

ASSOCIAÇÃO CARUARUENSE DE ENSINO SUPERIOR E TÉCNICO – ASCES
CURSO ENGENHARIA AMBIENTAL

INFLUÊNCIA DO FÁRMACO PARACETAMOL NO PROCESSO DE DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE EFLUENTES

CARUARU

2016

NAYANNE MARINA CORREIA DE ARAÚJO

**INFLUÊNCIA DO FÁRMACO PARACETAMOL NO PROCESSO DE DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE EFLUENTES**

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso apresentado á
FACULDADE ASCES, como requisito parcial, para
obtenção do grau de bacharel em Engenharia Ambiental, sob
orientação da Professor(a) DSc. Luiza Feitosa Cordeiro.

Caruaru

2016

NAYANNE MARINA CORREIA DE ARAÚJO

**INFLUÊNCIA DO FÁRMACO PARACETAMOL NO PROCESSO DE DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE EFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção
do título de bacharel em Engenharia Ambiental
apresentado à FACULDADE ASCES.

Caruaru, 10 de Junho de 2016.

Nota: 9,5

BANCA EXAMINADORA

Prof. (DSc. Luiza Feitosa Cordeiro Souza)

Orientador

Prof. (DSc. Henrique John Pereira Neves)

Examinador 1

Prof. (DSc. Mariana Ferreira Martins Cardoso)

Examinador 2

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado forças e por estar sempre ao meu lado a me proteger, agradeço a ele por ter me agraciado com boas oportunidades e por colocar pessoas iluminadas ao longo do meu caminho.

A minha orientadora Luiza Feitosa a quem eu tenho grande respeito e admiração, por toda sabedoria e humildade. Agradeço por todas as oportunidades oferecidas e por toda confiança depositada em mim, com toda dedicação.

A minha mãe Naédja Araújo por todo carinho, cuidado e preocupação para comigo.

Agradeço ao meu pai Correia Cunha por todos momentos de espera e dedicação durante toda a execução desta pesquisa.

Agradeço a minha querida irmã Nayara Araújo por toda preocupação e cuidado para comigo.

A minha tia Maria Regina, minha segunda mãe por todo cuidado e carinho.

Ao meu anjinho de quatro patas Lup por toda lealdade.

Ao grande amigo Davi Araujo por toda ajuda durante a execução desta pesquisa e por sempre estar ao meu lado em todos os momentos da minha vida, sempre incentivando-me e aconselhando-me.

Aos amigos que conquistei ao longo do caminho Gabriela Duarte, Caroline Cavalcanti, Mário José, João Pedro e Jeisiane Isabella por toda amizade sincera e por toda ajuda ao longo da caminhada, não podendo esquecer de todos os momentos de descontração e gaitadas vividas.

Ao colega Joelithon Costa por toda paciência, disponibilidade e ajuda durante toda a execução desta pesquisa.

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental – LEA, da Universidade Federal de Pernambuco por disponibilizar toda estrutura para execução desta pesquisa e a toda a equipe que contribuíram.

A professora Kênia Barros por todo interesse e melhoramentos feitos durante a execução desta pesquisa.

A professora Angela Maria Andrade, a quem considero ser uma amiga, por contribuir na minha formação acadêmica.

A faculdade ASCES por toda estrutura oferecida durante a minha formação acadêmica.

DEDICATÓRIA

Dedico a minha Mãe Naédja Araújo por todo amor e compreensão ao meu Pai José Correia por toda dedicação e a minha Tia Maria Regina, a quem eu considero ser minha segunda mãe por todo amor.

“Dizem que a vida é para quem sabe viver, mas ninguém nasce pronto. A vida é para quem é corajoso o suficiente para arriscar e humilde o bastante para aprender”.

