



II-121 - A REMOÇÃO DO FÁRMACO CARBAMAZEPINA DOS ESGOTOS COMPARANDO TRÊS PROCESSOS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO EM NÍVEL SECUNDÁRIO

Wanderley da Silva Paganini⁽¹⁾

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.

Camila Delanesi Guedes

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

Miriam Moreira Bocchiglieri

Graduação em Engenharia Civil pela Faculdade de Engenharia São Paulo. Mestre e Doutora em Ciências pela Faculdade de Saúde Pública de Universidade de São Paulo. Engenheira da Sabesp

Endereço⁽¹⁾: Av. Dr. Arnaldo, 715 - São Paulo - SP - Brasil - CEP – 01246 - Tel: (11) 3061.7712 - e-mail: paganini@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 carbamazepina, devido a sua tradicional utilização na terapêutica, e às altas doses usuais. 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. A carbamazepina foi detectada em todas as estações estudadas, observando-se frequente liberação dela durante os processos de tratamento. A estação que adota o processo reator anaeróbio de fluxo ascendente - RAFA (ETE "C") apresentou maior eficiência na remoção da carbamazepina seguido pelo processo de lagoas aeradas (ETE "B"). O processo de lodos ativados com oxigênio puro (ETE "A") não apresentou remoção deste fármaco. Um maior TDH não mostrou maior eficiência de remoção, entretanto a cloração parece ser um fator de influência positiva na sua remoção.

PALAVRAS-CHAVE: Fármacos, resíduos, carbamazepina, 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; VERLICH I 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.

A carbamazepina é um derivado tricíclico muito utilizado na terapêutica devido a sua ação anticonvulsivante e antipsicótica. (ARAÚJO et al, 2010), e está presente em medicamentos como Tegretol® e Anoril®, além de medicamentos genéricos (ANVISA, 2013). Sua dose terapêutica é alta, variando de 100 a 1200 miligramas por



dia. Após a administração oral de carbamazepina, ocorre extensa metabolização hepática, sendo os metabólitos glicuronídeo-conjugados os mais abundantes. Cerca de 1% a 2% da carbamazepina absorvida é eliminada de forma inalterada na urina, porém alguns autores relatam até 31% do composto inalterado na urina (ARAÚJO et al., 2010; KHAN e ONGERTH, 2004). Em relação às características físico-químicas da carbamazepina, é esperada uma moderada adsorção aos sólidos em suspensão e sedimentos, no ambiente aquático, devido aos seus valores de log Kow e Koc. A volatilização a partir da superfície aquática não é esperada. A meia-vida em regimes lóticos é de cerca de 907 horas (ou 38 dias), podendo ser maior em lênticos, e apresenta baixo potencial de bioconcentração em organismos aquáticos. (HSDB, 2013)

O objetivo deste trabalho é comparar a eficiência de remoção do fármaco carbamazepina 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 carbamazepina, considerando-se as peculiaridades dos sistemas de tratamento aqui adotados e as características do esgoto local.

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 Tabelas 01 e nas Figuras 01 e 02.

A frequência de detecção da carbamazepina, em relação ao total de amostras analisadas, foi de 100%, ou seja, verificou-se que a carbamazepina estava presente todas as amostras.

A análise dos dados apresentados na tabela 01 e na figura 01 mostra que das doze campanhas de coleta realizadas (quatro para cada ETE), nove delas mostraram liberação de carbamazepina durante o processo de tratamento biológico, e as três restantes evidenciaram uma discreta remoção deste fármaco.

