
Ocorrência de parabenos nas águas de uma micro bacia hidrográfica na cidade de Itajaí (Santa Catarina, Brasil)

Estrabão
Vol(3):174 – 187
©The Author(s) 2022
Reprints and permission:
DOI: 10.53455/re.v3i.64



Mônica Dias Wolf¹, Thiago Pereira Alves¹ e Marcel Piovezan²

Abstract

Contexto: Parabenos são compostos químicos utilizados como conservantes, principalmente em produtos como cosméticos, fármacos e alimentos. Neste trabalho, foram avaliadas a presença e concentração de quatro tipos de parabenos e de parâmetros físico-químicos nas águas do rio Itajaí-Mirim, na cidade de Itajaí. **Método:** Seis campanhas de coletas de amostras foram realizadas, entre maio a novembro de 2019, em três pontos específicos, além de amostras de água de abastecimento público. As amostras foram submetidas ao método de microextração líquido-líquido (LLME) e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD). Metilparabeno foi detectado em 100% das amostras, comprovando sua presença constante no ambiente. As concentrações variaram de 9,5 µg L⁻¹ a 1.167,6 µg L⁻¹. Os demais três tipos de parabenos apresentaram concentrações 10 vezes inferior quando comparado com metilparabeno. **Resultados:** A presença de parabenos em água de abastecimento público demonstra que o tratamento convencional não remove este contaminante da água. Verificou-se que não há influência da pluviosidade sobre a presença e concentração de parabenos no rio. Os resultados indicam que há influência antrópica sobre o rio Itajaí-Mirim, com possível descarte de efluentes urbanos em suas águas. A presença de parabenos em recursos hídricos pode promover efeitos negativos na saúde da população. Recomenda-se, portanto, o aperfeiçoamento das técnicas de tratamento das águas de abastecimento e dos efluentes, tornando-as mais eficazes na remoção de parabenos..

Keywords

HPLC-DAD, Contaminantes químicos, Qualidade da água, Poluentes

¹Itajaí Campus, Instituto Federal de Santa Catarina, Itajaí, Santa Catarina, Brazil

²Florianópolis Campus, Instituto Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

Emails: thiago.alves@ifsc.edu.br (Thiago Pereira Alves), marcel.piovezan@ifsc.edu.br (Marcel Piovezan)

Corresponding author:

Mônica Dias Wolf, Itajaí Campus, Instituto Federal de Santa Catarina, Itajaí, Santa Catarina, Brazil

Email: monica-wolf@hotmail.com

Introdução

A população mundial teve um rápido crescimento nas últimas décadas, refletindo em mudanças no modo de vida e de consumo, forçando ao desenvolvimento de técnicas de conservação que permitam a produção e distribuição de produtos em larga escala, como alimentos, medicamentos e cosméticos. Na medida em que há o crescimento populacional e o correspondente crescimento no consumo, observa-se como consequência, a presença de novos compostos químicos no ambiente que contribuem com a poluição do solo, das águas subterrâneas e superficiais e com a consequente degradação dos ecossistemas.

Diariamente, diversos tipos de rejeitos e compostos são lançados nos corpos d'água. Os métodos convencionais de tratamento de efluentes diminuem consideravelmente a carga poluidora dos efluentes, mas não são capazes de remover determinados compostos químicos, mesmo que estejam em concentrações bastante reduzidas.

Os contaminantes emergentes (CE) são compostos de diferentes origens e natureza química, cuja presença no meio ambiente podem causar problemas ambientais e para a saúde pública (Gil et al. 2012). Os p-hidroxibenzoatos de alquila, ou parabenos, são um tipo de contaminante emergente que fazem parte de uma classe de compostos químicos utilizados como conservantes, principalmente contra fungos, tendo demonstrado também efetividade contra bactérias gram positivas, garantindo assim a integridade do produto (Ana 2017).

O custo reduzido e o amplo espectro de ação conservante, fazem com que os parabenos sejam encontrados em uma grande variedade de produtos. Dentre os quais, pode-se citar os produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais (como desodorantes, protetores solares, xampus, sabonetes), comidas, bebidas e produtos industriais, como colas e vernizes, sendo frequentemente utilizados em combinação com outros tipos de conservantes (Santos et al. 2016).

Entre os múltiplos efeitos negativos dos parabenos para a saúde humana, está a ação como desregulador do sistema endócrino (Ana 2017). Alguns estudos sugerem a ligação de ocorrências de determinados tipos de câncer, principalmente o câncer de mama, com o uso de produtos contendo parabenos (Darbre et al. 2004). Outros efeitos incluem a redução da secreção de testosterona e função reprodutiva masculina (S 2002).

Apesar de sofrerem degradação durante os processos convencionais de tratamento de efluentes, parabenos ainda são detectados em amostras de água de rios em baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$), indicando que seu aporte pode estar relacionado com efluentes domésticos, urbanos, industriais e lixiviação de aterros (Haman et al. 2015). A ausência de monitoramento e regulamentação quanto ao estabelecimento de limites seguros de parabenos, tanto nas águas residuais como nas águas de abastecimento público, fazem destas substâncias uma possível ameaça à saúde pública e ao meio ambiente.

Na região do Vale do Itajaí, indústrias dos segmentos têxtil, metalmeccânica e de papel, representam a maior parte dos empreendimentos industriais (Branco et al. 2009), o que pode contribuir com a presença de contaminantes nas matrizes aquáticas. Utilizado para abastecimento público, o rio Itajaí-Mirim recebe aporte de efluentes de centros urbanos e industriais das cidades inseridas na sua bacia hidrográfica antes da captação e distribuição.

