

XII ENCONTRO NACIONAL DE ÁGUAS URBANAS

INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE DICLOFENACO EM UM TRECHO MÉDIO DO RIO IPOJUCA-PE

José Adson Andrade de Carvalho Filho¹; Anderson Luiz Ribeiro de Paiva²; Tatiane Barbosa Veras³; Renata Vitória de Lima Sales⁴ & Jonathas Barbosa de Araújo Freitas⁵

RESUMO – A indústria farmacêutica é uma das mais crescentes, com isso a cadeia de consumo dos fármacos vem tendo uma grande ascensão, tendo como consequência uma grande geração de resíduos e descartes inadequados, comprometendo principalmente as matrizes aquáticas. O diclofenaco, anti-inflamatórios bastante utilizado para inflamação, como analgésico e combater hipertermia, além da população não precisar de receita para adquiri-lo, o mesmo está contido na lista de genéricos da AVISA, aumentando a facilidade ao acesso. O presente estudo realizou três coletas mensais em dois pontos distintos de amostra de água superficial do rio Ipojuca, com o objetivo de verificar se o mesmo possuía contaminação por diclofenaco. Para verificar e quantificar a substância foi utilizado a cromatografia líquida de alta eficiência. O ponto 1, a montante do centro urbano de Caruaru-PE, apresentou uma média de 6,382 mg·L⁻¹ enquanto o ponto 2, a jusante, apresentou 9,696 mg·L⁻¹, provável que seja pelo fato de sofrer mais com despejos domésticos. Também foi observado que o período com taxa de precipitação mais alta foi o mesmo que apresentou uma concentração menor. Com o apresentado acima, é notável a necessidade de pesquisas mais aprofundadas sobre o tema abordado, bem como as consequências desses compostos nas matrizes aquática.

ABSTRACT – The pharmaceutical industry is one of the fastest growing, with a chain of drug consumption showing a great rise, resulting in a great generation of waste and discards inadequate, committing mainly as aquatic matrices. Diclofenac, anti-inflammatories widely used for inflammation, as analgesic and combat hyperthermia, in addition to the population does not need prescription to acquire it, the same is contained in the list of generics of AVISA, increasing the ease of access. The present study carried out three monthly collections in two distinct points of surface water sample in Ipojuca river, in order to verify if it had contamination by diclofenac. To verify and quantify the substance was used the high performance liquid chromatography. Point 1, upstream of the urban center of Caruaru-PE, presented an average of 6,382 mg·L⁻¹ while Point 2, downstream, presented 9,696 mg·L⁻¹, probably due to the fact of suffering more with domestic sewage. It was also observed that the period with the highest precipitation rate was the same that presented a lower concentration. With the above presented, it is notable the need for further research on the topic addressed as well as the consequences of these compounds in aquatic matrices.

Palavras-chave: contaminantes emergentes, fármacos, qualidade de água.

1) Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife – PE, Brasil, Fone: 0 xx (81) 2126-7760, e-mail: adson.carvalhojr@gmail.com;

2) Prof. Adjunto do Dept. Engenharia Civil e Ambiental - DECIV, UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife – PE, Brasil, Fone: 0 xx (81) 2126-8223, e-mail: andersonlrpaiva@gmail.com;

3) Pós-doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife – PE, Brasil, Fone: 0 xx (81) 2126-7760, e-mail: tatiane_veras@yahoo.com.br;

4) Doutoranda do Programa de Engenharia Química UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife – PE, Brasil, Fone: 0 xx (81) 988066707, e-mail: renatavsales@gmail.com.

5) Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife – PE, Brasil, Fone: 0 xx (81) 2126-7760, e-mail: Jonathasfreitas77@gmail.com;

1 - INTRODUÇÃO

Ao longo da história, o modelo de desenvolvimento social, principalmente a partir da expansão industrial, trouxe sérias consequências para o meio ambiente de uma forma geral, inclusive para os recursos hídricos. No Brasil, a ocupação urbana ocorreu de forma totalmente desorganizada e sem nenhum planejamento adequado. Para Von Sperling (2005) a qualidade dos corpos d'água depende de forma direta do uso e ocupação do solo nas bacias hidrográficas.