Tabela 01: Resultados das análises de carbamazepina 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)	0,54	0,79	0,37	0,54	0,53	0,36	0,24	0,28	0,94	0,95	0,37	1,24
Esgoto tratado (µg/L)	0,57	0,85	0,55	0,88	0,41	0,42	0,32	0,44	0,87	0,90	0,40	1,59
% Remoção	105,64	107,63	147,13	162,33	22,64	116,66	133,33	157,14	7,45	5,26	108,11	128,23

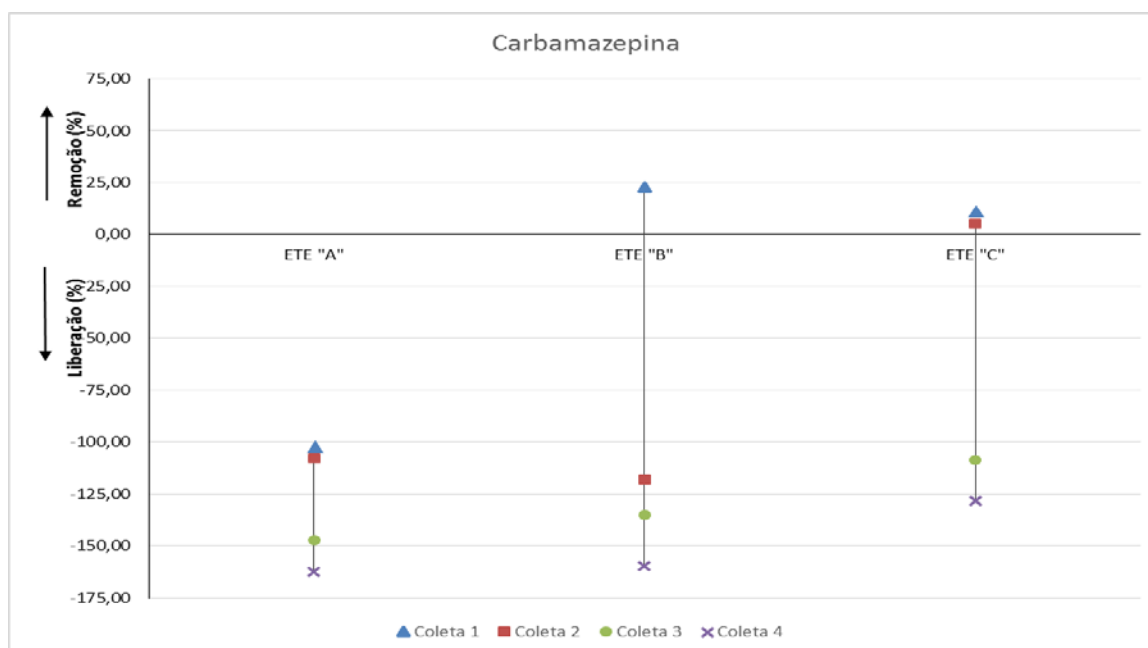


Figura 01: Comparação entre as magnitudes de liberação e/ou remoção (%) de carbamazepina nos três processos de tratamento de esgoto estudados.

