

AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE FÁRMACOS NO RIO DOCE E RETENÇÃO DESSES COMPOSTOS POR MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO

Ana Flávia Souza Foureaux ⁽¹⁾, Eduarda Oliveira Reis ⁽²⁾, Júlia Soares, Nayara Marra
Lucilaine Valéria de Souza Santos, Liséte Celina Lange, Míriam Cristina
Santos Amaral

⁽¹⁾ Universidade Federal de Minas Gerais 1, anaflaviafoureaux@gmail.com

⁽²⁾ Universidade Federal de Minas Gerais 2, eduardaoreis@gmail.com

RESUMO

Após o consumo, a maioria dos fármacos são excretados através de fezes e urina, o que contribui para a ocorrência desses compostos em ambientes aquáticos. No entanto, a maioria das vias tradicionais utilizadas para o tratamento da água não são capazes de remover esses fármacos, o que foi confirmado pela análise de espectrometria de massa que mostrou a possível ocorrência de Ácido Mefenâmico, Diazepan, Gemfibrozil e Atenolol na água do rio Doce. Assim, o uso de tratamento avançado é uma alternativa para remoção desses poluentes em matrizes aquosas. Entre estas alternativas, este estudo sugere o uso das membranas de nanofiltração (NF) 90 e 270, que foram capazes de reter os possíveis medicamentos listados acima.

Palavras-chave: Fármacos, água e nanofiltração.

INTRODUÇÃO

Os fármacos são substâncias sintéticas ou naturais que representam um conjunto diversificado de moléculas biologicamente ativas utilizadas na medicina humana e na veterinária (MINGUEZ *et al.*, 2016). Têm-se percebido o aumento constante no consumo desses medicamentos, esse fato deve-se ao crescimento populacional e ao aumento da expectativa de vida da população (DAUGHTON, 2003).

Esse aumento do consumo de medicamento contribui com a ocorrência constante de fármacos em ambientes aquáticos naturais e nos efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs) (BEBIANNI *et al.*, 2016). A investigação extensiva sobre o assunto iniciou-se na década de 1990 com o desenvolvimento dos métodos analíticos, principalmente o espectrômetro de massas e a cromatografia de alta resolução, que possibilitaram determinar e quantificar os fármacos em concentrações de ng/L ou µg/L em matrizes aquosas (CALISTO

et al., 2009). Pesquisas atuais sobre o desenvolvimento desses métodos analíticos estão sendo realizadas para torná-los mais eficientes avaliando as medições exatas da massa molar para confirmar a identidade dos compostos (GROS *et al.*, 2012).

Apesar do crescente número de estudos publicados sobre este assunto nos últimos anos, ainda há muito a ser compreendido sobre as transformações ambientais e os efeitos destes compostos na saúde humana (ZENKER *et al.*, 2014). De acordo com Jelic *et al.* (2011), após a ingestão do medicamento, o fármaco passa por processos metabólicos no organismo e frações significativas do composto de origem são excretadas através das fezes e urina seguindo assim, pela rede coletora de esgoto até a ETE. Porém, o tratamento convencional, que é predominante no Brasil, não é capaz de remover os fármacos por completo. Como consequência, eles são incorporados nas águas dos mananciais que serão tratadas e utilizadas para o abastecimento público. Entretanto, o tratamento convencional da água consiste nas etapas de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção, as quais também não são capazes de remover os compostos farmacêuticos (LIMA *et al.*, 2014). A situação é ainda pior em algumas cidades brasileiras que não são contempladas por tratamentos de esgoto, como é o caso da cidade de Governador Valadares, localizada no estado de Minas Gerais. A cidade apresenta quase 300 mil habitantes na zona urbana, porém, segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento - SNIS-, 0% do esgoto de Governador Valadares é tratado, o que coloca a cidade em último lugar no Ranking do Saneamento Básico das 100 maiores cidades do Brasil (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2017). Dessa essa forma, todo o efluente gerado no município é canalizado para o rio Doce que abastece a região.

Esse cenário é preocupante, pois pouco se sabe sobre os efeitos causados pelo consumo de fármacos residuais na água potável a longo prazo (STACKELBERG *et al.*, 2004). Dessa forma, têm-se proposto a utilização de tecnologias físico químicas de tratamento adicionais, os chamados tratamentos terciários ou avançados para a remoção eficaz desses micro poluentes recalcitrantes (TAMBOSI, 2008). Dentre essas tecnologias, destaca-se o emprego de membranas que combina a estabilidade do processo com a excelente qualidade do tratamento, fato que contribui para o aumento do seu uso nas ETA's. Entre as filtrações assistidas por membrana ressalta-se a técnica de nanofiltração (NF) que apresenta maior capacidade na retenção dos fármacos (URTIAGA, 2013).

Neste contexto, este estudo tem como objetivo analisar a ocorrência de possíveis fármacos na água do rio Doce e a eficiência das membranas de NF 90 e 270 de remover esses compostos das amostras de água bruta.

METODOLOGIA

As amostras foram coletadas em abril de 2016. A água bruta foi coletada no mesmo ponto onde a ETA capta a água do rio Doce. Em seguida, foram realizadas as análises físico químicas de pH, condutividade, turbidez, cor verdadeira, carbono orgânico total (COT) e íon amônio da água bruta afim de caracterizar a amostra.

Para a detecção dos fármacos, 1L da amostra foi previamente filtrada em membranas de Nylon/PVDF hidrofílico de 0.45 μ m para ser submetido à extração da fase sólida (SPE) utilizando cartuchos Oasis C₁₈. As alíquotas de 1L de cada amostra foram passadas através dos cartuchos para concentração dos analitos de interesse. A concentração dos analitos foi realizada utilizando um fluxo constante de 5 mL/min de amostra de forma padronizada utilizando o equipamento Aspec Gilson GX-271 LiquidHandler que proporcionou fluxo constante de eluente durante todo o experimento. Após a extração dos fármacos foi realizada a eluição dos cartuchos com 2x4 mL de metanol. Os extratos obtidos foram evaporados através do fluxionamento de nitrogênio e em seguida reconstituídos utilizando 1 mL de metanol/água (25:75, v/v). Os extratos finais foram enviados para identificação dos possíveis fármacos por espectrometria de massa.

Para identificação dos possíveis fármacos foi utilizado o equipamento espectrômetro de massa micrOTOF-QII marca Bruker instalado no Laboratório de Espectrometria de Massas do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG. Essa identificação preliminar ocorreu através da infusão direta no espectrômetro de massas, o qual forneceu uma varredura das massas molares dos compostos na forma desprotonada, ou seja, considerou-se a massa molar menos um próton, visto que os fármacos encontrados apresentam maior facilidade de perdê-lo.

Para a avaliação da retenção dos fármacos utilizando a nanofiltração, foi realizado o teste de bancada em laboratório usando duas membranas denominadas NF90 e NF 270, ambas do fornecedor Dow com área superficial de 0,0113 m². Antes da operação, cada membrana foi submetida à limpeza química com uma solução de 4% de NaOH em água deionizada e posteriormente com uma solução de 0,2% de ácido cítrico também com água deionizada por 20 minutos cada uma. Feito isso, colocou-se o volume de 4L de água bruta do rio Doce como

fonte de alimentação do módulo, temperatura constante de 25°C durante todo o teste. A pressão de operação adotada foi de 10 bar e a vazão de alimentação foi de 2,4 L/min. Para analisar a eficiência dessas membranas, foram coletados 300ml de permeado durante o teste de cada uma, em seguida esses permeados foram submetidos às etapas de extração da fase sólida e infusão direta no espectrômetro de massas da mesma forma que foi mencionado anteriormente para a amostra de água bruta.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises físico químicas para caracterização podem ser observados na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1: Análises físico químicas da água bruta e dos permeados das membranas NF 90 e 270

Parâmetro	Amostra da água bruta do rio Doce	Permeado da membrana NF 90	Permeado da membrana NF270
pH	7.1	6.35	6.57
Condutividade (µS/cm ²)	161	21.4	33.6
Turbidez (NTU)	56.5	0.060	0.078
Cor (mg Pt-Co/L)	196	0,012	0,009
COT (mg/L)	2.528	1.283	1.763
NH ₄ ⁺ (mg/L)	<1.25	<1.25	< 1.25

Já os resultados abordados na Tabela 2, são preliminares, ou seja, eles conferem a probabilidade da presença de determinados fármacos na água bruta do rio Doce, porém, esses compostos só serão confirmados na próxima etapa de análise utilizando os padrões analíticos no HPLC.

Tabela 2: Possíveis fármacos presentes na água do Rio Doce

Nome do fármaco	Classe do fármaco	Massa molar desprotonado
Ácido Mefenâmico	Anti-inflamatórios não esteróides	240,101
Gemfibrozil	Reguladores lipídicos e de colesterol	249,148
Diazepan	Antidepressivo	283,063
Atenolol	Beta bloqueador	265,154

Após a detecção desses possíveis fármacos utilizando o espectrômetro de massas, foram analisados os permeados provenientes do teste com as membranas NF90 e NF 270 da mesma forma que analisou-se a água bruta do rio Doce realizando a extração da fase sólida, eluição e infusão direta no espectrômetro de massas. Nessa avaliação não foram detectados nenhum dos possíveis fármacos encontrados na análise da água bruta, ou seja, ambas as membranas de nanofiltração, testadas neste trabalho, foram capazes de reter os fármacos presentes na água bruta do rio Doce na região de Governador Valadares. Pode-se observar na Figura 1 um exemplo de um espectro gerado pelo espectrômetro de massas evidenciando que o permeado gerado pela membrana NF 90 foi capaz de reter o fármaco Gemfibrozil, pois sua massa molar de 249,148 não foi detectada na análise.

