Brazilian Journal of Development

Eficiência do tratamento de água em ciclo completo na remoção do Diclofenaco Sódico

Efficiency of water treatment in the complete cycle in the removal of Sodic Diclofenac

DOI:10.34117/bjdv6n3-306
Recebimento dos originais: 20/02/2020
Aceitação para publicação: 20/03/2020

Eliane Sloboda Rigobello
Pós-doutorado em Engenharia Química
Instituição: Universidade Estadual de Maringá-PR
Endereço: Via Rosalina Maria dos Santos, 1233, CEP: 87301-899, Campo Mourão- PR, Brasil
E-mail: elisloboda@hotmail.com

Angela Di Bernardo Dantas
Pós-doutorado em Hidráulica e Saneamento
Instituição: Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP).
Endereço: Av. São Carlos, 2205, Salas 106/107, São Carlos - SP, Brasil.
E-mail: angela@hidrosanengenharia.com.br

Luiz Di Bernardo
Pós-doutorado em Tratamento de Água
Instituição: Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP).
Endereço: Av. São Carlos, 2205, Salas 106/107, São Carlos - SP, Brasil.
E-mail: luizdiber@hidrosanengenharia.com.br

Eny Maria Vieira
Professora Doutora
Instituição: Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP).
Endereço: Av. Trabalhador São-Carlense, 400 – Centro, CEP: 13 566-590, São Carlos – SP, Brasil
E-mail: eny@iqsc.usp.br

RESUMO

A presença de fármacos em águas de abastecimento tem sido alvo de estudos nas áreas de saúde pública e ambiental devido principalmente à sua persistência no meio ambiente e aos efeitos adversos causados à comunidade aquática e à saúde humana. Dentre os fármacos comumente identificados em águas de abastecimento, destacam-se os anti-inflamatórios, especialmente o diclofenaco, por ser um dos mais consumidos no Brasil e no mundo. Neste contexto, foram realizados ensaios em ciclo completo utilizando equipamento de jarteste e filtros, em escala laboratorial, preenchidos com areia (FLAs) para verificar a remoção do diclofenaco sódico (DCF) empregando-se o tratamento de água em ciclo completo

Brazilian Journal of Development

(coagulação, floculação, sedimentação, filtração em areia e pós-cloração). Verificou-se que não houve remoção de DCF nas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia. Houve remoção de 36 % e de 97 % do DCF após 30 min e 24 h do término da pós-cloração com 5 mg L^{-1} de cloro, respectivamente.

Palavras-chave: Fármacos, diclofenaco sódico, tratamento de água, ciclo completo

RESUME

The presence of drugs in water supplies has been the subject of studies in the areas of public and environmental health, mainly due to their persistence in the environment and the adverse effects caused to the aquatic community and human health. Among the drugs commonly identified in drinking water, anti-inflammatory drugs, especially diclofenac, stand out because it is one of the most consumed drugs in Brazil and in the world. In this context, full cycle tests were carried out using laboratory equipment and filters, on a laboratory scale, filled with sand (FLAs) to verify the removal of sodium diclofenac (DCF) using full cycle water treatment (coagulation, flocculation) , sedimentation, sand filtration and post-chlorination). It was found that there was no removal of DCF in the stages of coagulation, flocculation, sedimentation and filtration in sand. There was 36% and 97% removal of DCF after 30 min and 24 h after the end of post-chlorination with 5 mg L-1 of chlorine, respectively.

Keywords: Drugs, diclofenac sodium, water treatment, full cycle

1 INTRODUÇÃO

Os fármacos apresentam características lipofílicas, baixa volatilidade, e freqüentemente apresentam baixa biodegradabilidade no ambiente. Estas propriedades intrínsecas conferem um grande potencial para a bioacumulação e persistência no meio ambiente.[1] Principalmente a partir década de 2000, os fármacos têm sido considerados como micro-contaminantes ambientais.

