

Remoção de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado

Removal of diclofenac, ibuprofen, naproxen, and paracetamol in ecological filter followed by granular carbon filter biologically active

Caroline Moço Erba

Bióloga. Mestranda em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP) – Ilha Solteira (SP), Brasil.

Edson Pereira Tangerino

Professor Doutor da UNESP – Ilha Solteira (SP), Brasil.

Sérgio Luis de Carvalho

Professor Doutor da UNESP – Ilha Solteira (SP), Brasil.

Willian Deodato Isique

Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP) – São Carlos (SP), Brasil.

Resumo

O filtro ecológico representa uma promissora tecnologia de tratamento, em razão desta não necessitar da aplicação de produtos químicos, além de sua constatada eficiência. Nele, estabelece-se entre os seres vivos a relação de cadeia alimentar. Inicialmente uma matriz aquosa foi acrescida de quatro fármacos (diclofenaco, naproxeno, ibuprofeno e paracetamol) e posteriormente analisada por cromatografia líquida de alta eficiência para avaliar a remoção desses compostos pelo filtro ecológico seguido pelo filtro de carvão granular biologicamente ativado. Parâmetros, entre eles turbidez, coliformes totais e termotolerantes, cor aparente e cor verdadeira, foram mensurados para verificar a eficiência dos filtros. Houve remoção de 97,43% do diclofenaco, 85,03% do ibuprofeno: 94,11% do naproxeno e 84,07% do paracetamol.

Palavras-chave: fármacos; filtro ecológico; filtro de carvão granular biologicamente ativado.

Abstract

The ecological filter represents a promising treatment technology, because this doesn't require the application of chemicals and is efficient. In it, is between living beings the relationship of the food chain. Initially an aqueous matrix was added to four drugs (diclofenac, naproxen, ibuprofen and paracetamol), and subsequently analyzed by high performance liquid chromatography to evaluate the removal of these compounds by ecological filter followed by granular activated carbon filter biologically active. The pharmacological compounds and parameters such as turbidity, total and fecal coliforms, apparent color and true color were measured to evaluate the effectiveness of filters. There was removal of the drugs applied and the parameters measured. The percentages of removal were 97,43% of diclofenac, 85,03% of ibuprofen, 94,11% of naproxen and 84,07% of paracetamol.

Keywords: pharmaceuticals; ecological filter; granular carbon filter biologically active.

Introdução

Uma das grandes ameaças à sobrevivência da humanidade nos próximos séculos é a contaminação química da água. Os fármacos foram desenvolvidos para controlar as doenças, aumentar a produção de alimentos e a expectativa de vida das pessoas. Contudo, a crescente presença de tais contaminantes na água tornou-se uma eminente

ameaça à saúde humana e ambiental, principalmente ao gerar riscos à biodiversidade dos ecossistemas aquáticos (TUNDISI, 2005). Desde os primórdios da humanidade, o homem busca por alternativas, compostos farmacológicos que diminuam dores, amenizem seu sofrimento e proporcionem uma vida de melhor qualidade. Estas substâncias começaram a ser descobertas a partir de plantas e, com o crescente avanço da medicina, foram sendo extraídas e sintetizadas de diversos modos.

Entre os compostos xenobióticos, a frequente ocorrência de fármacos no ambiente aquático e na água potável tem levantado a questão sobre o seu impacto no ambiente e na saúde pública. Os efeitos adversos causados por compostos farmacêuticos incluem toxicidade aquática, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e distúrbios endócrinos na biota em geral e no homem (KÜMMERER, 2004).

A principal rota de aporte deste tipo de contaminante em águas superficiais é o lançamento de esgoto *in natura*, visto que em muitas localidades há grande déficit de infraestrutura em saneamento. Outra via de entrada é o lançamento de efluentes de estações de tratamento de esgotos domésticos, uma vez que os fármacos são substâncias recalcitrantes aos processos convencionais de tratamento. Estes aspectos conferem aos compostos xenobióticos risco à saúde humana e ao ambiente aquático ainda não totalmente conhecido (MELO *et al.*, 2009).

O uso de filtros ecológicos (filtros lentos de areia), novo nome proposto por Nakamoto (2009), representa uma tecnologia promissora em tratamento, em razão de não necessitar a aplicação de produtos químicos, permitindo a produção de água de qualidade, sem odor e gosto desagradáveis. O uso de filtros lentos de areia teve sua eficiência constatada na remoção de diversos compostos, inclusive de fármacos, por Kuhlmann *et al.* (2006).

