



## I-170 - REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO POR MEIO DE FILTROS DE CARVÃO BIOLOGICAMENTE ATIVADOS

**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

**Maria Fernanda de Andrade Pelatin**

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

A presença de compostos farmacológicos nos mananciais de abastecimento público pode representar um comprometimento à qualidade das águas produzidas em uma Estação de Tratamento de Águas (ETAs) no país. Esta preocupação decorre dos riscos que os estas substâncias representam à saúde humana, em razão da sua capacidade de persistência na água e seus comprovados efeitos deletérios. Alguns estudos apontam que os métodos convencionais de tratamento de água não removem efetivamente estes compostos durante o tratamento de água, e em muitos casos, as concentrações desses compostos na água tratada equivalem-se à água bruta. Consequentemente, o desenvolvimento de novas técnicas de tratamento de água tornam-se necessárias para remediar este problema. Dentre as tecnologias existentes, esta o uso de filtros de carvão ativado biologicamente (CAB), o qual microrganismos presentes no biofilmes deste filtros podem desempenhar papel eliminação de diferentes micropoluentes presentes na água. No presente estudo foi avaliada a remoção do diclofenaco de sódio em filtro CAB em condições de laboratório. Pode-se constatar que os filtros colonizados por microrganismos apresentaram a remoção do diclofenaco de sódio, o que evidencia a capacidade de microrganismos associados no biofilmes destes filtros na ação de remoção deste fármaco. O uso de filtros biológicos de carvão pode representar uma alternativa no remoção de compostos recalcitrantes e uma possibilidade de aumento no tempo de uso do carvão no leito filtrante das Estações de Tratamento de Água, assegurando padrões de qualidade na água tratada e distribuída para consumo humano.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fármacos, diclofenaco de sódio; biofiltração; biofilme; tratamento de água.

### INTRODUÇÃO

O uso desenfreado de antiinflamatórios assim como demais compostos fármacos pelo homem tem causado problemas ambientais cujos danos refletem na saúde dos seres vivos submetidos ao contato químico com estes poluentes. Dois problemas se destacam: a contaminação dos recursos hídricos e o desenvolvimento de resistência em alguns microorganismos aos fármacos. Para que os fármacos apresentem eficácia terapêutica, estes são desenvolvidos para serem persistentes de forma a manterem suas propriedades químicas. Entretanto cerca de 50 a 90% de uma dosagem do fármaco excretado é inalterado e persistente no meio ambiente (Bila e Dezotti., 2003).



Uma significativa parcela dos fármacos excretada pelos humanos acaba contaminando os corpos hídricos via o esgoto doméstico. Estudos demonstraram que várias dessas substâncias parecem ser persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas ETEs. Sendo assim, muitos fármacos residuais resistem a vários processos de tratamento convencional de água (Bila e Dezotti, 2003).

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.

Diversas tecnologias têm sido estudadas visando à remoção destes micropoluentes da água, assegurando a distribuição e consumo desta segundo as normas de qualidade recomendadas.. Dentre estes métodos de tratamento de água, um grande destaque tem sido dado ao uso de filtros de carvão ativado biologicamente (biofiltração). As pesquisas voltadas para métodos de controle biológico, como o uso de biofilme para tratamento específico de água, têm amplas perspectivas, pois o biofilme é constituído por microrganismos que degradam as substâncias contaminantes sem prejudicar o meio ambiente.

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).

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 (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 diclofenaco de sódio em filtros de carvão ativados biologicamente em condições de laboratório

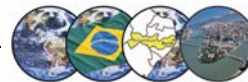
## MATERIAS E MÉTODOS

### PREPARO DOS FILTROS DE CARVÃO

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP, Campus de Ilha Solteira - SP. Para o experimento, foram utilizados 4 filtros de carvão com atividade biológica (CAB), colonizados em condições de laboratório. Esses filtros constituem-se de colunas de polycarbonato 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 reservatório próximo da cidade, por pelo menos 5 meses. Como controle foi utilizado 4 filtros semelhantes não colonizados (CAG), os quais foram alimentados com a mesma água bruta do reservatório, 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, em comparação com o controle.