Os fármacos frequentemente não são eliminados nos tratamentos de esgoto e de água. Assim, o lançamento contínuo dos fármacos no meio ambiente lhes confere caráter de persistência e acarretam a contaminação dos recursos hídricos. Em Ternes (1998)[2] foi estudado a ocorrência de 32 fármacos de diferentes classes como, reguladores lipídicos, hormônios, anestésicos, anti-inflamatórios e drogas psiquiatras, além de alguns metabólitos em estação de tratamento de água (ETA) na Alemanha. Os autores verificaram que devido à remoção incompleta dos resíduos de fármacos durante os processos de tratamento de água, acima de 80% dos fármacos estudados foram detectados na água tratada em concentração acima de 6,3 µg L^{-1}. Em Togola e Budzinski (2008) foi encontrado DCF em águas superficiais na

concentração de 1,36 a 33,2 ng L^{-1} e em água de consumo humano na concentração máxima de 2,5 ng L^{-1}.[3]

O DCF sódico é encontrado com o nome comercial de Voltarem e o DCF de potássio como Cataflan, entre outros. O DCF é um dos antiinflamatórios não-esteróide (AINE) mais utilizado com efeito analgésico, antiinflamatório e antipirético.[4] A fórmula molecular do DCF sódico é $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$, com massa molecular igual a 318,13 g mol^{-1}.[5] O DCF é conhecido como uma molécula polar e relativamente persistente na água.[6]

Segundo Jorgensen *et al*. (2000)[7], os efeitos adversos dos fármacos em organismos aquáticos e terrestres podem ser em qualquer nível de hierarquia biológica, podendo atingir células, órgãos, organismos, população e ecossistema. Os efeitos aos seres humanos e organismos aquáticos podem ocorrer em concentrações da ordem de ng L^{-1}. Ferrari *et al*. (2003)[8] estudaram os efeitos tóxicos do diclofenaco em bactérias, algas, micro-crustáceos e peixes. Os autores verificaram, dentre os testes realizados em sistema Microtox com mais de 30 min, que a maior concentração de DCF que causou 50% do efeito agudo (EC50) foi de 11, 454 mg L^{-1} e não foi observada toxicidade crônica nos organismos testados na concentração de 1 a 10 mg L^{-1}. Em seres humanos, têm sido observados alguns efeitos secundários do DCF, tais como, alterações inflamatórias e degenerativas no fígado[9] e alterações renais.[10]

Atualmente, tanto na legislação brasileira, como na internacional, não existe regulamentação para o controle de resíduos de DCF presentes em água potável. Isto acontece porque as concentrações de DCF no ambiente aquático são geralmente baixas, em µg L^{-1} e ng L^{-1}, e também há falta de conhecimento sobre o grau de toxicidade aguda e crônica desses compostos aos organismos aquáticos e à saúde humana.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência de remoção do DCF durante o tratamento de água nas etapas de coagulação com sulfato de alumínio, floculação, sedimentação, filtração em areia e desinfecção (pós-cloração).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE ESTUDO

A água de estudo foi preparada com água do poço artesiano do campus 1 da USP de São Carlos. Empregou-se na preparação da água de estudo substâncias húmicas aquáticas (SHA) e caulinita, para conferir cor verdadeira de 20 uH e turbidez de 70 uT, respectivamente. A fração de SHA foi extraída da água coletada no rio Itapanhaú (Bertioga-SP), utilizando as resinas XAD-8 (ácidos hidrofóbicos) de acordo a metodologia em Malcolm e MacCarthy

(1992).[11] Com base no desenvolvimento do método de quantificação do DCF, a concentração de DCF adicionada na água de estudo foi de 1,0 mg L^{-1} com pureza ≥ 99% . As amostras de água do poço artesiano e da água de estudo foram caracterizadas de acordo com alguns principais parâmetros físico-químicos, cor verdadeira, cor aparente, turbidez, metais, dureza, alcalinidade total e carbono orgânico dissolvido.

