



## I-057 - USO DE FILTROS DE CARVÃO BIOLOGICAMENTE ATIVADOS PARA A REMOÇÃO DO PARACETAMOL

**Alessandro Minillo<sup>(1)</sup>**

Oceanólogo e Mestre em Oceanografia Física, Química e Geológica pela Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG) - Doutor em Ciências da Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP) - Jovem Pesquisador FAPESP vinculado ao Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS) – UNESP

**Eliane de Melo Marques**

Acadêmica do curso de Ciências Biológicas da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira FEIS - UNESP, Campus de Ilha Solteira

**William Deodato Isique**

Biólogo pelo Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP de São Jose do Rio Preto. Mestre em Ciência dos Alimentos pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas – UNESP de Araraquara. Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos – USP de São Carlos.

**Edson Pereira Tangerino**

Engenheiro Civil pela Escola de Engenharia de Lins (EEL), SP - Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, RS – Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP) – Professor do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS) – UNESP

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Alameda Bahia, 550 – DEC – FEIS – UNESP - Centro – Ilha Solteira - SP - CEP: 15385-000 - Brasil - Tel: (18) 3743 1137 - e-mail: alminillo@yahoo.com.br

### RESUMO

O interesse pelo monitoramento de fármacos no ambiente vem crescendo nos últimos anos, em razão dessas substâncias serem encontradas nos efluentes de estações de tratamento de esgoto, em águas de abastecimento e em outras matrizes ambientais. Devido a difícil remoção destes compostos xenobióticos nos tratamentos convencionais de água utilizados e por seus riscos à saúde humana, novas tecnologias tem sido desenvolvidas no intuito de sua remoção destas substâncias na água. O presente estudo avaliou a remoção do fármaco paracetamol utilizando de filtros de carvão ativados biologicamente (CAB) em condições de laboratório durante 84 dias. Os resultados obtidos demonstraram que houve a remoção do fármaco, sendo estas compatível a observada no tratamento controle, sem a presença de biofilme nos filtros de carvão (CAG). A remoção do paracetamol pode estar associada a processos de adsorção do carvão e principalmente pela capacidade de metabolização (biodegradação) deste composto por microrganismos associados ao biofilme formado no leito filtrante de carvão. A presença de microrganismos com potencial de metabolização deste fármaco pode representar uma alternativa para aumentar o tempo de uso dos filtros carvão nas Estações de Tratamento de Água, mantendo a remoção desses compostos, melhorando assim a qualidade da água potável.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fármacos paracetamol; biofiltração; biofilme; tratamento de água.

### INTRODUÇÃO

O monitoramento de substâncias farmacêuticas residuais em matrizes ambientais têm sido abordado em vários trabalhos de pesquisas desde o final da década de 90, tornando-se um tema bastante discutido devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em efluentes de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's), águas de abastecimento (ETA's) e em outras matrizes ambientais tais como solo, sedimento e águas naturais em concentrações na faixa de µg/L e ng/L (Ponezi et al, 2006).

Os fármacos são compostos produzidos com o propósito terapêutico, dos quais se destacam principalmente os antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, depressivos e anti-inflamatórios. Estas substâncias apresentam suas moléculas biologicamente ativas, e quando ingressam ao ambiente aquático podem apresentar propriedades químicas de baixa biodegradabilidade, potencializando riscos para a saúde humana e aos organismos aquáticos por sua contaminação (Sanderson et al, 2004; Jones et al., 2005; Fent et al., 2006).



De acordo com Ponezi *et al.* (2006), o comportamento e destino de fármacos e seus metabólitos no ambiente aquático ainda não é bem conhecido. Estes mesmos autores reportam que seus efeitos podem ser manifestados e detectados em qualquer nível de hierarquia biológica, desde as células, órgãos, organismos, populações e até o próprio ecossistema aquático (Ponezi *et al.*, 2006).

De modo geral, os processos utilizados em sistemas convencionais de tratamento de água não garantem a remoção de uma série de micropoluentes, especialmente os fármacos (Jones *et al.*, 2005). Entretanto, diferentes estudos sobre processos incluindo ozonização (Huber *et al.*, 2003; Ternes *et al.*, 2002), carvão ativado (Ternes *et al.*, 2002; Huber *et al.*, 2005), e nanofiltração/osmose reversa em membranas (Huber *et al.*, 2005) tem demonstrado eficiência como processos de remoção para uma número expressivo de fármacos.