Atualmente umas das indústrias que mais cresce no mundo é a indústria farmacêutica e no Brasil não é diferente. A sociedade moderna vem se destacando pelo grande consumo de medicamentos, onde esse elevado consumismo tem refletido na ascensão do desperdício. Os medicamentos são desperdiçados por várias causas, dentre as quais se destacam: a dispensação de medicamentos além da quantidade exata para o tratamento do paciente, a interrupção ou mudança de tratamento, a distribuição aleatória de amostras grátis (ANVISA, 2012).

Entre os fármacos mais utilizados estão os anti-inflamatórios, esta classe de medicamentos consiste em um composto ativo utilizado para controlar a inflamação, utilizado também como analgésico e para combater a hipertermia. Esse tipo de medicamento, comumente vem sendo adquirido pela população em quantidades muito mais elevadas do que geralmente se é recomendado principalmente pelo fato do mesmo não precisar de receita para ser comprado (SHIN e OH, 2012). O que resultando no desperdício, e provavelmente no descarte inadequado feito pela população. E é nesta classe de anti-inflamatórios que está contido o diclofenaco, que além de tudo, faz parte da lista de medicamentos genéricos registrada na ANVISA, proporcionando um aumento do acesso ao produto pela população (ANVISA, 2012).

O inciso XI do artigo 2.º da Resolução CONAMA n.º 358, de 29 de abril de 2005, descreve ações a serem elaboradas no manejo e gerenciamento dos resíduos de saúde, no qual diz que faz-se necessária a elaboração de um Plano de Gerenciamento de Resíduos de Serviços de Saúde (PGRSS), ainda que farmácias e distribuidores de medicamentos sejam obrigados a elaborar o PGRSS, elas não possuem obrigação legal de recolher os fármacos que sobram dos produtos que vendem, acrescentando ainda mais para a problemática do descarte incorreto de medicamentos.

Além do desperdício e do descarte inadequado, existe um outro agravante. Depois de ingerido, esses compostos não são completamente metabolizados e conseqüentemente são excretados na urina e fezes. (GEBHARDT e SCHRÖDER, 2007; TERNES, 1998). Estes compostos são excretados ou apenas ligeiramente transformados, sendo descarregados quase que inalterados pelas estações de tratamento de esgotos urbanos nas águas receptoras onde também não são biodegradados no ambiente (HEBERER, 2002). Ou seja, além de persistentes no meio ambiente,

não são completamente removidos nas estações de tratamentos de águas residuais apresentando certa resistência a remoção através de tratamentos convencionais.

A Organização Mundial de Saúde (OMS, 2011), além de não trazer valores referenciais para qualidade da água em relação a contaminação por fármacos, a mesma diz que indivíduos expostos a água contaminada provavelmente não irão sofrer efeitos adversos, devido ao fato da concentração dos contaminantes na água serem menores do que em dosagens terapêuticas.

A grande preocupação em relação à sua presença na água, são os potenciais efeitos adversos para a saúde humana, animal e de organismos aquáticos. Folmar *et al.* (2000) e Castro (2002) descreve que dependendo do tempo de exposição, é possível que essas substâncias químicas estejam relacionadas com doenças como o câncer de mama, testicular e de próstata, além de ovários policísticos e redução da fertilidade masculina. Portanto a presença de produtos farmacêuticos no ambiente sugere riscos e impactos negativos na saúde e na reprodução das populações expostas (BISOGNIN *et al.*, 2018).

A presente pesquisa, realizou coletas de amostras de água do manancial superficial Ipojuca-PE, com o objetivo de verificar se o mesmo possuía contaminação pelo composto farmacêutico diclofenaco, um anti-inflamatório de fácil acesso principalmente pelo fato de não necessitar de receita para adquiri-lo.

Com o exposto acima é notório a necessidade de pesquisas mais aprofundadas sobre o tema abordado, sobretudo, considerando que existem poucas pesquisas relacionadas aos fármacos e suas consequências nas matrizes aquáticas, que além de escassas é um assunto que vem sendo abordado a pouco tempo.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

Está sendo desenvolvido um estudo sobre a presença de fármacos em um trecho médio do rio Ipojuca, localizado na cidade de Caruaru-PE. Foram selecionados dois pontos distintos para serem coletadas as amostras, onde o Ponto 1 (P1) está localizado a montante do centro urbano da cidade de Caruaru-PE e o Ponto (P2) encontra-se a jusante do centro urbano da cidade (Figura 1).

