

VIABILIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA PARA RESÍDUOS CONTAMINANTES OU POUCO DEGRADÁVEIS

Danillo Fernando Severino De Oliveira ¹
Gabriela Rocha Ferreira Baleeiro ¹
Iara Antônia Lemos ¹
Sintia Aparecida Pereira Gomes ¹
Simone Santos ¹

Resumo: este trabalho faz um breve diagnóstico da problemática dos efluentes das indústrias farmacêuticas e nas diversas alternativas e pesquisas para o devido tratamento e depuração destes resíduos antes de devolvê-los ao meio. Discorre sobre a capacidade e potencialidade poluidoras dos efluentes oriundos das indústrias farmacológica dada a dificuldade de degradação e seu caráter contaminante que podem estar por trás de vários outros efeitos relacionados tanto à saúde humana como aos ecossistemas aquáticos. Este estudo explana sobre a carência de mais pesquisas sobre os efeitos destes contaminantes e o real interesse dos órgãos competentes em propor medidas técnico-administrativas com intuito em melhorar o gerenciamento e impacto ambiental. E, como objetivo apresenta para o mercado as melhores soluções práticas e economicamente viáveis para o gerenciamento sustentável destes resíduos. A metodologia de pesquisa bibliográfica foi realizada de modo a elucidar as diversas pesquisas sobre o tema e sua aplicabilidade e custos. Portanto, para cada tipo de tratamento de efluente, tem-se um método mais eco-eficaz.

Palavras-chave: efluentes industriais; indústria farmacêutica; tratamento dos efluentes; meio ambiente.

INTRODUÇÃO

O século 21 já era previsto e veio de fato a confirmar no final de 2014 e início de 2015 a maior crise hídrica já vivida pelo Brasil. Agora não só estados do Nordeste ou regiões pontuais no Rio Grande do Sul ou Centro-Oeste, mas os grandes centros populacionais como Eixo Rio e São Paulo se viram em uma grande escassez de chuvas e com os níveis dos reservatórios de captação e hidrelétricas chegando aos críticos 10% da sua capacidade.

Essa realidade, antes distante e agora tão próxima dos demais países da América Latina, África e Ásia em que cerca de 25% da população mundial

¹ Acadêmicos de Engenharia Ambiental do Centro Universitário Araguaia.

sofre de problemas de saúde ou higiene oriundos de problemas com a água. (BRITO; RANGEL 2008, Apud PERA)

Segundo BRITO e RANGEL (2008) apesar dos esforços e investimentos público e privado, para a melhoria da água ainda temos 1,1 bilhão de pessoas sem acesso a suprimento adequado de água e esgoto.

No Brasil a projeção da distribuição do consumo de água doce no estado de São Paulo para 2010 tem a seguinte proporção: Agricultura: 50%; Indústria: 25%; Doméstico: 25% (BNDES, 2004).

Neste cenário, já não se pode duplamente conviver com a realidade em que tanto as residências quanto as indústrias geram grandes quantidades de efluentes e resíduos. Resíduos estes que dado a má gestão e irresponsabilidade são lançados diariamente nos cursos de água sem nenhum ou com precário tratamento dos mesmos causando danos a pequeno, médio e longo prazo (muitas vezes irreversíveis a certos biomas que podem se extinguir).

Desta forma, o dado estudo busca apresentar não só os impactos, mas uma reflexão e elucidar alternativas e soluções economicamente viáveis para evitar e minimizar os danos causados pelos efluentes industriais (em especial das indústrias farmacêuticas).

METODOLOGIA

Conforme as metodologias detalhadas seguir muitos estudos foram feitos visando o desenvolvimento de técnicas capazes de minimizar seja os potenciais fármacos como hormônios até os componentes que apresentam certo grau ou volume de toxicidade presente nos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização ou degradação e decomposição. A perturbação e a possibilidade de toxicidade associada aos efluentes industriais podem estar intimamente relacionadas com a presença de compostos resistentes.