Clarice Lispector

RESUMO

Dentre os medicamentos mais consumidos no Brasil, destaca-se o paracetamol, ele é o analgésico-antipirético atualmente mais consumido. Os objetivos deste trabalho foram avaliar o grau poluidor de medicamentos a base de paracetamol e verificar o grau de interferência destes medicamentos na produção de metano por reatores anaeróbios em Estações de Tratamento de Efluentes (ETE). Três medicamentos, a base de paracetamol (750 mg), fabricados por diferentes laboratórios, foram selecionados. Réplicas autênticas de cada laboratório foram preparadas através da diluição de um comprimido em um litro de água deionizada, totalizando 3 amostras para cada laboratório, formando 9 amostras totais. Estas amostras foram analisadas pela determinação de pH, condutividade, cor, turbidez, demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO), cloretos, sulfato, série de nitrogênio e série de sólidos. Garrafas reator de borossilicato, com volume útil de 480 mL e 10% de *headspace*, foram utilizadas como reatores anaeróbios em batelada. Nestes reatores foram adicionados biomassa (2 gSSV/L), solução nutrientes, solução de substrato (3 g DQO/L) e diferentes concentrações de paracetamol (0, 80, 160, 240 e 320 mg/L). A produção de metano foi determinada pela técnica de deslocamento de líquido a cada 12 horas durante cerca de 100 dias. Os resultados encontrados na caracterização dos medicamentos, mostrou diferença significativa entre os medicamentos fabricados por diferentes laboratórios para os parâmetros pH, condutividade, cor e turbidez. Para os parâmetros DQO, série de nitrogênio, série de sólidos e sulfato os valores foram semelhantes entre os laboratórios. Devido ao seu caráter ácido e a alta carga orgânica, os medicamentos a base de paracetamol podem causar graves problemas ambientais e prejudicar o funcionamento dos reatores anaeróbios. Houve redução significativa na produção do metano, independentemente do tipo de biomassa e apesar da alta remoção da DQO. O aumento da concentração de paracetamol provocou um aumento na inibição na produção de metano e na velocidade microbiana de digestão anaeróbia. Os medicamentos à base de paracetamol podem causar grande impacto ambiental e prejudicar o funcionamento dos reatores anaeróbios em estações de tratamento de efluentes.

Palavras chaves: Fármaco paracetamol, Poluição, Reator anaeróbio.

ABSTRACT

Among the drugs most consumed in Brazil, there is paracetamol, it is the analgesic-antipyretic currently more consumed. The objectives of this study were to evaluate the polluter degree of paracetamol-based drugs and check the degree of interference of these drugs in the production of methane by anaerobic reactors in Waste Water Treatment Plants (WWTP). Three drugs, paracetamol base (750 mg), manufactured by different laboratories, were selected authentic replicas of each laboratory were prepared by diluting one tablet in one liter of deionized water, a total of 3 samples for each laboratory forming surface 9 samples. These samples were analyzed for determination of pH, conductivity, color, turbidity, chemical oxygen demand and biochemical (DBO and DQO), chloride, sulphate, nitrogen and serious series of solids. Borosilicate reactor bottles with a volume of 480 ml and 10% of headspace were used as anaerobic batch reactors. In these reactors were added biomass (2 gVSS / l), nutrient solution, substrate solution (3 g DQO / L) and different concentrations of paracetamol (0, 80, 160, 240 and 320 mg / L). Methane production was determined by liquid displacement technique every 12 hours for about 100 days. The results in the characterization of drugs, showed a significant difference between the drugs manufactured by different laboratories for the parameters pH, conductivity, turbidity and color. For the parameters DQO, nitrogen, solids and sulfate values were similar between laboratories. Because of its acidic character and high organic load, medicines paracetamol base can cause serious environmental problems and affect the operation of anaerobic reactors. A significant decrease in methane production, independently of the type of biomass and despite the high DQO removal. Increasing the concentration of paracetamol in the inhibition caused an increase in methane production rate and microbial anaerobic digestion. The paracetamol-based medications can cause great environmental impact and affect the operation of anaerobic reactors in wastewater treatment plants.

Key words: Drug paracetamol, Pollution, Anaerobic Reactor.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. GERAL	2
2.2. ESPECÍFICO	2
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
3.1. PROBLEMAS AMBIENTAIS	3
3.2. DESCARTE INADEQUADO DE MEDICAMENTO	4
3.3. MEDICAMENTOS	4
3.3.1 PARACETAMOL	4
3.4. TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTE	6
3.4.1 PROCESSO ANAERÓBIO	6
3.4.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA	7
3.5. REATORES BIOLÓGICOS	8
3.6 TOXICIDADE	8
3.6.1 TOXICIDADE NO PROCESSO ANAERÓBIO	9
3.7 ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME)	9
3.8 PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ^k	10
4. METODOLOGIA	10
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MEDICAMENTO	11
4.2 TESTE DE TOXICIDADE	12
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO MEDICAMENTO E ENQUADRAMENTO DO CORPO RECEPTOR	15
5.2 AVALIAÇÃO DO GRAU DE INIBIÇÃO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA E A VELOCIDADE DE MINERALIZAÇÃO COMPLETA DO SUBSTRATO	23
5.2.1 LODO INDUSTRIAL	23
5.2.2 LODO DOMÉSTICO	27
5.2.3 COMPARAÇÃO GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS NO TESTE AME	29
CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo do processo da digestão anaeróbia	7
Figura 2. Esquema utilizado na realização do teste AME	12
Figura 3. Esquema representativo do processo de lavagem do biogás e medição do volume do metano produzido.	14
Figura 4. Coloração do sobrenadante dos reatores do teste de toxicidade.	26
Figura 5. Coloração do sobrenadante dos reatores do teste de toxicidade.	29