Considerando a necessidade de avaliação da qualidade das águas do rio Itajaí-Mirim, o presente estudo tem como objetivos: determinar a presença e concentração dos quatro principais parabenos (metilparabeno - MeP, etilparabeno - EtP, propilparabeno - PrP e butilparabeno - BuP) em amostras de água superficial do rio Itajaí-Mirim e de abastecimento público, correlacionando os resultados com

a pluviosidade e caracterizar a qualidade das águas do rio Itajaí-Mirim por meio de parâmetros físico-químicos, confrontando com a legislação vigente.

Metodologia

Área de estudo

O rio Itajaí-Mirim pertence a bacia hidrográfica do rio Itajaí, a maior do Estado de Santa Catarina. Ao longo do seu percurso drena importantes centros urbano-industriais, tais como Brusque e Itajaí, cidades que possuem um parque fabril diversificado. Atualmente, vivem nesta sub-bacia cerca de 559 mil pessoas, correspondendo a 7,75% da população de Santa Catarina (IBGE, 2019).

As Estações de Tratamento de Água localizam-se nas cidades de Itajaí e Brusque, as quais são responsáveis pela demanda de 74% e 80% do abastecimento público destas cidades. A estação situada em Itajaí também abastece 93% da demanda no município de Navegantes (SIRHESC, 2019). O volume de lançamento de esgoto sanitário foi estimado em aproximadamente 3 milhões m³/mês. A quase ausência de estações de tratamento de esgotos nos municípios da Bacia do Itajaí é responsável pelos principais indicadores de baixa qualidade da água da bacia hidrográfica como um todo (Itajaí 2010).

Coleta de amostras

As amostras de água foram coletadas em três pontos distintos ao longo do percurso do rio Itajaí-Mirim (Figura 01), no município de Itajaí. A distribuição dos pontos teve como premissa básica obter amostras em uma porção do rio que estivesse à montante da captação pelo serviço municipal de abastecimento; um à jusante da captação e o terceiro ponto numa região intermediária, paralela à captação, porém na calha original do rio.

Foram realizadas seis campanhas de amostragem nos três pontos selecionados, entre os meses de maio e novembro de 2019. Amostras de água bruta, em duplicata, foram coletadas utilizando uma garrafa de Van-Dorn, e acondicionadas, à temperatura ambiente, em frascos de vidro âmbar de 500 ml, previamente higienizados com solventes orgânicos e secos em estufa a 60°C. Amostras de água de abastecimento público foram coletadas na torneira e no filtro de água localizados no Laboratório de Algas Nocivas e Ficotoxinas (LAQUA), do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), campus de Itajaí.

Variáveis ambientais

As informações meteorológicas (pluviometria e vazão do rio) foram obtidas nos endereços eletrônicos do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e da Agência Nacional de Águas (ANA). Os valores de temperatura da água, condutividade elétrica, pH e oxigênio dissolvido foram aferidos in situ, com uma sonda multiparâmetros (YSI profissional) e um oxímetro portátil (Lutron DO-5519).

Processamento das amostras

Logo após as coletas, as amostras brutas foram homogeneizadas e filtradas em um filtro de fibra de vidro com porosidade inferior a 0,5 µm. Uma alíquota de 10 ml do filtrado foi transferida para um tubo falcon de 50 ml, onde foi adicionado acetato de etila com 95% de pureza, em uma proporção amostra:solvente de 1:2 (v:v). A solução foi agitada em vórtex (Phoenix AP56), durante 30 s, e centrifugada a 2.500 RPM por 10 min.



Figure 1. Mapa da área de estudo indicando o local da captação de água para abastecimento público (círculo vermelho), e os pontos amostrais P01, P02 e P03 (círculos brancos)

Com auxílio de uma pipeta, o sobrenadante (fase orgânica) foi coletado e transferido para um balão de fundo redondo, acoplado a um rotaevaporador, mantido até evaporação completa do volume. O extrato foi ressuspensão com 1,5 ml da mistura metanol e ácido acético 1%, na proporção 60:40 (v:v) e levado ao banho de ultrassom por 8 min. Na sequência, 1 ml do extrato transferido para um vial com tampa e mantido acondicionado a temperatura de -4°C , por no máximo dois dias, até o momento da análise.

Para determinação de parabenos, utilizou-se técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, com detector de fotodiodo (HPLC-DAD), marca Hitachi, modelo Chromaster, de acordo com a metodologia validada por Derisso (2017), utilizando uma coluna cromatográfica C₈, 150 x 4,6 mm, 3,5 μm de tamanho de partícula e 100 Å de tamanho de poro, e monitorado o comprimento de onda de 257 nm. Padrões analíticos de MeP (TR: 2,99 min), EtP (TR: 3,92 min), PrP (TR: 5,72 min) e BuP (TR: 8,97 min), com 99% de pureza, (Sigma-Aldrich), foram utilizados para construção da curva de calibração externa (0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 25,0; e 50,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Foram estimados os coeficientes de determinação (R^2), admitindo apenas valores superiores a 0,9 para cada analito, e também foram determinados os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ). Na quantificação das amostras foi considerado o fator de concentração

de 10 vezes, tendo em vista que 10 ml de amostra foram concentrados para 1,0 ml e a área do analito comparado com curva de calibração externa para cada parabeno identificado.