O sistema de filtros ecológicos proposto por Nakamoto (2009) consiste em um sistema de cultura contínua de algas, sendo que estas exercem fundamental papel na biofiltração da água. Além disso, as algas também servem de alimento para os microrganismos que integram o filtro, caracterizando este sistema de tratamento de água como uma cadeia trófica.

O uso de filtros de carvão biologicamente ativado (biofiltração) combinado com filtros ecológicos pode aumentar o desempenho de remoção de compostos orgânicos na água, inclusive de fármacos. A junção destas duas tecnologias pode vir a representar uma proposta promissora no processo de tratamento de água, principalmente em relação aos compostos farmacológicos.

Este trabalho objetivou a avaliação da capacidade de dois tipos de filtros (ecológico e de carvão granular biologicamente ativado) em remover quatro compostos farmacológicos. Tais filtros são alternativas para o tratamento de água destinada ao consumo. Alguns parâmetros foram mensurados para avaliar a qualidade da água tratada.

Materiais e métodos

O sistema de tratamento de água montado (Figura 1) para realização desta pesquisa consta de câmara de chegada da água bruta, pré-filtro de fluxo ascendente (PFVA), seguido por filtro ecológico (FEco) e filtro de carvão granular biologicamente ativado (FCB). O PFVA consta de uma única unidade, construída em chapa metálica de forma cilíndrica, com diâmetro de 0,80 m, área de 0,50 m² e altura de 2,95 m. O material filtrante é composto por quatro subcamadas de pedregulho, com granulometria decrescente no sentido do escoamento.

O FEco compreende caixa de cimento amianto de 1.000 L, de 1,00 m de largura por 1,55 m de comprimento e profundidade de 0,72 m. No fundo da caixa foi instalado um dreno em tubo de PVC em forma de U, de 20 mm de diâmetro e perfurado, com orifícios de 2 mm. O suporte, ou base do filtro, foi formado por três camadas de pedregulho, somando 15 cm de altura total, com granulometria de 12,5 a 1,41 mm. O leito de areia possui 30 cm de altura e granulometria entre 1,0 e 0,08 mm, coeficiente de desuniformidade entre 2 e 3 e diâmetro efetivo de 0,25 mm. A lâmina d'água sobre a areia é de 25 cm.

A taxa superficial de aplicação no FEco foi prevista em 3 m³. (m².d)⁻¹. E a entrada da água foi feita por tubulação de PVC com diâmetro de 20 mm, e montada em forma de cruz, com perfurações espaçadas para distribuir igualmente a água sobre o filtro. Nomeou-se FEco 1 a entrada de água para o filtro ecológico, e de FEco 2 a saída do mesmo.

O FCB foi construído usando-se tubo de PVC de 15,0 cm de diâmetro e 1,5 m de altura, sendo o leito de carvão ativado granular vegetal (casca