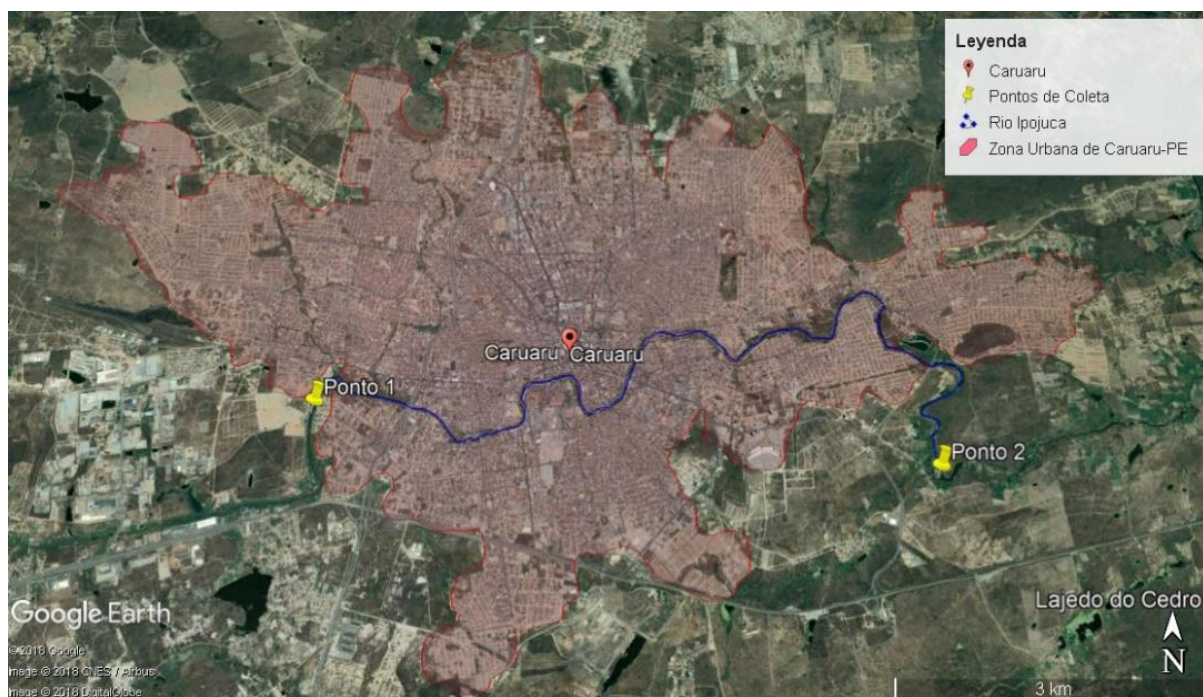


Figura 1 - Localização da área de estudos e pontos de amostragem no trecho médio do rio Ipojuca localizado na cidade de Caruaru-PE.

Como o P2 encontra-se a jusante do centro urbano da cidade de Caruaru o mesmo sofre com um maior despejo de efluentes domésticos em relação ao P1. A Tabela 1 apresenta as principais características dos pontos estudados bem como as coordenadas geográficas do mesmo.

Tabela 1 - Características dos pontos de coleta de amostra de água do rio Ipojuca.

Ponto de Coleta	Descrição	Coordenadas Geográficas	Elevação (m)
Ponto 1	Montante de Caruaru	25L0170139 UTM9082044	503
Ponto 2	Jusante de Caruaru	25L0175889 UTM9081777	478

2.2 Precipitação

Foram utilizados dados de precipitação pluviométrica diária durante o período da coleta, sendo obtidos através do monitoramento realizado pela Agência Pernambucana de Água e Clima (APAC, 2017) no posto pluviométrico IPA-24, localizado na cidade de Caruaru-PE.