Resultados e Discussão

Curvas de calibração e análise das amostras

Com 12 minutos de corrida cromatográfica em uma condição isocrática, metanol: ácido acético 1% (60:40), e um fluxo de 1 ml por minuto (Tabela 01), em cada bateria de amostras analisadas, previamente eram determinadas as respectivas curvas de calibração de cada parabeno, garantindo as mesmas condições cromatográficas de análise.

Tabela 1. Condições de separação em modo isocrático em HPLC-DAD

Table 1.

Tempo (min)	Metanol (%)	Solução 1% ác. Acético (v/v) (%)	Fluxo (ml/min)	Temperatura (°C)
0	60	40	1	30
12	60	40		

Além de serem usadas para a construção da curva de calibração e determinação da equação da reta (R^2 superior a 0,95), estas soluções padrão também serviram para ajustar as configurações cromatográficas e acompanhar as condições de resolução e sensibilidade analítica do método. Na Tabela 02 são apresentados os parâmetros de calibração e os valores de LOD ($1,0 \text{ ng.L}^{-1}$) e LOQ (1 ug.L^{-1}). **Table 2.** Parâmetros das curvas de calibração dos parabenos: ^(a)(R^2) para valores de $n = 5$, cada ponto da curva medidos em duplicata; ^(b)LOD = $(3.3 \times s) / S$ e LOQ = $(10 \times s) / S$, onde s é o desvio padrão do intercepto e S é a média do coeficiente angular da equação da curva de calibração.

Parâmetros	MeP	EtP	PrP	BuP
Faixa linear ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	0,5 - 50			
Intercepto ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	47603,5 ± 75523,0	67848,4 ± 92668,4	511494,4 ± 26736,6	1000000 ± 0
Coefficiente angular	434617,3 ± 26804,4	619716,7 ± 40772,7	89327,6 ± 61248,3	275181,5 ± 109204,8
Coefficiente de determinação ^(a)	0,9832 ± 0,0293	0,9933 ± 0,0178	0,9937 ± 0,0166	0,9937 ± 0,0162
LOD ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) ^(b)	0,57	0,49	0,39	0,36
LOQ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) ^(b)	1,74	1,49	1,19	1,09

Durante o período de estudo, MeP foi detectado em todas as amostras, em concentrações que variaram de 9,5 a $1167,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 2 e 3). Somente MeP foi detectado em amostras de água de abastecimento público, na concentração de $455 \pm 197,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ em água de torneira e $380 \pm 296,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ em água de filtro, não apresentaram redução significativa em relação àquelas obtidas em águas de rio. Os demais analitos apresentaram concentrações na ordem de magnitude 10 vezes inferiores quando comparado com o MeP (Figura 2).