2.2 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO (SÉRIE I)

Foram feitos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação variando-se a dosagem de sulfato de alumínio e o pH de coagulação (com solução de NaOH 0,2 mol L^{-1}) para determinação da região de coagulação eficiente na remoção de turbidez e cor aparente do sobrenadante. As condições dos ensaios foram: tempo de mistura rápida (Tmr) = 10 s e gradiente de mistura rápida (Gmr) = 1000 s^{-1}; tempo de floculação (Tf) = 20 min e gradiente de floculação (Gf) = 15 s^{-1}; velocidade de sedimentação (Vs) = 1,0 cm min^{-1}; temperatura da água = 20 ºC. As dosagens de coagulante sulfato de alumínio usada neste estudo referem-se ao produto comercial líquido com 7,3 % (m/m) de Al_2O_3 e 3,85 % (m/m) de alumínio. Os parâmetros de controle foram: pH de coagulação, turbidez e cor aparente do sobrenadante.

2.3 REPRODUÇÃO DAS CONDIÇÕES DE COAGULAÇÃO (SÉRIE II)

Foram escolhidas três condições de "dosagem de sulfato de alumínio x pH de coagulação" para fazer os ensaios de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em FLAs com areia entre 0,30 e 0,59 mm. O tempo de filtração foi de 20 min com taxa média de 50 a 60 m^3/m^2dia. As condições desse ensaio foram iguais da série I. Os parâmetros de controle da água coagulada foram: pH de coagulação; da água decantada: turbidez e cor aparente; da água filtrada: turbidez, cor aparente, DCF, COD, pH e alumínio residual.

2.4 ENSAIO EM CICLO COMPLETO (SÉRIE III)

Para verificar a remoção de DCF e COD em ciclo completo, foi escolhida uma condição de coagulação da Série I. A pós-cloração da água filtrada foi feita com 5,0 mg L^{-1} de cloro em frascos de vidro âmbar tampados. A reação do cloro foi inibida com ácido ascórbico. Os parâmetros de controle da água após 30 min e 24 horas do térmico da pós-cloração foram: cloro residual antes de inibir a reação do cloro, DCF, trialometanos (clorofórmio, bromodiclorometano (BDClM), dibromoclorometano (DBClM) e bromofórmio (BMF)) cor aparente, turbidez , COD e pH após inibir a reação do cloro.

Brazilian Journal of Development

2.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A concentração de DCF nas amostras de água estudada foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de DAD (arranjo de fotodiodo). A validação do método cromatográfico foi realizada de acordo as normas estabelecidas pela Resolução RE nº 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para métodos bionalíticos (empregado a matrizes complexas).[13]

As condições cromatográficas empregadas no estudo foram às seguintes: coluna: ZORBAX ODS (4,6 x 250 mm, 5 µm); fase móvel A: acetonitrila (0,05 % ácido trifluoracético); fase móvel B: água ultrapura (0,05 % ácido trifluoracético); proporção da fase móvel A e B: 65:35 (v/v); vazão: 0,8 mL min^{-1}, volume de injeção: 20 µL e comprimento de onda: 278 ± 4 nm. A extração do DCF foi feita por meio de extração em fase sólida com adsorvente C18 (Phenomex).

3 RESULTADOS E DISCUSSÂO

Caracterização da água do poço artesiano e da água de estudo

A água do poço usada no preparo da água de estudo foi praticamente isenta de cor aparente (< 1 uH), turbidez (0,39 uT) e alguns metais (Cd, Cr, Al, Fe, Mn, Pb, Zn). As principais características das amostras de água de estudo fortificadas com 1 mg L^{-1} de DCF foram: pH = 6,8 – 7,1; cor aparente = 397 uH; cor verdadeira = 20 uH; absorbância em 254 nm (UV254) = 0,23; turbidez = 70 uT, COD = 20,5 - 24,3 mg L^{-1}; alcalinidade total = 22,0 - 23,0 mg $CaCO_3$ L^{-1}; dureza = 18,0 mg $CaCO_3$ L^{-1}; Ca = 0,64 mg L^{-1} e Mg = 7,89 mg L^{-1}.

3.1 CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO (SÉRIE I)

O diagrama de remoção de turbidez remanescente (uT) foi construído para Vs de 1,0 cm min^{-1}, conforme descrito na série I, e está apresentado na Figura 1.