2.3 Análise e detecção de diclofenaco no rio Ipojuca

2.3.1 Coleta das amostras

Foram realizadas coletas mensais durante os meses de março, abril e maio de 2018, em dois pontos distintos, previamente escolhidos pela equipe no rio Ipojuca. As amostras foram coletadas de água superficial, utilizando um frasco de vidro de âmbar, identificado para cada ponto e data. Após as coletas, as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) no Departamento de Engenharia Química da UFPE, onde permaneceram armazenadas e refrigeradas até o momento da extração.

2.3.2 Extração e concentração dos compostos de interesse

A extração do contaminante foi realizada por fase sólida (EFS) utilizando cartuchos poliméricos strata-X operando em fase reversa (500 mg/ 3 mL - Allcrom). No procedimento foi utilizada bomba peristáltica (Wilson) operando a uma vazão igual a $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; a fase estacionária foi condicionada com duas alíquotas de 3 mL de acetonitrila (Merck), o solvente orgânico adicionado a este tipo de cartucho serve para reter compostos neutros, básicos e ácidos, sendo logo em seguida adicionadas duas alíquotas de 3 mL de água ultrapura. Uma vez condicionados os cartuchos foram filtrando os efluentes em estudo.

2.3.3 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para identificar e quantificar os compostos foram realizadas análises utilizando o equipamento de CLAE da Shimadzu, possuindo uma coluna ULTRA C18 de fase reversa ($5\mu\text{m}$; $4,6 \times 250 \text{ mm}$) e detecção UV (SPD-20A) para comprimentos de onda iguais a 285 nm. A fase móvel empregada foi composta por uma solução de água acidificada com ácido acético a 10% e acetonitrila numa razão volumétrica de 65:35.

A temperatura do forno do equipamento foi mantida a $40 \pm 1^\circ\text{C}$ com o fluxo de $0,700 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a uma pressão de $53 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$. Foram realizadas detecções dos compostos com base nos tempos de retenção de cada um.

A metodologia seguida pela pesquisa foi validada e realizada por Napoleão (2015) para o diclofenaco.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Precipitação

Nos dados obtidos pela APAC (2017), dentre os meses estudados, abril foi o mês que mais choveu com um total de 197.2 mm, seguido por maio com 62.6 mm e março com 62.5 mm. Vale a

pena ressaltar que, devido a coleta de março ter sido realizada no início do mês, mais precisamente no primeiro dia, é de bastante relevância apresentar os dados do mês anterior, no qual fevereiro obteve uma precipitação total de 42.7 mm.

A Figura 2 apresenta os valores dos índices de precipitação diários do posto IPA-24 localizado em Caruaru - PE.

