

II-284 - A REMOÇÃO DO FÁRMACO PARACETAMOL DOS ESGOTOS COMPARANDO TRÊS PROCESSOS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO EM NÍVEL SECUNDÁRIO

Camila Delanesi Guedes⁽¹⁾

Farmacêutica-Bioquímica pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Mestranda em Saúde Ambiental na Faculdade de Saúde Pública de Universidade de São Paulo. Perita Criminal da Superintendência da Polícia Técnico-Científica do Estado de São Paulo.

Wanderley da Silva Paganini⁽²⁾

Engenheiro Civil pela UNESP de Bauru/SP, Engenheiro Sanitarista, Mestre e Doutor em Saúde Pública pela Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo - USP, Livre-Docente em Saneamento Básico e Ambiental pela Faculdade de Saúde Pública da USP. Superintendente de Gestão Ambiental da Diretoria de Tecnologia, Empreendimentos e Meio Ambiente da SABESP e Professor Associado do Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da USP.

Endereço⁽¹⁾: Rua Moncorvo Filho, 410 - Butantã – São Paulo - SP - CEP: 05507-060 - Brasil - Tel: (11) 3811-7166 - e-mail: camila.cdg@usp.br

RESUMO

Processos biológicos de tratamento de esgotos são largamente utilizados mundialmente e, apesar de serem eficientes na remoção de matéria orgânica, têm capacidades limitadas na remoção de poluentes orgânicos emergentes, principalmente fármacos. Este trabalho avaliou a eficiência dos processos de tratamento de esgotos por lodos ativados com oxigênio puro, lagoas aeradas e reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA) na remoção de paracetamol, devido aos seus altos índices de utilização pela população. Para isto, foram analisadas amostras de esgoto bruto e de esgoto tratado oriundas de três estações de tratamento de esgotos em operação no Estado de São Paulo, sendo realizadas quatro campanhas de coleta, durante dois anos, em períodos hidrológicos de seca e chuva. A técnica analítica utilizada foi a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS), através de método estabelecido e validado para a execução desta pesquisa. O paracetamol foi detectado em todas as estações estudadas, observando-se remoção e liberação dele durante todos os processos de tratamento. A estação que adota o processo por lagoas aeradas mostrou maior eficiência na remoção deste fármaco, sendo que um elevado tempo de detenção hidráulico empregado nela parece ter influenciado positivamente na eficácia de remoção desta substância. Já a estação que utiliza lodos ativados com oxigênio puro apresentou remoções inferiores e maiores taxas de liberação do paracetamol. E, por fim, a estação que adota RAFA apresentou eficiência intermediária na remoção desta substância.

PALAVRAS-CHAVE: Fármacos, resíduos, paracetamol, esgoto, tratamento biológico.

INTRODUÇÃO

Os processos biológicos de tratamento de esgotos, ditos em níveis secundários, são os mais utilizados mundialmente e se baseiam na degradação da matéria orgânica por microrganismos naturalmente presentes no ambiente. Em geral eles apresentam alta eficiência na remoção de matéria orgânica, mas as suas capacidades de remoção de fármacos se mostraram bem variadas, nas literaturas disponíveis, dependendo da substância em questão e das particularidades da planta de tratamento avaliada. (LOOS et al, 2012; VELICHI et al, 2012)

O processo de lodos ativados com oxigênio puro consiste basicamente em tanque de oxigenação, onde ocorre injeção de oxigênio puro, e o efluente é introduzido e misturado com o lodo rico em microrganismos, ocorrendo a oxidação da matéria orgânica. Posteriormente há o tanque de sedimentação, utilizado para a sedimentação dos flocos microbiais produzidos durante a fase de oxidação. No processo de lodos ativados convencional ocorre a diminuição do nível de oxigênio no meio à medida que ocorre a oxidação da matéria orgânica e a sedimentação, havendo decréscimo da atividade de bactérias aeróbias e desenvolvimento de bactérias anaeróbias. No processo com oxigênio puro, o desenvolvimento de microrganismos anaeróbios é

impedido, ocorrendo somente a degradação aeróbia. (FREIRE et al, 2000) Uma importante característica do processo por lodo ativado é a recirculação de grande quantidade de biomassa, o que faz com que grande número de microrganismos permaneça por longo tempo no meio, facilitando o processo de oxidação dos compostos orgânicos e diminuindo o tempo de retenção do efluente. Este sistema apresenta alta eficiência (a eliminação de DBO alcança a faixa de 90% a 95%) em um período de tempo reduzido e suportando altas cargas de matéria orgânica. Outros aspectos positivos são a produção reduzida de lodo, uma menor área necessária para instalação e um consumo de energia menor que o método convencional, porém os custos do oxigênio puro ainda encarecem o processo (GANGHIS & PESTANA, sem data). A planta de tratamento de esgoto utilizada para a coleta das amostras deste estudo opera com uma vazão média de 380 L/s.