Brazilian Journal of Development

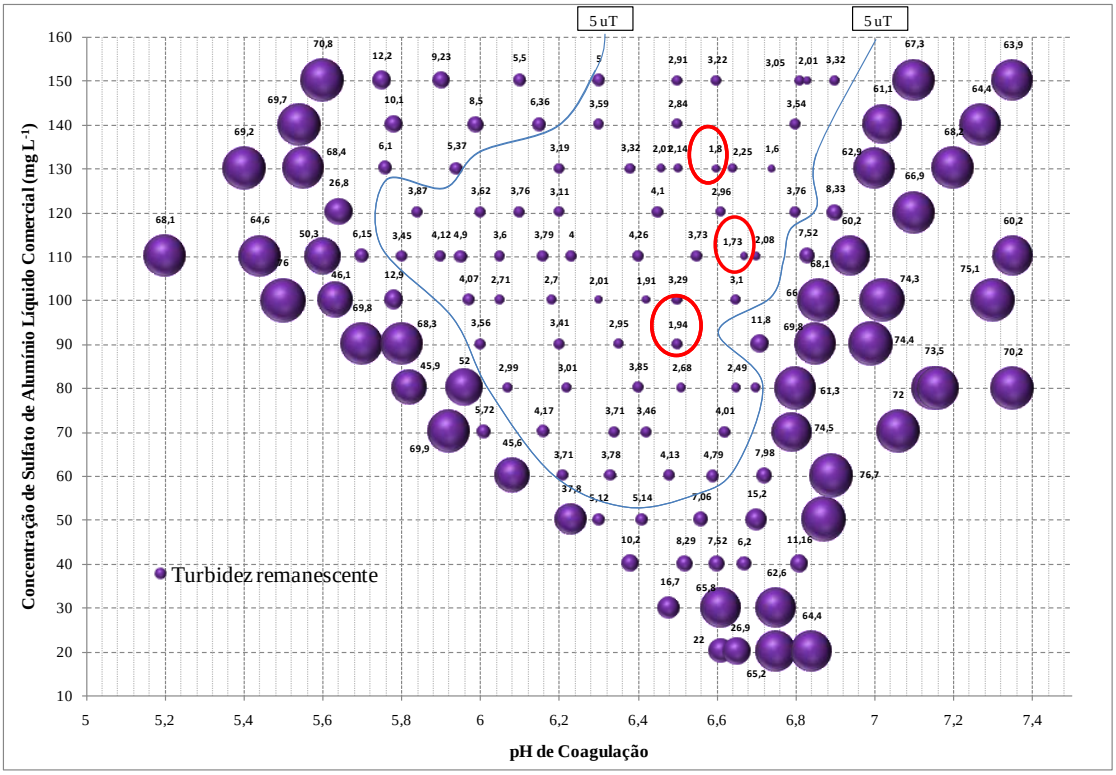


Figura 1: Diagrama de turbidez remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH de coagulação para a velocidade de sedimentação de 1cm min^{-1}.

Pode-se verificar por meio do diagrama de coagulação que houve região com turbidez remanescente abaixo de 5 uT. Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), recomenda-se turbidez máxima da água decantada de 5 uT.[14] As dosagens de "coagulante x pH de coagulação" selecionadas no diagrama foram: 90mg L^{-1} x pH 6,5, 110 mg L^{-1} x pH 6,7 e 130 mg L^{-1} x pH 6,6.

3.2 REPRODUÇÃO DAS CONDIÇÕES DE COAGULAÇÃO (SÉRIE II)

A partir dos três pontos selecionados no diagrama (Figura 1) realizou-se o ensaio de reprodução de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em FLAs. Na Tabela 1 são apresentados os resultados de concentrações de alumínio residual, cor aparente , turbidez , DCF e COD da água filtrada.

Brazilian Journal of Development

Tabela 1: Ensaio de reprodução para verificação da remoção de DCF e de alumínio.