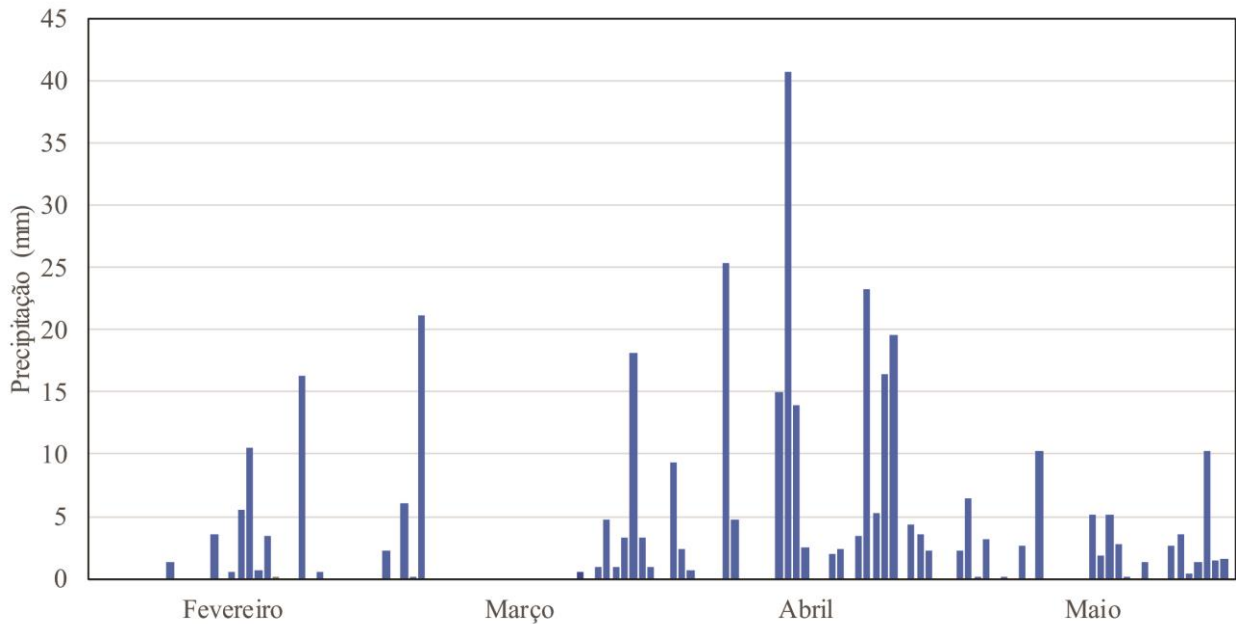


Figura 2 - Precipitação diária do posto IPA-24, Caruaru-PE.

3.2 Análise e detecção de diclofenaco no rio Ipojuca

A Tabela 2 apresenta a concentração do diclofenaco no rio Ipojuca, nos diferentes pontos e amostras.

Tabela 2 - Concentração do diclofenaco ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) nos pontos analisados do rio Ipojuca-PE.

Mês (2017)	Local	
	Ponto 1	Ponto 2
Março	9,927	9,443
Abril	1,756	10,256
Maio	7,464	9,390

Como observado na Tabela 2, o Ponto 2 apresentou maiores concentrações do diclofenaco quando comparadas com as concentrações do Ponto 1, com exceção da primeira amostragem, realizada no mês de março, que apresenta o Ponto 1 com uma concentração maior, porém com

pouca diferença quando comparada com as diferenças das outras amostragens. Levando em conta uma média total das amostras, o Ponto 1, a montante do centro urbano, apresenta uma média de $6,382 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto, o Ponto 2, a jusante do centro urbano, apresenta uma média total de $9,696 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Isso esperava-se, visando que o ponto dois, por estar a jusante do centro urbano, sofre com despejos, principalmente, de efluentes domésticos, umas das principais fontes de contaminação deste composto.

O Plano Hidroambiental da Bacia do rio Ipojuca (PHBI) apresenta os efluentes domésticos, representando 67% da matéria orgânica remanescente, indústrias de açúcar e de álcool, com 27%, e as demais indústrias, com 6 %, como as fontes mais significativas de contaminação e degradação ambiental na Bacia do Ipojuca. Caruaru, de acordo com o Plano de Saneamento da bacia do rio Ipojuca (COMPESA, 2015), é a maior cidade da Bacia e possui um índice de esgotamento sanitário de 46% comparado as demais cidades que compõe a Bacia. Ainda assim, segundo o Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID, 2012), Caruaru sozinha, contribui com 42% da carga orgânica oriunda dos efluentes domésticos na bacia hidrográfica do rio Ipojuca. Isso pode vir a acarretar uma grande problemática, visto que estes compostos não são totalmente atenuados por tratamentos convencionais.

Em relação aos fármacos, as ETE não possuem eficiência na remoção destes compostos, o que tem promovido a contaminação das águas superficiais por este tipo de resíduo, comprometendo sua qualidade que é destinada ao abastecimento público (BAUTIZ, 2006).

Vieno *et al.* (2005) observaram a ocorrência de anti-inflamatórios em esgoto bruto na Finlândia, onde as concentrações médias foram de $0,46 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para diclofenaco. Já Américo *et al.* (2012) observaram as concentrações de compostos farmacológicos detectados nas etapas do tratamento de esgoto de uma ETE de Três Lagoas - MS, onde o diclofenaco apresentou $2,471 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. No final do processo de tratamento submetido na ETE, observou-se uma redução de 89% do composto.

A Figura 3 apresenta os valores da concentração de diclofenato das amostras coletadas dos diferentes pontos e campanhas, bem como a taxa de precipitação diária do período de coleta.