Estes compostos recalcitrantes ou refratários não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos usuais tempos de retenção hidráulica aplicados sendo, então, lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como

invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em humanos como resultados da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. (Alvares; Diaper; Parsons. 2001: 22)

Segundo MORAIS (2012), entre as tecnologias que se mostram promissoras na degradação de fármacos, como hormônios sexuais sintéticos estão a biorremediação por meio de microrganismos como fungos de decomposição branca e a carbonização hidrotermal.

Esta segunda foi inicialmente utilizada na produção de carvão a partir de biomassa, e a sua técnica segundo MORAIS (2012. Apud FRAUNHOFER, 2011), tem encontrado inúmeras aplicações uma vez que é limpa e possibilita a transformação de resíduos orgânicos em forma renováveis de energia, condicionadores de solo, e fertilizantes, entre outras. As peculiaridades desse processo, principalmente por não utiliza elevadas temperaturas e pressões levantaram a hipótese de que também poderia ser utilizado na remoção e/ou na degradação de químicos tóxicos e interferentes endócrinos presentes em águas e efluentes.

Para o Mestre MORAIS (2012), utilizar o potencial remediador das enzimas fúngicas para reduzir ou até mesmo remover a toxicidade de substâncias como os hormônios sexuais sintéticos, pode ser uma tecnologia vantajosa em relação às existentes, uma vez que esses microrganismos fazem parte da biodiversidade brasileira e são de fácil acesso, manipulação e reprodução.

Este dado estudo é justificado pela comprovação da contaminação de águas superficiais e subterrâneas quer seja com hormônios ou outros componentes tóxicos dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a retirada destes compostos em efluentes industriais, esgotos e águas de abastecimento e pela carência de mais estudos para a remoção desses compostos pelo processo de oxidação, carbonização hidrotermal, ozonificação e ou por fungos de decomposição branca.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De maneira geral, segundo ALMEIDA; ASSALIN e ROSA (2004, apud BALCIOGLU, 2003: 50, 85) a atividade farmacêutica pode ser classificada de acordo com o processo de fabricação utilizado, em fermentação, síntese química, extração e formulação. Os efluentes gerados em cada um dos processos produtivos apresentam características distintas e quantidade variada. São caracterizados por uma fração orgânica rapidamente biodegradável e compostos refratários, que não são removidos por tratamentos biológicos convencionais, como no caso da formulação de antibióticos, cujo efluente apresenta baixa biodegradabilidade. Estudos recentes indicam que antibióticos como os do grupo das penicilinas, podem exercer efeitos tóxicos a organismos aquáticos e até promover o desenvolvimento de cepas bacterianas multirresistentes.

Para ARCHELA, CARRARO, FERNANDES e BARROS (2003, apud ECKENFELDER 1970) podem-se classificar os resíduos industriais e farmacológicos em dois grupos:

a) Resíduos Industriais Orgânicos: os grupos de substâncias orgânicas presentes nesses efluentes são constituídos principalmente por: proteínas (40 a 60%); carboidratos (25 a 50%); gorduras e óleos (10%); uréia, surfatons, fenóis, pesticidas (em menor quantidade), óleos minerais e outros derivados de petróleo.

b) Resíduos Industriais Inorgânicos: são constituídos por materiais sólidos como areia, fibras de algodão e estopa e substâncias químicas pertencentes ao grupo dos metais pesados.

Em função dos poluentes contidos no esgoto bem como os fenômenos atuantes em sua formação, pode-se classificar os processos de pré-tratamento em:

1º) Processos Físicos: basicamente têm por finalidade separar as substâncias em suspensão no esgoto. Neste caso incluem-se: remoção dos sólidos grosseiros; remoção dos sólidos decantáveis; remoção dos sólidos flutuantes.