Coagulação		Água Filtrada					
Sulfato de Alumínio (mg L^{-1})	**pH**	**Turbidez (uT)**	**Cor Aparente (uH)**	**Al residual (mg L^{-1})**	**COD (mg L^{-1})**	**DCF (µg L^{-1})**	**pH final**
90	6,5	0,45	2	0,08	23,1	973,6	6,8
110	6,7	0,35	1	0,10	22,8	977,8	6,9
130	6,6	0,32	1	0,11	23,4	971,6	6,8

Por meio do ensaio de reprodução (Tabela 1), foi possível verificar que a coagulação com sulfato de alumínio seguida da floculação, sedimentação e filtração em areia não foi efetiva na remoção do DCF e de COD. A concentração de DCF encontrada na água de estudo foi igual a 977,7 µg L^{-1}. Como a diferença entre a concentração de DCF encontrada na água de estudo e nas amostras de água filtrada para as diferentes dosagens de coagulante não foram significativas, pode-se comprovar a ineficiência do tratamento em ciclo completo empregando sulfato de alumínio como coagulante na remoção do DCF. Pode-se também verificar através da Tabela 1 que a menor concentração de alumínio residual foi igual a 0,08 mg L^{-1} para dosagem de coagulante de 90 mg L^{-1}. A concentração de alumínio residual determinada resultou abaixo do limite estabelecido pela portaria 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde que é de 0,2 mg L^{-1}.[12]

3.3 ENSAIO EM CICLO COMPLETO (SÉRIE III)

Com base no ensaio de reprodução na série I, foi selecionado o ponto com dosagem de sulfato de alumínio de 90 mg L^{-1} (produto comercial líquido) e pH de coagulação de 6,5 (com adição de 14,8 mg L^{-1} de hidróxido de sódio) para a execução do ensaio em ciclo completo. O critério de escolha foi os pontos com as menores dosagens de produtos químicos e menores valores de cor, turbidez remanescente e alumínio residual. Depois de fixada a dosagem de coagulante e o pH de coagulação partiu-se para a realização de um ensaio (seis jarros no jarteste) de tratamento em ciclo completo. Alguns parâmetros analisados nas etapas de tratamento em ciclo completo e na pós-cloração se encontram na Tabela 2 e na Figura 2.

Brazilian Journal of Development

Tabela 2: Ensaio em ciclo completo para verificação da remoção do DCF e de COD.

Parâmetros	Água de estudo	Água filtrada	Água pós-clorada	
			30 min	24 h
DCF (µg L^{-1})	1024,2	1046,31	667,5	30,4
COD (mg L^{-1})	20,5	20,13	20,3	20,7
Residual de Cl_2 (mg L^{-1})	-	-	3,12	2,60
Cor Aparente (uH)	398	1	1	1
Turbidez (uT)	70	0,35	0,45	0,46
Clorofórmio (µg L^{-1})	-	-	< LIQ	< LIQ
BDClM, DBClM e BMF (µg L^{-1})	-	-	N.D.	N.D.

LIQ: Limite inferior de quantificação (10 µg L^{-1}); N.D.: Não detectado (< 0,1 µg L^{-1})

Na Figura 3 são apresentados os cromatogramas sobrepostos do DCF obtidos da água de estudo fortificada com 1 mg L^{-1} de DCF e da água submetida ao processo de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia.

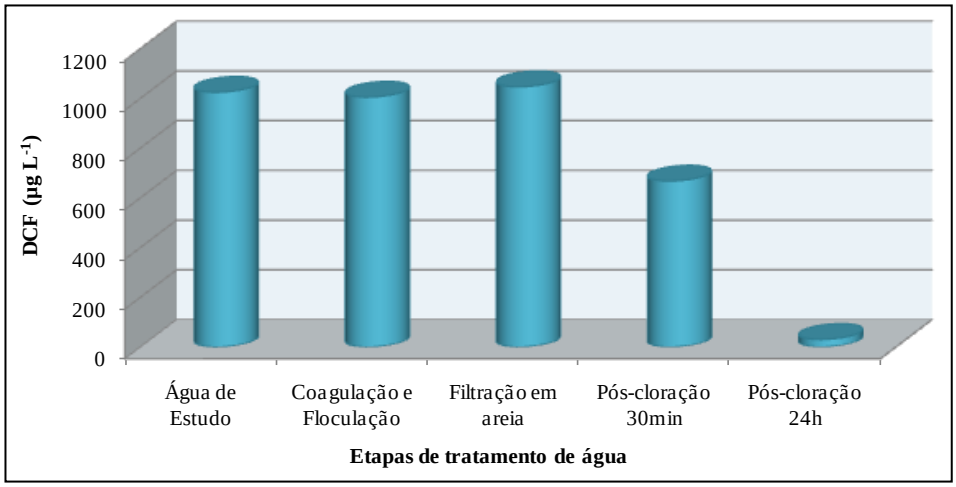


Figura 2: Remoção do DCF em ciclo completo.