No sistema de tratamento por lagoas aeradas ocorre, também, o processo de degradação biológica da matéria orgânica, sendo essencialmente por via aeróbia. Consiste em lagoas com profundidade variando de 2,5 até 4,0 metros de profundidade, dotadas de aeradores que promovem, ao mesmo tempo, o suprimento de oxigênio e a completa mistura do líquido na lagoa. A qualidade do esgoto que vem da lagoa aerada não é adequada para lançamento direto, pelo fato de conter grande quantidade de sólidos. Por esta razão elas são geralmente seguidas de lagoas de decantação, que permitem a sedimentação dos sólidos contidos nos efluentes das lagoas aeradas (NTS 230, 2009). A planta de tratamento de esgoto utilizada para a coleta das amostras deste estudo opera com uma vazão média de 29,32 L/s, e é composta por 3 lagoas aeradas e 3 lagoas de decantação

Já o processo que utiliza reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA) é um sistema fechado onde o tratamento biológico ocorre por microrganismos anaeróbios presentes em um manto de lodo. O processo anaeróbio de tratamento apresenta elevado grau de conversão da matéria orgânica, baixa produção de lodo, destruição de microrganismos patogênicos e geração de gases com elevada concentração de metano. O esgoto afluente entra pela base do reator e em seu movimento ascendente atravessa uma camada de lodo biológico que se encontra em sua parte inferior, passando por um separador de fases enquanto escoar em direção à superfície, sendo os gases direcionados para o topo e os sólidos e líquidos para as partes inferiores do reator (SILVA, 2007). Na planta de tratamento de esgoto utilizada para a coleta das amostras deste estudo existe ainda um filtro anaeróbio e um filtro aeróbio submerso associado ao RAFA. O filtro anaeróbio é um tanque preenchido com pedras britadas, ou outro material inerte, que serve de suporte para aderência e desenvolvimento de microrganismos, recebendo um fluxo de esgoto que pode ser horizontal, ascendente ou descendente, que sofre degradação anaeróbia da matéria orgânica, na medida em que percorre o filtro (SILVA, 2007). Finalmente, o filtro aeróbio submerso consiste em um tanque também preenchido por material inerte, e no seu interior é introduzido ar comprimido, ocorrendo o crescimento de microrganismos aeróbios no meio do suporte. As bolhas de ar promovem erosão do biofilme e previnem a colmatação do meio filtrante, e a turbulência assegura o bom contato entre o substrato e os microrganismos. Este filtro é muito utilizado como pós tratamento de efluentes anaeróbios (AISSE, 2001). Referida planta de tratamento foi projetada para uma vazão máxima de 57,27 L/s.

A preocupação com a presença de fármacos como contaminantes de ambientes aquáticos se iniciou na década de 1970 e, desde então, inúmeros estudos foram realizados e revelaram a presença de resíduos de tais substâncias, podendo-se citar antibióticos, hormônios, anestésicos, anti-inflamatórios, dentre outros, em diversas partes do mundo, sendo eles denominados atualmente contaminantes ambientais emergentes. Os fármacos, após passarem pelo organismo humano, irão atingir os esgotos devido à excreção humana, ou ainda podem chegar diretamente até eles devido ao aporte clandestino ou incorreto de medicamentos diretamente na rede de esgotos.

O Brasil é um grande consumidor mundial de medicamentos, e segundo o Instituto Brasileiro de Opinião e Estatística (IBOPE), este mercado movimentou montantes superiores a R\$ 70 bilhões por ano, sendo estimado um gasto médio anual, por brasileiro, em torno de R\$ 430,92.