### DESENVOLVIMENTO DO ENSAIO

Para o ensaio, os 2 filtros colonizados (CAB) e 2 filtros não colonizados (CAG) por microrganismos, 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 µm) e esterilizada (120°C - 15 minutos), e suplementada com uma solução contendo diclofenaco de sódio, com concentração final de 50 µg/L, durante um período de 90 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 ± 2 °C, sendo a água de estudo bombeada para os filtros com fluxo contínuo, com vazão de 0,3 mL/min e um tempo de

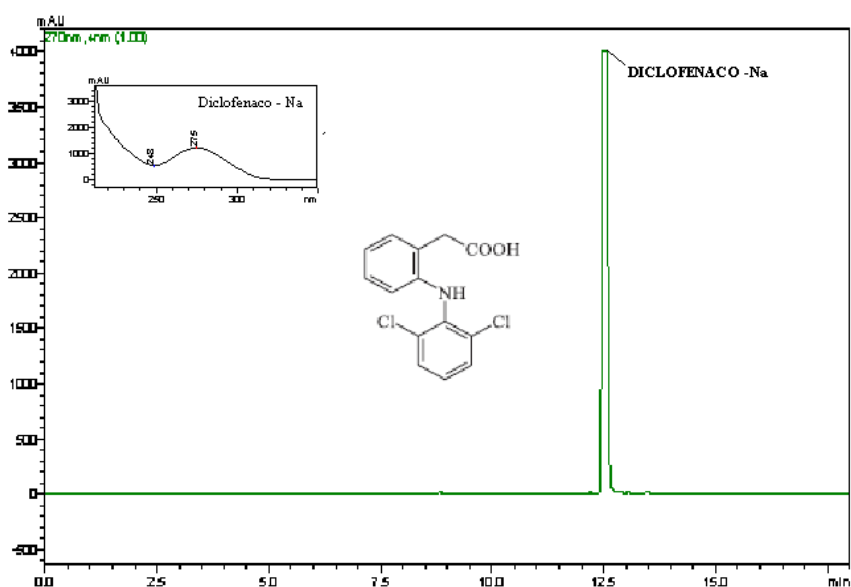


contato da água de estudo no leito dos filtros de 08 minutos. Foram recolhidas amostras (200 mL) afluentes e efluentes destes filtros semanalmente para medição do pH e quantificação de diclofenaco de sódio.

### Determinação do diclofenaco de sódio durante os ensaios

O diclofenaco de sódio utilizado nesse estudo foi separado e quantificado (figura 1) 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 150 mm e diâmetro de partícula de 5 µm segundo Nebot *et al.* (2007), com adaptações. A fase móvel foi constituída por metanol e água acidificada com 0,1% (v/v) de TFA. Foi utilizado um fluxo de 1 mL/min e um tempo de corrida de 18 minutos para cada amostra analisada, em triplicata.

**Figura 01. Perfil cromatográfico e espectro de absorção do diclofenaco de sódio utilizado no estudo.**



### RESULTADOS ENCONTRADOS

Os resultados demonstraram que ambos os filtros colonizados (CAB) e não colonizados por microrganismos (CAG) apresentaram remoção do diclofenaco de sódio (Figura 2). Com relação a capacidade de remoção do fármaco, pode-se constatar que ambos filtros testados obtiveram níveis próximos, com 74% para os filtros CAG e 73% nos filtros CAB (Figura 3).

O pH entre os tratamentos apresentou seus valores próximos da neutralidade durante o experimento, com níveis variando de 7,25 nos filtros CAG e 7,32 nos filtros CAB.



Figura 2. Valores quantificados de diclofenaco de sódio nas amostras afluentes e efluentes dos filtros testados.

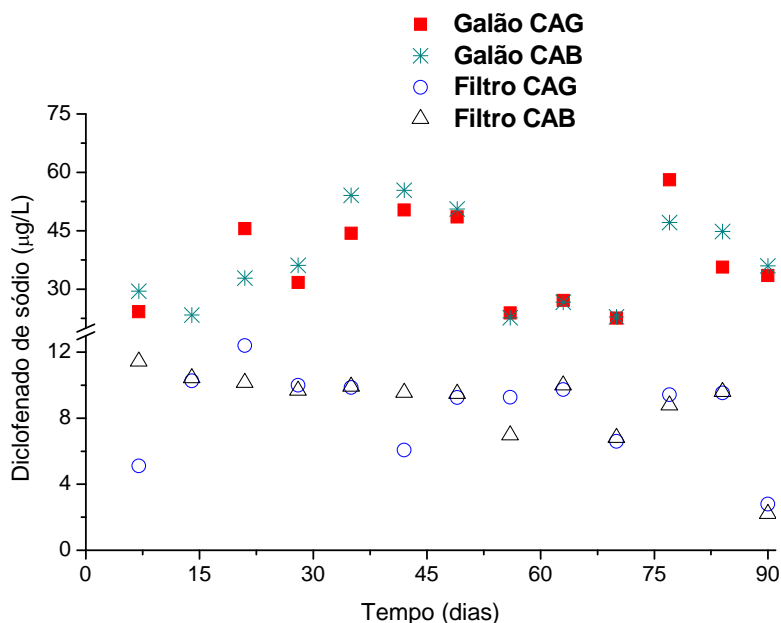
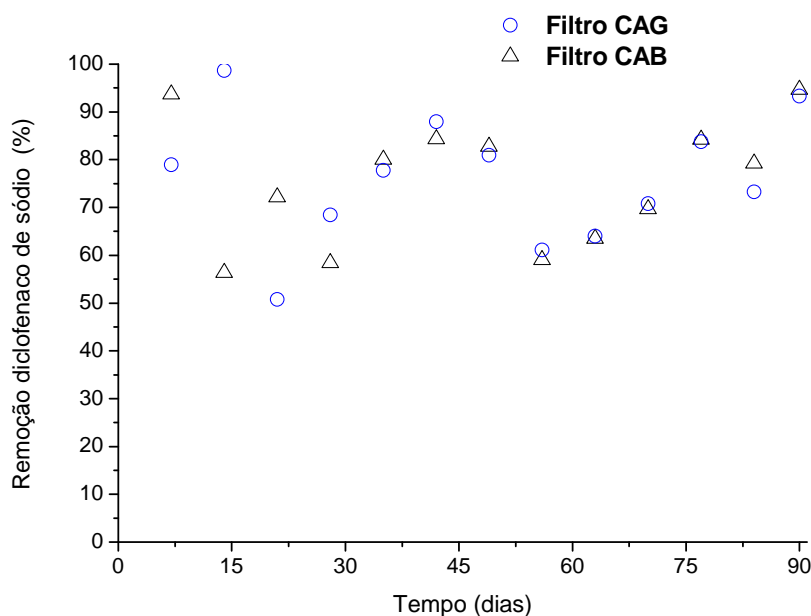