Brazilian Journal of Development

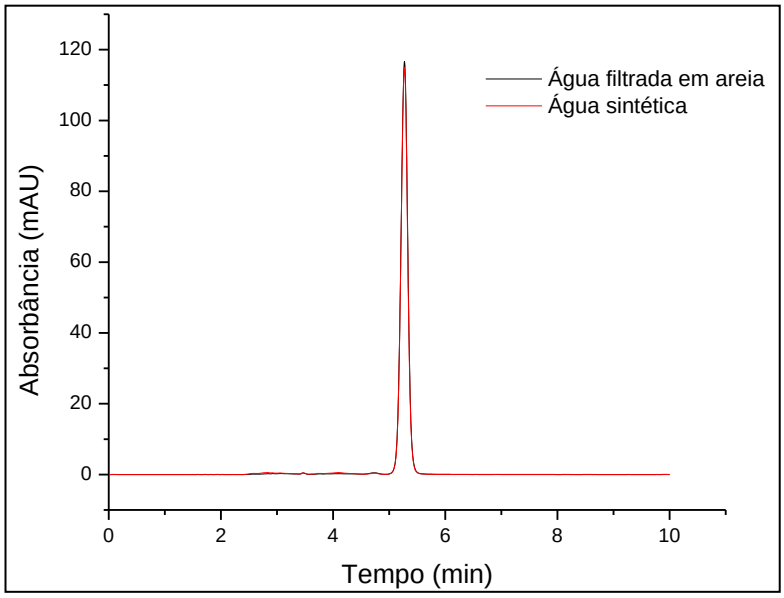


Figura 3: Cromatogramas sobrepostos do DCF obtido da água de estudo fortificada com 1 mg L^{-1} de DCF (tempo de retenção = 5,3 min, área do pico = 999, 31 mAU*s) e da água filtrada (tempo de retenção = 5,3 min, área do pico = 1008, 45 mAU*s).

Na Figura 4 são apresentados os cromatogramas sobrepostos obtidos por HPLC-DAD das amostras de água após o término de 30min e 24 h da pós-cloração com 5 mg L^{-1} de cloro.

Pelos resultados obtidos, verificou-se que na etapa de coagulação, floculação e filtração em areia não houve a remoção do DCF. Na etapa de pós-cloração houve remoção parcial do DCF, sendo mais significativa no tempo de contato de 24 h, em que a remoção foi de 97 %. Os resultados apresentados na Figura 4 indicam que houve possível formação de subprodutos originados do DCF na etapa de pós-cloração, os quais serão estudados em etapas futuras por cromatografia líquida e espectrometria de massas.