O Paracetamol é um analgésico e antitérmico largamente utilizado pela população, e está presente em medicamentos como Tylenol, Fluviral, Mioflex, entre outros. Sua dose terapêutica é alta, variando de 500 a 4000 miligramas por dia. Após a administração oral de paracetamol, aproximadamente 85% da dose terapêutica sofre metabolização de fase II, do tipo conjugação com sulfato e com ácido glicurônico, sendo os metabólitos eliminados na urina. Cerca de 10% do paracetamol absorvido segue a via de metabolização de fase I, do tipo oxidação com posterior conjugação à glutatona, e uma quantidade menor, cerca de 4%, é eliminada de forma inalterada na urina (HODGMAN e GARRARD, 2012). Em relação às características físico-químicas

do paracetamol, ele é altamente hidrofílico, e seu log Kow é 0,46, o que significa que, devido à ampla solubilidade em água, não há tendência de adsorção a partículas de lodo, e ocorre incompleta transformação biológica durante os processos de tratamento de esgoto (KIM et al, 2007; BEDNER e MACCREHAN, 2006)

O objetivo deste trabalho é comparar a eficiência de remoção do fármaco paracetamol por três processos biológicos de tratamento de esgotos, em nível secundário: lodos ativados com oxigênio puro, lagoas aeradas e reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA).

Este estudo apresenta elevada relevância por permitir conhecer a eficiência de remoção de processos de tratamento de esgotos utilizados no Brasil, em relação ao fármaco paracetamol, considerando-se as peculiaridades dos sistemas de tratamento aqui adotados e as características do esgoto local, em relação ao paracetamol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem: para a realização do presente estudo foram realizadas coletas de amostras de afluentes e efluentes de três estações de tratamento de esgotos (ETE) distintas e localizadas em diferentes pontos do Estado de São Paulo, cada uma operando com um dos três processos de tratamento de esgoto descritos anteriormente, e aqui respectivamente denominadas ETE “A”, ETE “B” e ETE “C”.

Foram realizadas duas campanhas anuais de coletas de amostras, nos períodos hidrológicos de seca e de chuva, durante dois anos, iniciando-se no primeiro semestre de 2015.

As coletas dos esgotos brutos e tratados, nas três estações, foram realizadas através de amostragens compostas, sendo coletadas alíquotas horárias durante 24 horas seguidas, obtendo-se uma amostra final representativa do esgoto das 24 horas anteriores.

Análise das amostras: As amostras obtidas conforme procedimentos de coleta acima expostos foram analisadas por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS), utilizando-se um método previamente desenvolvido e validado por esta pesquisadora.

RESULTADOS OBTIDOS

As amostras foram analisadas através da metodologia previamente estabelecida e validada, aplicando-se somente uma filtração em membrana como pré-tratamento destas.

Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 01 e nas Figuras 01 e 02.

O paracetamol foi detectado nas três ETES estudadas. A frequência de detecção do paracetamol, em relação ao total de amostras analisadas, foi de 58%, ou seja, verificou-se que o paracetamol estava presente em mais da metade das amostras, sendo estas de afluente ou efluente das três estações que foram campo para coleta.

A análise dos dados apresentados na tabela 01 e na figura 01 mostra que houve remoção de paracetamol em parte das amostras, porém em outra parte, houve liberação dele durante os processos de tratamento de esgoto. Este fenômeno ocorreu com os três processos de tratamento estudados, e fica evidenciado ao se observar uma maior concentração do fármaco no efluente, em relação ao afluente.

A figura 01 compara as três ETES em relação a remoção e liberação do paracetamol. Na ETE “A”, não foi observada remoção do paracetamol em nenhuma das quatro campanhas de coleta realizadas e, ao contrário, em três das quatro campanhas de coleta observou-se a liberação deste fármaco durante o processo de tratamento do esgoto, ou seja, foram encontradas concentrações maiores deste fármaco no efluente da estação do que no afluente. Na ETE “B” o paracetamol foi removido em 75% das campanhas de coleta, e na ETE “C” a tendência foi de liberação deste fármaco durante tratamento, com menor frequência de remoção.

Tabela 01: Resultados das análises de paracetamol nas três estações de tratamento estudadas.