2º) Processos Químicos: são os processos em que há utilização de produtos químicos e são raramente adotados isoladamente. Os processos

químicos comumente adotados são: floculação; ozonização; precipitação química; elutriação; oxidação química; cloração; neutralização ou correção do pH.

3º) Processos Biológicos: são os processos de tratamento que procuram reproduzir, em dispositivos racionalmente projetados, os fenômenos biológicos observados na natureza, condicionando-os em área e tempo economicamente justificáveis. Os principais processos biológicos de tratamento são: oxidação biológica (lodos ativados, filtros biológicos, valas de oxidação e lagoas de estabilização); digestão de lodo (aeróbia e anaeróbia, fossas sépticas).

Para os efluentes farmacêuticos, conforme ALMEIDA; ASSALIN e ROSA (2004), a ozonização é um processo que apresenta grande potencial para remediação devido à capacidade do processo em remover compostos refratários como os tipicamente encontrados neste efluente, no entanto a eficiência de remoção de carbono orgânico total (COT) é pequena.

Demonstrando este raciocínio, ALMEIDA; ASSALIN e ROSA (2004, apud A Ternes et al.47), a ozonização é um processo bastante efetivo na oxidação de produtos farmacêuticos. A aplicação de doses 10-15 mg L⁻¹ de ozônio por um período de 18 min a um efluente farmacêutico, proveniente de uma indústria germânica, contendo antibióticos (0,34 a 0,63 µg L⁻¹), foi suficiente para a completa remoção de tais compostos.

Devido ao fato de que diversos processos de tratamento de efluentes industriais frequentemente apresentam deficiências quando aplicados isoladamente, como a ineficiência de descoloração do efluente por processos biológicos e a remoção de COT pelos processos de ozonização, o estudo de processos combinados torna-se uma das alternativas mais viáveis para a redução do impacto ambiental de muitos resíduos industriais. Teoricamente, a elaboração de rotinas de tratamento fundamentadas na combinação das melhores propriedades de cada tipo de processo é uma das alternativas para enfrentar este crítico problema. (ALMEIDA; ASSALIN e ROSA. 2004).

E ainda as autoras finalizam reforçando que o grande desafio para tornar a ozonização uma tecnologia de remediação mais abrangente é atingir maiores taxas de mineralização, obtendo-se alta eficiência de remoção da carga orgânica do efluente. Com este propósito, a ozonização catalítica, a nanocatálise

heteogênea, bem como a combinação com processos biológicos, são apresentados na literatura como a tendência atual na aplicação de ozônio na remediação de efluentes.

Outro estudo apresentado por DIAS (2011) possibilitou a conclusão que os processos oxidativos aplicados que envolvem ações no ultravioleta visível na ausência UV-Vis e foto-Fenton (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺), foram aqueles que obtiveram melhores resultados, os quais, em geral, são de menores custos e demais fácil aplicação devido aos requisitos menos exigentes de pressão e temperatura ambiente, nas condições de operação usadas em ambiente real.

Como conclusão do ensaio o mesmo utiliza a tabela abaixo.

Tabela 1 - Resultados obtidos em todos os ensaios experimentais.

AOP	Ensaio	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	TiO ₂ (mg L ⁻¹)	Remoção TOC após 180 min (%)
WAO	WAO	-	-	-	21
CWAO (CXorig)	CWAO (CXorig)	-	-	-	18
CWAO (Pt/CX)	CWAO (Pt/CX)	-	-	-	27
UV-Vis	UV-Vis	-	-	-	53
UV-Vis/H ₂ O ₂	UV-Vis	500	-	-	52
UV-Vis/H ₂ O ₂	UV-Vis	1000	-	-	50
UV-Vis/H ₂ O ₂	UV-Vis	1500	-	-	48
UV-Vis/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	UV-Vis	1500	25	-	54
UV-Vis/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	UV-Vis	4500	75	-	58
UV-Vis/TiO ₂	UV-Vis	-	-	1000	50
UV	UV	-	-	-	13
UV/TiO ₂	UV	-	-	1000	33
UV-Vis*	UV-Vis*	-	-	-	56
UV-Vis/TiO ₂ *	UV-Vis*	-	-	1000	55
Ausência de Radiação*	Ausência de Radiação*	-	-	-	34

*Efluente diluído 10X.