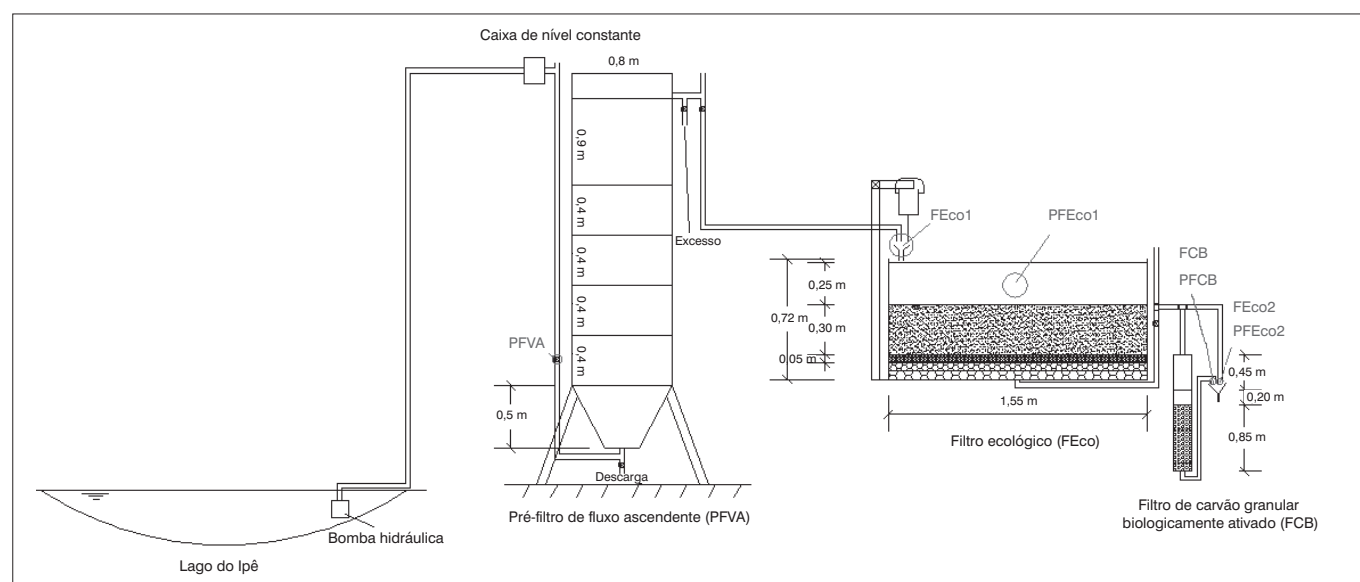


Figura 1 – Esquema do sistema de tratamento de água.

de coco), este constituído por uma camada de carvão de 85,0 cm. Os diâmetros dos grãos variaram de 0,30 a 0,84 mm. E a taxa superficial de aplicação nessa coluna foi prevista para $24 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$.

A água que abasteceu este sistema veio de um lago natural, conhecido como Lago do Ipê, localizado no Bairro do Ipê, na cidade de Ilha Solteira (SP). Este lago foi constatado como eutrófico em análises realizadas nos meses de junho e setembro de 2010 levando em conta método segundo Toledo Junior *et al.* (1983). Não há despejos de esgoto no local.

Foi utilizada parte da instalação piloto de filtração em múltiplas etapas da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS-UNESP) para a realização deste estudo, mais especificamente a câmara de chegada da água bruta e o pré-filtro de fluxo ascendente (PFVA).

Análises realizadas e métodos utilizados

No mês de maio, foram realizadas duas aplicações experimentais dos fármacos nos filtros, com concentrações de $4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Porém, como houve grande sensibilidade do biofilme com esta concentração aplicada, reduziu-se para $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Já as análises de cor aparente e verdadeira, turbidez, coliformes totais e termotolerantes e a aplicação de fármacos e suas análises na concentração de $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, foram feitas no período de junho a novembro de 2010.

Os diferentes compostos farmacológicos foram pesados em balança de precisão, devidamente diluídos em 50 mL de metanol 100% e adicionados em 2 L de água destilada, para homogeneização, atingindo a concentração de $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. A mistura dos fármacos diluídos foi colocada em balde lacrado para impedir a degradação pela luz solar. Este balde possuía um sistema de gotejamento para o filtro, com vazão de aproximadamente 10 mL/min, simultaneamente à entrada de água. Foram coletados 100 mL de amostra de cada ponto, semanalmente, 24 horas após a aplicação dos compostos nos filtros.

Assim que as coletas foram realizadas, transportaram-se as amostras até o laboratório, no qual foram submetidas à extração em fase sólida em cartucho C18, e posteriormente analisadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), por meio do método de Nebot *et al.* (2007) com adaptações, representadas pelas etapas I e II. Na etapa I houve uma pré-ativação dos cartuchos com 5,0 mL de metanol 100%. Após a passagem deste, foram passados também 5,0 mL de metanol 50%, e, na sequência, 5,0 mL de água Milli-Q com pH próximo de 3,0. Finalmente a amostra teve contato com cartuchos com velocidade de fluxo de $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Já na etapa II, o sorbente foi lavado com 5,0 mL de água Milli-Q com pH próximo de 3,0. Logo depois se secou o cartucho com nitrogênio (N_2) por uma hora e foi recolhido o eluato com 5,0 mL de trietilamina (5% v/v) em metanol. Este material foi seco em nitrogênio e, depois, ressuspendido com 1,0 mL de água Milli-Q e acetonitrila 95/5 (v/v).

A análise em CLAE foi feita em cromatógrafo líquido (Shimadzu) munido de duas bombas LC-20AT e LC-20AD; CBM-20A (Prominence Communications Bus Module); Injetor Rheodyne (Rohnert Park, CA, USA) equipado com válvula do tipo loop de 20 mL; Detector SPD20A (Prominence Diode Array Detector); e empregando o software

LCsolution. As separações dos picos cromatográficos foram realizadas em uma coluna cromatográfica LC Column Shim-pack C18 (250 x 4,6 mm ID, partículas de 5,0 mm). As fases móveis constituíram de metanol (100%) (fase A) e água Milli-Q (fase B), ambas acrescidas de 0,1 % de ácido trifluoroacético (TFA). Primeiramente foi traçado perfil cromatográfico dos quatro compostos. Os limites de detecção para cada composto foram: Diclofenaco – $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; Ibuprofeno – $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; Naproxeno – $0,07 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; e Paracetamol – $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Já os de quantificação foram: Diclofenaco – $0,24 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; Ibuprofeno – $0,51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; Naproxeno – $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e Paracetamol – $0,27 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