Nº da coleta	ETE "A"				ETE "B"				ETE "C"			
	1ª	2ª	3ª	4ª	1ª	2ª	3ª	4ª	1ª	2ª	3ª	4ª
Esgoto bruto (µg/L)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	83,62	0,80	19,34	n.d.	n.d.	11,35	n.d.	n.d.
Esgoto tratado (µg/L)	0,20	0,12	n.d.	0,12	0,26	0,33	0,29	0,23	n.d.	0,30	0,28	0,63
% Remoção	Liber.	Liber.	-	Liber.	99,69%	58,75%	98,50%	Liber.	-	97,36%	Liber.	Liber.

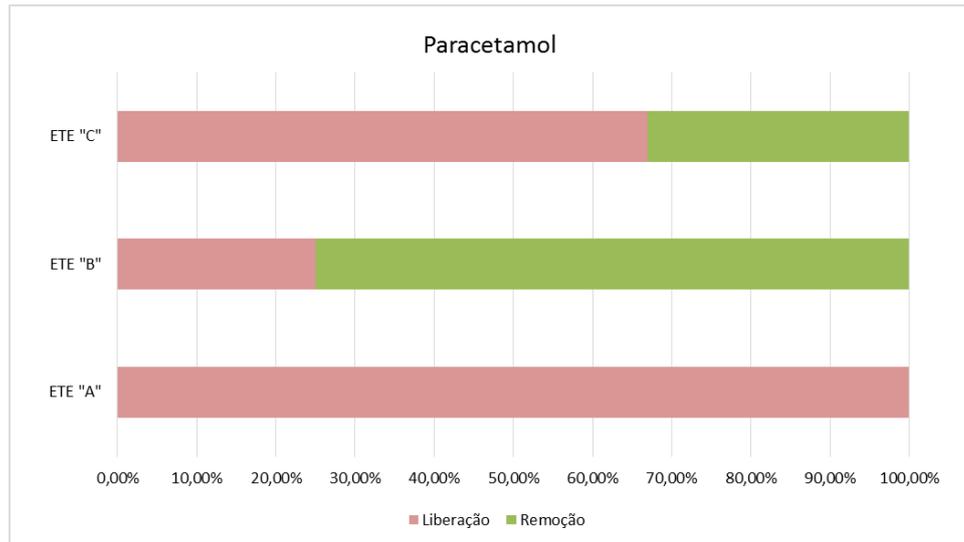


Figura 01 - Comparação entre as frequências de liberação e/ou remoção (%) do paracetamol nas ETES "A", "B" e "C".

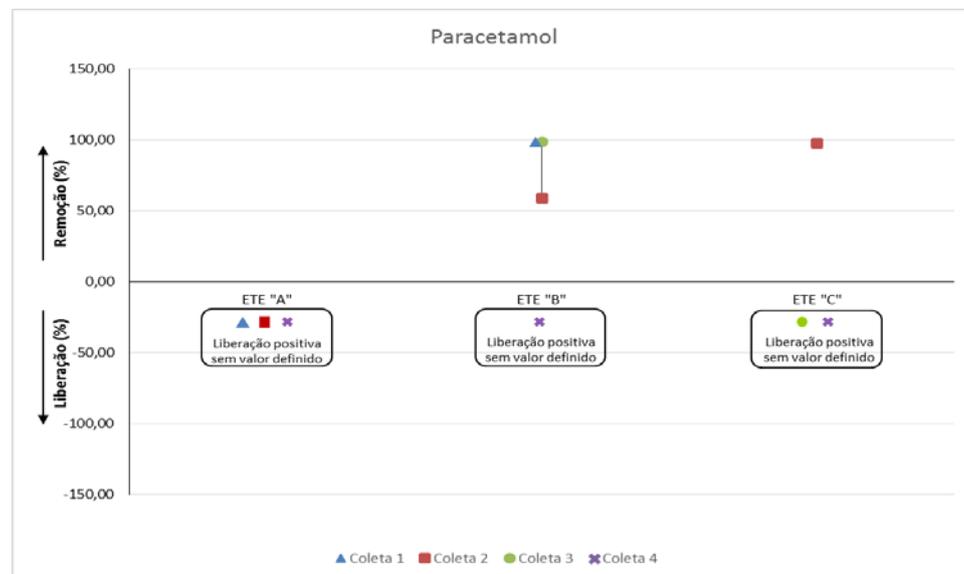


Figura 02 - Comparação entre as magnitudes de liberação e/ou remoção (%) de paracetamol nas ETES "A", "B" e "C".

As menores concentrações de paracetamol foram encontradas nos efluentes da ETE "A", onde referido fármaco estava presente em três das quatro coletas de esgoto tratado em quantidades baixas, que variaram de 0,12 a 0,20 µg/L. Este fármaco não foi detectado em nenhuma das amostras de esgoto bruto desta ETE (tabela 01). Isto demonstra uma liberação do fármaco durante o processo de tratamento (Figura 02), entretanto não é

possível definir a porcentagem de liberação do paracetamol pois ele não foi detectado no esgoto bruto, ou seja, o paracetamol estava presente no esgoto bruto e na própria ETE (ressolubilização a partir do lodo), mas em quantidades inferiores ao limite de detecção do método analítico empregado.

Na ETE “B”, o paracetamol foi identificado nos afluentes de três, de um total de quatro, campanhas de coleta, e em concentrações absolutas mais elevadas do que as encontradas nas outras ETEs, chegando à concentração de 83,62 µg/L no esgoto bruto. Nos efluentes da ETE “B” o paracetamol foi identificado em todas as campanhas de coleta. Nesta mesma ETE, entretanto, foram observadas elevadas taxas de remoção deste contaminante, chegando a 99,69%. A liberação do paracetamol foi observada somente na quarta coleta, não sendo possível definir a sua porcentagem pelo mesmo motivo relatado acima (tabela 01 e figura 02).

Na ETE “C” o paracetamol foi identificado nos efluentes de três das quatro campanhas de coleta realizadas, e no afluente de apenas uma campanha, apresentando a concentração de 11,35 µg/L neste último. Em uma das coletas a remoção foi alta, de 97,36%, mas nas outras duas coletas houve liberação de pequena quantidade deste fármaco durante o tratamento, não sendo possível definir a sua porcentagem pois ele não foi detectado nas amostras de esgoto bruto correspondentes (tabela 01 e figura 02).

O incremento da concentração de paracetamol no efluente em relação ao afluente, verificada nas três ETEs, em maiores ou menores proporções, confirma um fato já reportado, na literatura científica, como relativamente comum para fármacos. Este é um efeito observado em tratamentos biológicos de fármacos, e é decorrente, principalmente, do modo de metabolização da substância ainda no organismo humano, antes da sua eliminação (TAMBOSI et al., 2010; GUASCH et al., 2012).

As vias metabólicas do organismo atuam de forma a tornar as substâncias estranhas mais hidrossolúveis, para serem eliminadas através da urina. No caso do paracetamol, cerca de 85% do que é ingerido sofre conjugação com sulfato e com ácido glicurônico, e outros cerca de 10% são oxidados com posterior conjugação à glutatona. Somente cerca de 4% do paracetamol ingerido é eliminado de forma inalterada. Todos os conjugados formados durante a metabolização são, na verdade, a molécula do paracetamol ligada ao componente endógeno sulfato, ácido glicurônico ou glutatona. Isto quer dizer que não ocorre uma real degradação da substância, dentro do corpo humano, e a ligação entre o paracetamol e seu conjugado pode ser rompida facilmente através da ação de microrganismos presentes tanto no meio ambiente quanto nas ETEs, o que pode explicar a observada liberação deste fármaco, no efluente das ETEs, durante o processo de tratamento biológico.

Outras características do processo de tratamento podem, entretanto, ser decisivos para a remoção de fármacos, como por exemplo a vazão de operação da ETE, o tempo de detenção hidráulico do esgoto, a idade do lodo (para lodos ativados) e a adoção de desinfecção do efluente final através de cloração. São particularmente importantes o tempo de detenção hidráulico da estação, que quando é elevado parece promover uma maior degradação dos fármacos (caso estes não sejam tóxicos para os microrganismos da estação) e a cloração, que por promover uma forte oxidação de compostos químicos, pode acabar por degradar também os fármacos.

Segundo dados fornecidos pelas estações de tratamento de esgotos que fornecerem as amostras para estes estudos, as seguintes condições são aplicadas:

- Estação que utiliza o processo de lodos ativados com oxigênio puro (ETE “A”): realiza cloração do efluente final e apresenta tempo de detenção hídrica médio entre 17 e 18 horas;
- Estação que utiliza o processo de lagoas aeradas (ETE “B”): realizou a cloração somente no período da primeira coleta de amostras e o tempo de detenção hídrica médio é de 48 horas;
- Estação que utiliza o processo de reator anaeróbio de fluxo ascendente - RAFA (ETE “C”): realizou a cloração somente no período da primeira coleta de amostras e o tempo de detenção hídrica médio é de 24 horas.