Legendas: oxidação por via húmida (WAO) e catalítica (CWAO), oxidação fotoquímica no ultravioleta (UV), no ultravioletavisível na ausência (UV-Vis) e na presença de um co oxidante (UV-Vis/H₂O₂), foto-Fenton (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺), oxidação fotocatalítica no ultravioleta-visível UV-Vis/TiO₂, e no ultravioleta (UV/TiO₂)

Em outro artigo, a PROQUIMUV (2010), endossa que o processo foto-Fenton emprega reagentes de baixo custo e não tóxicos ao ambiente nas concentrações empregadas. Pode ser aplicado para o tratamento de efluentes com alta absorvância abaixo de 300nm devido à alta absorvidade do ferrioxalato de potássio, o que permite melhor aproveitamento da radiação solar e, conseqüentemente, torna-se atrativo do ponto de vista econômico.

Outra pesquisa voltada para as reduções dos custos em paralelo a eficiência do processo de oxidação biológica de efluentes de indústria farmacêutica é a substituição da glicose, pelo resíduo de processamento do cupuaçu como fonte de carbono indutor. Segundo SARAIVA, CARVALHO e LIMA (2010) para este ensaio foram estudados duas espécies de fungos: o *Aspergillus* sp. e o *Trichoderma* sp. e pode-se inferir que ambas espécies em simbiose apresentaram valores de remoção de carbono orgânico total como DQO significativos para valores de fenol afluentes de 300mg/L. Observa-se também que o resíduo do processamento de cupuaçu pode ser utilizado como fonte primária de carbono, permitindo com isto tratar dois resíduos concomitantemente. Desta forma, não só resíduos de cupuaçu, mas de outras frutas regionais poderiam ser devidamente estudadas em implementadas nestes sistemas.

Outro componente farmacológico de difícil degradação, como citado anteriormente são os hormônios e seus resíduos e derivados. A sua contaminação pode se dar tanto por efluentes industriais, quanto por domésticos. Segundo MORAIS (2012, apud CARLSSON et al.2006) os produtos farmacêuticos, seus metabólitos e conjugados, são excretados principalmente na urina ou fezes entrando nos sistemas de tratamento de esgotos onde podem ser degradados, adsorvidos no lodo de esgoto, ou eventualmente diluído em águas superficiais e que o principal meio de entrada desses compostos no meio ambiente é o de efluentes de estações de tratamento de esgoto.

Neste mesmo trabalho, MORAIS (2012) exemplifica que “no Brasil, estudos realizados por Torres (2009) em amostras de águas dos Rios Corumbatái e Piracicaba e água de abastecimento urbano de Piracicaba, coletadas no período de estiagem, acusaram a presença de resíduos de etinilestradiol na faixa de 190-300 ng.L-1. E que embora foram feitos poucos

estudos no estado de Goiás, Portuguese et al. (2012) avaliou a água do Rio Meia Ponte, no perímetro urbano de Goiânia (Goiás), e foi detectado hormônios sintéticos etinilestradiol e gestodeno em concentrações médias de 1,485 e 1,561 µg. L⁻¹, respectivamente”.

Ainda acerca dos interferentes endócrinos em humanos e animais, MORAIS (2012) cita que a ocorrência dessas substâncias em águas superficiais e subterrâneas reforça ainda mais a necessidade de estudos relativos a métodos de degradação dessas substâncias.

Entre as metodologias apresentadas por MORAIS (2012, apud FERNADES 2007) é de um experimento com o Hipoclorito de Sódio que se mostrou efetivo na oxidação do 17α- Etilnilestradiol. Sua maior ação foi observada sob dosagens de 5 e 10 mg. L⁻¹ e tempos de oxidação entre 3 e 5 horas. Esta combinação de parâmetros experimentais impactou na redução da concentração do estrogênio na água, em níveis superiores a 97,5%. Este nível de remoção também foi observado, quando aplicado carvão ativado em pó, sob dosagens a partir de 50 mg L⁻¹ e tempo de contato de 60 minutos. Neste mesmo contexto, MORAIS (2012, apud HUEBER 2004) elucida outro estudo em que demonstra os efeitos da préoxidação do 17α- Etilnilestradiol pelo dióxido de cloro a 0,1 mg.L⁻¹, em que obteve remoção superior a 99,85% para o composto em 30 minutos de contato.

O Mestre, MORAIS (2012) após realizar diversos experimentos em laboratório para a comprovação da sua tese, concluiu que tanto o processo de carbonização hidrotermal quanto o processo biológico com fungos apresentam grande potencial no tratamento dos hormônios sexuais sintéticos Etilnilestradiol, Gestodeno e Acetato de Ciproterona.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme o que foi apresentado neste estudo foi possível observar que apesar de serem diversificados os tipos de efluentes das indústrias farmacêuticas e os respectivos tratamentos houve e deve ser cultivado o interesse por opções eco-eficientes que não só tragam os melhores resultados, mas que possam primar por melhor custo, acessibilidade e manuseio.

A concepção deste trabalho pode servir de crítica e avaliação de como é iminente o risco e em contrapartida o cuidado que este tipo de indústria deve ter com o tratamento dos efluentes dado aos potenciais poluidores e de interferências a pequeno, médio e longo prazo no homem e demais seres vivos. Com destaque a pesquisa sobre a degradação do hormônio que serviu para reforçar que apesar da viabilidade há poucos estudos e conseqüentemente pouca regulação dos órgãos ambientais a cerca do controle, medição e punição para os casos de abusos.

Outra pesquisa que vale ressaltar foi a do uso dos resíduos do cupuaçu (em substituição a glicose) como fonte de carbono indutor para oxidação biológica não só pelo seu caráter econômico, mas por fomentar melhor gestão dos resíduos orgânicos domésticos e de outras indústrias e que possam ser melhores estudados e adaptados a realidade de cada região.

REFERÊNCIAS

- Alvares, A. B. C.; Diaper, C.; Parsons, S. A.; Environ. Technol. 2001, 22, 409.
- ARCHELA, E.; CARRARO, A., FERNANDES, F. e BARROS, O. N. F. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, V.12, p.525, 2003.
- BNDES. Seminário de recursos hídricos, Rio de Janeiro 15-16 Julho 2004. Disponível em: <http://bndes.gov.br/conhecimento/seminario/hidrico_9.pdf>. Acesso em 10 de abril de 2015.
- DIAS, J. A. F. Tratamento de Efluentes da Indústria Farmacêutica por Processos Avançados de Oxidação. Escola Superior de Tecnologia e Gestão Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, São Paulo, 2011.
- MORAIS, R. L. Remoção de Hormônios Sexuais Sintéticos por Carbonização Hidrotermal e por Fungos de Decomposição Branca. Dissertação de Mestrado. Engenharia de Meio Ambiente – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.
- Peralta-Zamora, P.; Espósito, E.; Reyes, J.; Durán, N, N.; Quin. Nova, 1997.
- PROQUIMUV, Oxidação Avançada em Efluentes Farmaceuticos. São Paulo, SP. 2010. Disponível em:

http://www.proquimuv.com.br/proquim/artigos_detalhe.asp?idArtigos=6 Acesso em 15 de Abril de 2015

SARAIVA, L.; CARVALHO, A.; LIMA S.M. Oxidação biológica de compostos orgânicos fenólicos em reator em batelada utilizando resíduo de cupuaçu como fonte de carbono indutor. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Manaus, Amazonas, 2010.