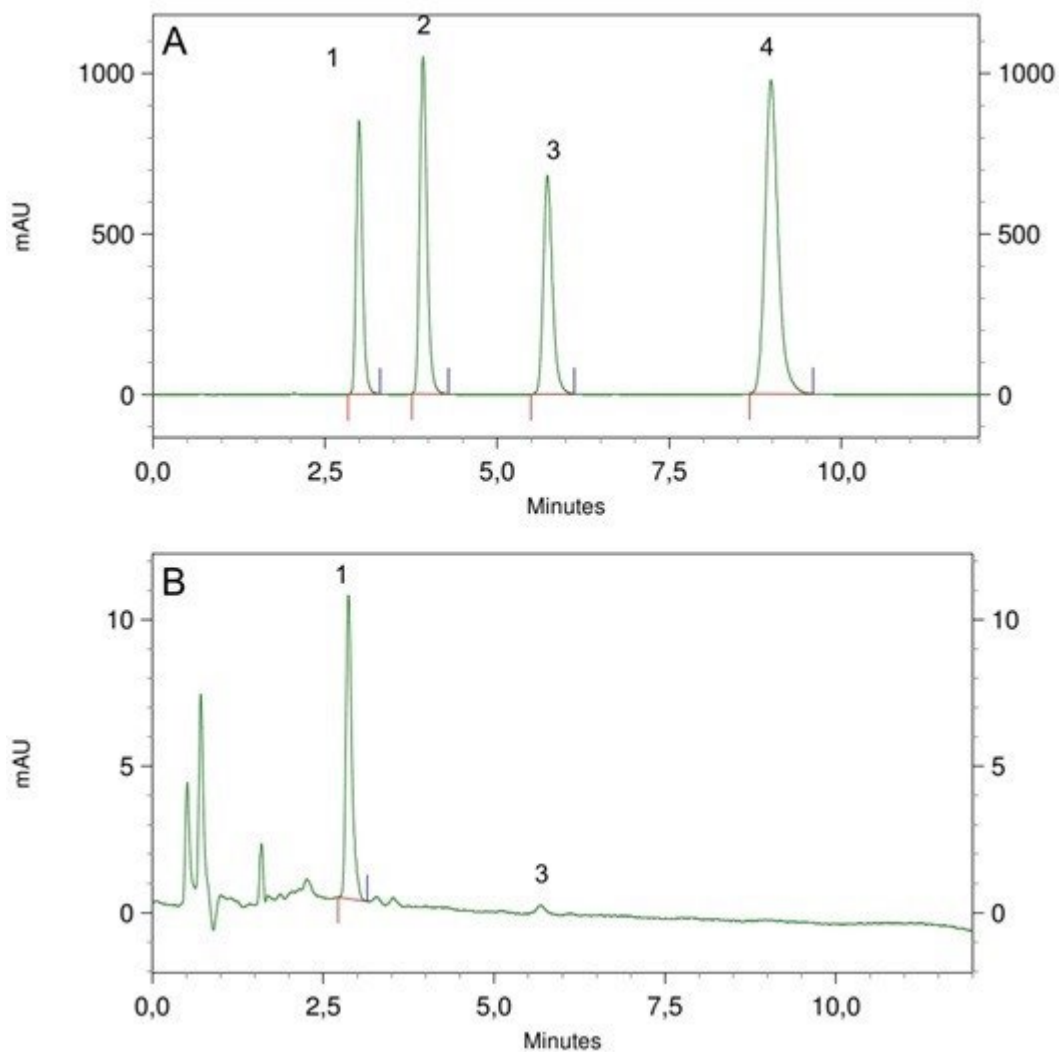


Figure 2. Cromatogramas das análises de parabenos (1 – metilparabeno; 2 – etilparabeno; 3– propilparabeno e 4 – butilparabeno) por HPLC-DAD. A) Solução padrão de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; B) Amostra

EtP foi detectado somente nas amostras coletadas no mês de outubro para água de rio e de abastecimento público, na concentração de $38,8 \mu\text{g L}^{-1}$, e em amostras de água de abastecimento dos meses de outubro ($38,8 \mu\text{g.L}^{-1}$) e novembro ($40,9 \mu\text{g.L}^{-1}$). PrP foi o segundo analito mais detectado, quantificado em todas as amostras dos meses de maio e outubro, em uma amostra do mês de agosto e em quatro amostras do mês de novembro, em concentrações que variaram de $21,7$ a $48,8 \mu\text{g.L}^{-1}$. Apesar de não ter sido quantificado em todos os meses de coleta, a concentração de PrP apresentou crescimento no decorrer do período de estudo, com o maior valor verificado no mês de novembro, seguindo o mesmo padrão de ocorrência do MeP.

O BuP foi observado somente no ponto de coleta P02 do mês de maio, na ordem de $33,7 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os analitos BuP e EtP não foram detectados com frequência nas amostras, no entanto, BuP apresentou concentração expressiva em uma campanha amostral, no P02, evidenciando que possa estar presente no ambiente em determinados períodos ou condições, ou que sua taxa de remoção seja mais elevada que sua entrada no ambiente.

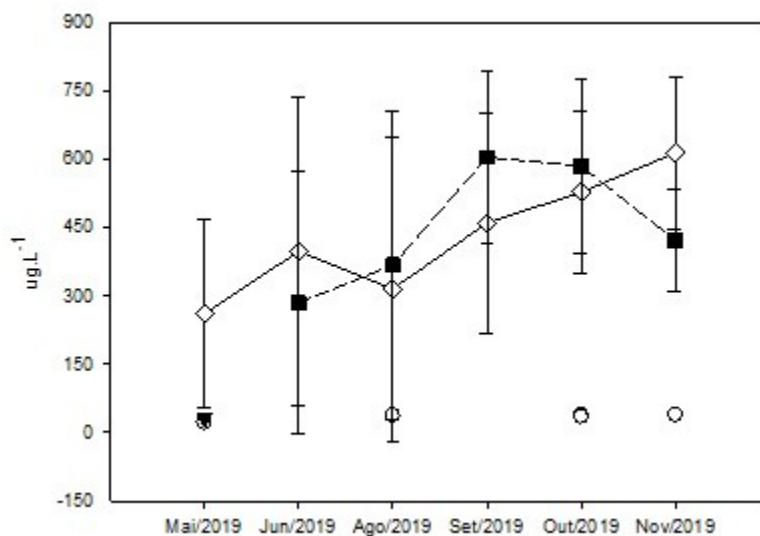


Figure 3. Gráfico das concentrações de metilparabeno (○), etilparabeno (◻), propilparabeno (◻), butilparabeno (●) em amostras de água de rio, e de metilparabeno em amostras de água de abastecimento público (■) durante o período de estudo (maio a novembro de 2019)

A presença de MeP em concentrações detectáveis na água de abastecimento público evidencia que o sistema convencional de tratamento realizado pela ETA não consegue remover estes compostos químicos da água em sua totalidade, permitindo que ela chegue até o consumidor final. Embora haja remoção de partículas, matéria orgânica, microrganismos e outras substâncias prejudiciais à saúde

humana, os atuais processos empregados para tratamento não foram capazes de reduzir a carga poluidora desta classe de contaminante na água tratada. Os demais analitos EtP, PrP e BuP não foram detectados em todas as amostras de água do rio Itajaí-mirim, mas não se pode afirmar que não estavam presentes, pois poderiam estar ocorrendo em concentrações abaixo do LOD para o método empregado.

O uso frequente de MeP em formulações cosméticas e produtos de higiene pessoal pode explicar a maior concentração encontrada. MeP e PrP são os mais amplamente utilizados e, normalmente, usados em conjunto devido a sinergia do efeito conservante (Peck 2006), o que possivelmente explique a maior frequência de ocorrência do PrP em relação as formas EtP e BuP. A baixa frequência de ocorrência de EtP e BuP, pode estar relacionado à taxa de degradação/transformação (González-Mariño et al., 2011), associado com sua menor utilização nos produtos consumidos pela população residente nesta bacia hidrográfica.