Brazilian Journal of Development

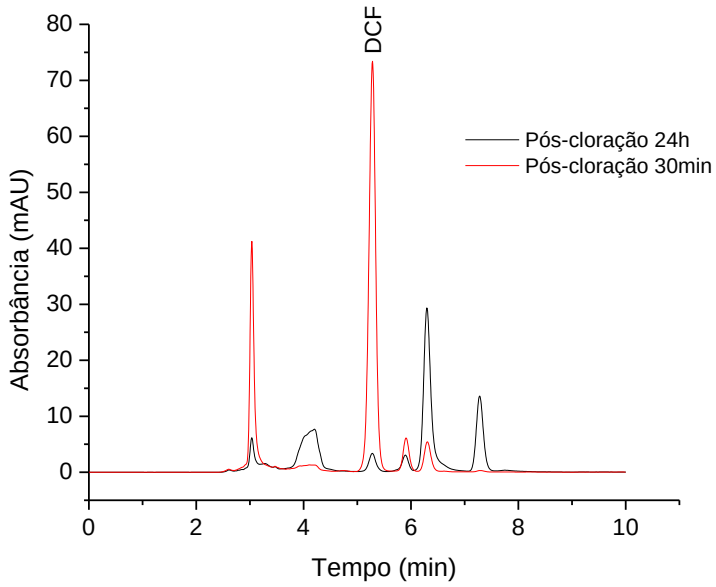


Figure 4: Cromatogramas sobrepostos para o DCF (tR = 5,28 min) e subprodutos gerados na pós-cloração após os tempos de contato de 30 min e 24 h (tR = 5,9; tR = 6,3 e tR = 7,2 min).

4 CONCLUSÕES

Foi constatado que o tratamento de água por coagulação com sulfato de alumínio, floculação, sedimentação e filtração em areia resultou ineficiente na remoção de DCF e de COD. Na etapa de desinfecção (pós-cloração) com dosagem de cloro de 5 mg L^{-1}, ocorreu remoção de 36 % e de 97 % de DCF após o término da pós-cloração de 30 min e 24 h, respectivamente. Porém, na etapa de pós-cloração foi verificada provável formação de subprodutos provenientes do DCF, visto que a concentração de COD resultou praticamente a mesma da água de estudo.

Analisando os resultados obtidos, para o DCF, conclui-se que o método validado por padronização externa foi confiável para a determinação desse fármaco por cromatográfica líquida de alta eficiência com detector de arranjo de fotodiodo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e a FAPESP pelo apoio financeiro à pesquisa e ao Instituto de Química de São Carlos -USP .

Brazilian Journal of Development

REFERÊNCIAS

CHRISTENSEN, F.M. Pharmaceuticals in the Environment-A Human Risk? Regulatory toxicology and pharmacology, v. 28, p. 212–221, 1998.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants as rivers. Water Research, v. 32, n.11, p. 3245-3260, 1998.

TOGOLA, A.; BUDZINSKI, H. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples, Journal of Chromatography A, v. 1177, p. 150-158, 2008.

CASTRO, W. V.; OLIVEIRA , M. A.; NUNAN, E. A.; CAMPOS, L. M. M. Avaliação da qualidade e perfil de dissolução de comprimidos gastro-resistentes de diclofenaco sódico 50 mg comercializados no Brasil. Revista Brasileira Farmacêutica, v. 86, p. 45-50, 2005.

ZHANG, Y.; GEIßEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. Chemosphere, v. 73, p. 1151–1161, 2008.

BARTELS, P.; WOLF VON TÜMPLING, JR. Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters. Science of the Total Environment, v. 374, p. 143–155, 2007.

JORGENSEN, S. E.; HALLING-SORENSEN, B. Editorial: drugs in the environment. Chemosphere, v. 40, p. 691-699, 2000.

FERRARI, B.; PAXÉUS, N.; GIUDICE, R.L.; POLLIO, A.; GARRIC, J. Ecotoxicological impactof pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 55, p. 359-370, 2003.

BANKS, A. T.; ZIMMERMAN M.D.H.J.; ISHAK, K. G.; HARTER, J. G. Diclofenac-associated hepatotoxicity: Analysis of 180 cases reported to the food and drug administration as adverse reactions, Hepatology, v. 22, p. 820-827, 1995.

REVAI, T.; HARMOS, G. Nephrotic syndrome and acute interstitial nephritis associated with the use of diclofenac.Wien. Klin. Wochenschr, v. 111, p. 523–524, 1999.

MALCOLM, R.L.; MACCARTHY, P. Quantitative evaluation of xad-8 and xad-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water, Environ. Intern., v. 18, p. 597-607, 1992. 607.

PORTARIA 518 BRASIL. Ministério da Saúde. Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano. Portaria n. 518 de 25 de março de 2004. Disponível em: <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>. Acesso em: nov. 2010.

ANVISA (2003). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm. Acesso em: nov. 2010.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2ª ed. São Carlos: RiMa, 2005.