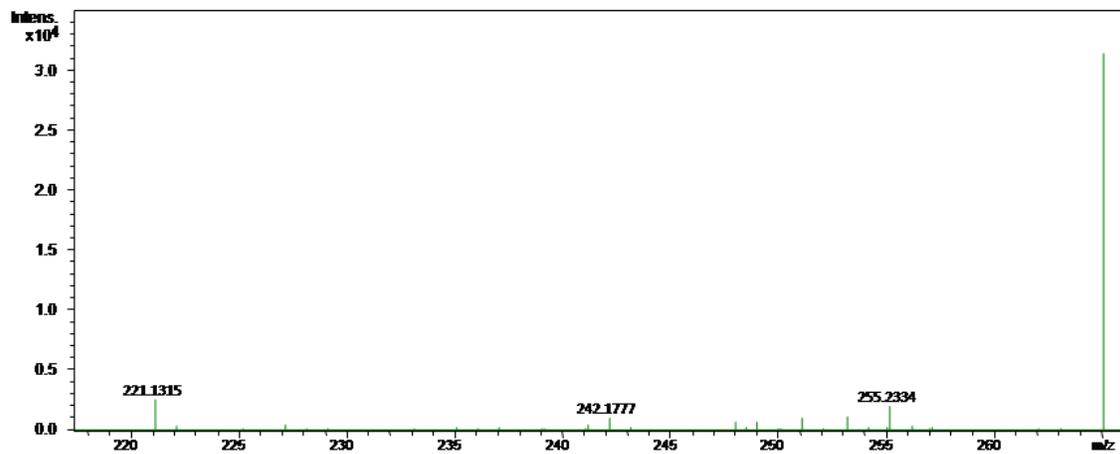


Figura 1 Espectro do permeado da membrana NF 90

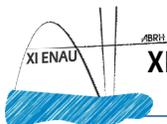
CONCLUSÕES

Como esperado, ocorreu a detecção de alguns possíveis fármacos na água do Rio Doce coletada na cidade de Governador Valadares, visto que a cidade não é contemplada por um sistema de tratamento de esgoto, o que contribuiu para esse tipo de contaminação. Já em relação à avaliação da retenção dos fármacos utilizando as membranas NF 90 e a NF 270, ambas as membranas apresentaram 100% de retenção dos fármacos detectados na água bruta do Rio Doce, visto que nos permeados analisados nenhum dos possíveis fármacos observados na água bruta foram encontrados. Dessa forma, as membranas NF 90 e NF 270 podem ser utilizadas para o tratamento de água visando a retenção desses fármacos analisados.

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, FUNASA e FAPEMIG

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



BEBIANNI, M. J.; SRODA, S.; GOMES, T.; CHAN, P.; BONNAFE, E.; BUDZINSKI, H.; GERET, F. Proteomic changes in *Corbicula fluminea* exposed to wastewater from a psychiatric hospital. *Environmental Science Pollution*, v. 23, p. 5046–5055, 2016.

CALISTO, V.; VALDEMAR, I.E. Psychiatric pharmaceuticals in the environment. *Chemosphere*, v. 77, p. 1257–1274, 2009.

DAUGHTON, C. G. Cradle-to-cradle stewardship of drugs for minimizing their environmental disposition while promoting human health. I. Rational for and avenues toward a Green pharmacy. *Environ Health Perspect*, v. 111, p. 757 – 774, 2003.

GROS, M.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1248, p. 104-121, 2012.

INSTITUTO TRATA BRASIL 2017
<<http://www.tratabrasil.org.br/datafiles/estudos/ranking/2017/relatorio-completo.pdf>>
Acessado em 06 de abril de 2017.

JELIC, A.; GROS, M.; GINEBREDI, A.; CESPEDES-SÁNCHEZ, R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, v. 45, p. 1165–1176, 2011.

LIMA, D. R. S.; ROBSON, J. C. F. A.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. *Quim. Nova*, v. 37, p. 783-788, 2014.

MINGUEZ, L.; PEDELUCQ, J.; FARCY, E.; BALLANDONNE, C.; BUDZINSKI, H.; MARIE-PIERRE, H.L. Toxicities of 48 pharmaceuticals and their freshwater and marine environmental assessment in northwestern France. *Environmental Science Pollution*, v. 23, p. 4992 – 5001, 2016.

STACKELBERG, P.E.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T. ZAUGG, S.D.; HENDERSON, A.K., REISSMAN, D.B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science Total Environment*, v. 329, p. 99-113, 2004.

TAMBOSI, J. L. Remoção de fármacos e avaliação de seus Produtos de degradação através de Tecnologias avançadas de tratamento. 141f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

URTIAGA, A.M.; PÉREZ, G.; IBÁÑEZ, R.; ORTIZ, I. Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate. *Desalination*, v. 331, p. 26-34, 2013.

ZENKER, A.; CICERO, M.R.; PRESTINACI, F.; BOTTONI, P.; CARERE, M. Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment. *Journal of Environmental Management*, v. 133, p. 378-387, 2014.