Um trabalho recente realizado na região metropolitana de Campinas (SP) foi constatada a presença de diferentes compostos xenobióticos, derivados de fármacos, hormônios sexuais e produtos industriais em águas superficiais e em água potável dessa região (Ghiselli, 2006). Embora os valores encontrados neste estudo para uma série de compostos xenobióticos não tivessem tido caracterizado um efeito tóxico, a sua simples presença já implica sobre a necessidade de novos estudos direcionados ao seu monitoramento, e a melhor adequação nos processos de tratamento de água para remoção dessas substâncias quando detectadas (Ghiselli, 2006).

Contudo, devido ao contínuo crescimento da demanda de água potável, tornou-se necessária a implementação e disposição de novas tecnologias que possibilitem a remoção destes micropoluentes da água, assegurando a distribuição e consumo destas segundo padrões e normas de qualidade recomendadas. Para tanto, novos métodos de tratamento de água tem sido desenvolvidos, quanto a otimização daqueles já conhecidos. Dentre os métodos de tratamento de água, um grande destaque tem sido dado ao uso de filtros de carvão ativado biologicamente (biofiltração).

Um filtro de carvão ativado biologicamente (CAB) funciona como um bioreator onde 2 processos paralelos ocorrem, a adsorção no carvão ativado e biodegradação. Durante o processo de biodegradação compostos orgânicos são metabolizados por microrganismos (Servais *et al.*, 1994; Sobecka *et al.*, 2006). Com este método, após o processo de biofiltração uma simples desinfecção final é necessária para assegurar que o sistema de distribuição esteja livre de microorganismos (Sobecka *et al.*, 2006).

A combinação do processo de adsorção e biodegradação minimizam a flutuação da qualidade da água tratada, pois uma grande concentração de poluentes na água causa um crescimento na taxa de adsorção mas quando a concentração decai, a bioregeneração toma lugar (Simpson, 2008; Sobecka *et al.*, 2006). O processo de biodegradação aumenta a capacidade adsorptiva do carvão ativado e, como consequência, a remoção de compostos não biodegradáveis da água é aumentada (Speitel *et al.*, 1989; Sobecka *et al.*, 2006).

## OBJETIVO

O presente trabalho avaliou a remoção do paracetamol em filtros de carvão ativados biologicamente em condições de laboratório

## METODOLOGIA UTILIZADA

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP, Campus de Ilha Solteira - SP.

## PREPARO DOS FILTROS DE CARVÃO

Foram utilizados 2 filtros de carvão com atividade biológica (CAB), colonizados em condições de laboratório. Esses filtros constituem-se de colunas de policarbonato com 5 cm, com diâmetro interno de 1,2 cm, preenchidos por 3 cm de uma camada de carvão, com aproximadamente 3,5 gramas (peso úmido). Foi utilizado o carvão de origem vegetal obtido da casca de coco, com grânulos de tamanho de 0,35 a 0,50 mm.



Para a colonização efetiva, estes filtros receberam água bruta de um lago próximo da cidade, por pelo menos 5 meses. Como controle, foram utilizados 2 filtros semelhantes não colonizados (CAG), os quais foram alimentados com a mesma água bruta coletada no lago, acrescida de uma solução de azida sódica (6 mM) para inibir a atividade biológica. A atividade biológica dos filtros CAB foi estimada pela determinação da taxa do consumo do oxigênio (oxímetro RANNA – modelo HI 9146), em comparação com o controle.