Considerando as médias das chuvas sete dias antes da data de cada coleta, para primeira coleta realizada em março, a média apresentada foi de 2,14 mm, a segunda amostra coletada em abril apresentou uma média de precipitação de 4,97 mm enquanto a terceira e última coleta apresentou uma média de 0,88 mm. Analisando a média desses sete dias que antecede a coleta, a coleta do mês de abril foi a que apresentou a maior taxa de precipitação, e também a que apresentou a menor concentração média total de diclofenaco, $6,006 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Resultados similares foram apresentados por Pereira *et al.* (2015), onde ao analisarem a presença de 11 produtos farmacêuticos mais consumidos em Portugal em estações de tratamento de águas residuais, entre eles o diclofenaco, detectaram maiores concentrações do diclofenaco no período mais seco da pesquisa.

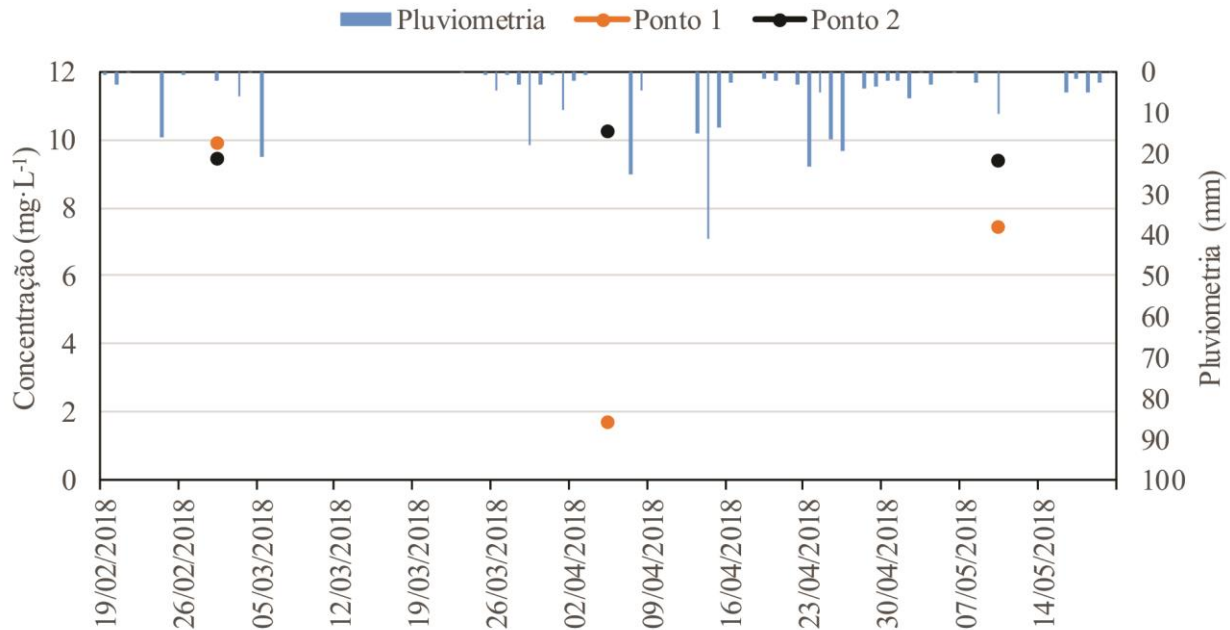


Figura 3 - Concentração de diclofenaco dos Pontos 1 e 2 do rio Ipojuca e taxa de precipitação diária do posto IPA-24, Caruaru-PE.

4 - CONCLUSÃO

Os fármacos são uma das cadeias de consumo que mais vem comprometendo os recursos hídricos. No rio Ipojuca não foi diferente, as análises realizadas no manancial apresentaram presença de diclofenaco.

As concentrações mais altas foram observadas no Ponto 2, ponto a jusante do centro urbano da cidade de Caruaru-PE, onde o processo de urbanização é mais intensificado e conseqüentemente sofre com despejo de efluentes domésticos, uma das principais fontes de contaminação deste composto. Além de ter sido observado também que a concentração total de fármacos no período de maior taxa de precipitação, foram as menores.