Maiores concentrações de MeP com relação a outros análogos foram, também, observadas para águas superficiais em estudos realizados no Brasil e em países, como Polônia, China, Japão e Espanha (Tabela 3). Os estudos realizados no Rio Iguaçu (Brasil) e no Pearl River (China), foram dois trabalhos que apresentaram expressivos valores de MeP. Atravessando o Estado do Paraná, o Rio Iguaçu percorre áreas densamente povoadas, como Curitiba e sua região metropolitana, sendo o maior rio do Estado. Ao longo de seu trajeto, recebe águas residuais de oito principais ETEs (Scipioni 2018). O Pearl River localiza-se em uma das áreas mais densamente povoadas da China, cuja carga de esgoto é de cerca de 3,2 milhões de toneladas, sendo 70% deste volume tratado e o restante despejado diretamente no rio (Peng et al. 2008). Quando comparado com estes e com os demais trabalhos, tanto à nível nacional, como internacional, as concentrações de MeP detectadas neste estudo apresentam valores muito expressivos, sugerindo um elevado grau de pressão antrópica na microbacia do rio Itajaí-Mirim.

Table 3. Concentrações de MeP ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em águas superficiais amostradas em diferentes países

Metilparabeno		Localização	País	Referência
Min	Máx			
1,06		Pearl River	China	Peng et al. (2008)
0,037		Galicia region	Espanha	Blanco et al. (2009)
0,02	0,67	Riachos urbanos de Tokushima e Osaka	Japão	Yamamoto et al. (2011)
< LOD	2,8	Rios da região metropolitana de Curitiba, PR	Brasil	Santos et al. (2016)
1,6		Warta River	Polônia	Czarczyńska-Goślińska et al (2017)
0,79	1,08	Rio Iguaçu	Brasil	Scipioni (2018)
9,5	1.167,6	Itajaí-Mirim	Brasil	Presente estudo

Embora apresentem variações em suas concentrações, parabenos foram detectados nos três pontos de coleta e em amostras de água de abastecimento público (Figura 4). A concentração média de MeP no ponto P01 foi de $454,3 \pm 9,7 \mu\text{g.L}^{-1}$, enquanto do PrP foi de $33,3 \pm 8,6 \mu\text{g.L}^{-1}$. O ponto P01 localiza-se em área rural, fora do perímetro urbano, sendo o ponto amostral mais próximo do município vizinho (Brusque), região onde concentram-se indústrias têxteis e metalmeccânicas. A região no entorno apresenta área de produção agrícola e pecuária.

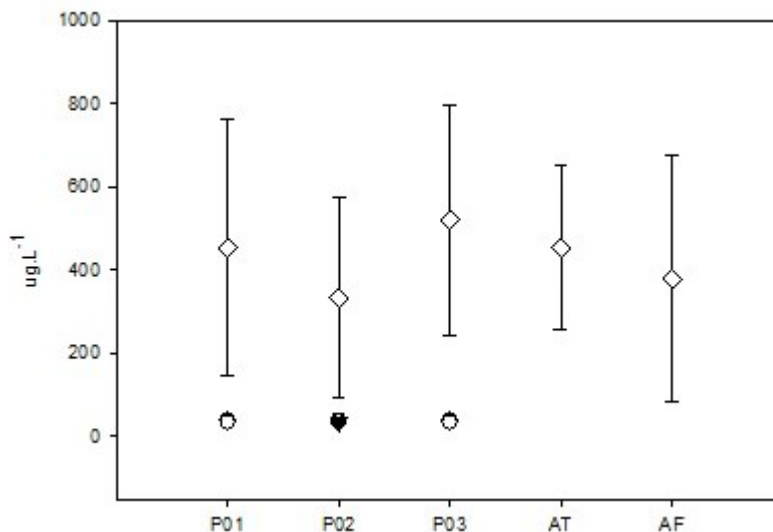


Figure 4. Gráfico com as médias e os desvios-padrão (SD) das concentrações dos analitos metilparabeno (◇), etilparabeno (●), propilparabeno (○) e butilparabeno (▽) nos pontos de coleta P01, P02, P03, AT (água de torneira) e AF (água de filtro).

No ponto P02, a concentração média de MeP foi de $334,5 \pm 240,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ e a de PrP, $34,8 \pm 9,2 \mu\text{g.L}^{-1}$. BuP foi detectado somente neste ponto, em apenas uma amostra ($33,7 \mu\text{g.L}^{-1}$). Este ponto está situado na calha original do rio, em área urbanizada. Verificou-se, no local, a proliferação de macrófitas, indicando um ambiente eutrofizado. Neste ponto, o rio apresenta meandros, o que contribui para a diminuição da vazão. Com vazão reduzida e devido a capacidade dos parabenos em aderirem à fração orgânica dos sedimentos (Liao et al. 2013), há possibilidade destes contaminantes estarem presentes no lodo do rio, o que poderia justificar menores concentrações de MeP neste ponto. Estudos têm citado a utilização de algumas espécies de macrófitas aquáticas na remoção de poluentes, por adsorção e por processos fito metabólicos, para o tratamento de águas poluídas, técnica conhecida como fitorremediação (Zhao et al. 2014). Ainda são necessários estudos com as espécies existentes no ponto de coleta para comprovar a possibilidade das macrófitas aquáticas metabolizarem contaminantes como os parabenos.