As análises de coliformes totais e termotolerantes, e de cor verdadeira, foram realizadas semanalmente. Para a análise dos coliformes, apenas o filtro ecológico foi monitorado (avaliaram-se a entrada e saída deste), em Placas Petrifilm/3M, seguida por estufa de cultura/Fanem/A-LT 502. Já a cor verdadeira foi realizada por filtração em membranas de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) seguida por espectrofotometria – DR5000-HACH.

As análises de turbidez e cor aparente foram realizadas três vezes por semana. Para turbidez, utilizou-se método nefelométrico, no aparelho Turbidimeter 2100A-HACH. Já para as de cor aparente, houve medição em espectrofotometria, pelo equipamento DR5000-HACH.

Os pontos monitorados foram: AB (Água bruta do lado do Ipê – entrada no PFVA), FEco 1 (entrada no filtro ecológico), FEco 2 (saída do filtro ecológico) e FCB (saída do filtro de carvão granular biologicamente ativado).

Para as análises de fármacos, os pontos monitorados foram: PFeco 1 (arraste sobre a superfície do filtro ecológico), PFeco 2 (saída do filtro ecológico) e PFcoB (saída do filtro de carvão granular biologicamente ativado).

Resultados e discussões

Os resultados dos parâmetros avaliados estão apresentados em gráficos, com médias quinzenais dos valores aferidos em cada ponto de coleta.

Os dados de cor aparente encontram-se representados na Figura 2. Houve remoção de 88,93% desse parâmetro pelo sistema de tratamento. Porém, na primeira e última quinzenas do período estudado ocorreram picos de cor aparente e notamos que o sistema conseguiu remover por igual, atingindo valores próximos a zero. O pico ocorrido no mês de agosto de 2010 no FEco 1 deve-se ao fato de que durante 15 dias do mês cessou-se a utilização do PFVA. A água bruta do lago do Ipê seguiu direto para o filtro ecológico para recolonização do mesmo e formação de um biofilme mais rico, pois durante o período de inverno este compartimento biológico sofreu drásticas reduções. O valor médio de saída da água tratada foi de 4,78 uH, o que se enquadra no padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria nº 528/2004 do Ministério da Saúde, que diz que o índice não pode ultrapassar 15 uH.

Houve remoção de 88,93% de cor verdadeira pelo sistema de tratamento de água. A Figura 3 mostra os dados mensurados durante o período de estudo. Observa-se que a maioria dos valores finais se aproximam de zero.

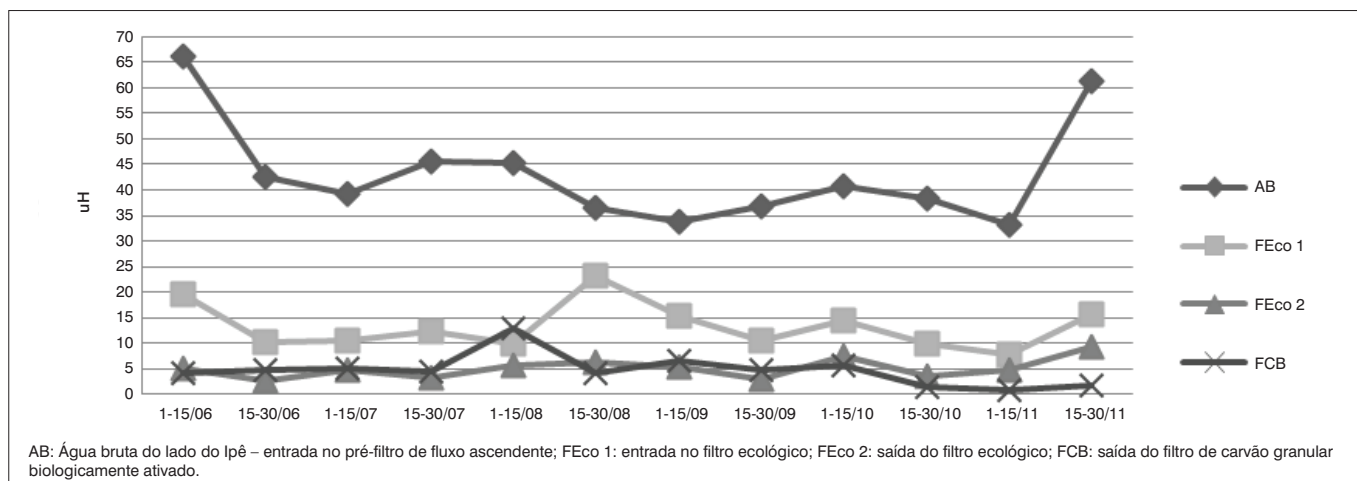


Figura 2 – Dados de cor aparente dos meses de junho a novembro de 2010, em seus respectivos pontos de coleta.

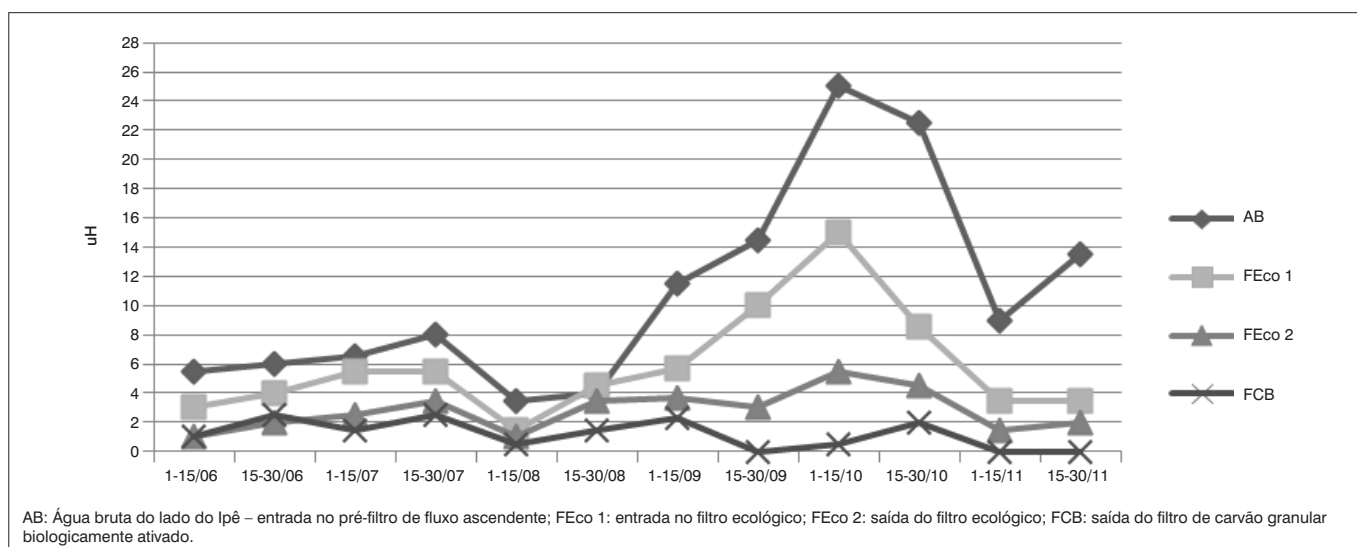


Figura 3 – Comportamento da cor verdadeira ao longo do período de estudo.

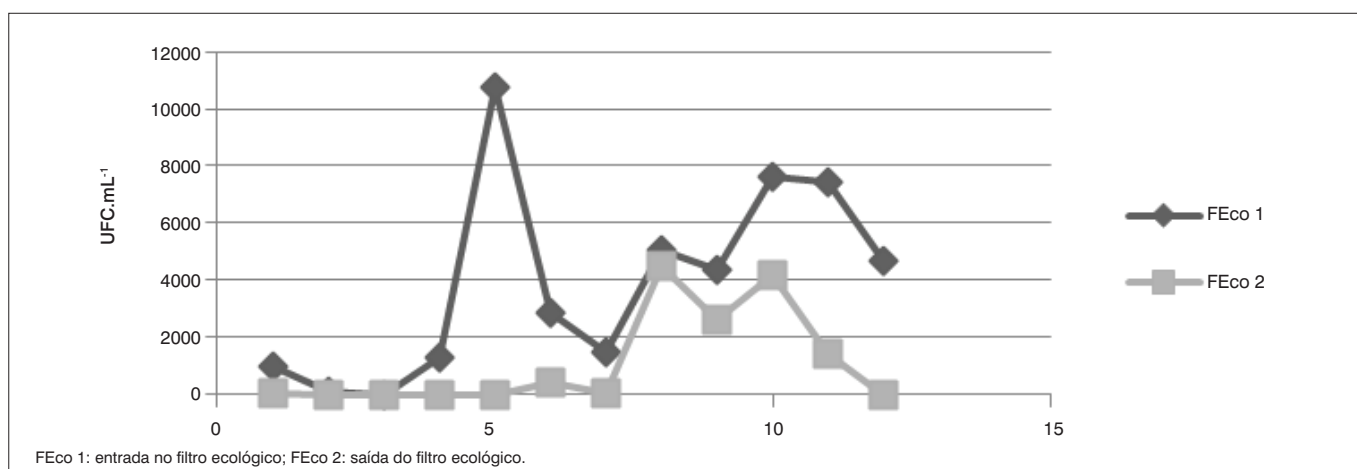


Figura 4 – Comportamento dos dados aferidos de coliformes totais em dispersão.

Os coliformes termotolerantes não foram detectados durante o período estudado. Já os coliformes totais foram removidos pelo filtro ecológico, como pode ser observado na Figura 4. O maior pico de coliformes totais, ocorrido na segunda quinzena de agosto, teve

remoção de 100% pelo filtro ecológico. A Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde dispõe, em seu Capítulo IV, Art. 12, que, para a garantia da qualidade microbiológica da água, em complementação às exigências relativas aos indicadores microbiológicos, deve ser

observado o padrão de valor máximo permitido de turbidez, sendo este de água pós-filtração lenta de 2 uT em 95% das amostras. Já o Art. 16 trata do padrão de aceitação para consumo humano e dispõe que a turbidez não pode ultrapassar 5 uT. O sistema confeccionado e monitorado oferece água com valor médio final de turbidez de 0,78 uT, e pode ser observado na Figura 5.

O comportamento dos fármacos aplicados durante o período de estudo encontra-se na Figura 6. Como podemos observar, o diclofenaco (A) foi o fármaco com maior remoção pelo sistema de tratamento (97,43%). O filtro ecológico foi o responsável por remover 94,87%, apresentando-se

como o compartimento que melhor degradou não só o diclofenaco, mas também os demais fármacos.

Já o ibuprofeno (B), provavelmente por ter uma molécula mais complexa e isomérica, não foi tão bem removido (85,03%), o filtro ecológico responsável por 76,37% da degradação. Os picos ocorridos nesses dois casos (diclofenaco e ibuprofeno) foram removidos pelo PFCB. O composto, quando utilizado pela população, é prescrito em doses muito elevadas e tem efeitos se presentes no meio ambiente. Isso foi provado em estudos como um dos mais extensos já realizados investigando os efeitos dos medicamentos sobre as comunidades planctônicas, de autoria de Richards *et al.*

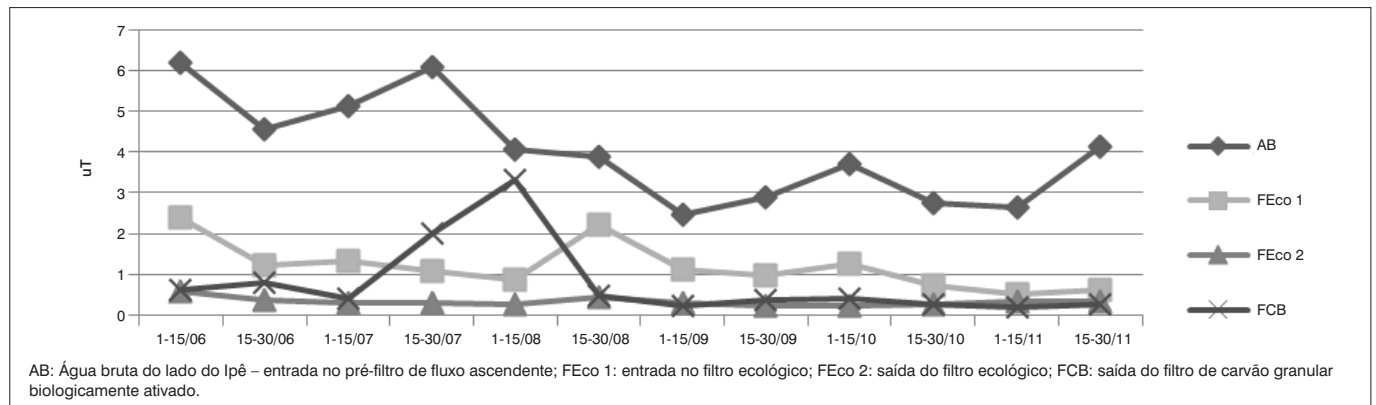


Figura 5 – Dados de turbidez.

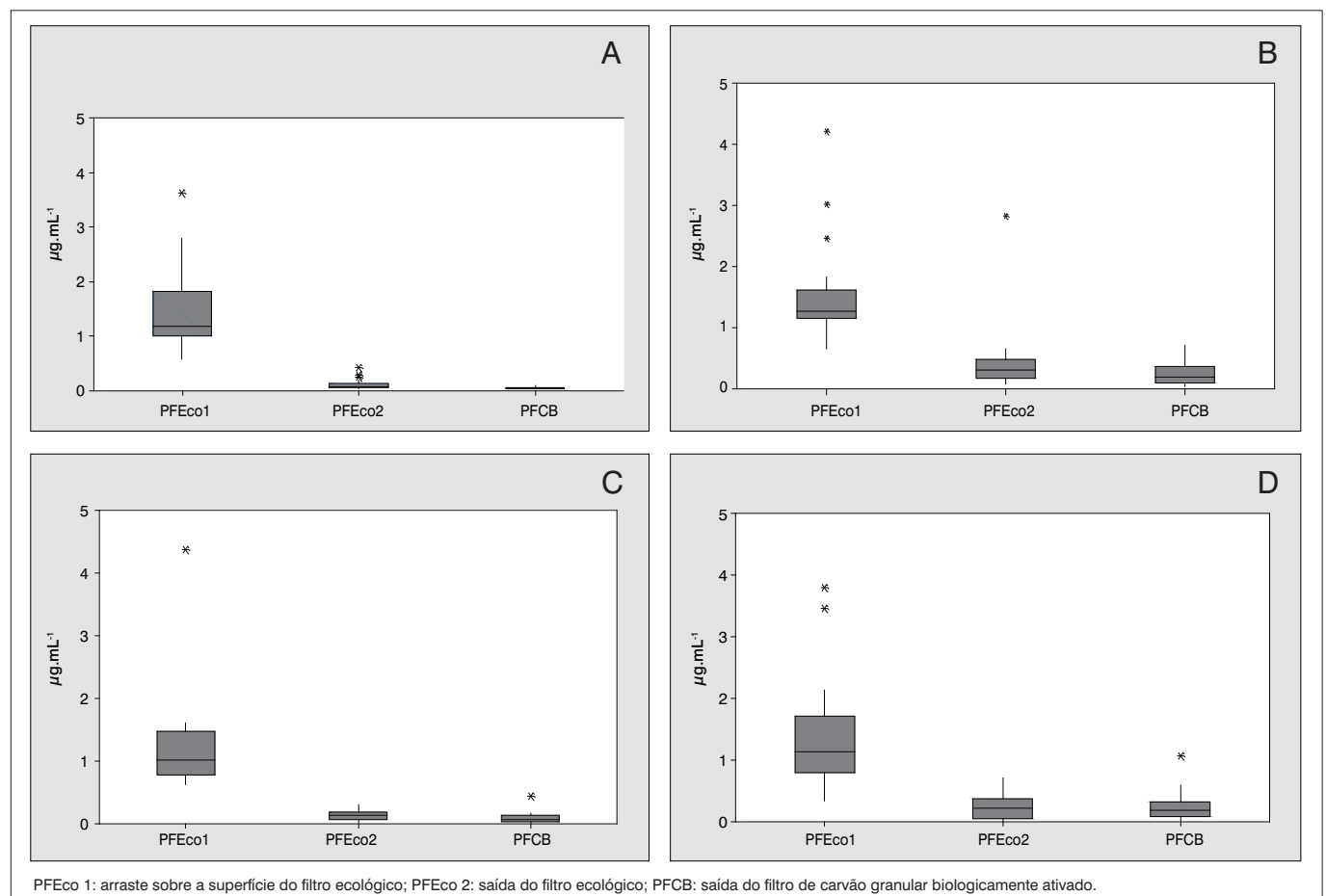


Figura 6 – Dados dos quatro compostos farmacológicos aplicados: (A) diclofenaco; (B) ibuprofeno; (C) naproxeno; (D) paracetamol.

(2004), os quais revelaram que numa mistura contendo ibuprofeno houve diminuição da diversidade da comunidade zooplânctônica e, ao mesmo tempo, aumento da abundância de algumas espécies.

O naproxeno (C), assim como o ibuprofeno, possui elevadas doses terapêuticas quando prescrito (de 250 a 1.250 mg.dia⁻¹). Este composto já foi encontrado tanto em águas superficiais quanto em efluentes de esgotos no mundo (TERNES *et al.*, 2001). Nesta pesquisa, ocorreu remoção de 94,11% do naproxeno aplicado, sendo o filtro ecológico responsável por 87,25%.