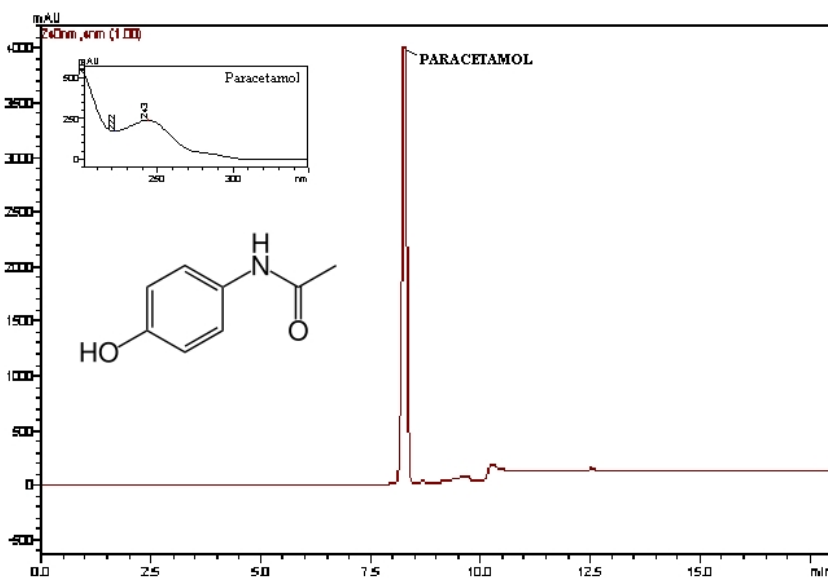
## DESENVOLVIMENTO DO ENSAIO

Para o ensaio, os filtros colonizados (CAB) e não colonizados (CAG) por microorganismos, foram expostos a mesma água de estudo utilizada durante a ativação biológica destes. Esta água de estudo utilizada foi coletada em um reservatório próximo, filtrada (1,0  $\mu\text{m}$ ) e esterilizada (120°C - 15 minutos), e suplementada com uma solução contendo o paracetamol, com concentração final de ca. 40  $\mu\text{g/L}$ , durante um período de 84 dias. Para prevenir a colonização por microorganismos dos filtros CAG, foi adicionada à água de alimentação uma solução de azida de sódio (6 mM). Estes ensaios foram realizados a  $25 \pm 2$  °C, com ausência de luz, sendo a água bombeado por meio de uma bomba peristáltica, com um tempo de contato da água de estudo nos filtros entre 10 e 13 minutos (vazão = 0,3 mL/min). Foram recolhidas amostras (200 mL) afluentes e efluentes destes filtros semanalmente para leitura do pH e quantificação de paracetamol durante o experimento.

## DETERMINAÇÃO DO PARACETAMOL UTILIZADO DURANTE OS ENSAIOS

A determinação da paracetamol (Figura 1), utilizado no estudo foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu), equipado com detector "Photodiode Array" (SPD-M20A), duas bombas de alta pressão (LC-20AT e LC 20AD), em coluna de fase reversa C-18 (modelo Shim-pack), com 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5  $\mu\text{m}$ , segundo Nebot et al. (2007), com adaptações. A fase móvel foi constituída por metanol e água acidificada com 0,1% (v/v) de ácido trifluoracético (TFA). Foi utilizado um fluxo de 1 mL/min e um tempo de corrida de 18 minutos para cada amostra analisada, em triplicata.

**Figura 1.** Perfil cromatográfico obtido por CLAE-DAD do paracetamol (tempo de retenção: 08,09 min), e espectro de absorção de sua molécula.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

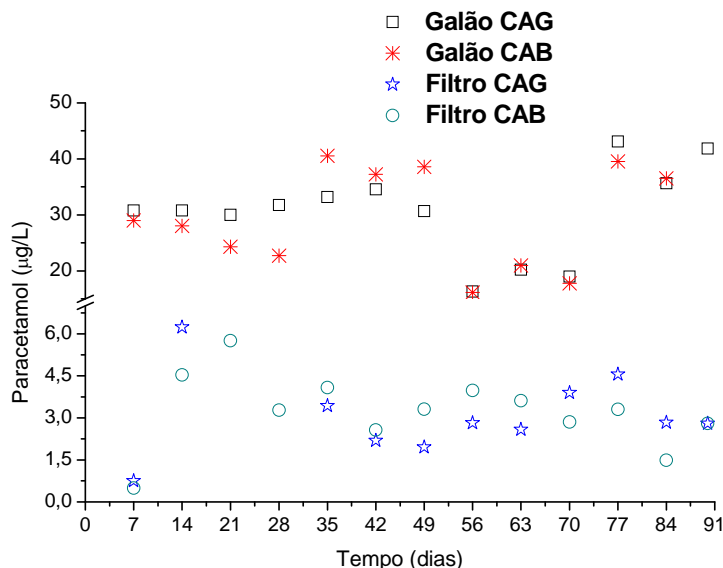
Os resultados encontrados demonstraram que ambos os filtros colonizados (CAB) e não colonizados (CAG) por microorganismos apresentaram remoção do paracetamol (Figura 2). Pode-se verificar que os filtros CAB testados apresentaram uma remoção média do fármaco de 87%, enquanto que nos filtros CAG foi de 86%, demonstrando níveis compatíveis durante todo período de experimento (Figura 3). Esta remoção do fármaco