No ponto P03 houve a maior concentração média do analito MeP, $529,4 \pm 226,2 \mu\text{g.L}^{-1}$, enquanto PrP apresentou concentração média de $33,1 \pm 8 \mu\text{g.L}^{-1}$. Neste ponto, densamente povoado, o rio sofre maior influência da carga poluidora do rio Itajaí-Açú e do efeito da variação de marés, pois sua localização está a cerca de seis quilômetros da foz do rio Itajaí-Açu. Este ponto localiza-se à jusante da ETE do Serviço Municipal de Água, Saneamento Básico e Infraestrutura (SEMASA) da cidade de Itajaí.

A relação da presença de MeP, o mais abundante nas amostras, não foi significativamente associada com a pluviometria (Figura 5). Nos meses de agosto a outubro, períodos de menor pluviosidade, as concentrações de MeP apresentaram uma tendência de aumento, mantendo este padrão até o final do ano, inclusive quando foram observados aumento na pluviometria acumulada (novembro e dezembro). A presença de parabenos em períodos de menor pluviosidade pode ser resultado da menor diluição do contaminante nas águas do rio devido ao menor volume disponível. Já nos períodos de maior pluviosidade, as concentrações de MeP podem estar relacionadas as fontes difusas (ex. drenagem pluvial) e às inúmeras fontes pontuais como incremento na vazão da rede de drenagem urbana que muitas vezes recebe o aporte clandestino de efluentes domésticos bruto ou não tratado (fossas).

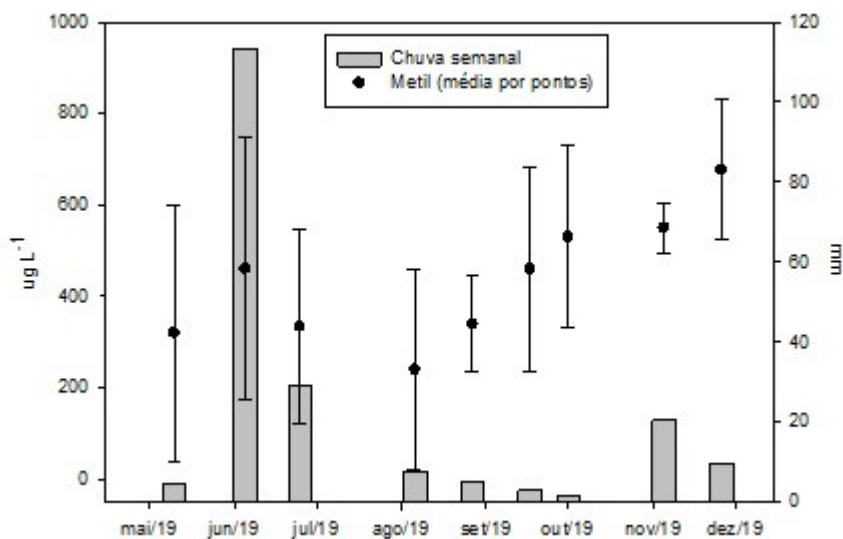


Figure 5. Gráficos com as médias e os respectivos desvios-padrão (SD) das concentrações de metilparabeno e os valores de chuva acumulada semanal no período de estudo (maio a novembro de 2019).

O analito MeP foi quantificado durante todo o período amostral, o que permite indicar uma constante contaminação por efluentes urbanos, tratados ou não, no rio Itajaí-Mirim. O município de Brusque, que possui grande polo industrial metalúrgico e têxtil e uma população estimada em 134.723 habitantes (IBGE, 2019), não possui serviços de coleta e tratamento do esgoto sanitário, o que significa que, embora haja ligações prediais que utilizem soluções individuais para destinação final de esgotos sanitários, como fossas sépticas, por exemplo, a ausência de coleta e tratamento do volume de esgoto pode contribuir para o agravamento da poluição hídrica do rio Itajaí-Mirim. Já o município de Itajaí possui ETE a qual atende a 23% das residências do município com rede coletora de esgoto (Ana 2017).

Inúmeros estudos indicam que a qualidade das águas do rio Itajaí-Mirim apresenta-se ruim. O trabalho de Oliveira e colaboradores (2017) identificou concentrações elevadas de cromo hexavalente (Cr^{6+}) e hidrazina em pontos do rio Itajaí-Mirim no município de Brusque e sugere que os efluentes despejados pelas indústrias não estejam sendo tratados da forma correta. Duarte et al. (2009) demonstraram altos

níveis de compostos organo-halogenados adsorvíveis nas águas do rio Itajaí-Mirim. Um estudo realizado por Bortolotto (2017) identificou a ocorrência de fármacos e hormônios no rio Itajaí-Mirim, no município de Brusque, e comprovou a contaminação por esgoto sanitário sem tratamento nas águas do rio.

Avaliação de parâmetros físico-químicos

Durante o período de coleta, a pluviosidade (Figura 6-A) apresentou maiores volumes nos meses de junho, onde a chuva mensal acumulada foi de 214,20 mm, seguida de uma redução nos meses de agosto e setembro (26,20 mm e 34,80 mm, respectivamente), que voltou a aumentar no mês de novembro. A vazão, acompanhou o comportamento da pluviosidade, apresentando seu valor mais alto no mês de junho (13,38 m.s⁻¹).

O teor de oxigênio dissolvido (OD), um dos indicadores de poluição por matéria orgânica, variou entre 0,7 mg.L⁻¹ O₂ e 3,9 mg.L⁻¹O₂, e de acordo com a resolução CONAMA nº 357/05 estabelece para águas doces classe 2 (destinadas ao abastecimento público) o valor mínimo de OD não pode ser inferior a 5 mg.L⁻¹ O₂, indicando que nos pontos de coleta, o teor de OD caracteriza o rio com um grau de eutrofização crítico. A temperatura da água apresentou valores que variaram entre 18,9 °C e 25,4°C, e seu comportamento sazonal foi diretamente relacionada com a temperatura do ar e dentro da normal climatológica da região (Figura 6-B).