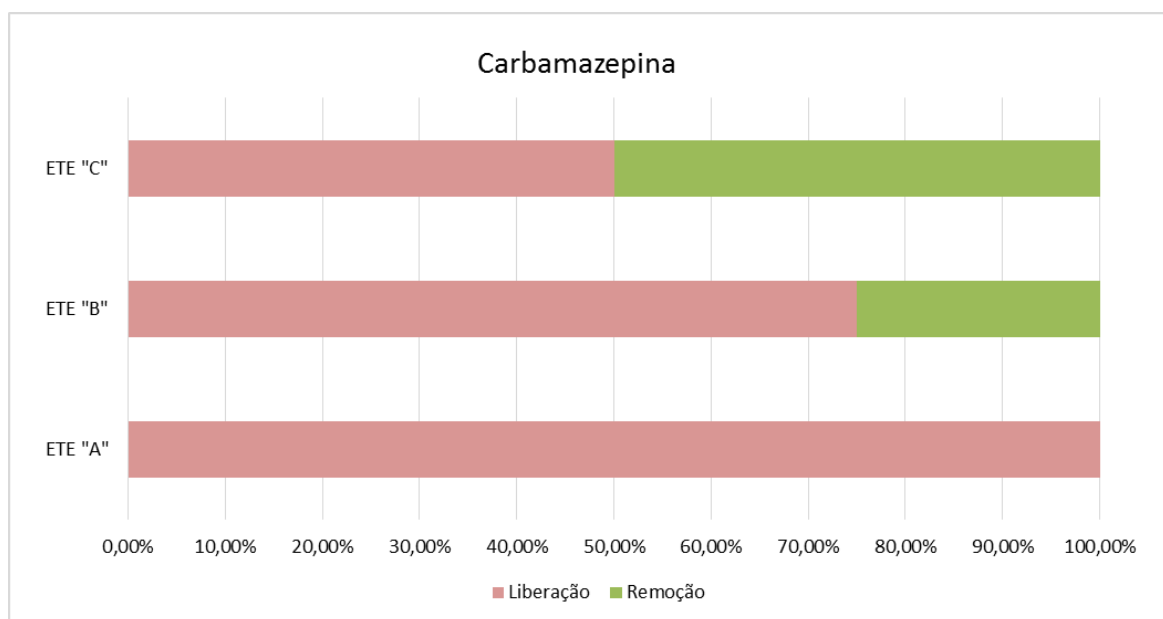


Figura 02 - Comparação entre as frequências de liberação e/ou remoção (%) da carbamazepina nas ETES "A", "B" e "C".

A figura 02 compara as três ETEs em relação a remoção e liberação da carbamazepina. Na ETE “A”, não foi observada remoção da substância em nenhuma das quatro campanhas de coleta realizadas e, ao contrário, observou-se a liberação dela durante o processo de tratamento do esgoto em todas as campanhas, ou seja, foram encontradas concentrações maiores de carbamazepina nos efluentes da estação do que nos afluentes. Na ETE “B” a carbamazepina foi removida somente na primeira das quatro campanhas de coleta, e na ETE “C” houve remoção do fármaco nas duas primeiras campanhas realizadas, e nas duas últimas ocorreu liberação.

Na ETE “A” a carbamazepina apresentou concentrações mais elevadas nos efluentes do que nos seus respectivos afluentes, indicando liberação em magnitudes que variaram de -105,64% até -162,33%, sendo estes valores crescentes desde a primeira campanha de coleta até a última (tabela 01 e figuras 01 e 02).

Na ETE “B”, a carbamazepina apresentou remoção de 22,64% na primeira coleta, e liberação deste fármaco nas coletas seguintes, que variou de -116,66% a -157,14%, nas outras três coletas (tabela 01 e figuras 01 e 02). Já na ETE “C”, o resultado das análises evidenciou uma discreta remoção da carbamazepina nas duas primeiras coletas (7,45% e 5,26%, respectivamente), e liberação deste fármaco nas duas últimas (-108,11% e -128,23%, respectivamente) (tabela 01 e figuras 01 e 02).

Tanto a baixa remoção da carbamazepina como a sua liberação, verificadas nas três ETEs, em maiores ou menores proporções, são relatadas na literatura científica.

A liberação é explicada como sendo decorrente da formação de glicuronídeo conjugados, no corpo humano, que são clivados durante o tratamento biológico, liberando a carbamazepina na sua forma original (GUASCH et al., 2012; STAINES et al., 2004).

Outra explicação possível para o aumento de carbamazepina durante o processo biológico de tratamento de esgoto seria a liberação, para a fase aquosa, das moléculas que se encontravam adsorvidas ao lodo (GAO et al., 2012).

Ainda sobre a carbamazepina, os resultados deste estudo mostraram que quando houve remoção desta substância pelos processos de tratamento estudados, ela foi discreta. De acordo com a literatura científica, se trata de uma substância de difícil degradação, o que culmina em uma alta persistência deste composto no meio ambiente. Ademais, segundo WEITZIG (2008), a carbamazepina em concentrações de 10 µg/L ou menores, pode inibir o crescimento dos microrganismos da estação de tratamento de esgoto, sendo esta uma possível razão para a baixa remoção deste composto no tratamento biológico, verificado neste e em outros estudos (GROS et al., 2010). Uma alternativa proposta é a adição de ozonização ao tratamento biológico, o que forneceu resultados promissores na literatura científica, elevando para cerca de 60% a remoção da carbamazepina, segundo WEITZIG (2008).

Outras características do processo de tratamento podem, entretanto, ser decisivos para a real degradação e remoção de fármacos, como por exemplo a vazão de operação da ETE, o tempo de retenção hídrica do esgoto e a adoção de desinfecção do efluente final através de cloração. São particularmente importantes o tempo de retenção hídrica da estação, que quando é elevado promove 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, acaba 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 anaeróbico 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.

Para a carbamazepina, um maior TDH não mostrou maior eficiência de remoção. Isto foi demonstrado neste estudo, onde a ETE “B” não apresentou a maior eficiência de tratamento em relação a este fármaco, e é respaldado por dados da literatura que afirmam sobre a persistência desta substância nos diferentes sistemas de tratamento de esgotos e sobre a inibição do crescimento dos microrganismos dos sistemas de tratamento por este fármaco (METCALF, 2003; TAMBOSI, et al., 2010).

Há de se considerar que no processo de tratamento por lodo ativado com oxigênio puro, empregado no ETE “A”, a recirculação do lodo, característica deste processo, implica em uma idade do lodo elevada, o que dificulta a comparação deste processo com o de lagoas aeradas e reator anaeróbio de fluxo ascendente, bem como sua correlação com o tempo de detenção hidráulica.

Outro dado que merece destaque é a realização da desinfecção do efluente final, com cloro, antes do seu lançamento no corpo hídrico. O cloro é um oxidante forte, que tende a promover degradação de compostos químicos, inclusive de fármacos. Inicialmente, a programação era que as três estações estudadas realizassem a cloração do efluente final, porém, durante a execução do projeto, verificou-se que a ETE “B” suspendeu a cloração, por problemas internos de operação que não serão aqui abordados, já na segunda campanha de coleta, sendo a cloração mantida nas ETES “A” e “C” durante todo o estudo.

Observando-se os resultados globais obtidos para a ETE “B”, que interrompeu a cloração, verificou-se que para a carbamazepina houve remoção na primeira campanha de coleta (quando havia cloração), e liberação em todas as outras (com a cloração suspensa). Desta forma, os efeitos oxidantes da cloração parecem ser importantes na degradação da carbamazepina, que é uma substância resistente ao tratamento biológico, quando comparada aos demais fármacos. A literatura científica sugere a adoção de processos alternativos ao tratamento biológico para a remoção da carbamazepina, citando a ozonização como uma possibilidade (WEITZIG, 2008).

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 liberação da carbamazepina durante o processo de tratamento de esgotos é documentada na literatura e ocorreu também no presente estudo.

Dentre os esquemas de tratamento de esgotos estudados, o que utiliza o processo de reator anaeróbio de fluxo ascendente - RAFA (ETE “C”) apresentou maior eficiência na remoção da carbamazepina seguido pelo processo de lagoas aeradas (ETE “B”). O processo de lodos ativados com oxigênio puro (ETE “A”) não apresentou remoção deste fármaco. Um maior TDH não mostrou maior eficiência de remoção, entretanto a cloração parece ser um fator de influência positiva na sua remoção.

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. 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.
4. GANGHIS D., PESTANA M. Tratamento de efluentes. Centro Federal de Educação Tecnológica [CEFET], Coordenação de Processos Industriais.
5. 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.



6. 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.
7. GUASCH, H., GINEBRED, A., GEISZINGER, A. (editors.). *Emerging and priority pollutants in rivers - The Handbook of Environmental Chemistry. Occurrence and elimination of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment*. Berlin, v. 19, 2012, 270p.
8. 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.
9. KHAN, S.J., ONGERTH, J.E. Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations. *Chemosphere*. V. 54, n. 3, p. 355-367, 2004.
10. LOOS R., et al. EU wide monitoring survey on waste water treatment plant effluents. European Commission, Italy, 2012.
11. METCALF, EDDY. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4th ed./revised, Mc Graw Hill, 2003.
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. STAINES A. G., COUGHTRIE M. W. H., BRUCHELL B. N-Glucuronidation of carbamazepine in human tissues is mediated by UGT2B7. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*. 2004. V. 311, N. 3, p. 1131-1137.
15. 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.
16. WEITZIG R. Removal of selected pharmaceuticals from sewage water by advanced treatment techniques. Freiberg Institute of Biowissenschaften. 2008. Alemanha.