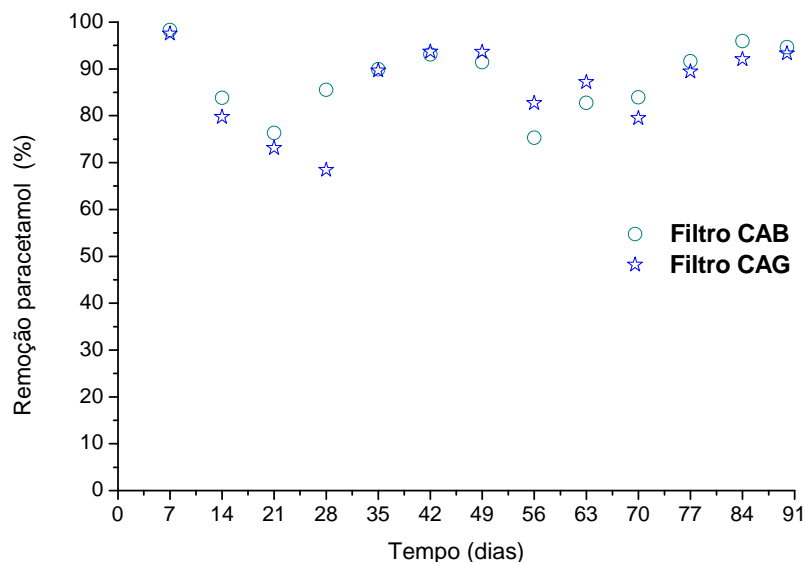
nos filtros biológicos de carvão pode ter sido em decorrência da biodegradação deste componente pelas bactérias constituintes do biofilme formado.

O pH entre os tratamentos apresentou seus valores próximos da neutralidade durante o experimento, com níveis variando de 7,35 nos filtros CAG e 7,42 nos filtros CAB.

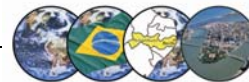
**Figura 2. Valores quantificados de paracetamol nas amostras afluentes e efluentes dos filtros testados.**



**Figura 3. Percentual de remoção de paracetamol entre os filtros CAB e CAG testados durante o ensaio.**



Esta padrão observado na remoção do fármaco nos filtros CAB esteve diretamente associada a capacidade dos microrganismos presentes nos filtros em metabolizar este composto, o que esta em concordância aos estudos realizados por Feakin *et al.* (1995), Jones et al (1998), Mesquita *et al.* (2006) e Sobecka *et al.* (2006) na remoção de micropoluentes na água utilizando filtros de carvão biológico.



No presente estudo, foram isoladas bactérias aderidas nos filtros, estas representadas pelo grupo em formas de cocos, gram-negativa, as quais estão sendo avaliadas para sua composição filogenética. As informações obtidas a partir desta identificação representa uma averiguação das possíveis linhagens de microrganismos associados ao biofilme o qual podem desempenhar importante potencial na biodegradação destas substâncias.

A presença de fármacos no meio ambiente representa um risco, cada vez mais pesquisado no país, contudo associada a esta questão encontra-se uma normatização sanitária incipiente que regula a sua presença em águas destinadas ao consumo humano. No que tange ao tratamento da água, a possibilidade de uso de isolar microrganismos específicos ou consórcios microbianos adaptados em remover os compostos farmacêuticos, a partir de águas residuais ou água potável, pode representar uma medida considerável para o controle e remoção destas substâncias, possibilitando aumento na qualidade do tratamento da água.

A possibilidade de seleção de linhagens específicas de bactérias capazes de metabolizar uma série de compostos farmacológicos presentes na água, e o uso destes microrganismos como inóculos em filtros biológicos de carvão pode representa uma medida operacional a ser utilizada em Estações de Tratamento de Águas que venham aduzir águas com resíduos por tais substâncias.

A eficiência de remoção do paracetamol utilizando os biofiltros de carvão pode representar uma proposta promissora no processo de tratamento de água, principalmente quando houver uma compreensão aprofundada da ecologia microbiana “in situ” sobre o fármaco em degradação e as condições adequadas para a biodegradação puderem ser identificadas e impostas sobre os filtros biológicos de carvão.

## CONCLUSÕES

Foi constatada a remoção do paracetamol nos filtros CAB testados, sendo esta compatível nos filtros CAG;

A remoção do fármaco nos filtros CAB pode estar associada a processos de adsorção do carvão e principalmente pela capacidade de metabolização (biodegradação) deste composto por microrganismos associados ao biofilme formado no leito filtrante de carvão;

O uso de filtros biológicos de carvão pode representar uma medida alternativa no tratamento de água para remoção de fármacos e outros compostos orgânicos que contaminem os mananciais de abastecimento público;

A presença de microrganismos com potencial de metabolização deste fármaco pode representar uma alternativa para prolongar o tempo de uso dos filtros CAG;

A possibilidade de seleção de linhagens específicas de bactérias capazes de metabolizar uma série de compostos farmacológicos presentes na água, e o uso destes microrganismos como inóculos em filtros biológicos de carvão

Novos estudos são necessários nesta proposta, principalmente na caracterização das bactérias associados aos filtros de carvão com atividade biológica, de modo utilizá-las como inóculos nestes biofiltros, aumentando assim a eficiência de remoção de fármacos presentes em águas destinados ao abastecimento público.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (*Processo nº: 06/53502-0*) pela bolsa concedida e o financiamento do projeto de pesquisa.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- FEAKIN, S.J.GUBBINS, B McGHEE, iSHAW, L.J.; BURNS, R.G. Inoculationof **granular activated carbon with s-triazine-degrading bacteria for water treatment at pilot-scale**. *War. Res.* 29 (7):1681-1688, 1995.
- 2- FENT, K, WESTON, A.A., CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76, 122–159, 2006.
- 3- GHISELLI, G., Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferêntes endócrinos (IE) e produtos farmaceuticos e de higiene pessoal (PFHP). Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, [s.n], 2006.
- 4- HUBER, M.M., CANONICA, S., PARK, G.-Y., VON GUNTEN, U., Oxidation of pharmaceuticals duringozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1016–1024, 2003.
- 5- HUBER, M.M., KORHONEN, S., TERNES, T.A.; VON GUNTEN, U. Oxidation of pharmaceuticals duringwater treatment with chlorine dioxide, *Water Research*, 39, 3607–3617, 2005.
- 6- JONES, L.R; OWEN, S.A; HORREL, P.; BURN, R.G.. Bacterial inoculation of granular acted carbón filters for the removal of atrazine from surface water. *Water Research*, 32 (8): 2542-2549, 1998.
- 7- JONES, O.A.; LESTER, J.N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: a treat to drinking water? *Trends in Biotechnology*, 23 (4), 163 – 167, 2005.
- 8- MESQUITA, E.; MENAIA J.; ROSA M. J. & COSTA V. Microcystin-LR removal by bench scale biologically-activated-carbon filters. Proc. 4th Intern. Slow Sand and Alternative Biological Filtration Conf., 3-5 May 2006, Mülheim.
- 9- NEBOT, C; GIBB, S.W; BOYD, K.G. Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 598, 87–94, 2007.
- 10- PONEZI, A.N., DUARTE, M.C.T., CLAUDINO, M.C., Fármacos em matrizes ambientais – revisão, Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBAUNICAMP), 2006.
- 11- SANDERSON, H., JOHNSON, D.J., REITSMA, T., BRAIN, R.A., WILSON, C.J., SOLOMON, K.R., Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surfacewaters. *Regul.Toxicol. Pharm.* 39 (2), 158–183, 2004.
- 12- SERVAIS, P.; BILLEN, G., BOUILLOT, P. Biological colonization of granular activated carbon filters in drinking-water treatment, *J. Environ. Eng.* 120(4): 888–899, 1994.
- 13- SIMPSON, D., Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Res.*, 42, 2839 – 2848, 2008.
- 14- SOBECKA, B. S., TOMASZEWSKA, M., JANUS, M., MORAWSKI, A.W. Biological activation of carbon filters, *Water Research*, 40, 355-363, 2006.
- 15- SPEITEL Jr., G.E., TURAKHIA, M.H., LU, C.-J., Initiation of micropollutant biodegradation in virgin GAC columns. *J. Am. Water Works Assoc.* 81 (4), 168–176, 1989.
- 16- TERNES, T., MEISENHEIMER, M., MCDOWELL, D., SACHER, F., BRAUCH, H.-J., HAIST-GLUDE, B., PREUSS, G., WILME, U., ZULEI-SEIBERT, N., Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3855–3863, 2002.