A condutividade elétrica (CEL) contribui para o reconhecimento de possíveis impactos ambientais ocasionados pelo lançamento de efluentes, sendo que, em geral, níveis superiores a 100 µS.cm⁻¹ indicam ambientes impactados negativamente (Araújo et al. 2016). Os valores de CEL, nos pontos avaliados, variaram entre 132,10 µS.cm⁻¹ e 729 µS.cm⁻¹. Valores de CEL não são regulamentadas em legislação, porém, as águas naturais apresentam condutividade entre 10 a 100 µS.cm⁻¹, e em ambientes poluídos por esgotos domésticos ou industriais, os valores podem chegar até 1.000 µS.cm⁻¹ (Sperling 2007). Quanto ao pH, as amostras apresentaram valores levemente ácidos a alcalinos, variando de 6,0 a 8,8, atendendo aos padrões de qualidade da água estabelecidos pela resolução CONAMA nº 357/05 (Figura 6-C).

Os parâmetros físico-químicos mensurados neste estudo demonstram que o rio Itajaí-Mirim sofre grande pressão antrópica. Apesar de ser um curso d'água destinado ao abastecimento para consumo humano, os resultados obtidos, aliados aos demais estudos sobre qualidade ambiental realizados, indicam que pode ser necessário revisar o enquadramento da classe de água deste rio. A presença dos parabenos representa mais um indicativo do nível de impacto que este importante manancial de água está exposto e dos riscos que esses contaminantes podem causar na população abastecida com esta água.

Conclusões

Parabenos foram identificados em todas as amostras, independente da pluviosidade. Metilparabeno foi o analito mais abundante, coincidindo com a maioria dos trabalhos que analisaram parabenos em matrizes aquáticas. Propilparabeno foi o segundo analito mais abundante e Butilparabeno a forma menos frequente, possivelmente por sofrer degradação mais rápida que as demais formas, além de ser o parabeno com menor utilização nas formulações.

O ponto P03 foi o que apresentou maiores concentrações de MeP, provavelmente devido a sua proximidade com o rio Itajaí-Açú e por estar localizado à jusante da ETE do município de Itajaí, no entanto, os valores encontrados não foram estatisticamente diferentes daqueles encontrados nos demais pontos.

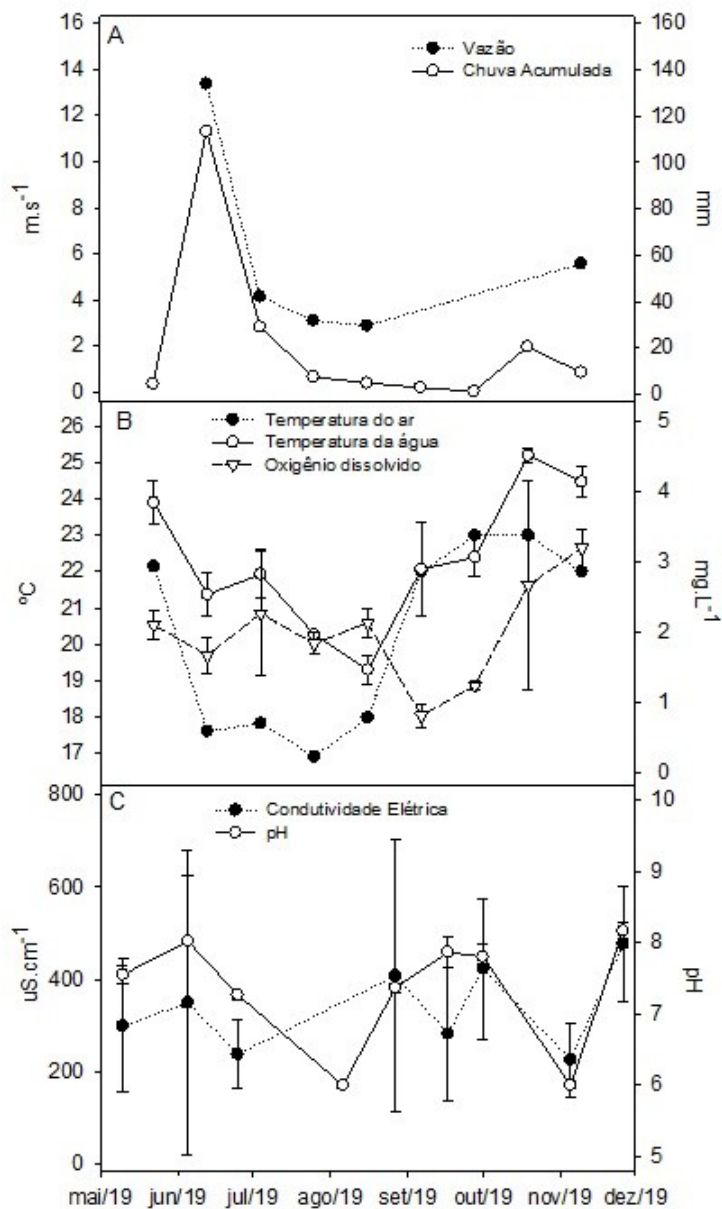


Figure 6. Gráficos com os parâmetros físico-químicos obtidos durante o período de coleta: vazão (m.s^{-1}) e chuva semanal acumulada (mm), (A); temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$), temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$) e oxigênio dissolvido, (B); condutividade elétrica ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) e pH, (C).