O paracetamol (D) atingiu 84,07% de remoção, sendo 80,53% realizada pelo filtro ecológico. Foi o composto menos degradado pelos filtros comparando-se com os demais aplicados. Pode ser explicado por características da molécula, como a presença de anel benzênico e a dupla ligação. A persistência do composto na água mostra os riscos associados à presença deste no meio ambiente, já que é usado largamente pela população e de ação hepatotóxica comprovada para humanos e animais de laboratório (SANTOS, 2003).

Em relação à eficiência do filtro de carvão biologicamente ativado, Snyder *et al.* (2007) relatam a remoção de 85% de diclofenaco enquanto Tambosi (2008) relatou eficiência de remoção maior do que 90% para alguns compostos, incluindo o naproxeno, e Mestre *et al.* (2007) estudaram a adsorção do ibuprofeno em dois diferentes carvões ativados, havendo remoção deste.

Vale ressaltar que considerando todos os compostos farmacológicos aqui analisados ainda não há, na legislação, concentrações mínimas permitidas na água para consumo.

O tanque de filtração ecológica mostra-se uma viável e promissora alternativa em tratamento por ser um processo de tratamento natural da água, com atuação de microrganismos que possivelmente metabolizam tais compostos xenobióticos tão preocupantes por apresentarem-se como recalcitrantes aos processos convencionais de tratamentos, como descrito por Bila e Dezzoti (2003). O filtro de carvão biologicamente ativado também é uma alternativa para o tratamento, removendo tais compostos.

Conclusões

Tanto o filtro ecológico quanto o de carvão biologicamente ativado apresentaram eficiência em relação aos parâmetros monitorados, estando de acordo com as normas estabelecidas pela Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os padrões de potabilidade da água para consumo.

Os fármacos aplicados e monitorados em ambos os filtros, foram removidos pelo sistema de tratamento, com média de 90,16%. No entanto, o filtro ecológico foi o compartimento de maior colaboração para a degradação dos compostos.

Referências

- BILA, D.M.; DEZOTTI, M. (2003) Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p 523-30.
- BRASIL. (2004) Ministério da Saúde. *Portaria nº 518*. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da União, 25 de mar. 2004.
- KUHLMANN, B.; ZULLEI-SEIBERT, N.; NOLTE, J.; GROTE, M. (2006) Behaviour select drug during slow sand filtration. In: GIMBLE, R.; GRAHAM, N.J.D.; COLLINS, M.R. (Ed.). *Recept progress in slow sand and anternative biofiltration process*. IWA Publishing, Londres, p. 188-93.
- KÜMMERER, K. (2004) Resistance in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, v. 54, n. 2, p 311-20.
- MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. (2009) Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188-97.
- MESTRE, A.S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J.M.F.; CARVALHO, A.P. (2007) Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, v. 45, n. 10, p. 1979-88.
- NAKAMOTO, N. (2009) *Produza você mesmo uma água saborosa – sistema de purificação ecológica* – revendo a tecnologia de produção de água potável. São Paulo. Ferrari Editora e Artes Gráficas, 210 p.
- NEBOT, C; GIBB, S.W.; BOYD, K.G. (2007) Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 598, n. 1, p. 87-94.
- RICHARDS, S.M.; WILSON, C.J.; JOHNSON, D.J.; CASTLE, D.M.; LAM, M.; MABURY, S.A.; SIBLEY, P.K.; SOLOMON, K.R. (2004) Effects of pharmaceutical mixtures in aquatic microcosms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 23, n. 4, p. 1035-42.
- SANTOS, L.O. (2003) *Estudo comparativo entre as técnicas de voltametria em pulso diferencial, espectrofotometria no ultravioleta e visível e cromatografia líquida de alta eficiência como metodologias analíticas no doseamento da substância química paracetamol*. Dissertação (Mestrado) – Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro.
- SNYDER, A.S.; ADHAM, S.; REDDING, A.M.; CANNON, F.S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E.C; YOON, Y. (2007) Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, v. 202, p. 156-81.
- TAMBOSI, J.L. (2008) *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. Tese (Doutorado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- TERNES T.; BONERZ, M.; SCHMIDT, T. (2001) Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 938, n. 1-2, p. 175-85.
- TUNDISI, J.G. (2005) *Água no século XXI: enfrentando a escassez*. 2 ed. São Paulo. Rima, 256 p.