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Box-plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão do pH	16
Gráfico 2. Box-plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão da condutividade	16
Gráfico 3. Box plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão da cor	17
Gráfico 4. Box-Plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão da turbidez e classificação	18
Gráfico 5. Box plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão da concentração de cloretos	19
Gráfico 6. Box plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão da DQO Bruta e filtrada	20
Gráfico 7. Distribuição dos sólidos inorgânicos e orgânicos presentes no efluente	21
Gráfico 8. Distribuição dos sólidos inorgânicos e orgânicos dissolvidos e suspensos	22
Gráfico 9. Box Plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão de Sulfato	23
Gráfico 10. Produção de metano ao longo dos dias de incubação com o lodo industrial.	24
Gráfico 11. Porcentagens da produção e inibição do metano em relação as suas respectivas concentrações.	25
Gráfico 12. Produção de metano ao longo dos dias de incubação com o lodo doméstico.	27
Gráfico 13. Porcentagens da produção e inibição do metano em relação as suas respectivas concentrações.	28

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Planilha de Montagem dos reatores com o lodo industrial	13
Tabela 2. Planilha de Montagem dos reatores com o lodo industrial	13
Tabela 3. Matriz de planejamento do teste fatorial 22.....	14
Tabela 4. Valores médios da caracterização físico-química dos laboratórios.	15
Tabela 5. Comparação das médias entre DQO bruta e filtrada	20
Tabela 6. Valores médios da DQO inicial e final / bruta e filtrada lodo industrial	25
Tabela 7. Valores médios da DQO inicial e final / bruta e filtrada lodo Doméstico	28
Tabela 8. Tabela de Efeito	30
Tabela 9. Tabela de Efeito	30

LISTA DE QUADRO

Quadro 1 - Métodos e referências dos parâmetros físico-químicos.	11
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

AGV	Ácidos graxos voláteis
AME	Atividade metanogênica específica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
pH	Potencial hidrogeniônico

1. INTRODUÇÃO

Os estudos mais aprofundados sobre a degradação, impacto ambiental e toxicidade de fármacos é cada vez mais necessária, isto porque muitas dessas substâncias estão sendo frequentemente encontradas em águas naturais e em efluentes de estações de tratamento (ETE) (BILA e DEZOTTI, 2003). A presença destes compostos no ambiente é consequência da eliminação urinária ou fecal ou do descarte incorreto dos medicamentos. Cerca de 50% a 90% do fármaco ingerido em uma dose são excretados sem sofrer alterações. Juntamente a isso a população costuma descartar os medicamentos fora da validade ou as sobras nas pias e vasos sanitários e desta forma chegam no meio ambiente. No Brasil, os medicamentos têm sido consumidos sem controle e é crescente a cada ano. A automedicação é uma prática entre os brasileiros que atingi todas as classes sociais (COSTA e COSTA, 2011).

Dentre os medicamentos mais consumidos no Brasil, destaca-se o paracetamol, ele é o analgésico-antipirético atualmente mais consumido, podendo ser utilizado por adultos e crianças, com ou sem prescrição médica. Segundo Liberal (2008), o paracetamol é citado entre os medicamentos mais consumido na automedicação, utilizado para combater dores leves e no alívio da febre. Após sua administração, uma parte significativa dos fármacos, 90%, é excretada por humanos através da urina, em aproximadamente 24 horas. Costa e Costa (2011) descrevem a poluição provocada pelos resíduos de medicamentos e afirmam ser despercebida mas perigosa, pois em pequenas concentrações já é possível observar alterações nas células, tornando-se uma ameaça ao meio ambiente e a saúde pública.