Comparado com os valores encontrados na literatura, o rio Itajaí-Mirim apresenta nível moderado a elevado de contaminação por parabens sugerindo um aporte constante destes contaminantes, o que associado com os resultados obtidos nas análises físico-químicas, evidenciam que este rio sofre elevada pressão antrópica. Esses resultados reforçam a importância dos investimentos em saneamento básico e no aprimoramento de métodos de tratamento de efluentes que sejam eficientes na remoção de contaminantes químicos como os parabens. Além disso, a atualização da legislação vigente quanto a inclusão de limites definidos para a presença de contaminantes emergentes em águas residuais e a devida fiscalização são imprescindíveis para haver a melhora na qualidade das águas.

References

- (2019). Comitê de Gerenciamento Bacia Hidrográfica do Rio Itajaí. *Consultado em 16 de 03 de 2020*.
- Ana (2017). Atlas Esgotos - Despoluição de Bacias Hidrográficas. *Consultado a 20 de 08 de 2020*.
- Ana (2020).
- Araújo, A. D., Freitas, M. O., and Filho, H. B. (2016). Qualidade ambiental da água superficial do córrego Quatro Vinténs no município de Diamantina - MG. *Revista Cerrados*, (14).
- Blanco, E., Casais, M. C., Mejuto, M. C., and Cela, R. (2009). Combination of off-line solid-phase extraction and on-column sample stacking for sensitive determination of parabens and p-hydroxybenzoic acid in waters by non-aqueous capillary electrophoresis. *Analytica Chimica Acta*, (647).
- Bortolotto, R. (2017). Ocorrência de fármacos e hormônios no rio Itajaí-Mirim e micro-bacias em Brusque-SC. (Dissertação de Mestrado em Química). *Centro de Ciências Exatas e Naturais*.
- Branco, J. O., Lunardon-Branco, M. J., and Bellotto, V. R. (2009). *Estuário do rio Itajaí-açu*. Santa Catarina.
- Brasil and Resolução (2005). *CONAMA 357, de 17 de março de*. Brasília, DF.
- Czarzyńska-Goślińska, B., Zgoła-Grześkowiak, A., Jeszka-Skowron, M., Frankowski, R., and Grześkowiak, T. (2017). Detection of bisphenol A, cumylphenol and parabens in surface waters of Greater Poland Voivodeship. *Journal of Environmental Management*, (204).
- Darbre, P. D., Aljarrah, A., Miller, W. R., Coldham, N. G., Sauer, M. J., and Pope, G. S. (2004). Concentrations of parabens in human breast tumours. *Journal of Applied Toxicology*, (24).
- Derisso, C. R. (2017).
- Duarte, A. C. E., Rörig, L. R., Amaral, M. D., Vieira, M. G. V., and Dadam, L. (2009). Compostos organo-halogenados adsorvíveis (AOX) na água de abastecimento público dos municípios de Itajaí e Navegantes - SC. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol*, (13).
- Estatística, I. I. B. D. G. E. (2019).
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., and Gutiérrez, O. M. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, (7).
- Haman, C., Dauchy, X., Rosin, C., and Munoz, J. F. (2015). Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Research*, (68).
- Hoppe, A. C. and Pais, M. C. (2017). Avaliação da toxicidade de parabens em cosméticos. *Revinter, volume*, pages 49–70.
- Itajaí, C. D. (2010). Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio Itajaí. *Consultado em 20 de 01 de 2020*.

- Liao, C., Sunggyu, L., Moon, H., Yamashita, N., and Kannan, K. (2013). Parabens in Sediment and Sewage Sludge from the United States. *Spatial Distribution and Temporal Trends. Environmental Science and Technology*, (47).
- Meteorologia, I. I. N. D. (2019). Dados históricos - 2019. *Consultado em 05 de 01 de 2020*.
- Oliveira, D. V., Debatin, E. L., and Venturelli, R. B. (2017). Análise dos parâmetros de cromo e hidrazina do rio Itajaí-Mirim da cidade de Brusque (SC) e seus efeitos na saúde pelo consumo indireto dessas águas. *Revista Interdisciplinar de Estudos em Saúde*, (6).
- Peck, A. M. (2006). Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, (386).
- Peng, X., Yu, Y., Caiming, T., Tan, J., Huang, Q., and Wang, Z. (2008). Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Science of The Total Environment*, (397).
- S, O. (2002). Effects of butyl paraben on the male reproductive system in mice. *Archives of Toxicology*, (76).
- Santos, M. M., Brehm, F. A., Philippe, T. C., Knapik, H. G., and Azevedo, J. C. R. (2016). Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. *RBRH*, (21):603–617.
- Scipioni, B. (2018).
- Spadoto, M. (2017).
- Sperling, M. V. (2007).
- Yamamoto, H., Tamura, I., Hirata, Y., Kato, J., Kagota, K., Katsuki, S., Yamamoto, A., Kagami, Y., and Tatarazako, N. (2011).
- Zhao, Y., Fang, Y., Jin, Y., Huang, J., Bao, S., Fu, T., He, Z., Wang, F., and Zhao, H. (2014). Potential of duckweed in the conversion of wastewater nutrients to valuable biomass: a pilot-scale comparison with water hyacinth. *Bioresource Technology*, (163).