Figura 3. Percentual de remoção do diclofenaco de sódio entre os filtros CAB e CAG testados durante o ensaio.



A presença de microrganismos nos filtros CAB pode ter representado um fator importante na retenção do diclofenaco de sódio. A presença de microrganismos no leito filtrantes pode ter favorecido a ação de processos de biodegradação e bioadsorção do fármaco. Segundo Sobecka *et al.*, (2006) os filtros colonizados por microrganismos funcionam como bioreatores, em que estes processos (a adsorção, bioadsorção e biodegradação) interagem conjuntamente durante a remoção de compostos orgânicos presentes na água. Embora a adsorção do fármaco pelo carvão tenha sido demonstrada mais eficiente durante o estudo, é notável



considerar a interatividade de processos como a biadsorção e biodegradação no biofilme formando nos filtros CAB na remoção de componentes orgânicos na água (Wang *et al.*, 2007).

De modo geral, este padrão observado de remoção do diclofenaco nos filtros CAB esteve diretamente associada a capacidade dos microrganismos presentes nos filtros em metabolizar este composto, o que corrobora a estudos realizados na remoção de micropoluentes na água utilizando filtros de carvão biológico (Feakin *et al.*, 1995; Jones *et al.*, 1998; Mesquita *et al.*, 2006; Sobecka *et al.*, 2006).

Foi possível verificar a presença de microrganismos nos filtros CAB, estes representados por bactérias com formações cocoídes (cocos), gram-negativa, as quais estão realizadas sua identificação filogenética. As informações obtidas a partir desta identificação representam um passo para seleção das possíveis linhagens de microrganismos associados ao biofilme que possam desempenhar potencial na biodegradação deste fármaco testado.

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 microorganismos 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 diclofenaco de sódio nos filtros testados;

A remoção do diclofenaco de sódio nos filtros CAB foi equivalente ao observado nos filtros CAG, o que comprova o potencial dos microorganismos no efeito de retenção deste fármaco;

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

Novos estudos são necessários nesta proposta, principalmente na caracterização das bactérias associadas aos filtros de carvão com atividade biológica, de modo a 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- BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Quim. Nova*, 26 (4), 523-530, 2003.
- 2- FEAKIN, S.J.GUBBINS, B McGHEE, ISHAW, L.J.; BURNS, R.G. Inoculation of granular activated carbon with s-triazine-degrading bacteria for water treatment at pilot-scale. *Wat. Res.* 29 (7):1681-1688, 1995.
- 3- FENT, K, WESTON, A.A., CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76, 122–159, 2006.
- 4- HUBER, M.M., CANONICA, S., PARK, G.-Y., VON GUNTEN, U., Oxidation of pharmaceuticals during ozonation 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 during water 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 activated carbon 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 surface waters. *Regul.Toxicol. Pharm.* 39 (2), 158–183, 2004.
- 12- SERVAIS, P.; BILLEN, G., BOUILLLOT, 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.
- 17- WANG, H.; HOB. L.; LEWISA, D.M.; BROOKESB, J.D.; NEWCOMB, G., Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. *Water Res.*, 41: 4262 – 4270, 2007.