A presença desse composto no rio Ipojuca é bastante preocupante, visando que estes compostos são persistentes no meio e não são facilmente atenuados em tratamentos convencionais. Além do mais, o rio Ipojuca é um rio destinado a abastecimento público pós tratamento.

AGRADECIMENTOS

À FACEPE (Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco) e à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelas bolsas de pesquisa de Pós-Graduação e apoio financeiro para o desenvolvimento das pesquisas. E ao CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro nas pesquisas atreladas a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- AMÉRIO, J.H.P.; ISIQUE, W.D.; MINILLO, A.; CARVALHO, S.L. (2012). “*Fármacos em Uma Estação de Tratamento de Esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os Riscos aos Recursos Hídricos*”. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 17 n. 3, p. 61-67.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2017). “*Descarte de medicamentos: responsabilidade compartilhada*”. Acesso em: 25 de setembro 2017. Disponível em: <<http://189.28.128.179:8080/descartemedicamentos/apresentacao-1>>.
- APAC - Agência Pernambucana de Águas e Clima (2017). *Dados pluviométricos no Estado de Pernambuco*. Acesso em: 01 de junho de 2018, às 9:20h. Disponível em: <<http://www.apac.pe.gov.br/meteorologia/monitoramento-pluvio.php>>
- BID - Banco Interamericano de Desenvolvimento. (2012). “*Projeto de Saneamento Ambiental da Bacia do rio Ipojuca - Informe de Gestão Ambiental e Social - Categoria B*”.
- BAUTITZ, I.R. (2006). “*Degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-fenton*”. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 85p.
- BISOGNIN, R. P.; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E. (2018). “*Revisão sobre fármacos no ambiente*”. Revista DAE, n. 210, v. 67.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). (2005). *Resolução n.º 358, de 29 de abril de 2005*. Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências. Brasília, DF, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 4 de maio 2005.
- CASTRO, C. M. B. de. (2002). “*Perturbadores endócrinos ambientais: uma questão a ser discutida*”. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, v.7, n 1/2, p. 4-5.
- FOLMAR, L. C., HEMMER, M., HEMMER, R., BOWMAN, C., KROLL, K., & DENSLOW, N. D. (2000). “*Comparative estrogenicity of estradiol, ethynyl estradiol and diethylstilbestrol in*

- an in vivo, male sheep sheadmin now (Cyprinodonvariegatus), vitellogeninbioassay*". Aquatic Toxicology, v. 49, n. 1, p. 77-88.
- GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H.Fr. (2007). "*Liquid chromatography - (tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation*". J. Chromatogr. A, v.1160, p.34-43.
- HEBERER, T. (2002). "*Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water*". Journal of Hydrology, v. 266, p. 175-189.
- NAPOLEÃO, D.C. (2015). Avaliação e tratamento de fármacos oriundos de diferentes estações de tratamento empregando processos oxidativos avançados. Tese de Doutorado. Departamento de Eng. Química, Universidade Federal de Pernambuco. 107p.
- OMS - Organização Mundial da Saúde. (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality*. 4 WHO Word Health Organization, Geneva.
- PEREIRA, A. M. P. T.; SILVA, L. J. G; LEONOR M. MEISEL, L. M.; LINO, C. M.; PENA, A. (2015). "*Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment*". Environmental Research, v. 136, p. 108-119.
- COMPESA - Companhia Pernambucana de Saneamento (2015). *Plano de Comunicação do Programa de Saneamento Ambiental da Bacia Hidrográfica do rio Ipojuca*. PSA - IPOJUCA.
- SRHE - Secretaria de Recursos Hídricos e Energéticos (2011). *Plano Hidroambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Ipojuca. Tomo I – Diagnóstico Hidroambiental*. Recife.
- TERNES, T.A. (1998). "*Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers*". Water Res., v. 32, n. 11, p. 3245-3260.
- VIENO, N. M.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. (2005). "*Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from sewage treatment plant and in the recipient water*". Environmental Science & Technology, v. 39, n. 21, p. 8220-8226.
- VON SPERLING, M. (2005). *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Volume 1: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 3.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG.