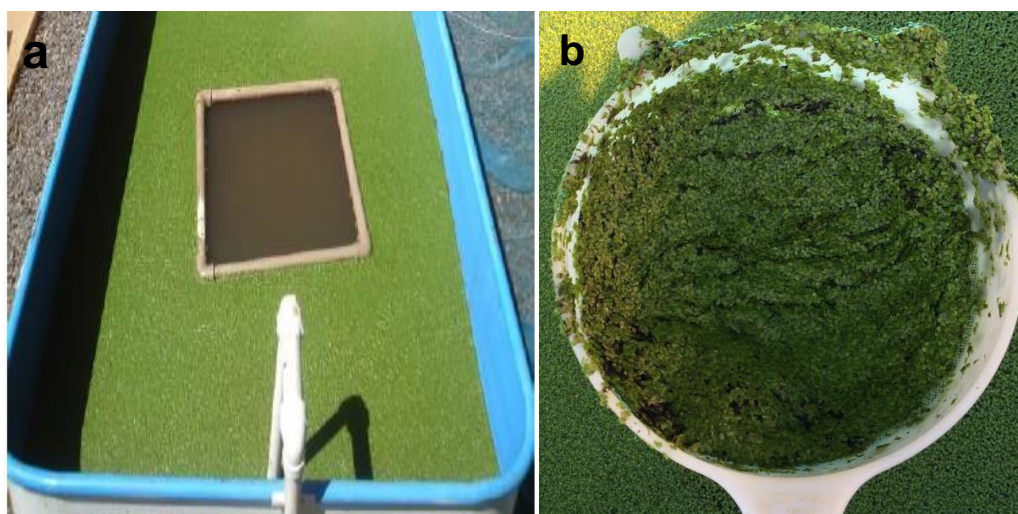
4.2.2 Manutenção e retirada das plantas

A retirada do excesso de plantas ocorria semanalmente. Este processo era feito utilizando quadros flutuantes feitos em PVC, utilizados também por Smaniotto, 2015. A Figura 15 detalha o processo, com área de 160 cm² cada quadro, cerca de 100 g de lemnas frescas eram retiradas.

Por possuir uma alta capacidade de crescimento, em torno de 3,5 g/m². dia (GE et al., 2012), as lemnas podem tornar-se um problema no uso em lagoas de polimento, pois a manutenção adequada do sistema necessita de remoção diária da biomassa produzida, caso contrário, todo o processo de remoção dos nutrientes retorna ao sistema na forma de biomassa morta.

Para Iqbal (1999), a quantidade e a frequência de colheita das lemnas desempenham um papel importante na eficácia do tratamento e no valor nutricional das plantas. Colheitas regulares garantem que os nutrientes acumulados ou toxinas sejam continuamente removidos do sistema

Figura 15- a) Quadro flutuante em PVC e b) Peneiras contendo lemnas



Fonte: Elaborado pelo autor

Diante a elevada produção de biomassa, torna-se necessário conhecer destinos propícios para o material. Dessa forma, a biomassa é passível de reutilização e valorização econômica. Por apresentar grande teor de proteínas, torna-se matéria prima para o preparo de ração animal. Fasakin (1998), após avaliar a biomassa de *Spirodela polirrhiza*, encontrou um teor de proteína de 64,4 %. De acordo com Palafox et al. (2005), a substituição parcial dos concentrados proteicos pelas macrófitas é uma forma viável de alimentação uma vez que testes bromatológicos das lemnas revelam a presença de até 45% de proteínas em peso seco. Além disso, essa é uma fonte de nutrientes de baixo custo, principalmente quando comparada com as rações tradicionais.

Alternativa para o aproveitamento das lemnas utilizadas no processo de polimento de efluentes seria a produção de biogás em digestores anaeróbios. Kesaano (2011) analisou três possibilidades de uso da biomassa removida no polimento de efluentes (alimentação animal, produção de etanol e produção de biogás). Para pequenas cidades, o autor recomenda a digestão da biomassa, uma

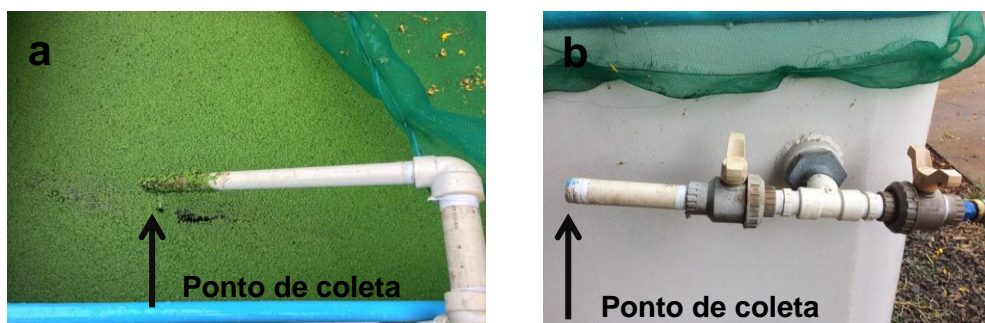
vez que ela produz energia e ao mesmo tempo a biomassa digerida pode ser utilizada como uma fonte de alimentação, mesmo que de baixa qualidade.

Os biocombustíveis líquidos, como o etanol, obtidos a partir de biomassa são considerados uma alternativa aos combustíveis fósseis, em um esforço para reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa e atender a cada vez maior demanda global por energia. O etanol é produzido principalmente em escala industrial a partir de matérias-primas que contêm amido e açúcar, como o milho nos EUA e cana-de-açúcar no Brasil (SANCHEZ; CARDONA, 2008).

4.2.3 Monitoramento e caracterização do esgoto no sistema de polimento

As amostras do esgoto foram coletadas na entrada e na saída dos tanques de cultivo das lemnas, representadas na Figura 17.

Figura 16- a) Ponto de coleta na entrada e b) ponto de coleta na saída



Fonte: Elaborado pelo autor

A avaliação da eficiência do tratamento foi realizada para se verificar a eficiência de remoção realizada pelo sistema baseado em lemnas. No processo de tratamento do esgoto foram avaliados os seguintes parâmetros: Oxigênio Dissolvido (OD), Potencial Hidrogeniônico (pH), Turbidez, Condutividade, Demanda Química de Oxigênio (DQO), nitrogênio e Sólidos Suspensos Totais (SST). A frequência de amostragem e o método de análise de cada variável são apresentados na tabela 3.

Tabela 3- Variáveis analisadas, frequência de amostragem e método de análise

Variáveis analisadas	Frequência de amostragem	Método de análise
SST (mg/L)	Semanal	Métodos Gravimétricos
DQO (mg/L)	Semanal	Método 5220 B. Open Reflux Method (APHA, 1998)
Nitrogênio (mg/L)	Semanal	Kit Hach
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	Diária	Sonda Multiparâmetro AP 2000
pH	Diária	Sonda Multiparâmetro AP 2000

Variáveis analisadas	Frequência de amostragem	Método de análise
Temperatura esgoto (°C)	Diária	Sonda Multiparâmetro AP 2000
Turbidez (ms/ cm)	Diária	Sonda Multiparâmetro AP 2000
Condutividade (mg/L)	Diária	Sonda Multiparâmetro AP 2000

Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A cromatografia está entre as principais técnicas de análise de separação, especialmente pela complexidade das matrizes ambiental, por exigirem o uso de métodos com alta seletividade e sensibilidade de micropoluentes. As técnicas de separação, como cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e eletroforese capilar ganhou espaço na química analítica pela sua capacidade de analisar qualitativa e quantitativamente as amostras (DUTRA et al., 2006).

Dessa forma os poluentes emergentes vêm sendo determinados nas mais variadas matrizes ambientais, como águas, efluentes industriais, solos, sedimentos, emissões gasosas, amostras biológicas (urina, sangue, leite, saliva, tecidos), alimentos e até ovos de pássaros, sendo que as matrizes aquosas são as mais analisadas (KOESTER, 2005; RICHARDSON, 2005, 2007)

No final de 1930 e início de 1940 Martin e Synge introduziram a fase estacionária na cromatografia líquido- líquido. Esta fase foi introduzida com intuito de separar alguns acetil- aminoácidos. Neste caso a água, sobre o gel de sílica, formava um “leito” empacotado. Na mesma pesquisa , em 1941, Martin e Synge sugeriram que quando utilizadas pressões elevadas e partículas pequenas a separação era melhorada, e assim iniciou-se o desenvolvimento da técnica HPLC (SCOTT, 1998).

A técnica HPLC quanto aplicada para águas residuárias, que contêm muito material húmico e compostos orgânicos polares, tais como carboidratos, apresenta vantagens, uma vez que compostos voláteis representam uma pequena fração de compostos orgânicos contidos em água e efluente. A maior parte do carbono concentra-se como composto não volátil, que pode ser diretamente analisado pela cromatografia líquida e não pela gasosa (REIS FILHO, 2008).

4.2.5 Microextração Líquido - Líquido (LLME)

O preparo da amostra é uma das etapas críticas do processo analítico e tem sido um dos principais obstáculos para a obtenção de resultados adequados em termos de precisão e detectabilidade (MARTINS et al., 2012). Para minimizar estes problemas, diferentes métodos têm sido propostos a fim de aperfeiçoar e propor alternativas à extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*) convencional. Como mencionado anteriormente a determinação da grande maioria de compostos orgânicos é baseada no método de extração em fase sólida (SPE), que requer enorme quantidade de volumes de amostras e tempo de consumo. Atualmente, uma atenção especial é dispensada para os métodos que sejam: rápidos, eficientes e ambientalmente corretos. Desta forma, métodos baseados em microextração vêm sendo desenvolvidos como alternativas aos métodos clássicos de extração (MARTINS et al., 2012).

A Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME, do inglês *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*), foi proposta, como citado Martins et al. (2012) por Rezaee et al. (2006) e colaboradores (OJEDA; ROJAS, 2011), e utiliza um solvente dispersor, miscível no solvente extrator (fase orgânica) e na amostra (fase aquosa), bem como um solvente extrator, imiscível na fase aquosa, sendo baseada em um sistema ternário de solventes como a Extração Líquido-Líquido Homogênea (HLLME,

do inglês *Homogeneous Liquid-Liquid Extraction*) e a Extração em Ponto de Nuvem (CPE, do inglês *Cloud Point Extraction*)(REZAEI et al., 2010).

4.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Para se obter uma melhor condição cromatográfica como aquelas desenvolvida na análise de desreguladores endócrino (Bisfenol A, 17- β -Estradiol e Estriol) e produtos de higiene pessoal (Metil e Propil parabenos) através do método de extração em fase sólida (TENÁLIA, 2014), também foram obtidos os parâmetros de otimização das condições cromatográficas tais como: k (*fator de retenção*), α (*fator de separação*), N (*número de pratos*) e R_s (*resolução*) (CASS, 2001), utilizando-se o método DMLL. Já que os três primeiros parâmetros não são interdependentes, é possível variar ambos os parâmetros cromatográficos simultaneamente ou separadamente (Meyer, 1996).

4.3.1 Uso da eluição gradiente

As separações dos picos cromatográficos foram realizadas por meio do uso de uma eluição gradiente baseado no método proposto por Ribeiro et al. (2007) e Verbinnen et al. (2010) com modificações. A Tabela 4 apresenta os gradientes utilizados para a separação dos picos cromatográficos dos PBs e fármacos (DIC e NAP).

Tabela 4- Gradientes de eluição utilizados na separação dos picos cromatográficos de PBs (Metil e Propil parabenos) e fármacos (DIC e NAP) Ribeiro et al. (2007) e Verbinnen et al. (2010)

Gradientes de Eluição					
PBs (MePB e PrPP)			Fármacos (DIC e NAP)		
Tempo (min)	% ACN	% H ₂ O ^(*)	Tempo (min)	% MeOH	% H ₂ O ^(*)
0.01	10	90	0.01	10	90
5	10	90	10	10	90
10	50	50	11	80	20
12	90	10	17	95	5
15	10	90	20	95	5
16	Finalização		21	80	20
			22	10	90
			28	Finalização	

(*) Acidificação com ácido trifluoracético (0.01%)

Fonte: Elaborado pelo autor

As análises cromatográficas foram efetuadas por meio de um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu), equipado com detector "Photodiode Array" (SPD-M20A), duas bombas de alta pressão (LC-20AT e LC 20AD), utilizando colunas: Column Zorbax ODS C18 (150 mm X 4.6 mm ID, partículas 5.0 µm) para análise de PBs e C18 (modelo Shim-pack) com 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5 µm para os fármacos. O volume de injeção das amostras foi de 25,0 µL⁻¹, sendo a identificação de cada composto (PBS e fármacos) efetuada de acordo com os seus respectivos tempos de retenção e também através de cada perfil espectrofotométrico, nos comprimentos de onda específicos de detecção para cada composto. Os resultados dos cromatogramas foram elaborados por meio do software LCsolution.

Os comprimentos de onda utilizados para a detecção dos picos cromatográficos foram de 254 nm para parabenos e 240, 260 e 280 nm para

fármacos. A identificação de cada composto foi efetuada segundo seus respectivos tempos de retenção e perfis espectrofotométricos.

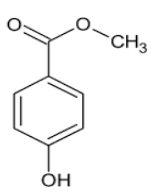
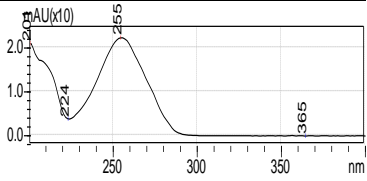
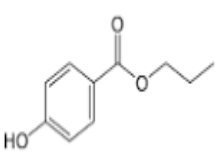
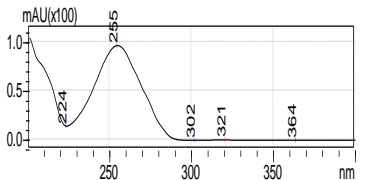
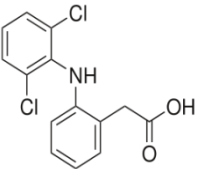
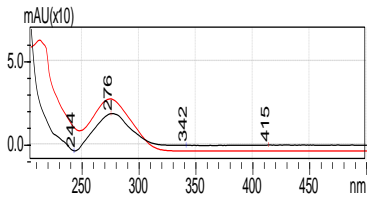
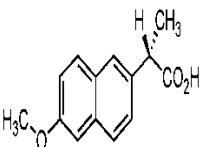
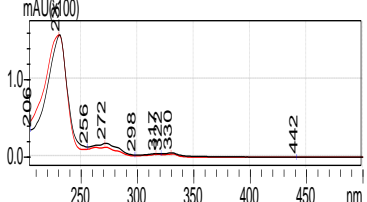
4.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE FÁRMACOS

4.4.1 Seletividade

A validação do método empregado no estudo cromatográfico de PBs foi efetuada por meio da curva analítica e os perfis cromatográfico com seus respectivos espectros.

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com sua determinação em uma amostra complexa (CASS, 2001). Isto assegura que o sinal não é influenciado por substâncias interferentes. Para testar a seletividade do método de análise dos PBs (MePB e PrPP) e fármacos (DIC e NAP) presentes no efluente de esgoto provenientes de um RALF alocado na estação elevatória de esgoto de Ilha Solteira, uma amostra (1,0 L) como sendo a matriz foi acrescida de uma concentração conhecida de padrões de PBs e fármacos (DIC e NAP) (Tabela 4) e posteriormente submetida ao método de micro extração líquido- líquido como descrito no item 4.2.3. Os teores dos padrões utilizados foram baseados nos dados da literatura proposta por (ALBERO et al., 2012). A Tabela 5 apresenta os teores de fortificação, constante de dissociação (pK_a), estrutura química e perfil espectrofotométrico dos padrões de PBs e fármacos (DIC e NAP).

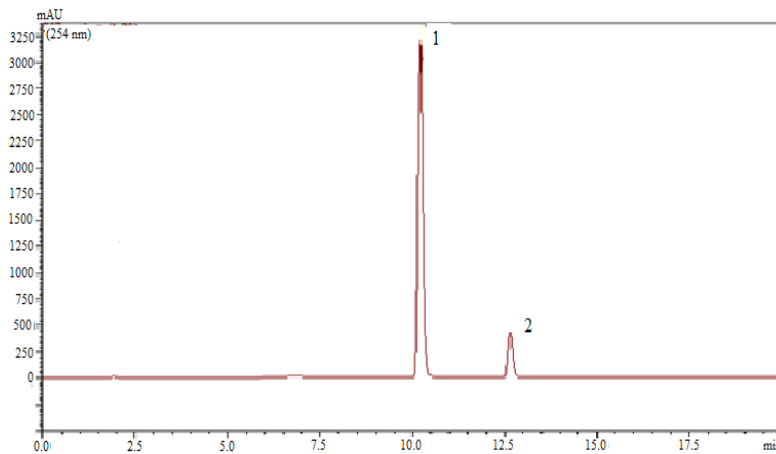
Tabela 5- Teores de fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$), estrutura química e perfil espectrofotométrico dos PBs e fármacos (DIC e NAP)

Composto	Teor de Fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pKa	Estrutura Química	Perfil Espectrofotométrico
Metil Parabeno ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$)	12,5 25,0 50,0	8,3		
Propil Parabeno ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$)	12,5 25,0 50,0	8,4		
Diclofenaco ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$)	15,1 30,2 60,3	4,15		
Naproxeno ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$)	11,5 22,9 45,9	4,19		

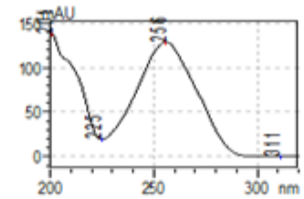
Fonte: Elaborado pelo autor

As Figuras 17a e 17b demonstram os perfis cromatográficos e espectrofotométricos dos padrões de PBs (MePB, PrPP) e fármacos (DIC e NAP).

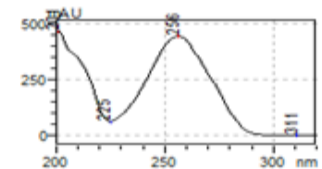
Figura 17 a- Perfil cromatográfico de padrões PBs. 1) MePB (Tr: 7.10) e 2) PrPP (Tr: 8.78). LC Column Zorbax ODS C18 (150 mm X 4.6 mm ID, partículas 5.0 μm), comprimento de onda de 254 nm. Ojeda e Rojas (2011).



a)



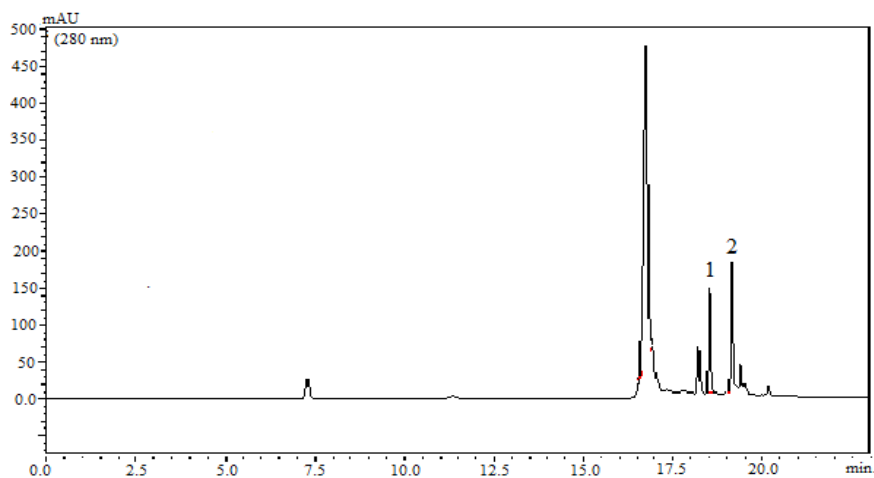
b) Metil paraben



c) Propil paraben

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 17b- Perfil cromatográfico de padrões fármacos (DIC e NAP). 1) NAP (Tr: 18.39), 2) DIC (Tr: 19.54), C18 (modelo Shim-pack) com 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5 μm , comprimento de onda: 220 nm (linha cinza claro) e 280 nm (linha cinza escuro) (RIBEIRO C. , 2007) e (VERBINNEN, 2010).



Fonte: Elaborado pelo autor

Os perfis cromatográficos com os respectivos tempos de retenção para todos os padrões utilizados (Figura 17a e 17b) não apresentaram picos coeluídos após a análise dos seus espectros de absorvância apresentados na Tabela 5, demonstrando haver excelente seletividade para todos os compostos analisados.

A validade do método empregado na otimização para a quantificação dos PBs (MePP e PrPP) e padrões fármacos (DIC e NAP) presentes no efluente da estação elevatória de Ilha Solteira foram elaboradas por meio de suas referentes curvas analíticas (Figura 17a, 17b, 17c, 17d e 17e, em anexo I) por meio do método do padrão interno (CASS, 2001). Dessa forma foi obtido concomitantemente os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$) através de uma planilha de validação proposta por Ribeiro (2008). O LD é definido como a menor quantidade do analito presente em uma amostra o qual pode ser detectado sob as condições experimentais estabelecidas. Enquanto que o LQ é a menor quantidade do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis em condições experimentais (ANVISA, 2003).

A linearidade do método foi avaliada a partir de regressões lineares das curvas analíticas cujas concentrações variaram de 3,19 a 122,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, cujas estão apresentadas em anexo I.

Através das curvas analítica de PBs (6,0; 12,7; 20,5; 51,0 e 122,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) e fármacos para NAP (3,19; 6,40; 12,8; 25,5 e 51,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), para DIC (4,19; 8,38; 16,8; 33,5 e 67,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) utilizando-se os métodos proposto por (OJEDA; ROJAS, 2011; RIBEIRO 2007; VERBINNEN, 2010), os teores finais dos compostos foram plotados e estão apresentados nas Figuras 17 a, 17b, 17 c, 17 d e 17 e.

Os coeficientes de correlação ou de determinação (R^2) das curvas analíticas referentes a PBs e fármacos (DIC e NAP) foram todos superiores a 0,999 com exceção para NAP (0,990). O coeficiente de determinação é um parâmetro que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0 menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais. A ANVISA (2003) recomenda um coeficiente de determinação maior ou igual a 0,99 e, todos os valores de correlação linear obtidos neste experimento demonstraram estar acima deste valor, sendo então as curvas analíticas consideradas lineares.

A partir dos dados obtidos com as regressões lineares (Figuras 17a – 17e) foram então determinados os LD e LQ (Tabela 6) através da planilha de validação do método proposto por Ribeiro (2008). A Anvisa (2003) admite que o DPR seja $\leq 20\%$ para o LQ, não sendo superior a 15% para os demais níveis. O método analítico foi linear na faixa composta pelos parâmetros de sensibilidade (LD e LQ), encontrados através das curvas analíticas dos padrões (em anexo I) onde os coeficientes de regressão linear (R^2) resultaram em valores maiores que 0,99. O estudo de recuperação (extração em MLLD) através de 3 alíquotas de: PBs (3,13; 12,5 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), NAP (11,5; 23,0 e 45,9 $\mu\text{g L}^{-1}$) e DIC (15,1; 30,2 e 60,3 $\mu\text{g L}^{-1}$) demonstraram que os valores de DPRs também apresentam serem adequados (Tabela 6). Dessa forma os resultados indicam que nesta faixa o método analítico para quantificação e separação cromatográfica é seguramente adequado para a determinação dos analitos de interesse.

A Tabela 6 a seguir contém os resultados do teste de Student, percentuais de recuperação, desvio padrão relativo e exatidão para os analitos acima mencionados.

Tabela 6- Resultados do teste de Student, percentuais de recuperação, desvio padrão relativo e exatidão para os analitos de PBs (MP e PP) e fármacos (DIC e NAP) em amostras do efluente de esgoto fortificadas nos três níveis propostos realizados através do método MLLD

Analito	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}(*)$	Média	Coef	V	Rec	DPR	Exat
			e Desvio Padrão					
MePP	LD:0,0170	5,75	X 5,60; s: ($\pm 0,184$)	0,177	0,030	98,03	3,27	96,7
	LQ:0,0500	57,5	X: 52,20; s: ($\pm 1,59$)		0,030	90,9	3,04	97,0
		100,6	X: 101,05; s: ($\pm 2,23$)		0,020	95,74	2,20	97,8
PrPP	LD:0,0020	5,75	X: 5,70; s: ($\pm 0,387$)	0,259	0,003	94,66	6,81	93,2
	LQ:0,0050	57,5	X: 56,00; s: ($\pm 0,292$)		0,010	92,80	0,15	99,5
		100,6	X: 100,7; s: ($\pm 1,05$)		0,010	98,76	1,04	99,0
NAP	LD:0,0009	11,5	X: 11,3; s: ($\pm 0,266$)	0,241	0,023	98,87	2,36	97,7
	LQ:0,0026	23,0	X: 23,6; s: ($\pm 1,19$)		0,050	104,9	4,98	95,0
		45,9	X: 46,9; s: ($\pm 0,144$)		0,001	102,3	0,31	99,7
DIC	LD:0,0031	15,1	X: 16,1; s: ($\pm 0,206$)	0,565	0,010	106,7	1,28	98,7
	LQ:0,0092	30,2	X: 31,4; s: ($\pm 0,413$)		0,010	104,3	1,31	98,7
		60,3	X: 60,2; s: ($\pm 1,05$)		0,001	99,81	0,23	99,8

Analito: MP (Metil parabeno) e PP (Propil parabeno); LD: Limite de detecção, LQ: Limite de quantificação, X; Média, s; desvio padrão, T_{calcu} : Teste de Student, Coef V: Coeficiente de variação, Rec: Recuperação, DPR: Desvio padrão relativo, Exat: Exatidão e (μg)*: massa utilizada. Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.4.2 Precisão e exatidão

A precisão e exatidão dos métodos utilizados foram determinadas a partir de ensaios de recuperação em amostras de efluente de esgotos fortificados com padrões de PBs (MePP e PrPP) e fármacos (DIC e NAP) utilizando três níveis distintos de concentração mencionados anteriormente.

De acordo com os valores de $t_{\text{calculado}}$ (Tabela 6) não se pode afirmar que houve diferenças significativas entre as recuperações obtidas e o valor esperado (100%) para as amostras do efluente, uma vez que todos os valores absolutos de $t_{\text{calculado}}$ são menores que o valor tabelado para t , portanto podemos constatar que o método utilizado para as análises de PBs foram considerados exatos.

Os intervalos dos coeficientes de desvio padrão relativo para o efluente contendo PBs (0,184 a 2,23) e fármacos (0,144 a 1,44) demonstraram ser adequados, visto que não ultrapassam os limites estabelecidos ($\pm 20\%$). Desta forma os resultados do estudo de recuperação (Tabela 6), demonstraram a eficiência do método utilizado na determinação destes analitos quanto aos quesitos exatidão (% de recuperação e $t_{\text{calculado}}$) e a precisão (coeficiente de variação) para os níveis de fortificações estudados em um mesmo dia, mesmo analista, para os métodos utilizados, o mesmo instrumento e o mesmo local, repetições em um curto intervalo de tempo (repetibilidade).

4.5 ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos durante o estudo foram armazenados em planilhas eletrônicas do Excel (Microsoft Office 2010) e submetidos a análises de estatística de média e desvio padrão por meio do Software *Origin Pro 2015*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio da metodologia aplicada foi possível avaliar a presença de fármacos (diclofenaco e naproxeno) e parabenos (metilparabeno e propilparabeno) no esgoto doméstico de Ilha Solteira e a eficiência alcançada pelo tratamento proposto.

Foi analisado um total de 212 amostras. As amostras foram coletadas em duplicatas durante 21 dias, cujos resultados podem ser observados como segue.

5.1 VARIÁVEIS CLIMÁTICAS

Segundo a classificação de Köppen o clima da região é Aw, definido como tropical úmido com estação chuvosa no verão e seca no inverno, apresentando temperatura média anual de 24,5°C, precipitação média anual de 1,232mm e uma umidade relativa média anual de 64,8% (HERNANDEZ et al., 1995).

Na Tabela 7, encontram-se os valores máximos, médios e mínimos da temperatura, umidade relativa do ar e precipitação total durante o período em que o experimento foi conduzido.

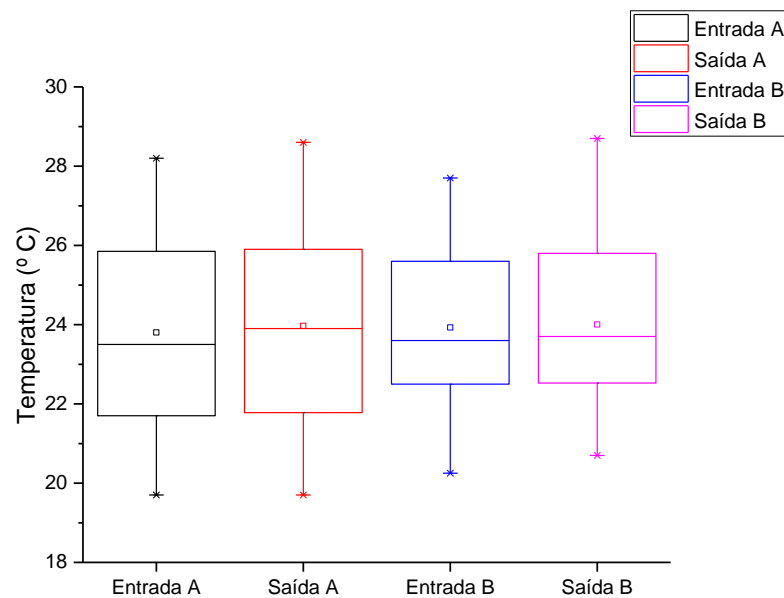
Tabelas 7- Variáveis climáticas registradas durante o período de estudo

Temperatura (°C)			Umidade relativa do ar			Precipitação total (mm)	Radiação Global (MJ/m ² .dia)
Máx.	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.		
30.3	22.9	16.6	90.8	67.2	42.2	57.2	16,2

Fonte: Universidade Estadual Paulista- UNESP (2016).

A figura 18 apresenta as temperaturas médias da água de cada tanque tanto na entrada quanto na saída. A variação de temperatura observada durante o monitoramento registrou temperaturas que pudessem ser prejudiciais às lemnas. As temperaturas máximas e mínimas registradas ao longo do período experimental foram 30,3°C e 16,6°C, respectivamente.

Figura 18- Dados coletados nas entradas e saídas dos tanques com lemnas para análise de Temperatura (°C); Tanque A: *L. punctata*; Tanque B: *L. minor*



A precipitação total durante o período experimental foi de 57,2 mm, pois segundo Iqbal (1999), porém efeitos positivos reportados incluem a melhoria da absorção de nutrientes pela limpeza das superfícies de absorção. As chuvas prolongadas podem

causar possíveis efeitos negativos que diminuem a luminosidade drasticamente, a diluição dos nutrientes e a parcial submersão das partes fotossintéticas das plantas. Além disto, o impacto mecânico das chuvas prolongadas pode causar estresse na população de lemnas, pois as plantas ficam emaranhadas pelas raízes permanecendo submersas, porém, este fato não foi observado neste estudo, pois a precipitação ocorrida durante o período experimental não foi prolongada.

5.2 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DAS CARGAS DO ESGOTO

A discussão dos resultados será feita primeiramente para os parâmetros coletados semanalmente (DQO, Nitrogênio e SST), em seguida para os coletados diariamente (pH e OD).

As concentrações de DQO, DBO e STT, na entrada da lagoa de lemnas tiveram variações ao longo do período experimental. As diferentes eficiências de tratamento encontradas em cada tanque podem ser explicadas devido à frequência de retirada do excesso das lemnas e à diferente incidência solar recebida por cada tanque. O tanque A se encontrava completamente sob a incidência solar ao longo do dia, e o Tanque B, recebia sombra no período da tarde o que justifica diferentes valores de entrada em cada.

Na Tabela 8 são apresentados os dados de valores médios (mg/L) e desvio padrão das concentrações de DQO e SST do esgoto na entrada e na saída do sistema de polimento, tanto para o tanque A quanto para o tanque B, além das respectivas eficiências médias de remoção (%), após um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 21 dias.

O esgoto bruto que abastece as lagoas de estabilização possui DQO em torno de 607 mg/l, sendo a DQO de saída do esgoto cerca de 135 mg/l, após o polimento nas lagoas de lemnas os valores ficaram próximos de 43 mg/l, sendo a eficiência total calculada com base nos valores de entrada na ETE e saída após a lagoa de lemnas. Para o nitrogênio considerou-se os mesmos cálculos de eficiência conforme descrito na Tabela 8.

Tabela 8- Caracterização do efluente e eficiências de remoção utilizando lagoa de lemna

Variável	Esgoto bruto (mg/l)	Esgoto tratado*	Esgoto após lagoa de lemnas	Eficiência total (%)	Eficiência parcial ^B (%)			
DQO	607 ^A	Tanque A	135,6±4 4,2	Tanque A	43±41	92,86	Tanque A	68,2
		Tanque B	111±36, 7	Tanque B	59±25,9	90,22	Tanque B	47,3
Nitrogênio	50 ^A	Tanque A	47±1,41	Tanque A	9,5±2,1 2	81,0	Tanque A	79,71
		Tanque B	36±5,65	Tanque B	19,5±2, 12	61,0	Tanque B	45,62

*Esgoto tratado proveniente da lagoa

^A Dados fornecidos por Tetila, (2015)

^B Eficiência considerando o esgoto tratatado após as lagoas de lemnas

Ao analisar os dados apresentados na Tabela 8, verifica-se que são resultados promissores, o sistema é utilizado para pós-tratamento de efluentes de lagoas de estabilização, melhorando assim a qualidade do efluente final a ser lançado no corpo d'água.

No sistema em comparação ao Tanque A e B, houve variações nas saídas do efluente para os parâmetros analisados devido algumas variações já justificadas pela exposição do tanque A que durante o dia todo ficava sob a exposição solar ao contrário do sistema B apresentou pequenas variações em razão do sombreamento recebido.

A seguir são apresentados os resultados individuais para cada parâmetro.

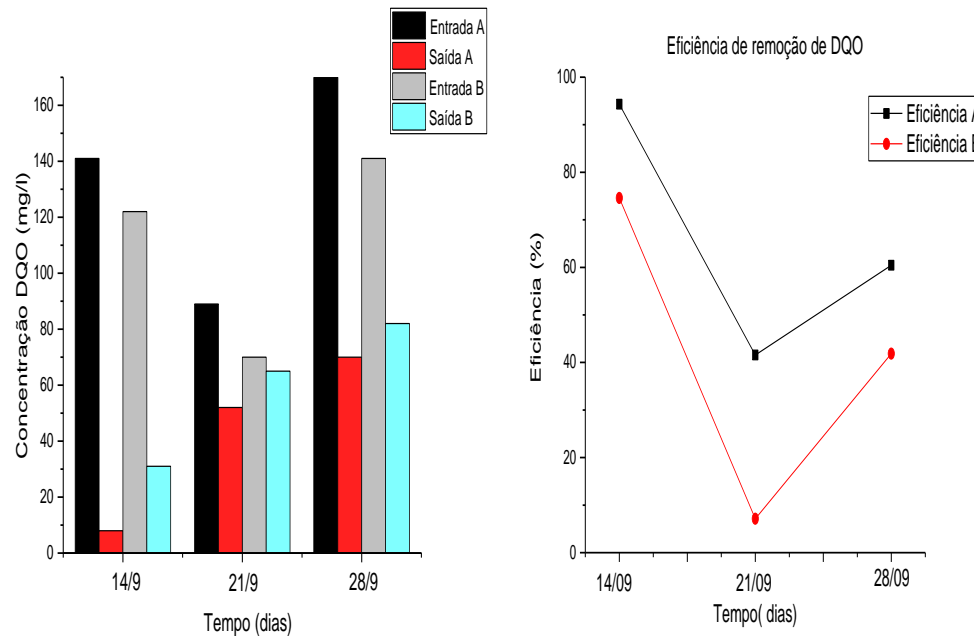
5.2.1 Demanda uímica de Oxigênio- DQO

Na Figura 19 estão representados os resultados para a variável DQO.

Ao avaliar a concentração de DQO no experimento, notou-se uma concentração de 177mg/L e 141mg/L de DQO na entrada dos Tanques A e B (Figura 19). Após 10 dias de experimento, a concentração de DQO na entrada dos tanques A e B chegaram a um valor de 89 mg/L e 70 mg/L, sendo as mais baixas obtidas durante o experimento. No período em que ocorrem as maiores concentrações de DQO, a eficiência de remoção foi de 60,4% e 41,8% e para as menores concentrações de DQO, as eficiências de remoção foram de 41,57% e 7,14%, fatores como temperaturas mais baixas e o ataque de pulgões no Tanque A podem ter contribuído para que a eficiência de remoção fosse menor neste período. Para Tanque B existe a hipótese que houve uma alta mortandade de plantas, o que explicaria a diminuição da eficiência no período.

Segundo Tetila (2015), as concentrações médias de DQO do esgoto bruto de Ilha Solteira foi em média 607 mg/L. Levando-se em consideração esta entrada, o efluente tratado chegou no experimento objeto de estudo desta dissertação com concentrações médias de 135,6 mg/L para reservatório do Tanque A e 111 mg/L para reservatório do Tanque B. Os resultados alcançados são, então, promissores.

Figura 19- Dados coletados nas entradas e saídas dos tanques com lemnas para análise de DQO (mg/L); Tanque A: *L. punctata*; Tanque B: *L. minor*



Ran et al. (2004) descreveram eficiência de remoção de 67,5% de DQO em um sistema de tratamento de efluentes utilizando *Lemna Gibba*, com concentração de entrada média de 298 mg DQO.L⁻¹. Já Sims et al. (2013) avaliou duas lagoas de lemnas em série atingiram eficiência de remoção de 83% para primeira lagoa e 85% na segunda, com concentração média afluente de 111mg DQO.L⁻¹. Pesquisas preliminares usando lemnas para tratar efluente doméstico têm mostrado eficiência de remoção de DQO variando entre 50 e 95% (KRISHNA et al., 2008; KORNER et al, 2003).

Porém nas menores concentrações de entrada é que o desempenho das lemnas se mostra favorável quanto à eficiência de tratamento. Estes resultados foram aparentes no dia 14 de outubro, quando a concentração da DQO do esgoto encontrava-se em média de 131,5 mg/L. Smaniotto (2016) também constatou que em concentrações menores de entrada, a eficiência para *Landoltia punctata* apresenta-se maior em relação ao polimento do efluente doméstico.

Azeez e Sabbar (2012), utilizaram a espécie *L. minor* para tratamento de águas residuais provenientes de uma refinaria de petróleo, houve remoções de DQO próximas de 32,7% de SST, considerando a concentração inicial de 27,6 mg/L.

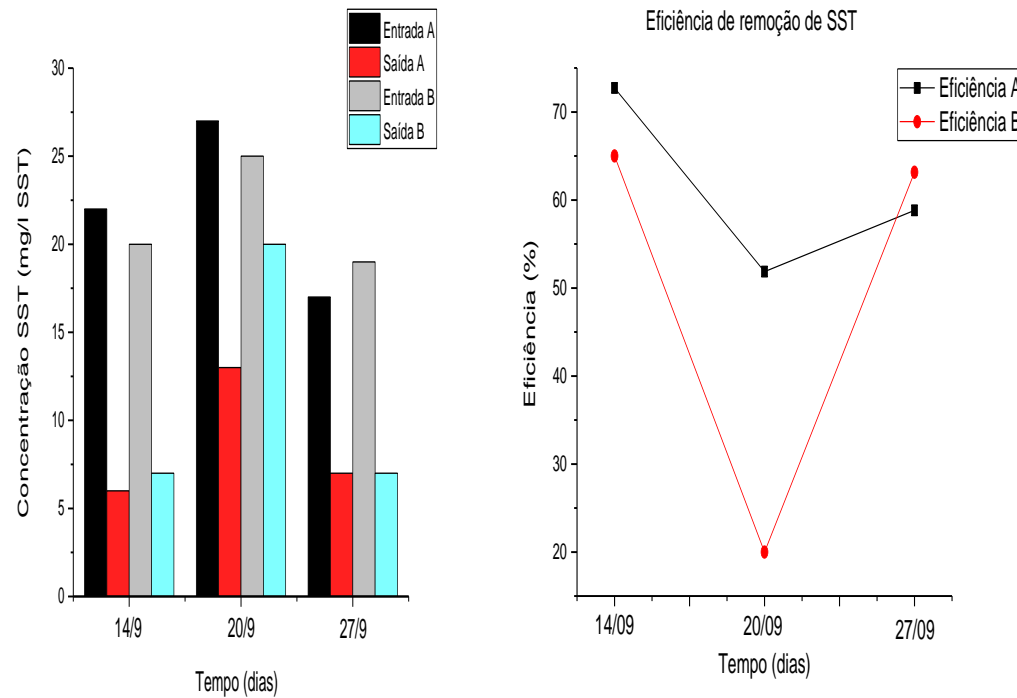
5.2.2 Sólidos suspensos totais

As concentrações de sólidos totais obtidas para os dois tanques com lemnas na entrada e saída encontram-se na Figura 20.

Os resultados das análises de sólidos suspensos totais (SST) demonstraram que o sistema obteve uma eficiência média de 60,90% e 47,6% onde a média de concentração na entrada do Tanque A foi de 22 mg SST/L e a saída foi 8,6 mg SST/L, já para entrada do Tanque B foi de 21 mg SST/L e a média da saída foi de 11,3 mg SST/L. A variação da concentração inicial de SST no sistema está diretamente relacionada com a carga orgânica aplicada, e o sistema demonstrou uma grande estabilidade, visto que o sistema absorveu o aumento de SST aplicados, aumentando a remoção e mantendo a baixa concentração de saída dos SST. Destaca-se que devido ao tempo de armazenamento, os sólidos sedimentáveis ficaram retidos nos tanques de armazenamento, conferindo uma baixa concentração no afluente do sistema. Os resultados apresentados podem ser comparados com o trabalho de Ran et al., (2004), que alcançou eficiência de remoção para SST de 77,7% em um sistema de tratamento de efluentes utilizando *Lemna gibba*, com concentração afluente média de 64,9 mg SST/L .

Azeez e Sabbar (2012), utilizaram a espécie *L. minor* para tratamento de águas residuais provenientes de uma refinaria de petróleo, houve remoções de SST próximas de 38%, considerando a concentração inicial de 21 mg SST/L.

Figura 20- Dados coletados nas entradas e saídas dos tanques com lemnas para análise de Sólidos Suspensos Totais (mg/L); Tanque A: *L. punctata*; Tanque B: *L. minor*



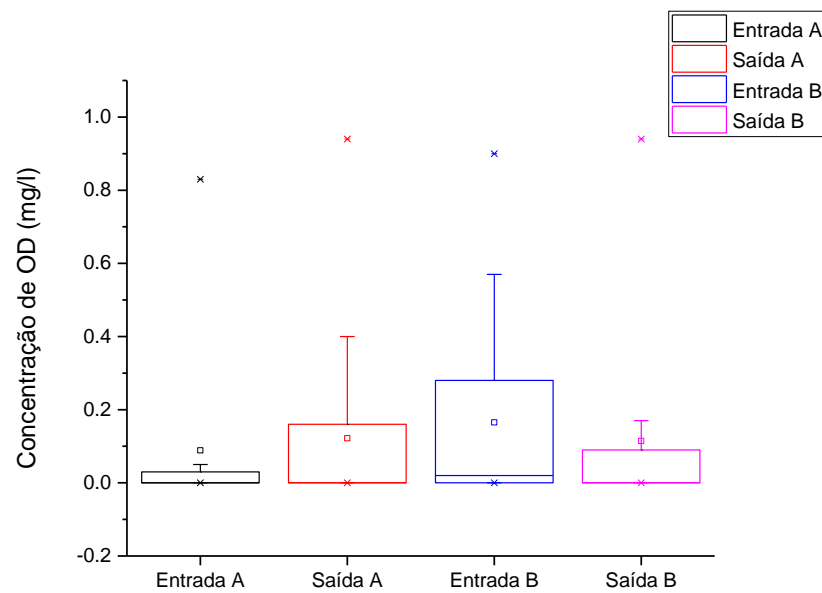
5.2.3 Oxigênio dissolvido (OD) e potencial hidrogeniônico (pH)

A medida do oxigênio dissolvido (OD) nas lagoas de lemnas foi realizada nos pontos de entrada e saída dentro de cada tanque, próximo à superfície. Os valores médios para entrada e saída do Tanque A foram respectivamente de 0,08 e 0,12, já para tanque B foram 0,16 e 0,11 mg/L respectivamente. Ao mesmo tempo em que a atividade fotossintética favoreceu a oxigenação, a cobertura vegetal diminui a superfície de contato com a atmosfera reduzindo a difusão do oxigênio, sendo ponto de discordância entre autores a respeito da presença de oxigênio dissolvido em lagoas de lemnas (AL-NOZAILY et al., 2000; KÖRNER et al., 1998).

Pesquisas realizadas por Tavares (2008) determinaram baixas concentrações de OD (abaixo de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$) em experimento piloto, utilizando 4 tanques com $2,57 \text{ m}^2$ de área superficial em cada um e volume útil de $3,8 \text{ m}^3$, observando uma baixa relação área superficial/volume. Estudos realizados por Caicedo (2005) mostra que essa relação é menor ainda (1,44). As maiores concentrações de OD podem estar associadas com esta maior relação, portanto, quanto maior a área superficial e mais raso for o tanque, mais eficiente será o processo de difusão do gás.

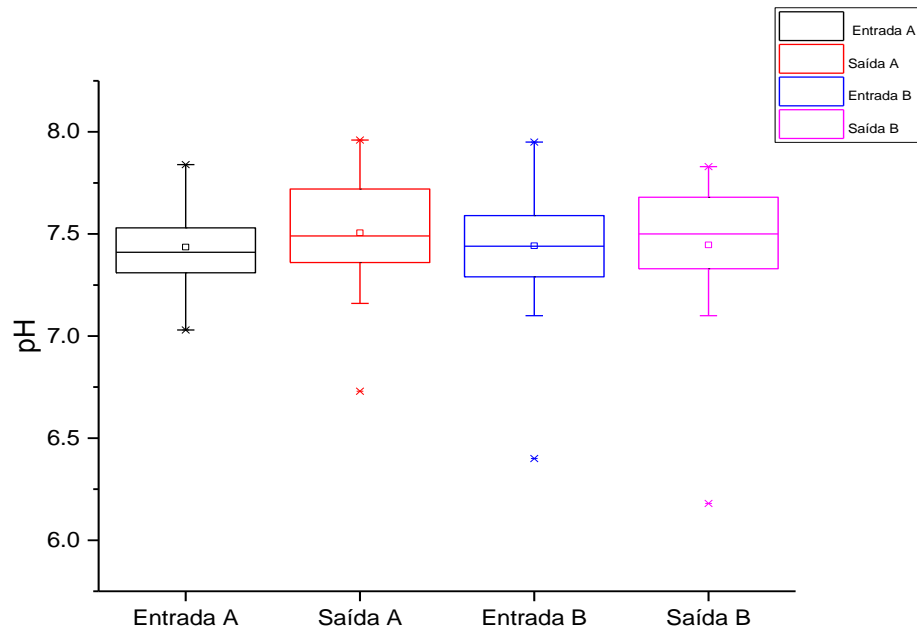
A partir dos dados coletados, pode-se perceber que houve um aumento do pH após o tratamento com as macrófitas aquáticas. Porém o aumento não se mostrou significativo a ponto de exercer grandes modificações no polimento. As médias calculadas nas entradas e saídas dos tanques ficaram em torno de A $7,44 \pm 0,25$ a $7,51 \pm 0,23$ entrada e saída de B $7,44 \pm 0,20$ a $7,51 \pm 0,18$. Tais resultados são apresentados na Figura 22.

Figura 21- Distribuição dos valores de Oxigênio Dissolvido (mg/L) na entrada e saídas dos Tanques A e B; Tanque A: *L. punctata*; Tanque B: *L. minor*



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 22- Valores médios de pH na entrada e saída dos tanques; Tanque A: *L. punctata*; Tanque B: *L. minor*



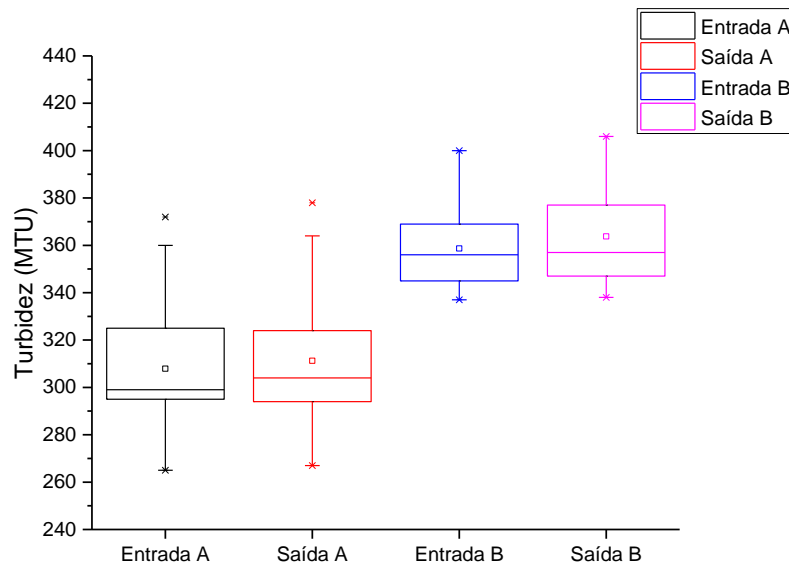
Fonte: Elaborado pelo autor

5.2.4 Turbidez e condutividade

Durantes as coletas os valores médios de turbidez obtidos para tanque A na entrada e na saída foram 366 e 311, já para tanque B foram obtidos 362 e 358, resultados apresentados na Figura 23.

Mohedano (2010) sugere em sua pesquisa que as lagoas de polimento contendo lemnas são caracterizadas pela baixa turbidez e quantidade de sólidos em suspensão.

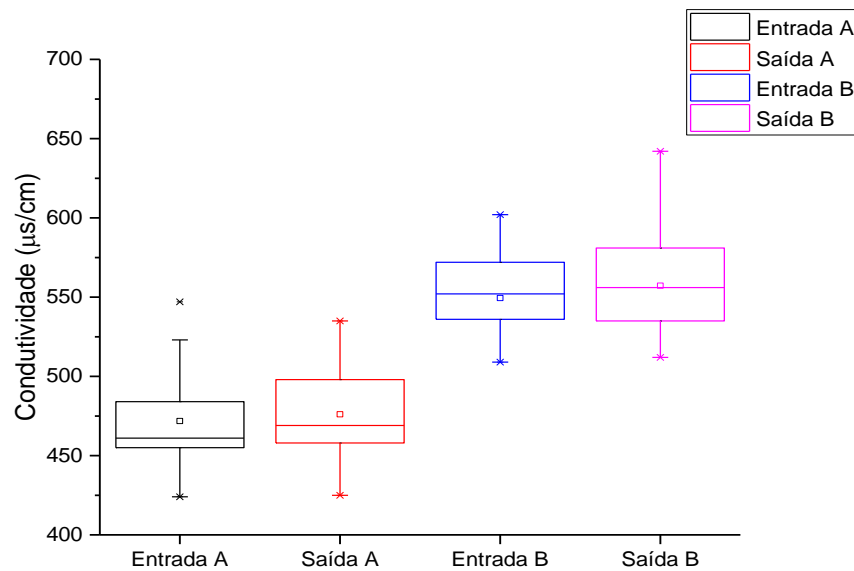
Figura 23- Valores médios de turbidez na entrada e saída dos tanques. ; Tanque A: *L. punctata*; Tanque B: *L. minor*



Os valores de condutividade obtidos para tanque A foram em média para entrada e saída de 0,471 e 0,476 $\mu\text{s}/\text{cm}$, respectivamente. Já para o Tanque B foram obtidos 0,549 e 0,557, como estão ilustrados pela Figura 24.

Pio et al. (2013) afirmam que mudanças acentuadas na composição química da água, de pH e condutividade elétrica são capazes de alterar a absorção de metais pela *L. aequinoctiali*, neste caso para as lemnas *Landoltia punctata* e *Lemna minor* não foram observadas mudanças significativas na condutividade de ambos os tanques.

Figura 24- Valores médios de condutividade na entrada e saída dos tanques; Tanque A: *L. punctata*; Tanque B: *L. minor*



Fonte: Elaborado pelo autor

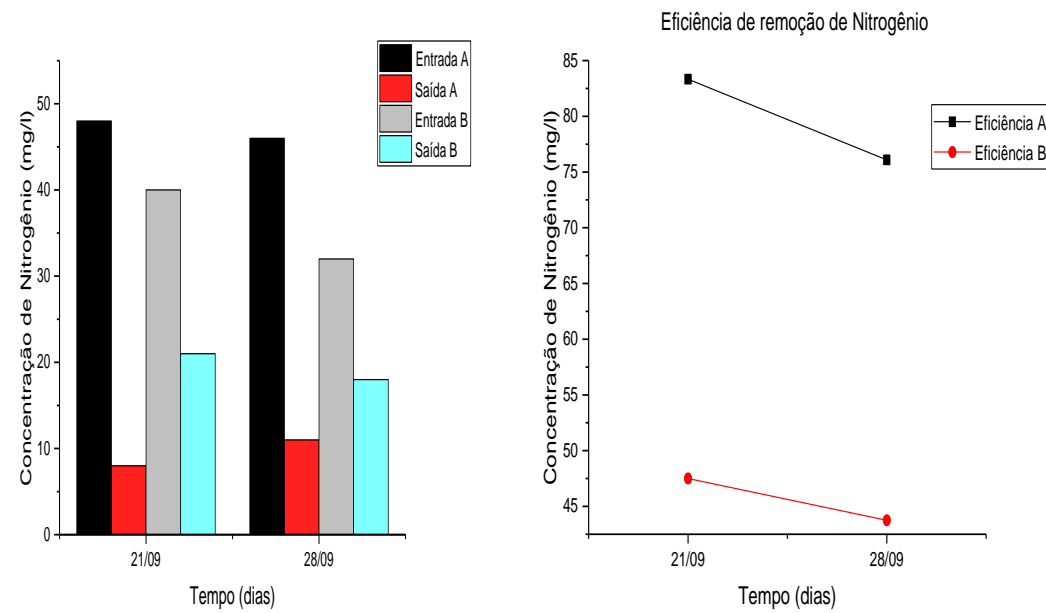
5.2.5 Nitrogênio total

Neste item foi avaliada a remoção de Nitrogênio total nos tanques com lemnas, com coletas de amostras da entrada e saída. Na Figura 25 estão representados os dados obtidos para Nitrogênio Total (NT).

Para este parâmetro foram encontradas dificuldades, tais como, alguns reagentes apresentavam vencimento, número de kits insuficiente para repetição das análises, portanto são necessários maiores averiguações para obtenção de resultados mais consistentes.

A remoção do nitrogênio nas lagoas com lemnas apresentou resultados positivos. Nota-se que as concentrações de NT sofreram uma pequena redução nas entradas das lagoas durante o período. Garcia (2015) obteve remoção de 36% utilizando 3 dias de TDH. Quando comparado com a eficiência média obtida de 47,54%, nota-se que para o TDH utilizado (21 dias), a porcentagem removida apresentou maior eficiência para Tanque A e resultados semelhantes ao tanque B.

Figura 25- Dados coletados nas entradas e saídas dos tanques com lemvas para análise de Nitrogênio Total (mg/L); Tanque A: *L. punctata*; Tanque B: *L. minor*



5.3 REMOÇÃO DE FÁRMACOS

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 A contendo *Landoltia punctata* e o tanque B contendo a macrófita *Lemna minor*.

Os resultados obtidos por meio da cromatografia líquida quantitativa demonstrou que no efluente da ETE de Ilha Solteira existe diclofenaco com concentrações de aproximadamente $19 \mu\text{g.L}^{-1}$. Este efluente seguiu, então, para o tratamento nos tanques com lemnas com concentração constante de $19 \mu\text{g.L}^{-1}$, uma vez que o esgoto era mantido em reservatórios fechados impedindo a ação da fotodegradação (Figura 26).

Em média, as concentrações de diclofenaco na saída do Tanque A durante os períodos matutino e vespertino foram de 3,81 e $3,42 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, com eficiência de remoção de 80,4% e 82,61% (Figura 27).

Para o mesmo período matutino foi observado valores superiores de remoção para o tanque B, cuja entrada do efluente manteve-se constante durante o período ($\sim 19 \mu\text{g.L}^{-1}$). Em média, as saídas para o período diurno do Tanque B foram de $0,63 \mu\text{g.L}^{-1}$ com eficiência de 96,70% de remoção, enquanto que para o período vespertino as concentrações foram de $0,73 \mu\text{g.L}^{-1}$, e a sua eficiência de 96,17% (Figura 27). Supõe-se que para o Tanque B a eficiência durante o período vespertino foi menor, devido o tanque permanecer na maior parte do período de tempo na sombra. Alguns autores relatam remoções semelhantes para fármacos utilizando a mesma espécie e outros autores utilizando espécies diferentes (tabela 9).

Andreozzi et al. (2003), declaram que os poluentes emergentes, como diclofenaco, quando expostos a fotólise são degradados. Porém, como visto anteriormente, as macrófitas (*L.punctata* e *L. minor*) formam um tapete que impede a luz solar. Diante deste cenário podemos afirmar que existem processos de remoção por fitorremediação (GARCIA-RODRÍGUEZ et al., 2014) e por processos de oxidação avançada (IKEHATA et al., 2006).

Segundo McCutcheon e Schnoor (2003), a fitorremediação pode ocorrer por meio 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 abióticos (Reinhold, 2006a).

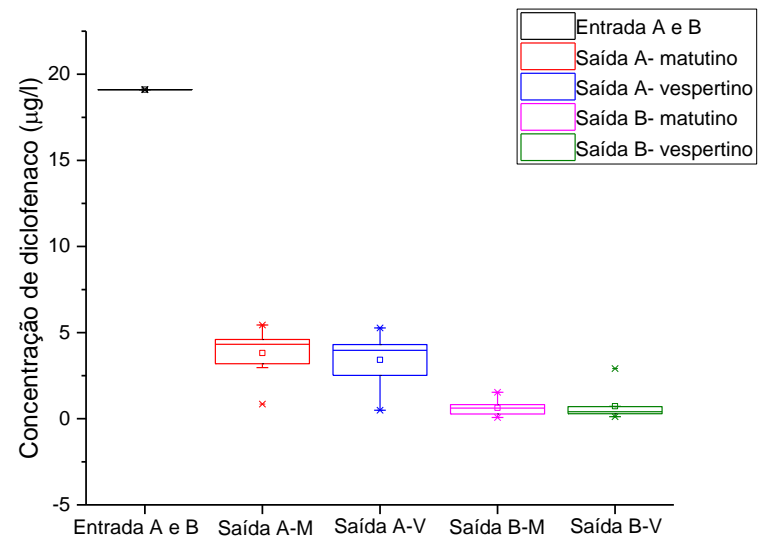
Tabela 9- Relação dos trabalhos que utilizam diferentes espécies de macrófitas aquáticas

Autor (ano)	Parametro analisado	Espécie utilizada	Eficiência alcançada	TDH (dias)
Reinhold, (2010)	ibuprofeno	<i>Landoltia puncta / 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 / Phragmites</i>	50-80%	30 dias
	diclofenaco	<i>Typha / 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

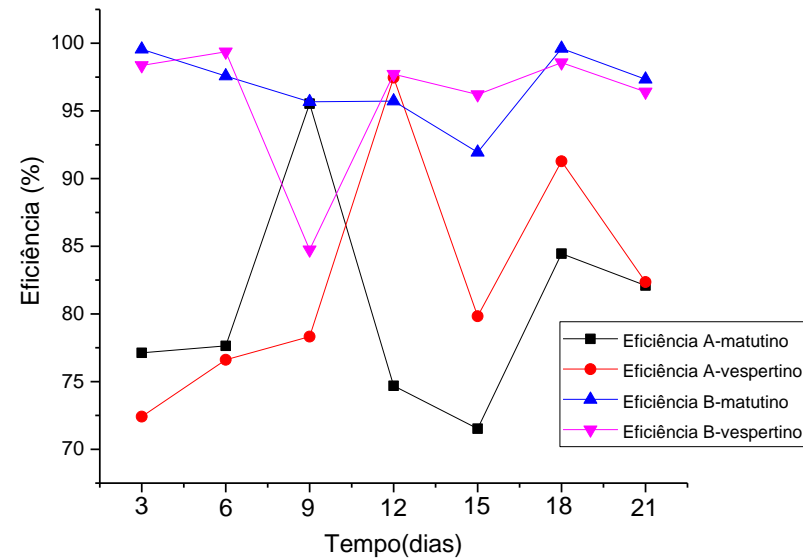
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 26- Comparação entre as concentrações de diclofenaco na entrada e saída do tanque A e B durante o período matutino e vespertino; Tanque (A): *L. punctata*; Tanque (B): *L. minor*



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 27- Comparação entre as eficiências de diclofenaco entrada e saída do tanque A e B durante o período matutino e vespertino; Tanque (A): *L. punctata*; Tanque (B): *L. minor*



Fonte: Elaborado pelo autor

A remoção para o naproxeno (Figura 29) demonstraram ser menor em relação ao diclofenaco. Foi constatada a existência de naproxeno em concentrações de aproximadamente $53,49 \mu\text{g.L}^{-1}$ no efluente tratado da ETE de Ilha Solteira/SP. Este efluente foi o esgoto que recebeu o pós-tratamento através do sistema proposto e a concentração de naproxeno se manteve constante ao longo do experimento.

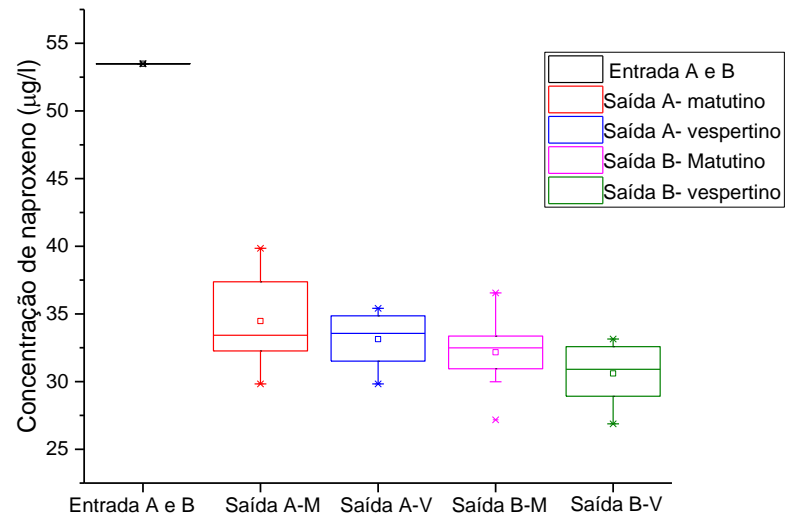
Durante o período matutino para o Tanque A, a eficiência média de remoção foi de 42,73% (Figura 28), já a concentração média de saída foi de $34,47 \mu\text{g.L}^{-1}$ de naproxeno. Entretanto para período vespertino (Figura 29) obteve-se uma eficiência média de 36,85%, com uma concentração de $33,13 \mu\text{g.L}^{-1}$ de naproxeno. Contudo, durante o experimento houve uma infestação de afídios (pulgões) no Tanque A, ao qual presume-se a sua ocorrência após a poda municipal de árvores, que se localizam próximas aos tanques. Este evento provavelmente poderia justificar os menores valores de remoção em relação aos maiores valores obtidos para o Tanque B.

Para o mesmo período matutino foi observado valores superiores de remoção. Em média, os teores de saídas para o período diurno do Tanque B foram de $36,16 \mu\text{g/L}$, atingindo uma eficiência de 32,16% enquanto que para o período vespertino as concentrações foram de $30,60 \mu\text{g.L}^{-1}$, atingindo uma eficiência de 49,29% (Figura 29).

Alguns autores relatam a remoção de naproxeno em sistemas de “wetlands” durante o inverno. A remoção variou entre 40 a 65% e, durante o verão, de 25 a 75%, porém este valor pode sofrer variações dependendo do tipo de planta escolhida e da construção da lagoa de polimento (“wetlands”) (Hijosa-Valsero et al. 2010b; Hijosa-Valsero et al. 2011c; Reyes-Contreras et al.2012).

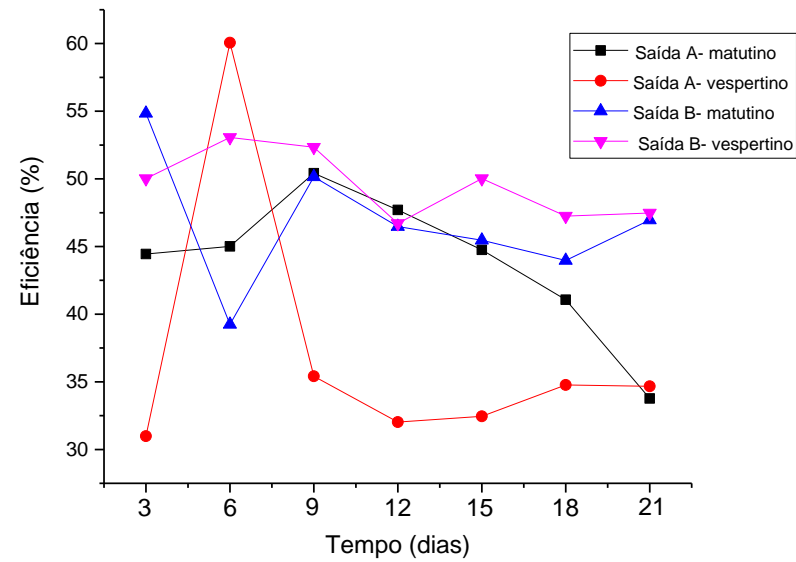
Matamoros et al. (2012a), Breitholtz et al. (2012)e Verlicchi et al. (2013), através do sistema de lagoa de polimento, atingiram eficiências de remoção para diclofenaco com superioridade maior que 70%, já para naproxeno a remoção ficou entre 50 e 70%.

Figura 28- Comparação entre as concentrações de naproxeno na entrada e saída do tanque A e B durante o período matutino e vespertino; Tanque (A): *L. punctata*; Tanque (B): *L. minor*



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 29- Comparação entre as eficiências de naproxeno na entrada e saída do tanque A e B durante o período matutino e vespertino; Tanque (A): *L. punctata*; Tanque (B): *L. minor*



Fonte: Elaborado pelo autor

5.4 REMOÇÃO DE PARABENOS

Os resultados apresentados neste item demonstram a eficiência de remoção das lagoas de polimento para os parabenos (PBs) em diferentes períodos do dia (manhã e tarde), para o tanque A contendo *Landoltia punctata* e o Tanque B com a macrófita *Lemna minor*.

Os resultados obtidos por meio da cromatografia líquida quantitativa demonstrou que no efluente da ETE de Ilha Solteira existe metilparabeno (MePP) em concentrações de aproximadamente $157,44 \mu\text{g.L}^{-1}$. Este esgoto com esta concentração foi a condição de entrada do sistema de tratamento baseado em lemnas (Figura 30). O valor da concentração foi considerado constante, como foi comentado anteriormente, pois não houve fotólise.

Em média, as saídas do Tanque A durante os períodos diurno e vespertino foram de $14,36$ e $14,78 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, e com eficiência de $90,87\%$ e $90,60\%$, respectivamente (Figura 31).

Há escassez de trabalhos que relatam uma maior eficiência da macrófita *Landoltia punctata*, o que não nos permite afirmar totalmente que a planta que apresenta duas raízes poderia ser a macrófita que em tese teria uma maior vantagem para remoção de composto com estrutura moleculares maiores (MePP), porém, como apresentado por outros autores, por exemplo, Korner e Vermaat (1998), citam que aproximadamente 50% do fósforo removido, em seus experimentos, deve-se a incorporação pelo biofilme aderido nas raízes das lemnas.

Cerdergreen e Madse (2002) utilizaram em sua pesquisa *L. minor* para remoção de nitrogênio e sugeriram que as raízes e folhas das plantas flutuantes podem potencializar esta remoção.

Pode-se constatar que para o mesmo período matutino também foi observado valores inferiores de remoção para o tanque B, cuja a entrada do efluente manteve-se constante durante o período ($\sim 157,44 \mu\text{g/L}$ MePP). Em média, as saídas para o período matutino do Tanque B foram de $16,86 \mu\text{g.L}^{-1}$ com eficiência de $90,61\%$ de remoção para o MePP, enquanto que e para o período

vespertino as concentrações foram de $17,22 \mu\text{g.L}^{-1}$, e a sua eficiência de 89,05% (Figura 31). Supõe-se que para o Tanque B a eficiência durante o período vespertino foi menor, devido o tanque permanecer na maior parte do período sombreado.

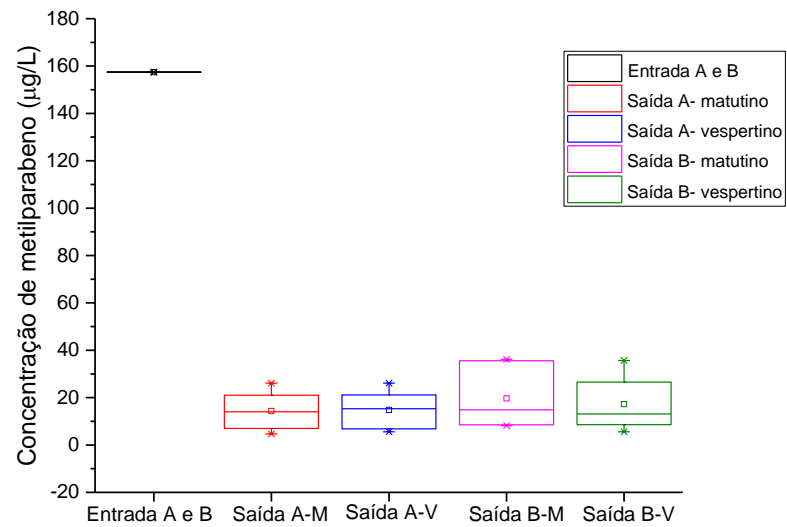
Atualmente a literatura é carente de estudos que utilizam macrófitas na remoção de PBs; estudos correlatos na remoção de metais têm demonstrado a eficiência de Lemnaceae. Axtell et al., (2003) testaram a eficácia da macrófita *L. minor* para remoção de metais pesados, alcançando valores próximos de 76% do chumbo, e 82% do níquel, levando-se em consideração as concentrações iniciais foram de 0,0, 5,0 e 10,0 mg.L^{-1} para chumbo e de 0,0, 2,5, e 5,0 mg.L^{-1} de níquel neste experimento.

Segundo Dordio et al. (2010), a presença de plantas e bactérias presentes no esgoto auxiliam a eliminação de poluentes emergentes através de processos como a biodegradação e adsorção dos poluentes.

Onuche et al. (2016) isolaram diferentes tipos de bactérias, coletadas nos tanques de aeração da unidade de tratamento de esgoto da Universidade de Zaria. Os microrganismos isolados foram capazes de remover 94,4% de metilparabeno, durante treze dias, considerando a concentração inicial de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Este dado reforça ideia que além da fitorremediação poderia ter ocorrido a biodegradação deste parabeno no sistema de polimento baseado em lemnas.

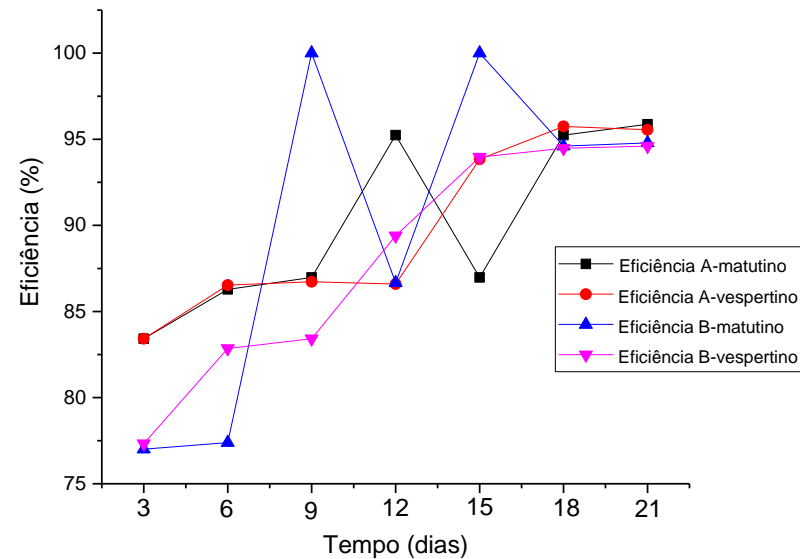
Kumar et al. (2011) também obtiveram a eficiência de 90% na remoção de poluentes emergentes em um sistema de polimento do tipo “wetlands”, no qual o fluxo de superfície apresentava diferentes tipos de plantas.

Figura 30- Comparação entre as concentrações de metilparabeno na entrada e saída do tanque A e B durante o período matutino e vespertino; Tanque (A): *L. punctata*; Tanque (B): *L. minor*



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 31- Comparação entre as eficiências de metilparabeno na entrada e saída do tanque A e B durante o período matutino e vespertino; Tanque (A): *L. punctata*; Tanque (B): *L. minor*



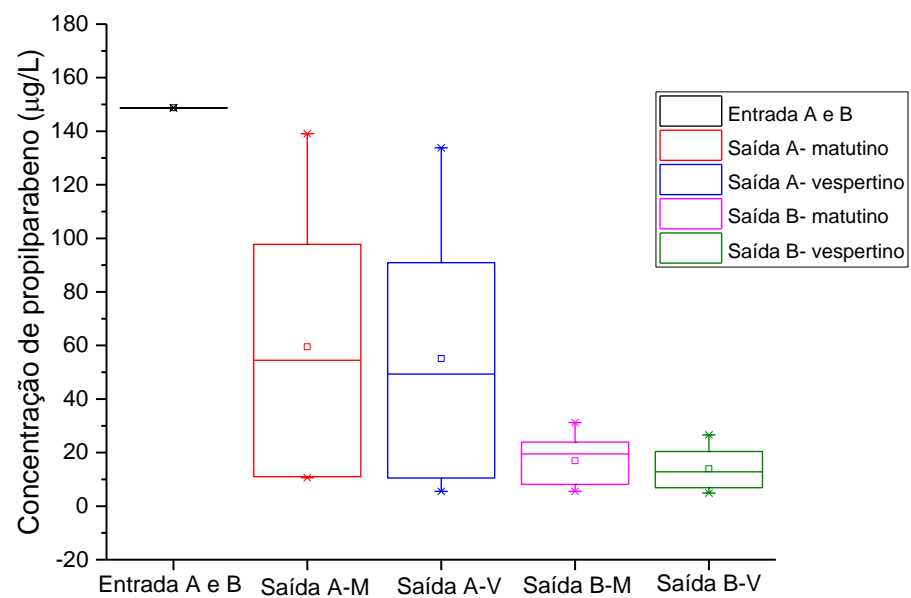
Fonte: Elaborado pelo autor

O percentual de remoção para o propilparabeno (Figura 32) demonstraram ser inferior em relação ao metilparabeno para o Tanque A, onde se constatou a existência de propilparabeno com concentrações de aproximadamente $148,75 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o efluente tratado da ETE de Ilha Solteira/SP, cuja a concentração manteve-se constante ao longo do experimento. Durante o período matutino para o Tanque A, a eficiência média de remoção foi de 70,73% (Figura 33), já a concentração média de saída foi de $59,52 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o propilparabeno. Entretanto, para o período vespertino (Figura 33) foi observado uma eficiência média de

73,73%, com uma concentração de $55,10 \mu\text{g.L}^{-1}$ de propilparabeno. Anteriormente foram feitas colocações que provavelmente poderiam justificar os menores valores de remoção em relação aos maiores valores obtidos para o Tanque B.

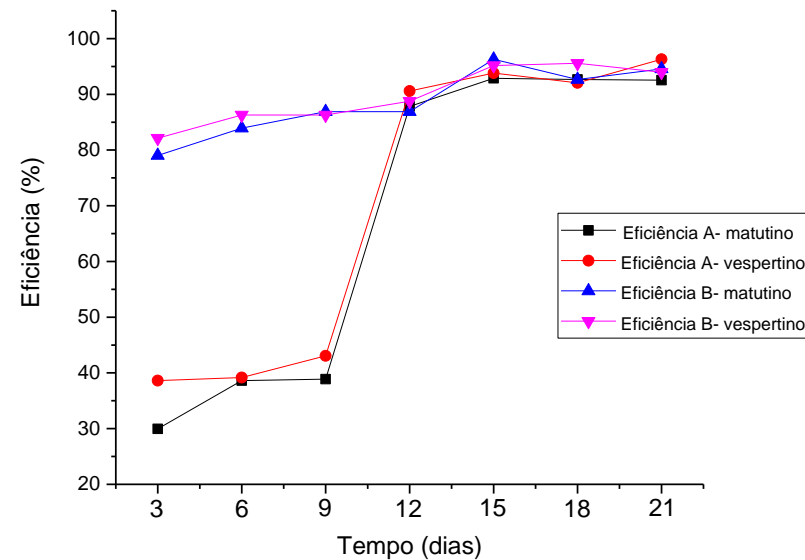
Para o mesmo período diurno também foram observado valores superiores de remoção (propilparabeno) para o tanque B, cuja entrada do efluente foi a mesma para o período com teor de aproximadamente $148,75 \mu\text{g.L}^{-1}$ para (PrPP). Em média, os teores de saídas para o período diurno do Tanque B foram de $16,18 \mu\text{g.L}^{-1}$ para (PrPP), atingindo uma eficiência de 89,35% enquanto que para o período vespertino as concentrações foram de $13,97 \mu\text{g.L}^{-1}$ para (PrPP), atingindo uma eficiência de 90,60% (Figura 33).

Figura 32- Comparação entre as concentrações de propilparabeno na entrada e saída do tanque A e B durante o período matutino e vespertino; Tanque (A): *L. punctata*; Tanque (B): *L. minor*



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 33- Comparação entre as eficiências de propilparabeno na entrada e saída do tanque A e B durante o período matutino e vespertino; Tanque (A): *L. punctata*; Tanque (B): *L. minor*



Fonte: Elaborado pelo autor

Ávila et al. (2010), avaliaram lagoas de polimento do tipo “wetlands” de fluxo horizontal na remoção de poluentes orgânicos emergentes, sendo que as remoções foram de 85 para Bisfenol A e de 99% para ibuprofeno, resultados semelhantes foram obtidos por Li et al. (2013) em sistema de lagoas de polimento, onde a remoção foi de 79 a 99% para ibuprofeno.

Dordio et al. (2010, 2011), também obtiveram altas remoções de carbamazepina (88-97%) utilizando plantas aquáticas (*Typha sp.*) enquanto, que Zhang et al. (2013b) relataram que este mesmo composto foi rapidamente incorporado por *S. validus*, outro tipo de planta aquática.

Os parabenos são liberados no ecossistema aquático principalmente através de descargas provenientes de estações de tratamento de esgoto. Estudos demonstram que as concentrações de metil e propil parabenos em rios chineses atualmente atingiram valores de 1062 ng.L⁻¹ e 3142 ng.L⁻¹, respectivamente (Peng et al., 2008). No entanto, as concentrações máximas detectados em rios europeus foram inferiores, até 400 ng/L para MePP (Kasprzyk-Hordern et al., 2008) e 69 ng/L para PrPB (GONZÁLEZ- MARIÑO et al., 2009).

Santos et al. (2016), analisaram 20 pontos de monitoramento em rios da região metropolitana de Curitiba, onde foram observadas elevadas concentrações de parabenos, especialmente MePP (máximo de 2875 ng.L⁻¹), o autor ainda relata que as maiores concentrações foram encontradas a montante de uma ETE, evidenciando assim a importância de um sistema de polimento eficaz e barato; Yamamoto et al. (2011), também relataram concentrações de PrPP em torno de 207 ng L⁻¹ em rios do Japão.

6 COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON

A suposição básica para a utilização deste coeficiente é de que o relacionamento entre as duas variáveis seja linear, ou seja, é adequado para medir o relacionamento linear. A segunda hipótese é de que as variáveis envolvidas sejam aleatórias e que sejam medidas no mínimo em escala intervalar. Uma terceira hipótese é de que as duas variáveis tenham uma distribuição normal

bivariada conjunta, o que equivale a dizer que para cada X dado, a variável Y é normalmente distribuída (JOHNSON; WICHERN, 1988).

O coeficiente de correlação de Pearson foi efetuado para fármacos e PBs com teores de entrada $157,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para MePP, $148,8 \mu\text{g L}^{-1}$ para PrPP, $19 \mu\text{g L}^{-1}$ para DIC, $53,49 \mu\text{g L}^{-1}$ para DIC.

Sendo:

H_0 : não há associação entre luminosidade e os teores de fármacos e parabenos

H_1 : há associação entre as duas variáveis. $R \neq 0$

Nível de decisão: α : 0,05.

Tabela 10- Correlação de Pearson e eficiência de remoção efetuados para os parabenos (MePP e PrPP) e fármacos (DIC e NAP).

Parabenos	Tanque A	Tanque B
MePP	$R^2 = 0,99781$ $p = 0,0544$ $\sigma = 8,57 \pm 8,30$ ER = 90,74	$R^2 = 0,9411$ $p = 0,0005$ $\sigma = 12,07 \pm 11,08$ ER = 88,66
PrPP	$R^2 = 0,99723$ $p = < 0,0001$ $\sigma = 52,29 \pm 50,37$ ER = 61,47	$R^2 = 0,99649$ $p = 0,0021$ $\sigma = 8,88 \pm 10,0$ ER = 89,31

continuação

Fármacos	Tanque A	Tanque B
DIC	$R^2 = -0,06748$ $p = 0,8737$ $\sigma = 1,42 \pm 1,57$ ER = 82,12	$R^2 = 0,30429$ $p = < 0,4637$ $\sigma = 0,47 \pm 0,90$ ER = 96,44
NAP	$R^2 = 0,71322$ $p = 0,0469$ $\sigma = 3,54 \pm 2,09$ ER = 35,36	$R^2 = 0,6147$ $p = 0,2524$ $\sigma = 2,73 \pm 14,36$ ER = 44,94

DIC = Diclofenco, NAP = Naproxeno, MePP = Metil parabeno, PrPP = Propil parabeno, ER = Média das Eficiências de remoção, R^2 = Coeficiente de Pearson, p = probabilidade e σ = Coeficiente de variação.

Por meio dos dados apresentados na Tabela 10, foi possível observar que os resultados demonstram forte correlação entre ausência e presença de luminosidade para os teores de MePP. Dessa forma, rejeita-se assim a hipótese de nulidade (H_0) e aceita-se a alternativa H_1 . As correlações de Pearson para Pbs mostraram que ambas as espécies de plantas possuem capacidade de remover estes compostos ($R^2 = 0,9978 > 0,9411$), contudo a espécie *L. punctata* apresentou melhor eficiência de remoção do MePP (~ 90,87%), em relação a *L. minor* (~90,61%), sendo a maior eficiência alcançada pelo Tanque A. Os gráficos da correlação de Pearson foram feitos pelo Software *Origin Pro 2015* e se encontram em anexo II neste trabalho.

O mesmo resultado de nulidade (H_0) e aceitando-se a alternativa H_1 foi encontrado para os teores de PrPP. Entretanto as correlações de Pearson para Pbs foram muito próximas ($R^2 = 0,99723 > 0,99649$), demonstrando, assim, que ambas as espécies possuem capacidade de remover estes compostos, porém a maior eficiência foi para o Tanque B (~ 90,60%), demonstrando que *L. minor* em relação *L. punctata* apresentou uma melhor eficiência de remoção para o PrPP.

Em relação aos fármacos pode-se observar que a correlação de Pearson para o diclofenaco foi maior ($R^2 = 0,3042$) no tanque B, o que justifica a sua maior eficiência de remoção (~ 96.70%) deste composto. Já para o naproxeno esta correlação foi para o tanque A ($R^2 = 0,7132 > 0,6147$), porém a maior eficiência de remoção foi alcançada pelo tanque B (49,29%).

As análises de correlação de Pearson para índices de qualidade de esgoto demonstraram que houve correlação para turbidez, condutividade e pH, como demonstrado pela tabela 11.

Tabela 11- Correlação de Pearson para os índices de qualidade de esgoto ,turbidez, condutividade e pH

Parâmetro	Tanque A	Tanque B
Turbidez	$R^2 = 0,93469$ $p = < 0,0001$	$R^2 = 0,7638$ $p = < 0,0001$
Condutividade	$R^2 = 0,82499$ $p = < 0,0001$	$R^2 = 0,76413$ $p = < 0,0001$
pH	$R^2 = 0,67855$ $p = < 0,0001$	$R^2 = 0,93514$ $p = < 0,0001$

r= teste de correlação e p = probabilidade

As análises de correlação de Pearson demonstraram que houve correlação para turbidez, condutividade e pH, como demonstrado pela tabela 11.

A maior correlação de Pearson (Tabela 11) para turbidez foi para o Tanque A ($R^2 = 0,93469$). Isso também pode estar associado ao fato do tanque A ter apresentado melhor eficiência de remoção de SST. Neste experimento a condutividade (Tabela 11) não gerou alterações significativas, sendo a maior correlação obtida pelo tanque A ($R^2 = 0,82499 > 0,76713$).

Nestas condições de pH (Tabela 11) considera-se que remoção dos fármacos torna-se adequada, devido: 1) à neutralidade do meio solúvel favorecer a colonização nas raízes por microrganismos formadores de biofilme. 2) Alterações no pH podem

causar aumento ou diminuição da repulsão eletrostática entre os contaminantes e o meio, bem como afetar as propriedades superficiais dos microrganismos e das superfícies sólidas, interferindo no processo de remoção das moléculas, e de adesão dos microrganismos (LIBÂNIO, 2005).

Portanto, a remoção está mais relacionada com a capacidade do fármaco ou do DE estar ionizado ou dissociado na fase aquosa, que depende do pH do meio e, no caso de ácidos ou bases, da constante de acidez (K_a) ou basicidade (K_b) do composto. Moléculas poluentes básicas se ionizam no esgoto sanitário gerando cargas positivas e, portanto, tenderão a sofrer atração pela biomassa, que geralmente encontra-se carregada negativamente (SUÁREZ et al., 2008).

A baixa biodegradabilidade anaeróbia dos DE provavelmente decorre da presença dos anéis aromáticos fenólicos em suas estruturas, que são mais dificilmente degradados na ausência de oxigênio dissolvido (JOSS et al., 2004).

7 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A análise de componentes principais consiste em uma técnica da estatística multivariada que transforma um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de mesma dimensão denominadas de componentes principais. Os componentes principais possuem propriedades importantes: cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais, são independentes entre si e estimados com o propósito de reter, em ordem de estimação, o máximo de informação, em termos da variação total contida nos dados. A análise de componentes principais é associada à ideia de redução de massa de dados, com menor perda possível da informação. Procura-se redistribuir a variação observada nos eixos originais de forma a se obter um conjunto de eixos ortogonais não correlacionados. Pode ser utilizada para geração de índices e agrupamento de indivíduos. A análise agrupa os indivíduos de acordo com sua variação, isto é, os indivíduos são agrupados segundo suas variâncias, ou seja, segundo seu comportamento dentro da população, representado pela variação do conjunto de características que define o

indivíduo, ou seja, a técnica agrupa os indivíduos de uma população segundo a variação de suas características (VARELLA, 2008).

Na matriz de correlação (Tabela 12, em anexo III), averigua-se que as variáveis são altamente correlacionadas. Os valores obtidos são superiores a 0,3. A Análise de Componentes Principais é uma ferramenta apropriada para remover a colinearidade. As principais variáveis componentes são definidas como combinações lineares das variáveis originais.

A Tabela 13 apresenta os índices dos valores de autovetores, acumulativo e percentuais de variância para as variáveis de índice de qualidade do esgoto dos tanques A e B.

Tabela 13- Índice dos valores de autovetores, percentuais de variância e índice acumulativo para as variáveis dos índices de qualidade de esgoto dos tanques A e B

	Valor Próprio	Porcentagem de Variância	Acumulativo
1	19,868	60,21%	60,21%
2	3,79609	11,50%	71,71%
3	2,28875	6,94%	78,64%
4	1,88513	5,71%	84,36%
5	1,15603	3,50%	87,86%
6	1,09968	3,33%	91,19%
7	0,72569	2,20%	93,39%
8	0,59911	1,82%	95,21%
9	0,45154	1,37%	96,58%
10	0,31843	0,96%	97,54%
11	0,20653	0,63%	98,17%
12	0,14249	0,43%	98,60%
13	0,12282	0,37%	98,97%

continuação

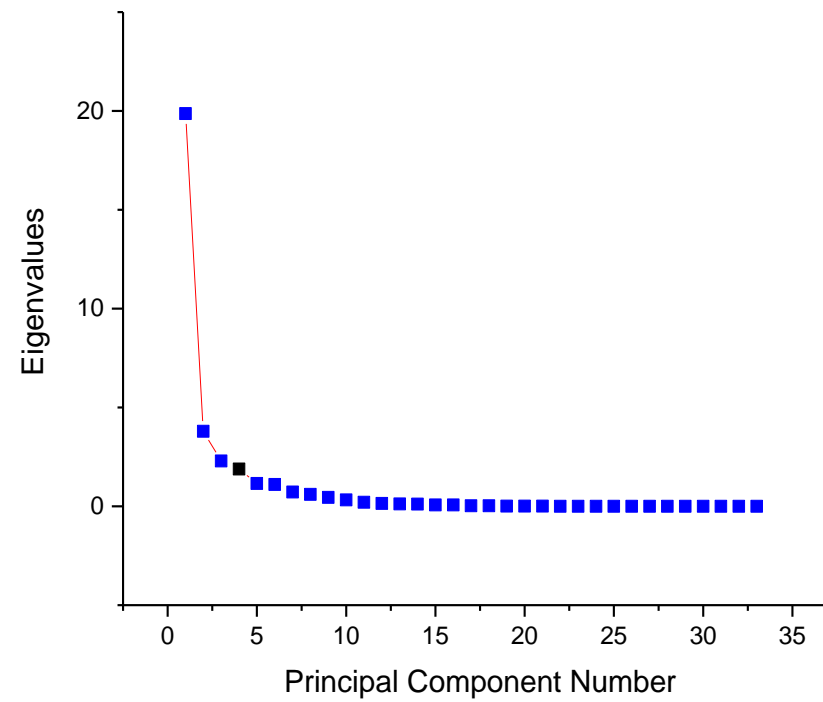
	Valor Próprio	Porcentagem de Variância	Acumulativo
14	0,11373	0,34%	99,32%
15	0,07166	0,22%	99,53%
16	0,06764	0,20%	99,74%
17	0,02893	0,09%	99,82%
18	0,02603	0,08%	99,90%
19	0,01247	0,04%	99,94%
20	0,0078	0,02%	99,97%
21	0,00524	0,02%	99,98%
22	0,00412	0,01%	99,99%
23	0,00212	0,01%	100,00%
24	0	0,00%	100,00%
25	0	0,00%	100,00%
26	0	0,00%	100,00%
27	0	0,00%	100,00%
28	0	0,00%	100,00%
29	0	-0,00%	100,00%
30	0	-0,00%	100,00%
31	0	-0,00%	100,00%
32	0	-0,00%	100,00%
33	0	-0,00%	100,00%

A Tabela 13 demonstra que com apenas quatro componentes principais, com 84,36 % de índice acumulativo, foi suficiente para explicar a variância entre as variáveis dos índices de qualidade do esgoto presentes nos tanques A e b.

O gráfico de autovalores (Figura 34) pode ser um auxílio visual útil para se determinar o número apropriado de componentes principais. O número de componentes depende do ponto de "articulação" no qual os valores próprios restantes são relativamente

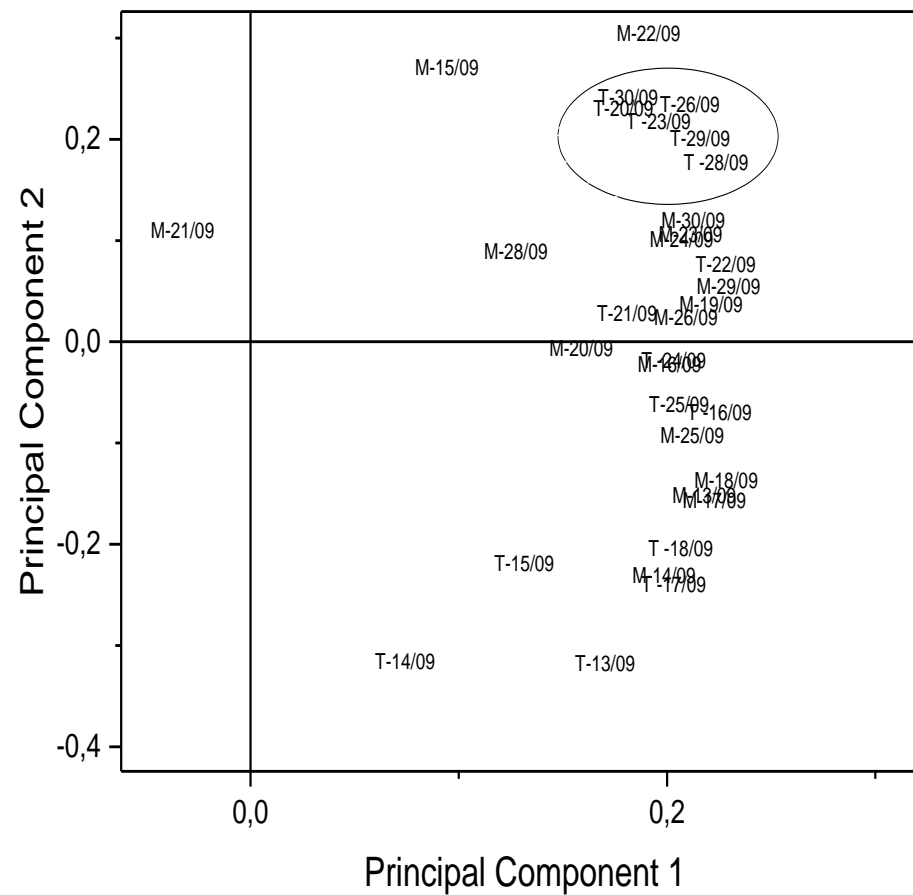
pequenos e todos aproximadamente do mesmo tamanho. Este ponto não é muito evidente no lote de autovalores, mas ainda podemos dizer que o sétimo ponto é o nosso ponto de “articulação”.

Figura 34- Gráfico de autovalores referentes aos micropoluentes (parabenos e fármacos) fito remediados por *Landoltia punctate* (Tanque A) e *Lemna minor* (Tanque B)



O gráfico correspondente aos pesos (Figura 35) para cada variável revela as relações entre variáveis no espaço dos dois primeiros componentes. No gráfico de pesos (load), podemos ver que os maiores pesos inicialmente foram para o período matutino (M-18-09 > M-17-09 > M-13-09) > vespertino (V-13-09 > D-15-09 > D14-09) referente à entrada e a meia porção dos tanques para ambos os tanques (A e B) em relação a componente principal 1 (PC1). A segunda componente principal (PC2), entretanto apresenta um conjunto de variáveis no qual os índices de qualidade encontram-se sob a influência do período vespertino (V-28-09 > V-29-09 > V-26-09 > V-30-09 > V-20-09).

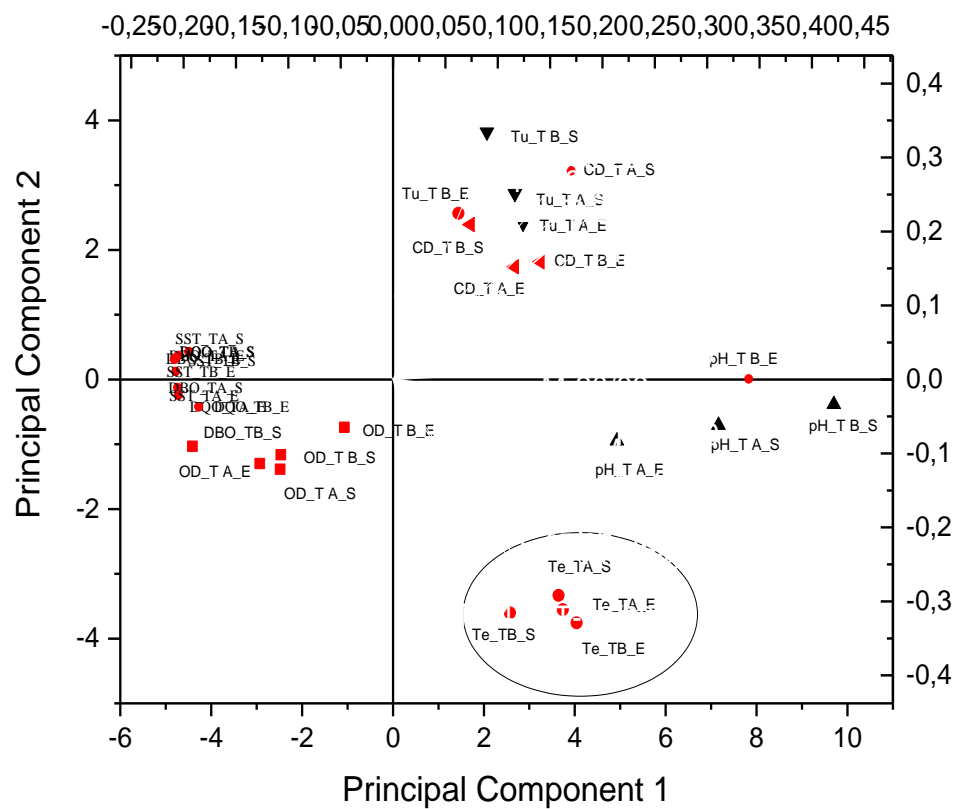
Figura 35- Gráfico de pesos para as variáveis referentes aos índices de qualidade do esgoto para os tanques A e B



*T= Vespertino; M= Matutino

Por meio do gráfico de escores de PC1 x PC2 (Figura 36) em maior detalhe constata-se que os índices de qualidade diferem entre si; a PC1 apresentou um forte atuação do pH ($\text{pH-TB-saída} > \text{pH-TA-saída} > \text{pH-TA-entrada}$) e temperatura (Te), ($\text{Te-TB-entrada} > \text{Te-TA-entrada} > \text{Te-TA-saída}$). A segundo componente principal (PC2) apresentou alta correlação para turbidez (Tu), ($\text{Tu-TA-entrada} > \text{tu-TA-saída} > \text{Tu-TB-saída}$) e condutividade (CD), ($\text{CD-TA-saída} > \text{CD-TB-entrada} > \text{CD-TA-entrada} > \text{CD-TB-saída}$).

Figura 36- Gráfico de escores de PC1 x PC2 para os micropoluentes (fármacos e parabenos) fitorremediados por *Landoltia punctata* e *Lenma minor*



7.1 ANÁLISES DOS MICROPOLUENTES

Também foi averiguado que as variáveis para os micropoluentes (Tabela 13) são altamente correlacionadas. Os valores obtidos foram superiores a 0,3.

A Tabela 14 (em anexo III) corresponde aos autovetores extraídos fornece coeficientes para equações.

A Tabela 15 apresenta os índices de dos valores de autovetores e acumulativo, percentuais de variância para as variáveis de micropoluentes.

Tabela 15- Índice dos valores de autovetores, percentuais de variância e índice acumulativo para as variáveis de micropoluentes

	Valor Próprio	Porcentagem de Variância	Acumulativo
1	934,065	51,89%	51,89%
2	327,961	18,22%	70,11%
3	215,149	11,95%	82,07%
4	112,349	6,24%	88,31%
5	0,70567	3,92%	92,23%
6	0,45713	2,54%	94,77%
7	0,42269	2,35%	97,12%
8	0,26458	1,47%	98,59%
9	0,12589	0,70%	99,28%
10	0,07938	0,44%	99,73%
11	0,02429	0,13%	99,86%
12	0,01966	0,11%	99,97%

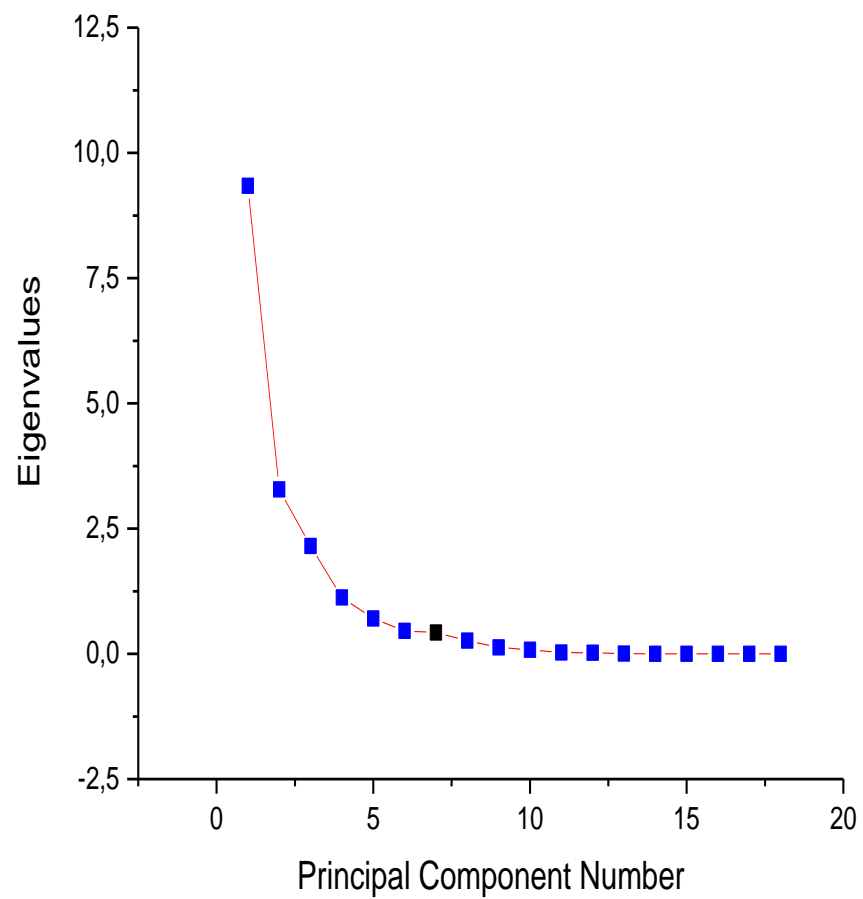
continuação

13	0,00393	0,02%	99,99%
14	0,00149	0,01%	100,00%
15	5,70E-05	0,00%	100,00%
16	0	0,00%	100,00%
17	0	0,00%	100,00%
18	0	-0,00%	100,00%
19	0	-0,00%	100,00%

A Tabela 15 demonstra que com apenas sete componentes principal (97,13 % de índice acumulativo) foi suficiente para explicar a variância entre as variáveis dos micropoluentes entre os tanques A e B.

O gráfico de autovalores para os micropoluentes presentes nos tanques A e B encontra-se na Figura 37.

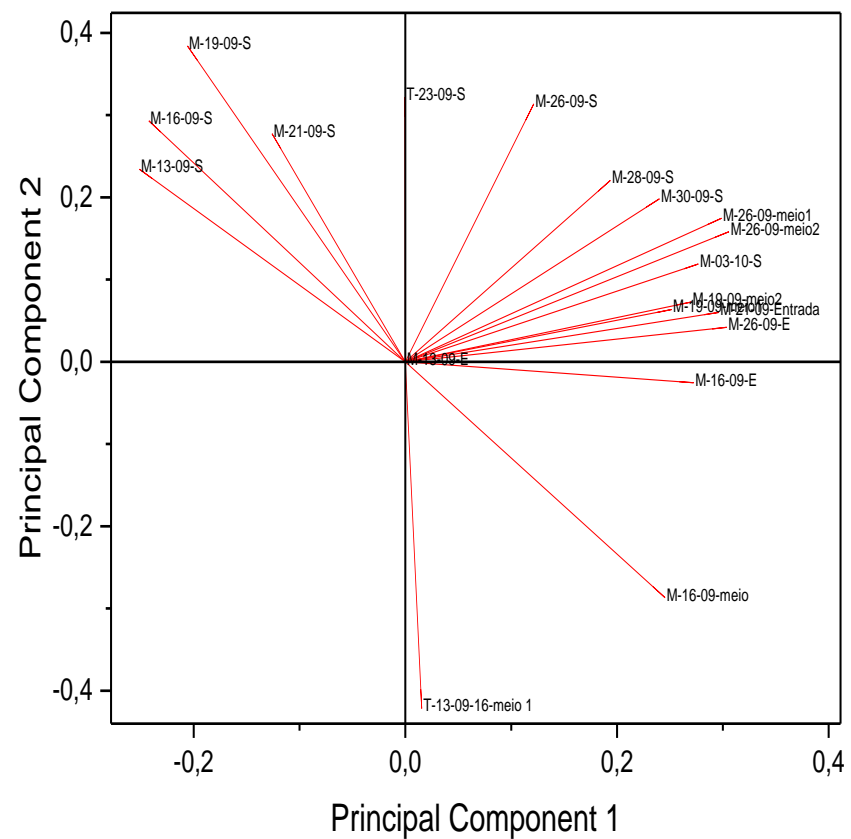
Figura 37- Gráfico de autovalores referentes aos micropoluentes (parabenos e farmacos) fitorremediados por *Landoltia punctata* (Tanque A) e *Lemna minor* (Tanque B)



O gráfico da Figura 37 demonstra que com sete componentes principais (97,12%) foi suficiente em explicar a variância entre os micropoluentes.

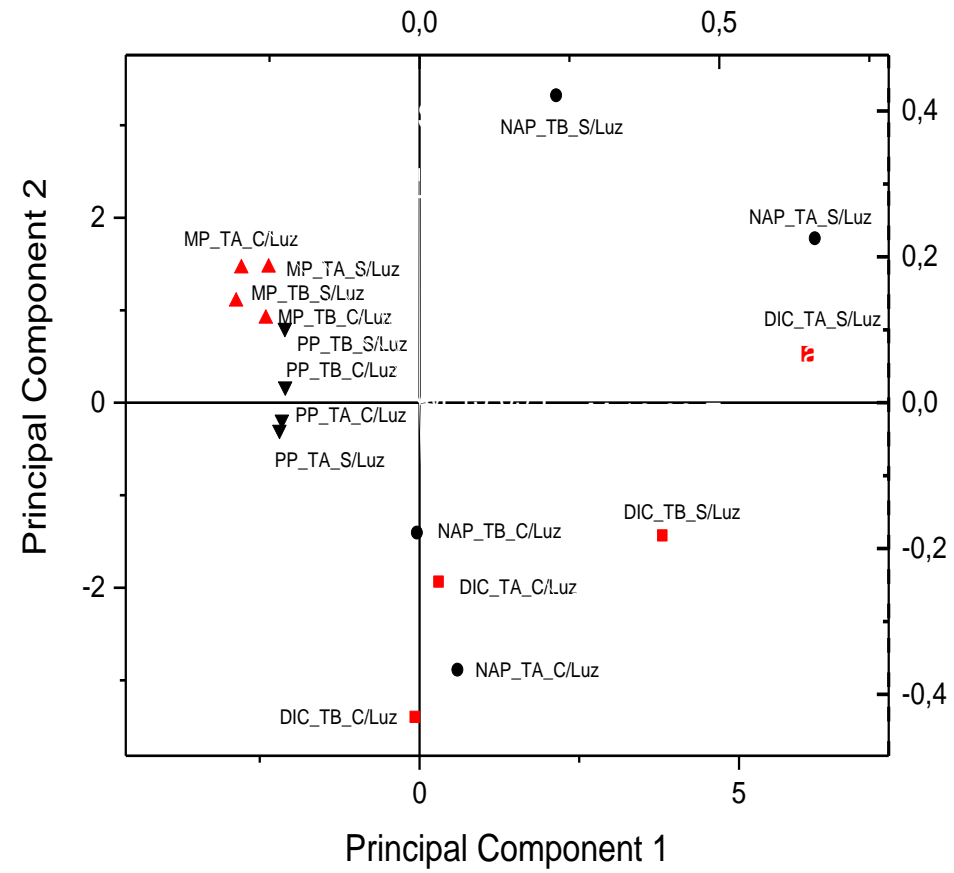
O gráfico correspondente aos pesos (Figura 38) para cada variável revela as relações entre variáveis no espaço dos dois primeiros componentes. No gráfico de pesos (load), podemos ver que os maiores pesos foram para o período matutino (M-16-09-E >) > vespertino (V-13-09-meio 1) referente a entrada e meio para ambos os tanques (A e B) em relação a componente principal 1 (PC1). No entanto, para a variável “saída” para o período matutino em relação a ambos os tanques (A e B), demonstrou o componente principal 2 (PC2) possuir os maiores pesos (M-19-09-S > M-16-09-S > M-21-09-S > M-13-09-S).

Figura 38- Gráfico de pesos para as variáveis referentes aos micropoluentes (parabenos e fármacos) fitorremediados por *Landoltia punctate* (Tanque A) e *Lemna minor* (Tanque B)



Através do gráfico de escores de PC x PC2 (Figura 39) em maior detalhe constata-se que os micropoluentes fármacos e parabenos diferem entre si; a PC1 apresentou uma forte atuação da *Lemna minor* (Tanque B) durante o período matutino (NAP-TB-S/luz > NAP-TA-S-Luz) para o NAP; enquanto que a *Landoltia punctata* (Tanque A) foi quem melhor atuou na fitorremediação do DIC durante o período matutino. Uma provável explicação do decréscimo dos teores de fármacos (DIC e NAP), provavelmente estaria na grande atuação de bactérias (*Pseudomonas spp*) que constituem o biofilme das raízes destas macrófitas, estariam predominantes durante o período diurno (ausência de luz) em relação ao período vespertino (presença de luz). Entretanto, para os parabenos (MeP e PrP) a PC2 apresentou uma forte correlação do MePP para a *Landoltia punctata* indistintamente de ambos os períodos na ausência ou presença de luz. O PrPP foi melhor reduzido pela *Lemna minor* da mesma forma independente do foto período.

Figura 39- Gráfico de escores de PC1 x PC2 para os micropoluentes (fármacos e parabenos) fitorremediados por *Landoltia punctata* e *Lenma minor*



8 CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos e os resultados obtidos ao longo deste trabalho, pode-se afirmar e concluir que:

- A presença das espécies utilizadas neste estudo pode desempenhar um papel importante na eficiência da remoção de fármacos e parabenos testados através de lagoas de polimento.
- Neste estudo a macrófita *L. minor* mostrou ser mais eficiente para remoção de diclofenaco (96,70%), naproxeno (49,29%), e propilparabeno (90,60%), enquanto *L. punctata* apresentou maiores remoções para metilparabeno, (90,87%).

9 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 sistema proposto com agitação por meio de aeradores.
- 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 pelos fármacos e parabenos.

REFERÊNCIAS

- ALBERO, B.; PÉREZ, R. A.; SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; TADEO, J. L. Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain). **Journal of hazardous materials**, Madrid, v. 239-240, p. 48-55, 2012.
- AL-NOZAILY, F.; ALAERTS, G.; VEENSTRA, S. Performance of duckweed-covered sewage lagoons: I. oxygen balance and COD removal. **Water Research**, Alabama, v. 34, n. 10, p. 2727-2733, 2000.
- AMARAI, H. Aplicação cutânea de anti-inflamatórios: formulação e Avaliação da penetração. In: SEMINÁRIO, Porto, 1995, **Seminário**. Porto: Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, 1995.
- AMÉRICO, J. H. P. A.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A.; CARVALHO, S. L. Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 17, n. 3, p. 61-67, 2012.
- ANDRADE NETO, C. O.; CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgoto sanitário por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES – PROSAB, 1999. 464 p. Resumos expandidos
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, Oxford, v. 50, n. 10, p.1319–1330, 2003.
- ANTUNES, A. J.; CANHOS, V. P. Aditivos em alimentos. In: ANTUNES, A. J. **Vitaminas**. Campinas: FEA/UNICAMP, 1983.
- ÁVILA, C.; PEDESCOLL, A.; MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M.; GARCÍA, J. Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: an injection experiment. **Chemosphere**, Oxford, v. 8, n. 81p. 1137–1142, 2010.

AXTELL, N. R.; STERBERG, S. P.; CLAUSSEN, K. Lead and nickel removal using microspora and *Lemna minor*. **Bioresource Technology**, Nova York, v. 89, n. 1, p. 41-48, 2003.

AZEEZ, N. M.; SABBAR, A .A. Efficiency of duckweed (*Lemna minor* L.) in phytotreatment of wastewater pollutants from Basrah oil refinery. **Journal of Applied Phytotechnology in Environmental Sanitation**, Indonesia, v. 1, n. 4, p. 163-172, 2012.

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.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BLEDZKA, D.; GROMADZINSKA, J; WASOWICZ, W. Parabens. From environmental studies to human health. **Environment International**, Amsterdam, v. 67, n. 60, p. 27-42, 2014.

BOXALL, A. B. A.; KOLPIN, D. W.; SORENSEN, B .H.; TOLLS, J. Are veterinary medicines causing environmental risk? **Environmental science and Technology**, Washington, v. 37, n. 15, p. 286A–294A, 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária- ANVISA. Resolução RDC no 29 ANVISA, 1 de junho de 2012.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 358 de 29 de abril de 2005. Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, n. 084, de 4 de maio de 2005, p. 63-65. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2005_358.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 306, de 7 de dezembro de 2004. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2004/res0306_07_12_2004.html> . Acesso em: 28 ago. 2016.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde- ANVISA. Resolução RDC n. 162. D.O.U. de 12/09/2001, Brasília, 2003.

- BREITHOLTZ, M.; NASLUND, M.; STRAE, D.; BORG, H.; GRABIC, R.; FICK, J. An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micro-pollutants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Maryland Heights, v. 78, n.10, p.63–71, 2012.
- CABALEIRO, N.; DE LE CEALLE, I.; BENDICHO, C.; LAVILLA, I. An overview of sample preparation for the determination of parabens in cosmetics. **TrAC, Trends in Analytical Chemistry**, Netherlands, v. 57, p. 34-46, 2014.
- CAICEDO, J. R.; VAN DER STEEN, N.P.; ARCE O.; GIJZEN H, J. Effect of total ammonia nitrogen concentration and pH On growth rates of duckweed (Spirodela Polyrhiza). **Water Research**, Oxford, v. 2, n. 34, p.3829-3835, 2000.
- CALAMARI, D. et al. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. **Environmental Science Technology**, Varese, v. 37, n. 10, p. 1241-1248, 2003.
- CARLSSON, C.; JOHANSSON, A. K.; ALVA, G.; BERGMAN, K.; KUHLE, T. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?: Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. **Science of the total environment**, Suécia, v. 364, n. 1, p. 67-87, 2006.
- CARREIRA, F. C. **Determinação de parabenos em antitranspirantes empregando voltametria sob eletrodo de diamante e cromatografia líquida de alta eficiência**. 2008. 114 f. Tese (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- CASS, Q. B. Desenvolvimento de métodos por hplc fundamentos, estratégias e validação série apontamentos. In: CASS, Q. B. **Validação de métodos analíticos**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2001. p. 77.
- CASTRO, W. V. et al. Avaliação da qualidade e perfil de dissolução de comprimidos gastro-resistentes de diclofenaco sódico 50 mg comercializados no Brasil. **Revista Brasileira Farmacêutica**, São Paulo, v. 86, p. 45-50, 2005.
- CEDERGREEN, N.; MADSEN, T. V. Nitrogen uptake by the floating macrophyte *Lemna minor*. **New Phytologist**, Boston, v. 155, n. 2, p. 285-292, 2002.

- DARBRE, P. D.; HARVEY, P. W. Paraben esters: review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks. **Journal of applied toxicology**, Nova Iorque, v. 28, n. 5, p. 561-578, 2008.
- DAUGHTON, C. G. Non-regulated water contaminants: emerging research. **Environmental impact assessment**, Oxford, v. 24, n. 7, p. 711–732, 2004.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. Rima: São Paulo, 2000. v. 2, 1600 p.
- DORDIO, A. et al. Removal of pharmaceuticals in microcosmo constructed wetlands using *Thypha spp.* and LECA. **Bioresource Technology**, Nova Iorque, v. 101, n. 7, p. 886-892, 2010.
- DORDIO, A. V. et al. Evaluation of carbamazepine uptake and metabolism by *Typha spp.*, a plant with potential use in phytotreatment. **Bioresource technology**, Nova Iorque, v. 102, n. 17, p. 7827-7834, 2011.
- DUTRA, F. L.; GOULARTE, R. , R. H. Determinação de compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência isocrática durante estacionamento da erva-mate. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 119-123, 2006.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- EPA. **ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY**: Estados Unidos da América: [s.n.], 2006. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>>. Acesso em: dia set 2016.
- ESPINOZA-QUINONES , F. R. et al. Removal of heavy metal from polluted river water using aquatic macrophytes salvinia spp. **Bra. J. Phys.**, Georgia, v. 35, n. 31, p. 744- 746, 2005.
- FASAKIN, E. A. Nutrient quality of leaf protein concentrates produced from water fern (azolla africana desv) and duckweed (*spirodela polyrrhiza* l. schleiden). **Bioresource technology**, Nova Iorque, v. 69 n. 2 p. 185–187, 1998.
- FLAHERTY, C.; DODSON, S. Effects of pharmaceuticals on daphnia survival, growth, and reproduction. **Chemosphere**, Oxford,, v. 61, n. 2, p. 200-207, 2005.

GARCIA, D. C. O. **Avaliação de lagoas de lemnáceas no polimento de esgoto doméstico e produção de biomassa**. 2015. 78 f. Dissertação (Mestrado)– Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado de São Paulo- UNESP, Ilha Solteira, 2015.

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**, Irã, v. 12, n. 7, p. 2327-2338, 2015.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 695, 2007.

GOBEL, A. et al. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 372, n. 2, p. 361-371, 2007.

GODFREY, P. J.; KAVNOR, F. R.; PELEZATSKII, S.; BENTORADO, J. **Ecological considerations in wetland treatment of municipal waste Waters**. Nova Iorque: Van Nostrand Reinhold Company, 1985. p. 473.

GOHARY, F. A.; NASR, F. A.; WAHAAB, R. A. Integrated low-cost wastewater treatment for reuse in irrigation. **Biomedical and Environmental Science**, Dublin, v. 13, n. 1, p. 37-43, 2000.

GONZÁLEZ-MARIÑO, I. et al. Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, Atlanta, v. 23, n. 12, p. 1756-1766, 2009.

HALAIMI, F. Z. et al. 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**, China, v. 105, p. 112-120, 2014.

HERNANDEZ, F. B. T.; LEMOS FILHO, M. A. F.; BUZETTI, S. **Software HIDRISA e o balanço hídrico de Ilha Solteira**. Ilha Solteira: UNESP, 1995. 45 p.

HIJOSA-VALSERO, M.; MATAMOROS, V.; SIDRACH-CARDONA, R.; PEDESCOLL, A.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; GARCÍA, J. Influence of design, physico-chemical and environmental parameters on pharmaceuticals and fragrances removal by constructed wetlands. **Water Science Technology**, Alabama, v. 63, n.11, p. 2527-2534, 2011c.

HIJOSA-VALSERO, M.; MATAMOROS, V.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; BÉCARES, E.; BAYONA, J. M. Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. **Water Resource**, Alabama, v. 44, n.5, p. 1429-399, 2010a.

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.

IKEHATA, K. ; JODEIRI NAGHASHKAR, N. ; GAMAL EL-DIN, M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. **Ozone: Science and Engineering**, Singapura, v. 28, n. 6, p. 353-414, 2006.

IQBAL, S. **Duckweed aquaculture. potentials, possibilities and limitations, for combined wastewater treatment and animal feed production in developing countries**. Switzerland: SANDEC, 1999. 91 p. (Report, 6.).

ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; NARDELLI, A.; PARRELLA, A.; PREVITERA, L.; RUBINO, M. Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 348, n.1, p. 93– 101, 2005.

JOHNSON, R.; WICHERN, D. W. **Applied multivariate statistical analysis**. 2. ed. Englewoods Cliffs: Prentice-Hall International , 1988. 607p.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES – PROSAB[200-]. Resumos expandidos

JOSS, A.; ANDERSEN, H.; TERNES, T.; RICHLE, P.R.; SIEGRIST, H. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization. **Environmental Science & Technology**, Dublin, v. 38, n. 11, p. 3047-3055.

JOURNEY, W. K; SKILLICORN, P.; SPIRA, W. **A new aquatic farming system for developing countries**. Washington: World Bank Publicatio,. 1993, 67 p.

KARA, Y. et al. Bioaccumulation of Nickel by aquatic macrophyte *lemna minor* (Duckweed). **Internacional Journal of Agriculture & Biology**, Paquistão, v. 5, n.3, p. 281-283, 2003.

KASASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M, GUWY, A, J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK.. **Water Research**, Alabama, v. 42, n. 13, p. 3498–518, 2008.

KESAANO, M. **Sustainable management of duckweed biomass grown for nutrient control in municipal wastewaters**. 2011. Tese (Doutorado)- Civil and Environmental Engineering, Utah State University, Logan, 2011.

KHELLAF, N.; ZERDAOUI, M. Phytoaccumulation of zinc by the aquatic plant, *Lemna gibba L.* **Bioresource Technology** , Nova lorque, v. 100, n. 23, p. 1637–1640, 2009.

KÖRNER, S.; LYATUU, G. B.; VERMAAT, J. E. The influence of *Lemna gibba L.* on the degradation of organic material in duckweed-covered domestic wastewater. **Water Research**, Londres, v. 32, n. 10, p. 3092-3098, 1998.

KORNER, S., VERMAAT, J. E., VEENSTRA, S. The capacity of duckweed to treat wastewater: ecological considerations for a sound design. **Journal of Environmental Quality**. Inglaterra, v. 32, n. 5, p. 1583-1590. 2003.

KRISHNA, K.C. B.; POLPRASERT, C. An integrated kinetic model for organic and nutrient removal by duckweed-based wastewater treatment (DUBWAT) system. **Ecological Engineering**, Thailand, v. 34, n.5, p. 243- 250, 2008.

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**, Tailândia, v. 37, n. 10, p. 1555–1562, 2011.

KUTSCHERA & NIKLAS, K. J. Darwin-wallace demons: survival of the fastest in populations of duckweeds and the evolutionary history of an enigmatic group of angiosperms U. **Plant Biology**, Netherlands, v. 17, n. 3, p. 24–32, 2015.

LORAINE, G. A; PETTIGROVE, M. E. Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in southern California. **Environmental Science Technology**. Varese, v. 40, n. 3, p. 687–95, 2006.

LES, D. H. et al. Phylogeny and systematics of *Lemnaceae*, the duckweed family. **Systematic Botany**, Munique, v. 27, n. 2, p. 221-240, 2002.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas: Átomo, 2005. 444 p.

LI, Z. H.; LI, P.; RANDAK, T. Effect of a human pharmaceutical carbamazepine on antioxidant responses in brain of a model teleost *in vitro*: an efficient approach to biomonitoring. **Journal of Applied Toxicology**, Nova Iorque, v. 30, n. 7, p. 644-648, 2010.

LIVEIRA, D. B. et al. **Fitorremediação: o estado da arte**. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2006. v. 39, p. 32. (Série Tecnologia Ambiental, 39).

LYERLY N. C. **Swine wastewater treatment in an integrated system of anaerobic digestion and duckweed nutrient removal: pilot study**. 2004. 97 f. Dissertação (Mestrado)- North Carolina State University, Carolina do Norte, 2004.

LOOS, R. et al. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. **Environmental Pollution**, China,, v. 157, n.2, p. 561-568, 2009.

McCUTCHEON, S. C.; SCHNOOR, J. L. Overview of phytotransformation and control of wastes. In: McCUTCHEON, S. C.; SCHNOOR, J. C. (Ed.). **Phytoremediation: transformation and control of contaminants**. New York: Wiley, 2003. p. 3-58.

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**. São Paulo: [s.n.], 2012. p. 253.

MARTINS, A. P. L. et al. Capacidade da typha dominguensis na fitorremediação de efluentes de tanques de piscicultura na Bacia do Iraí - Paraná. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 11, n. 3, p. 324-330, 2007.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662007000300013&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 1 set. 2016.

MATAMOROS, V.; ARIAS, C. A.; NGUYEN, L. X.; SALVADÓ, V.; BRIX, H. Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. **Chemosphere**, Oxford, v. 88, n. 9, p. 1083–1089, 2012 a.

MATAMOROS, V.; GÁRCIA-RODRIGUEZ, A.; BAYONA, J.M. Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. **Water Research**, Alabama, v. 42, n. 3, p. 653–660, 2008.

MATAMOROS, V.; GARCÍA, J.; B, J. M. Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. **Water research**, Alabama, v. 42, n. 3, p. 653-660, 2008.

MELO, L. P. **Desenvolvimento de métodos cromatográficos para análises de antimicrobianos em amostras complexas**. 2012. 100 f. Tese (Doutorado)- Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, São Paulo v. 32, n.1, p. 188-197, 2009.

MEGATELI, S.; SEMSARI, S.; COUDERCHET, M. Toxicity and removal of heavy metals (cadmium, copper and zinc) by *Lemna gibba*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, China, v. 72, n. 6, p. 1774-1780, 2009.

MKANDAWIRE, M.; DUDEL, E.G. Are *Lemna spp.* Effective Phytoremediation Agents?. **Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability**, Madri, v. 1, n. 1, p. 56 – 71, 2007.

MEYER, V. R. **Fallstricke und fehlerquellen der HPLC in bildern**. Berlin: Hüthig, 1996. p. 98.

MOHEDANO, R. A. et al. Nutrient recovery from swine waste and protein biomass production using duckweed ponds (*Landoltia punctata*): Southern Brazil. **Water Science and Technology**, Alabama, v. 65, n. 11, p. 2042-2048, 2012.

NIETO, A. et al. Determination of personal care products in sewage sludge by pressurized liquid extraction and ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Barcelona, v. 1216, n. 30, p. 5619-5625, 2009.

NÚÑEZ, L. et al. Molecularly imprinted polymer for the extraction of parabens from environmental solid samples prior to their determination by high performance liquid chromatography–ultraviolet detection. **Talanta**, Mexico, v. 80, n. 5, p. 1782-1788, 2010.

OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S. Separation and preconcentration by dispersive liquid–liquid microextraction procedure: recent applications. **Chromatographia**, Oxford, v. 74, n. 9-10, p. 651-679, 2011.

ONUCHE, P. U.; OKIBE, F. G.; AJIBOLAL, V. O. Biodegradation of sodium dodecyl sulphate and methyl paraben in shampoo and hair dressing salon waste by bacteria from sewage treatment sludge. **American Chemical Science Journal**, Califórnia, v.14, n. 2 ,p. 1-9, 2016.

PALAFOX, P.; JESÚS, T.; ISAIAS , F. et al. Perspectivas de la *Lemna sp.* para la alimentación de peces. **Revista Eletrônica de Veterinária REDVET**, Malaga, v.7, n.3, p.1600 -.1612, 2005. Disponível em:< <http://www.veterinaria.org/revistas/redvet/n030305.html>>. Acesso em: 15 ago. 2016

PEAKE, B. M.; BRAUND, R. Environmental aspects of the disposal of pharmaceuticals in New Zealand. **Chemistry in New Zealand**, Nova Zelândia, v. 73, n. 2, p. 58-63, 2009.

PENG, X. et al. Occurrence of steroid estrogens, endocrine disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. **Science Total Environment**, Pequim, v. 397, n. 45 p.158–66,2008.

PEZZINI, B. R. et al. Formas farmacêuticas sólidas orais de liberação prolongada: sistemas monolíticos e multiparticulados. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, Curitiba, v. 43, n. 4, p. 491-502, 2007. Disponível em: <<http://www.revistas.usp.br/rbcf/article/view/44233>>. Acesso em: 1 set. 2016.

PILON- SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Biology**, Palo Alto, v. 56, n. 24, p. 15-39, 2005.

PIO, M. C. S.; SOUZA, K. S.; SANTANA, G. P. Ability of *Lemna aequinoctialis* for removing heavy metals from wastewater. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 43, n. 2, p. 203-210, 2013.

PIRES, F.R. et al. Seleção de plantas com potencial de fitorremediação de Tebuthionon. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 3, p. 451-458, 2003.

RAI, P. K. Heavy metal phytoremediation from aquatic ecosystems with special reference to macrophytes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Minnesota, v. 39, n. 9, p. 697-753, 2009.

- RAN, N.; AGAMI, M.; ORON, G. A pilot study of constructed wetlands using duckweed (*Lemna gibba L.*) for treatment of domestic primary effluent in Israel. **Water Research**, Alabama, v. 38, n. 9, p. 2241-2248, 2004.
- RIBEIRO, F. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.
- REEMTSMA, Thorsten; JEKEL, Martin (Ed.). **Organic pollutants in the water cycle: properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds**. Oxford; John Wiley & Sons, 2006. p. 441-448.
- 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**, Slat Lake, v. 25, n. 11, p. 3039–3045, 2006a.
- REINHOLD, D. et al. Assessment of plant-driven removal of emerging organic pollutants by duckweed. **Chemosphere**, Oxford, v. 80, n. 7, p. 687-692, 2010
- REIS FILHO, R. W. **Hormônios estrógenos no rio do Monjolinho, São Carlos-SP**: uma avaliação da problemática dos desreguladores endócrinos ambientais. 2008. 120 f. Tese (Doutorado)- Faculdade de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo- USP, São Carlos, 2008.
- REZAEI, M.; YAMINU, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**, Barcelona, v. 1217, n. 2342-2357, p. 2342-2357, 2010.
- REZAEI, M. et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, Barcelona, v. 1116, n. 1, p. 1-9, 2006.
- REYNOLDS, J. E. F. **Martindale the extra pharmacopeia**. 31. ed. London: Royal Pharmaceutical Society, 1996. p. 1679-1680.
- RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J. M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, London, v. 37, n.10 ..., p. 1-12, 1985.

ROGERS, I. H.; BIRTWELL, I. K.; KRUZNYSKI, G. M. Organic extractables in municipal wastewater of Vancouver. British Columbia. **Canadian Journal Water Pollution Research**, New York, v. 21, n. 10, p. 187-204, 1986.

ROUTLEDGE, E. J. et al. Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic. **Toxicology and applied pharmacology**, Missouri, v. 153, n. 1, p. 12-19, 1998.

SALT, D. E.; SMITH, R. D.; RASKIN, I. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 49, n. 1 p. 643-68, 1998.

SANCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from diferente feedstocks. **Bioresource Technology**, Nova lorque, v. 99, n. 13 p. 5270–5295, 2008.

SANDERMANN, H. Higher-plant metabolism of xenobiotics; the green liver concept. **Pharmacogenetics**, Kansas, v. 4, n. 5, p. 225–241, 1994.

SANTOS, L. H. M. L. M. et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, Madri, v. 175, n. 1-3, p. 45-95, 2010.

SANTOS, M. et al. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos Brazilian Journal of Water Resources**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 603-617, 2016.

SHI, W. et al. Removal of estrone, 17 α -ethinylestradiol, and 17 β -estradiol in algae and duckweed-based wastewater treatment systems. **Environmental Science and Pollution Research**, Mexico, v. 17, n. 4 p. 824–833, 2010.

SIM, W. J.; LEE, J. W.; OH, J. E. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. **Environmental Pollution**, Chinao, v. 158, n. 5, p. 1938-1947, 2010.

SIMS, A.; GAJARAJ, S.; HU, Z. Nutrient removal and greenhouse gas emissions in duckweed treatment ponds. **Water Research**, Alabama, v. 47, n. 3, p.1390-1398, 2013.

SKILLICORN, P. **Duckweed aquaculture: a new aquatic farming system for developing countries.** Paul Skillicorn: William Spira, and William Journey, 1950.

SKILLICORN, P. W.; SPIRA, W; JOURNEY, W. **Duckweed aquaculture, a new aquatic farming system for developing countries.** Washington: The World Bank, 1993.

SMANIOTTO, F. **Enriquecimento de amido de biomassa produzida em lagoa de Lemna Utilizando a espécie *Landoltia punctata*.** 2016. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"- UNESP, Ilha Solteira, 2016.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, Porto, v. 96, n. 1 p.92-98, 2010.

SONI, M. G.; CARABIN, I. G.; BURDOCK, G. A. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). **Food and Chemical Toxicology**, Lagos Cityv. 43, n. 7, p. 985-1015, 2005.

SOVIZI, M.R. Investigation on decomposition kinetic of naproxen and celecoxib. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Denver, v.102, n. 30 p. 285-289, 2010.

SUÁREZ, S.; et al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, Porto, v. 7, n. 2 p. 125–138,2008.

SUSARLA, S.; MEDINA, V. F.; MCCUTCHEON, S. C. Phytoremediation: an ecological solution to organic chemical contamination. **Ecological Engineering**, Massachusetts, v. 18, n. 5, p. 647-658, 2002.

TAVARES, F. **Eficiência da *Lemna sp* no tratamento de efluentes líquidos de suinocultura e sua utilização como fonte alternativa de alimento para tilápias.** 2004. 87 f. Dissertação (Mestrado em Aquicultura)- Faculdade Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC, Florianópolis , 2004.

TETILA, M. **Uso de reator aeróbio de leito fluidizado com circulação como dispositivo de pós-tratamento do efluente de um reator uasb compartimentado tratando esgotos sanitários**. 2015. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"- UNESP, Ilha Solteira, 2015.

TENÁLIA, A. B. M. **Investigação de desreguladores endócrinos em estação de tratamento de águas residuárias por lagoas de estabilização**. 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"- UNESP, Ilha Solteira, 2014.

TERNES, A. T.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. **Environmental science and Technology**, Washington, v. 38, n. 2, p. 393a–398a, 2004a.

TERNES, T. A. et al. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Research**, Alabama, v. 37, n. 20, p. 1976–1982, 2003.

TRONT, J.; REINHOLD, D. Uptake of halogenated phenols by aquatic plants. **Journal of Environmental Engineering**, Reston, v. 133, n.10, p. 955–961, 2007.

VARELLA, C. A. A. **Análise de componentes principais**. Seropédica: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2008

VERBINNEN, R. T. et al. Determinação de hormônios estrógenos em água potável usando CLAE-DAD. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 9, p. 1837-1842, 2010.

VERLICCHI, P. et al. Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed — analysis of their respective contributions. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 454, n. 1, p. 411-425, 454- 455, 2013.

VIENO, N. M.; RARKKI, H.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, F. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. **Environmental Science Technology**, Varese, v. 41, n. 14, p. 5077-5084, 2007.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”- UNESP. **Portal clima**: área de hidráulica e irrigação. Ilha Solteira: Unesp, 2016. Disponível em: <<http://clima.feis.unesp.br/>>. Acesso em: 10 out. 2016.

UYVAL, Y.; TANER, F. Bioremoval of cadmium by *Lemna minor* in different aquatic conditions. **CLEAN–Soil, Air, Water**, Japão, v. 38, n. 4, p. 370-377, 2010.

YAMAMOTO, H. et al. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. **The Science of the Total Environment**, Nova Iorque, v. 410-411, n.1 p. 102-111, 2011.

YU, Y. et al. Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China. **Journal of Environmental Monitoring**, Munique, v. 13, n. 45, p. 871-878. 2011.

ZHANG, Y.; GEISEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, Oxford, v. 73, n. 4 p. 1151- 1161, 2008.

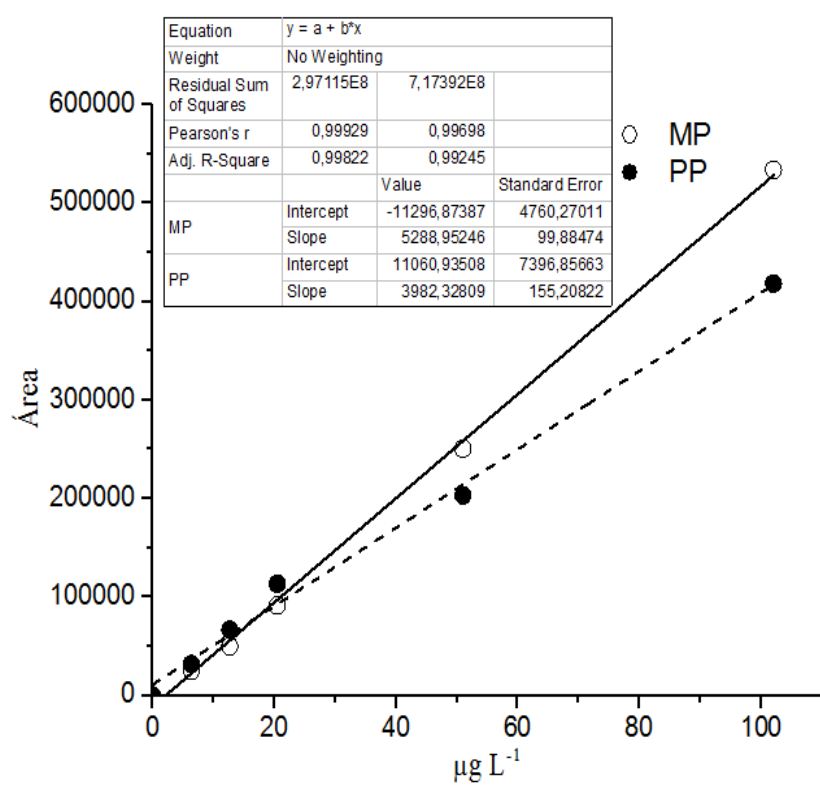
ZHANG, Q. et al. Carbamazepine and naproxen: fate in wetland mesocosms planted with *Scirpus validus*. **Chemosphere**, Oxford, v. 91, n. 91, p.14–21, 2013 b.

ZOTOU, A.; SAKLA, I.; TZANAVARAS, P. D. LC-determination of five paraben preservatives in saliva and toothpaste samples using UV detection and a short monolithic column. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Nellore City, v. 53, n. 3, p. 785-789, 2010.

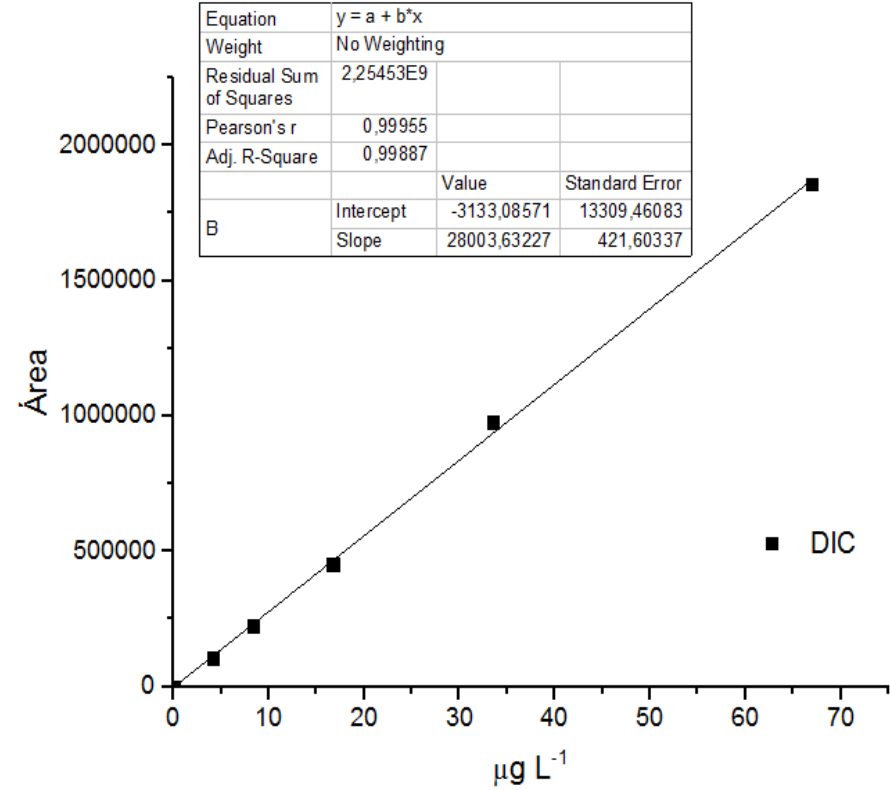
ZWINER, C.; FRIMMEL, F. H. Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 309, n. 1, p. 201–211, 2003.

Anexo I

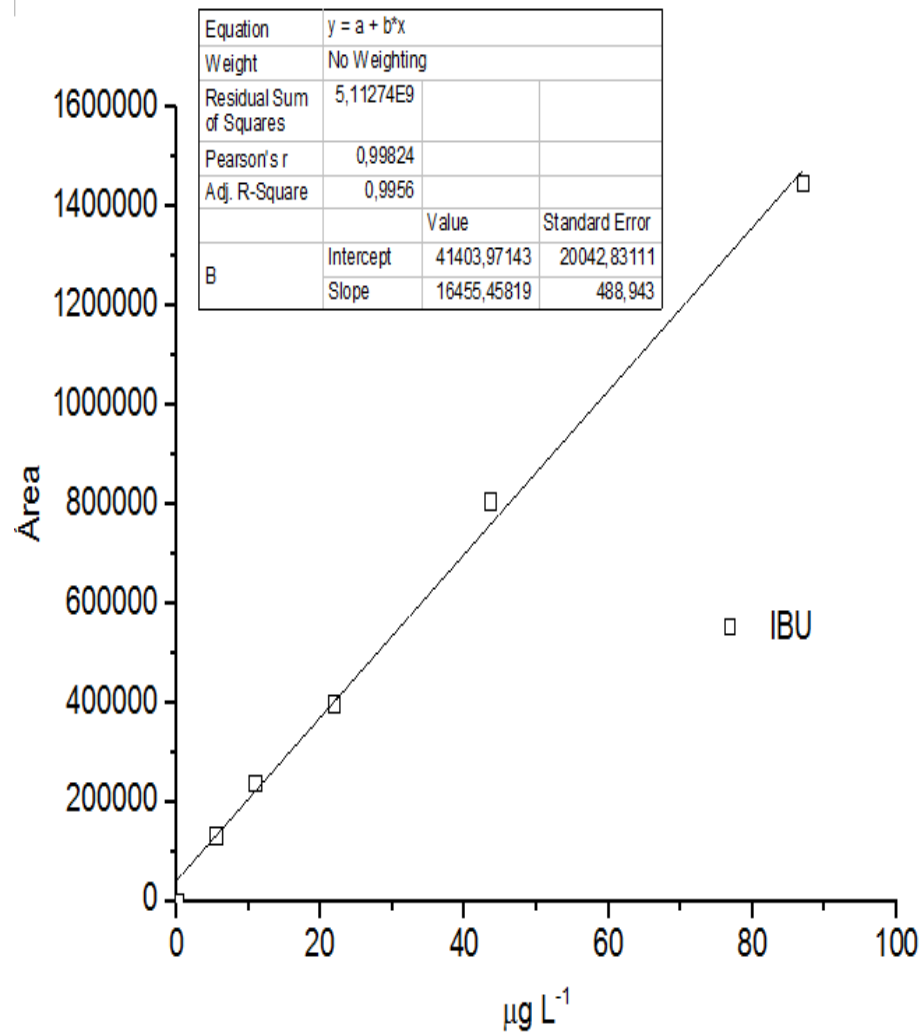
Figura 18. Curva analítica de Parabenos. MP: Metil Parabeno e PP: Propil Parabeno.



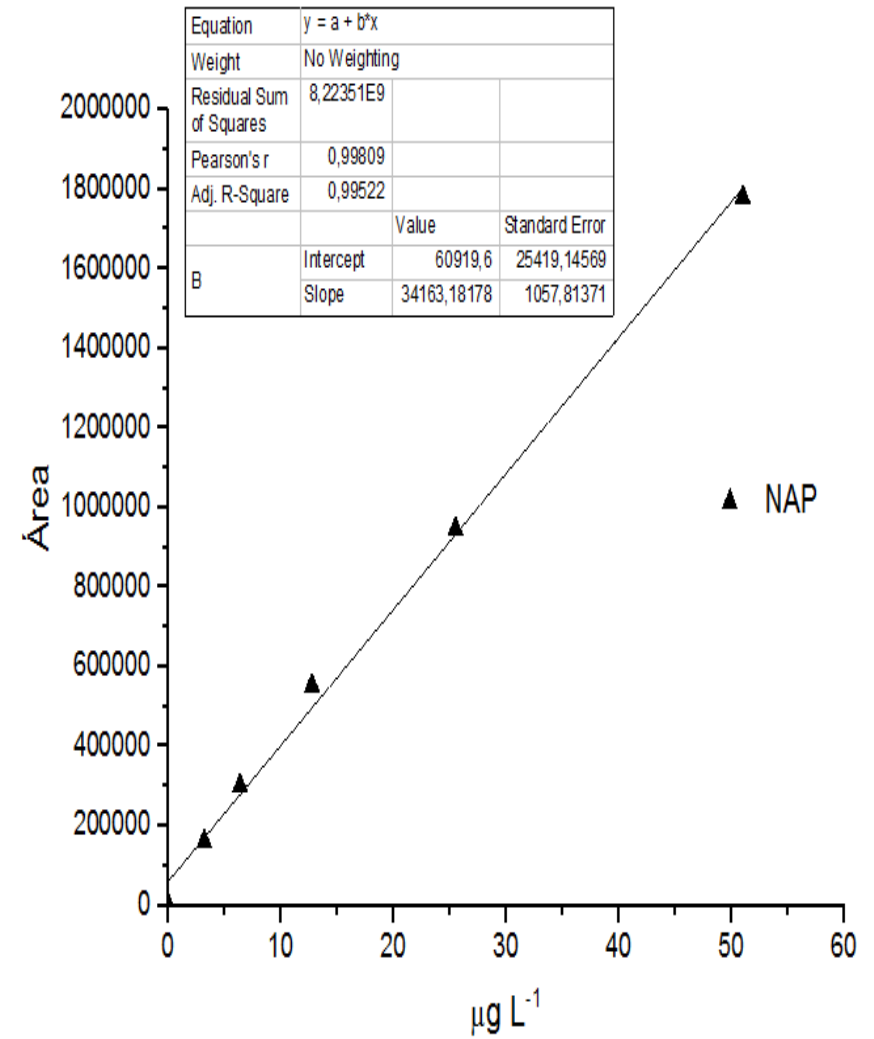
17 a



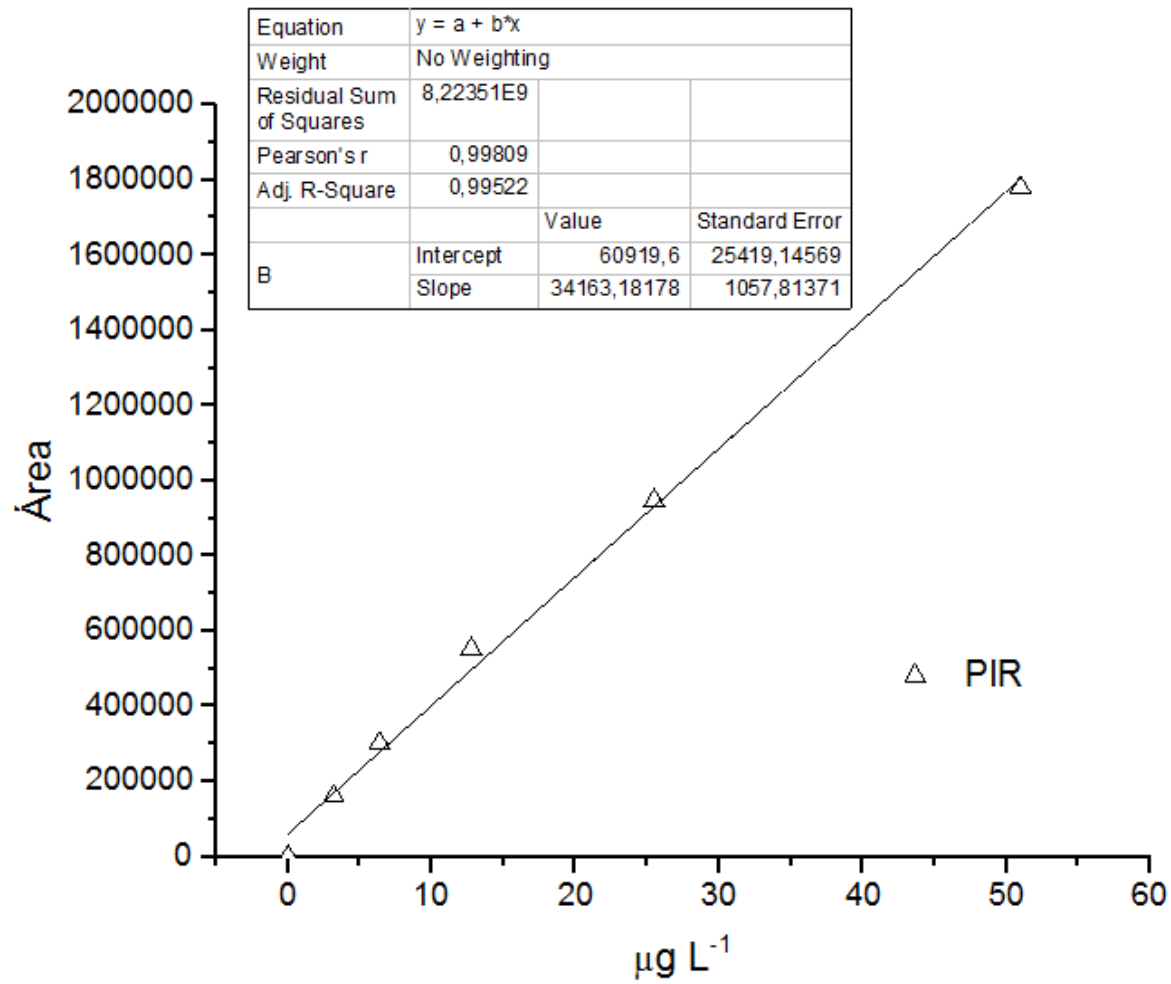
17 b



17 c

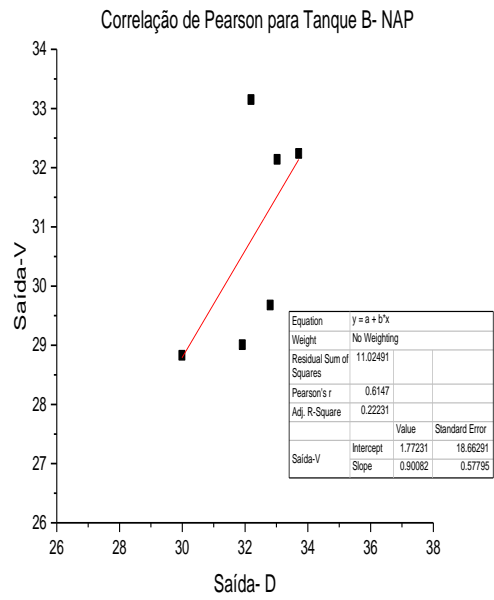
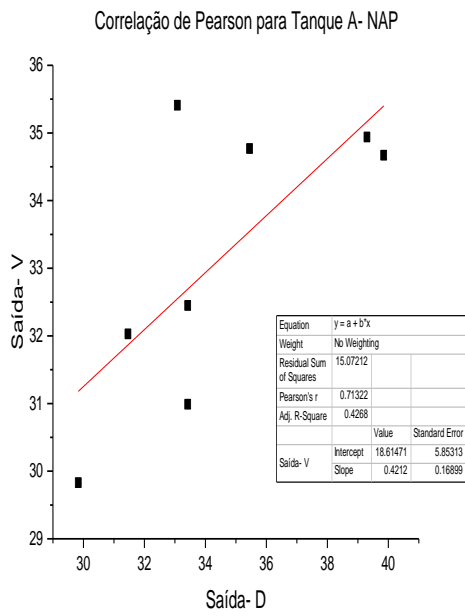
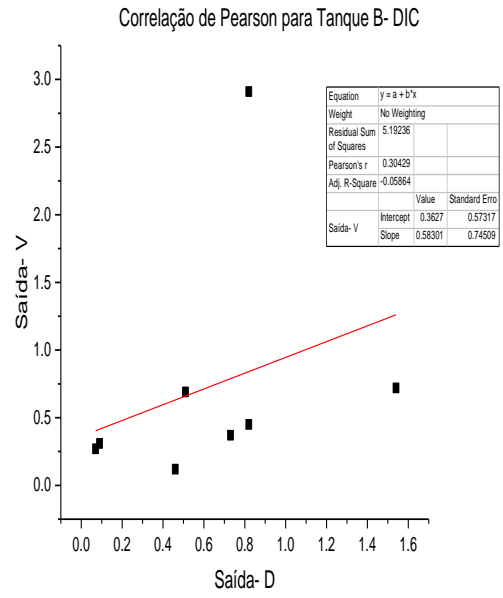
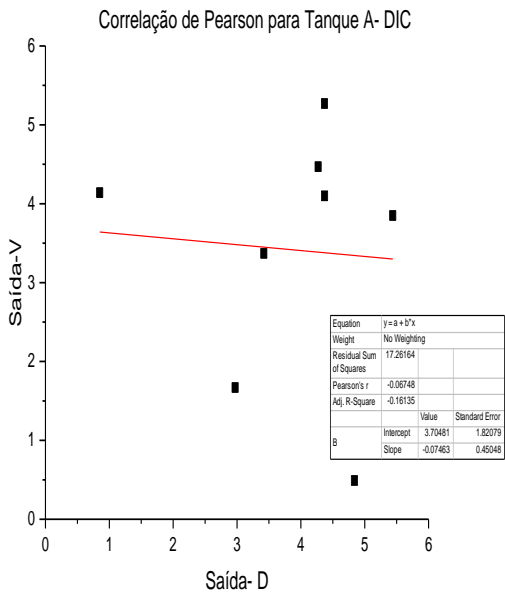


17 d

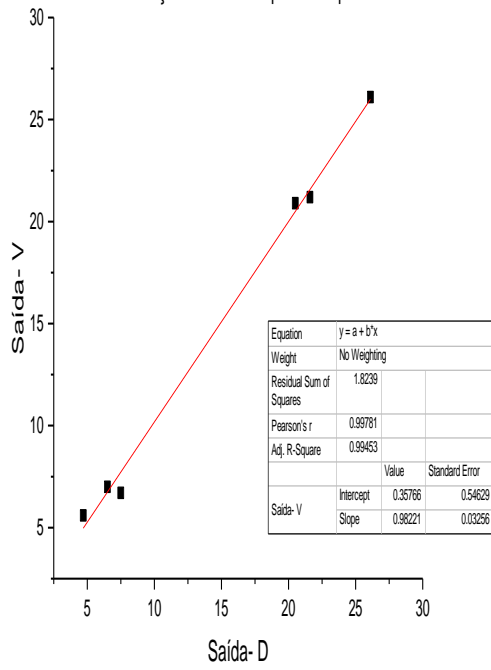


17 e

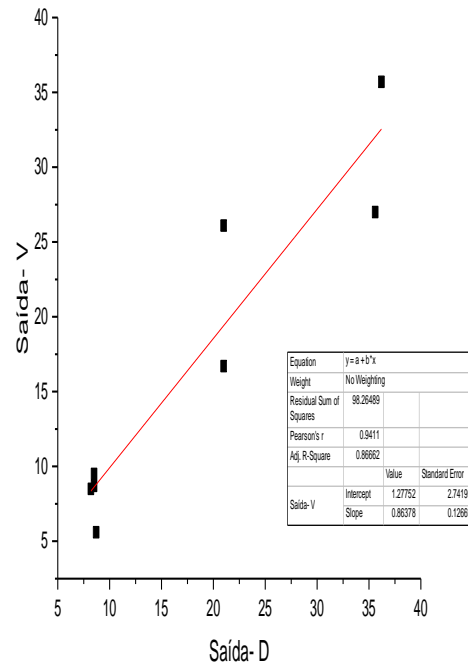
Anexo II



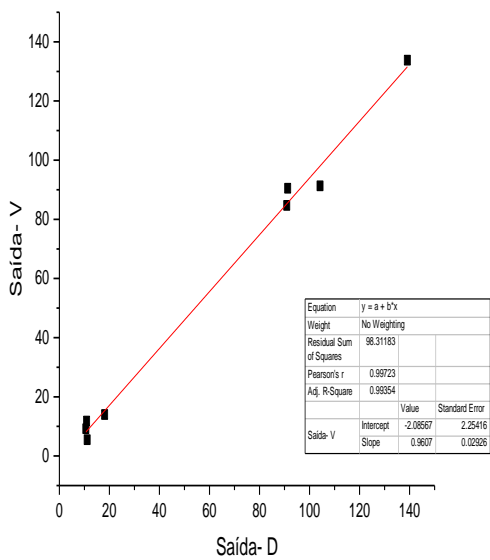
Correlação de Pearson para Tanque A- MePP



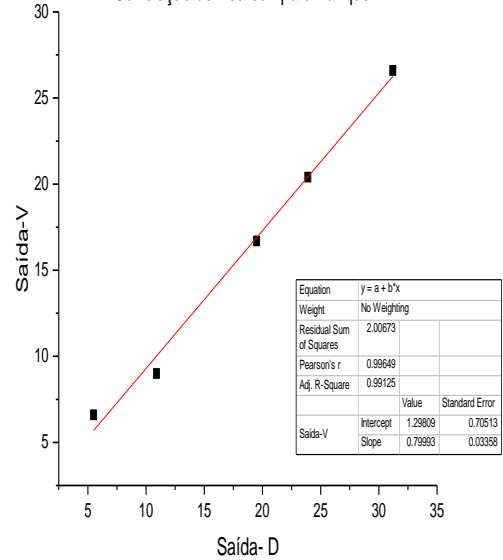
Correlação de Pearson para Tanque B- MePP



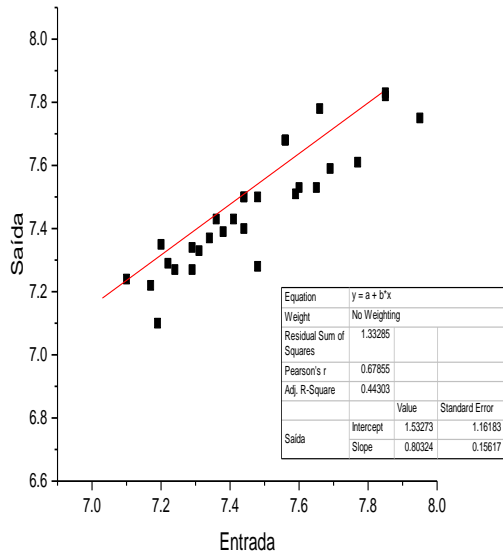
Correlação de Pearson para Tanque A- PrPP



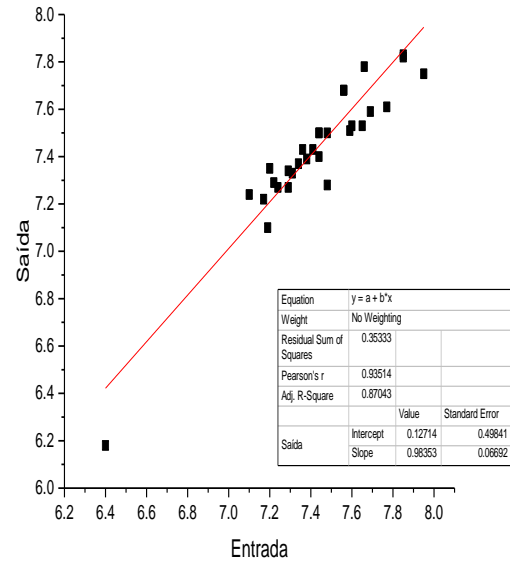
Correlação de Pearson para Tanque B- PrPP



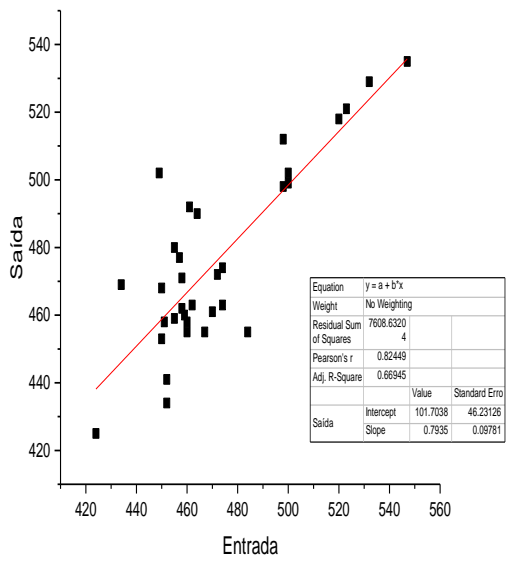
Correlação de Pearson's para Tanque A - pH



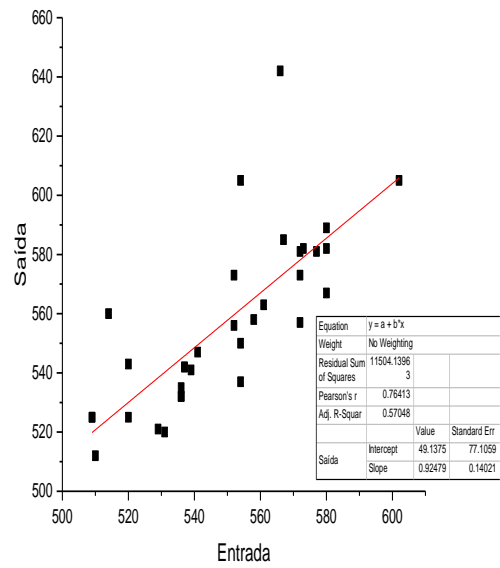
Correlação de Pearson's para Tanque B- pH



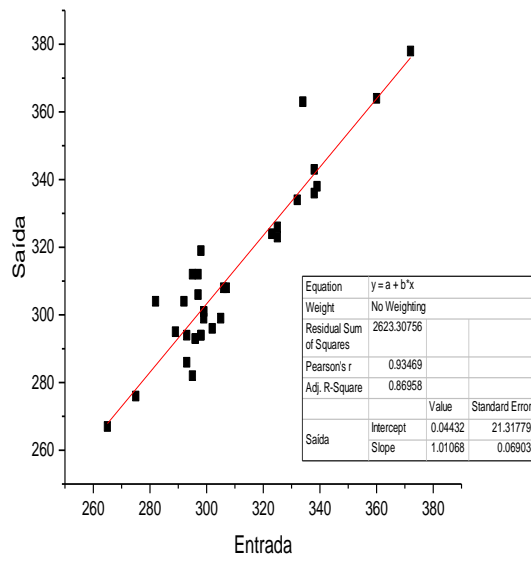
Correlação de Pearson's para Tanque A- condutividade



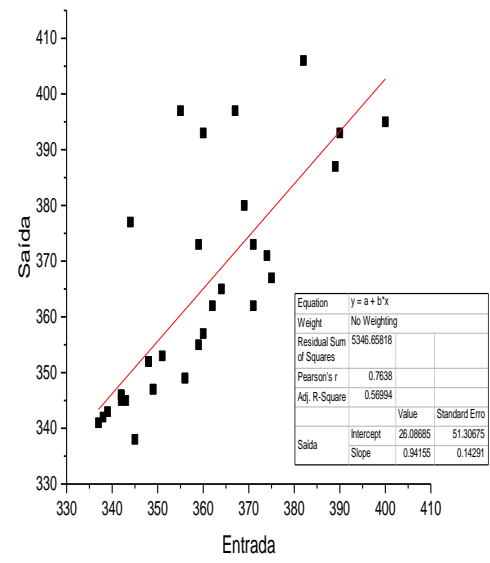
Correlação de Pearson's para Tanque B- condutividade



Correlação de Pearson's para Tanque A- turbidez



Correlação de Pearson's para Tanque B- Turbidez



Anexo III

Tabela 12 - corresponde aos autovetores extraídos para os índices de qualidade os quais fornece coeficientes para equações.

Autovetores	Coeficientes de PC1	Coeficientes de PC2	Coeficientes de PC3	Coeficientes de PC4
M-13/09	0,1972	-0,163	0,16196	0,0239
T-13/09	0,1503	-0,3291	0,12156	-0,0407
M-14/09	0,1778	-0,242	0,07995	-0,1792
T-14/09	0,0543	-0,3266	0,00292	0,19206
M-15/09	0,0735	0,2602	0,43755	-0,0444
T-15/09	0,1115	-0,2299	-0,218	-0,3895
M-16/09	0,1805	-0,0334	-0,314	0,15271
T -16/09	0,2041	-0,0813	-0,0756	-0,1346
M-17/09	0,2019	-0,1677	0,05174	0,06107
T -17/09	0,1821	-0,2511	0,13452	0,13739
M-18/09	0,2076	-0,1482	0,03198	0,1494
T -18/09	0,1855	-0,2148	0,12924	0,10135
M-19/09	0,2004	0,0258	0,02746	0,03262
M-20/09	0,138	-0,0181	0,05589	-0,5039
T-20/09	0,1592	0,2198	-0,2545	-0,0961
M-21/09	-0,0535	0,0993	-0,026	0,33085
T-21/09	0,1608	0,0166	0,00756	-0,3613
M-22/09	0,1703	0,293	-0,0141	-0,0353
T-22/09	0,2083	0,0649	0,17753	-0,024
M-23/09	0,1905	0,0945	0,16832	-0,0712
T -23/09	0,1748	0,2061	#####	0,06941
M-24/09	0,1862	0,0902	-0,2534	0,0466
T -24/09	0,1821	-0,0299	-0,3332	0,03855
M-25/09	0,1913	-0,1037	-0,1544	0,15632
T-25/09	0,1859	-0,0727	-0,2832	0,13965
M-26/09	0,1882	0,0131	0,17574	0,12695
T-26/09	0,1911	0,2238	-0,0668	-0,0619
M-28/09	0,1066	0,0777	0,03273	0,24796
T -28/09	0,2024	0,1656	-0,0237	-0,0926
M-29/09	0,2088	0,0433	0,13656	0,11924
T-29/09	0,1959	0,1898	0,11068	0,05265
M-30/09	0,1918	0,1085	0,23413	0,07299
T-30/09	0,1614	0,2304	-0,1986	0,05113

PC1= 0,1972 x M-13-09-...+0,1649 * T-30-09-.

PC2=-0,163 x M-13-09-...+0,1649 * T-30-09-.

PC3=0,16196 x M-13-09-...+0,1649 * T-30-09-.

PC4=0,2039 x M-13-09-...+0,1649 * T-30-09-.

Tabela 14. Matriz de autovetores para os micropoluentes fitorremediados por *Landoltia punctate* (Tanque A) e *Lemna minor* (Tanque B).

Autovetores	Coeficientes de PC1	Coeficientes de PC2	Coeficientes de PC3	Coeficientes de PC4	Coeficientes de PC5	Coeficientes de PC6	Coeficientes de PC7
M-13-09-E	0	0	0	0	0	0	0
M-13-09-S	-0,25123	0,23417	-0,25677	-0,04149	0,06202	0,0693	0,35808
T-13-09-16-meio 1	0,01551	-0,42165	0,34187	-0,02592	0,40094	0,09361	0,29023
M-16-09-E	0,27237	-0,0254	0,23962	0,15821	0,08823	-0,26515	0,42638
M-16-09-S	-0,24233	0,29289	-0,11439	0,12362	0,06055	0,14881	0,48892
M-16-09-meio	0,2453	-0,28697	0,08699	0,32016	0,16601	-0,02405	0,07154
M-19-09-meio1	0,25162	0,06351	-0,19004	0,08107	0,29094	0,68216	-0,1747
M-19-09-meio2	0,27004	0,07269	-0,17952	0,4151	-0,12351	-0,0578	-0,04817
M-19-09-S	-0,20592	0,38412	0,13841	0,18143	-0,09452	0,05333	0,06385
M-21-09-Entrada	0,29608	0,06017	-0,24355	0,04269	-0,16088	-0,19662	0,02711
M-21-09-S	-0,12604	0,27733	-0,18471	0,14796	0,73885	-0,45326	-0,20489
T-23-09-S	-6,77E+01	0,32176	0,45814	0,1943	-0,21188	-0,01696	-3,18E+01
M-26-09-E	0,30372	0,04202	-0,19704	0,08839	-0,11528	-0,20994	0,07841
M-26-09-S	0,12129	0,31365	0,40467	0,18981	0,15508	0,23002	-0,2671
M-26-09-meio1	0,29865	0,17463	0,08257	0,11837	0,01332	-0,0298	0,04711
M-26-09-meio2	0,30572	0,15817	-0,12134	-0,07488	-0,0579	-0,00912	-0,01864
M-28-09-S	0,19371	0,22048	0,1391	-0,59311	0,09005	-0,16223	-0,20096
M-30-09-S	0,23997	0,19811	0,21803	-0,3644	0,07171	0,00533	0,30489
M-03-10-S	0,27687	0,11898	-0,23935	-0,18302	0,12948	0,23063	0,26183

PC1= 0,0 x M-16-09-E + -0,25123 x M-13-09-S...+0,27687 * M-03-10-S.

$$PC2 = 0,0 \times M-16-09-E + -0,23417 \times M-13-09-S...+0,27687 * M-03-10-S.$$

$$PC3 = 0,0 \times M-16-09-E + -0,25677 \times M-13-09-S...+0,27687 * M-03-10-S.$$

$$PC4 = 0,0 \times M-16-09-E + -0,04149 \times M-13-09-S...+0,27687 * M-03-10-S.$$

$$PC5 = 0,0 \times M-16-09-E + 0,06202 \times M-13-09-S...+0,27687 * M-03-10-S.$$

$$PC6 = 0,0 \times M-16-09-E + 0,0693 \times M-13-09-S...+0,27687 * M-03-10-S.$$

$$PC7 = 0,0 \times M-16-09-E + 0,35808 \times M-13-09-S...+0,27687 * M-03-10-S.$$