Considerando-se que a ETE B foi a que apresentou melhores índices de remoção do paracetamol e que ela também apresenta o maior tempo de detenção hidráulica do esgoto, pode-se inferir que este parâmetro do tratamento tem influência direta no sucesso de remoção do paracetamol dos esgotos. A ETE C tem o segundo maior tempo de detenção hidráulica, e apresentou alta remoção em uma das coletas, e a ETE A não apresentou remoção alguma do paracetamol.

Estes dados também demonstram a não influência da cloração no processo de remoção do paracetamol.

CONCLUSÕES

A remoção de fármacos pelos sistemas convencionais de tratamento de esgotos nem sempre se mostra eficaz, de acordo com a literatura científica mundial (AQUINO, BRANDT, CHERNICHARO, 2013; JONES, VOULVOULIS, LESTER, 2005; PAL et al, 2010; GAO et al., 2012; GROS et al. 2010). Ao mesmo tempo, o rigor de normativas para o lançamento dos efluentes nos corpos hídricos tem aumentado.

A produção do paracetamol durante o processo de tratamento de esgotos é documentada na literatura e ocorreu também no presente estudo.

Isto se deve, principalmente, ao fato dos metabólitos conjugados do paracetamol serem quebrados pelos microrganismos envolvidos no tratamento biológico do esgoto, liberando a substância inalterada. Além disto, o tempo de detenção hídrica do esgoto na estação de tratamento parece ser fundamental na degradação do paracetamol, pois promove maior ação dos microrganismos na degradação deste fármaco, ou seja, parece que com maior contato dos microrganismos com o paracetamol acaba ocorrendo maior número de reações que passam pela liberação do fármaco inalterado e continuam a degradação.

Dentre os processos de tratamento de esgotos estudados, o que utiliza o processo de lagoas aeradas (ETE “B”) apresentou maior eficiência na remoção do paracetamol seguido pelo processo de reator anaeróbio de fluxo ascendente - RAFA (ETE “C”). O processo de lodos ativados com oxigênio puro (ETE “A”) não apresentou remoção deste fármaco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AQUINO, S.F., BRANDT, e.m.f., CHERNICHARO, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 18, n. 3, p. 187-204, jul/set 2013.
2. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos.
3. BEDNER, M., MACCREHAN, W.A. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. Environmental Science Technology. V. 40(2), p. 516-522. 2006.
4. FIOCRUZ – Fundação Oswaldo Cruz: Farmanguinhos Instituto de Tecnologia em Fármacos. Notícias (24 set. 2012). Disponível em: <<http://www2.far.fiocruz.br/farmanguinhos>>. Acesso em: 25 maio 2013.
5. GANGHIS D., PESTANA M. Tratamento de efluentes. Centro Federal de Educação Tecnológica [CEFET], Coordenação de Processos Industriais.
6. GAO, P., et al. Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: mass balance and removal processes. Chemosphere, v. 88, p. 17-24, 2012.
7. GROS, M., et al. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. Environmental international, v. 36, p. 15-26, 2010.
8. HODGMAN, M. J., GARRARD A. R. A review of acetaminophen poisoning. Critical care clinics. V. 28, p. 499-516, 2012.
9. JONES, O.A.H., VOULVOULLIS, N., LESTER, J.N. Human Pharmaceuticals in wastewater treatment processes. Critical reviews in environmental science and technology, v. 35, p. 401-427, 2005.
10. KIM, Y. et al. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. Environmental International. V. 33, p. 370-375. 2007.
11. LOOS R., et al. EU wide monitoring survey on waste water treatment plant effluents. European Commission, Italy, 2012.
12. PAL A., et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. Science of total environment, v. 408, p. 6062-6069, 2010.
13. SILVA, R. F. Estratégias para dimensionamento de uma instalação piloto de um biorreator anaeróbio de fluxo ascendente. Dissertação de mestrado. Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2007.
14. VERLICCHI P., AUKIDY M., ZAMBELLO E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – a review. Science of the total environment. V. 429, p. 123-155, 2012.