Para minimizar os danos dos medicamentos ao meio ambiente, os efluentes industriais e domésticos devem ser tratados antes de serem descartados. O uso de sistemas biológicos é uma possibilidade acessível e eficiente para o tratamento de diversos tipos de efluentes. Nestes sistemas são utilizados microrganismos para degradarem os compostos orgânicos, podendo ser na presença (aeróbio) ou ausência (anaeróbio) de oxigênio. O uso da tecnologia anaeróbia vem crescendo, pois é de baixo custo de implantação e operação, alta eficiência de remoção de matéria orgânica e não precisa de mão de obra especializada (CAMPOS, 1999).

Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar o grau de inibição da atividade microbiana anaeróbia, encontrada em reatores anaeróbios de tratamento de efluentes, por fármacos a base de paracetamol, verificando se a produção de metano é prejudicada.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Analisar a influência causado ao processo de tratamento anaeróbio a partir do medicamento a base de paracetamol e avaliar o grau de poluidor do medicamento a base de paracetamol.

2.2. ESPECÍFICO

- ✓ Avaliar o grau de poluidor, através de análises físico-químicas ambientais, de três medicamentos de diferentes laboratórios à base de Paracetamol.
- ✓ Avaliar a produção de metano por biomassa de reator anaeróbio de uma estação de tratamento de efluente, na presença de diferentes concentrações do fármaco paracetamol.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. PROBLEMAS AMBIENTAIS

O nosso ecossistema esteve protegido por cerca de bilhões de anos, através dos séculos. Os maiores problemas ambientais são o crescimento, de forma rápida e desordenada, das cidades e o aumento da população humana e animal, ou seja, o processo de degradação do meio ambiente teve início, e foi proporcional à evolução humana (CARVALHO; OLIVEIRA, 2010).

São inúmeros os fatores que comprometem o meio ambiente. Segundo Carvalho e Oliveira (2010) no Brasil, os principais problemas ambientais são:

- a) A perda da diversidade biológica em virtude da rápida destruição, extensa e definitiva, de ecossistemas naturais, das espécies que os integram e de sua própria diversificação gênica;
- b) A escassez de água pura para consumo humano causada pelo mau uso, pela contaminação e pelo mau gerenciamento das bacias hidrográficas;
- c) A contaminação de corpos hídricos por esgotos sanitários, efluentes industriais e outros resíduos;
- d) A produção de resíduos sólidos.

Dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável, tem-se o princípio de manter e melhorar a qualidade de vida. O grande desafio é a continuidade do desenvolvimento, diminuindo os danos causados ao meio ambiente. Este fato, segundo Prado (2003) requer uma nova conduta com o objetivo fundamental da geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos, bem como da menor produção de gases indesejáveis ao ambiente.

De acordo com Abreu et. al (2008):

“A questão ambiental está presente no cotidiano da sociedade contemporânea e tem representado um novo desafio para preservação dos recursos naturais e da qualidade de vida da humanidade. A crise ambiental que o planeta vive pela exploração indevida – efeitos antrópicos, e as consequências a que estamos sujeitos, têm mobilizado vários setores da sociedade como autoridades civis e instituições não governamentais”.

Existem muitas leis que regem a educação ambiental, leis de ordem municipal, estadual e federal que de certa forma tem como intuito principal tentar dirimir os processos degradativos causados pelo homem, um ser racional que tem plena consciência de suas atitudes.

3.2. MEDICAMENTOS

O ser humano buscou na natureza elementos para aliviar seu sofrimento de outros seres. A evolução trouxe os avanços tecnológicos e aprimoramento das técnicas magistrais. Surgiram epidemias, novos diagnósticos, doenças e moléstias que precisavam ser tratadas. Iniciou-se o investimento em pesquisa e o desenvolvimento de novos fármacos. Indústrias farmacêuticas começaram a produzir medicamentos em grande escala e diversificando as opções.

Os medicamentos passaram a estar presentes na vida do homem, promovendo a recuperação, e manutenção da saúde gerando esperança de vida; no entanto, há riscos evitáveis associados a seu uso que podem ser minimizados pela racionalização do consumo e cuidados desses produtos (SANTELLO et al., 2013).

Os medicamentos segundo a agência nacional de vigilância sanitária (ANVISA, 2005) ocupam o primeiro lugar entre os agentes causadores de intoxicações em seres humanos e o segundo lugar nos registros de mortes por intoxicação.

3.2.1 PARACETAMOL

No Brasil o paracetamol é o analgésico-antipirético atualmente mais consumido, podendo ser utilizado por adultos e crianças, no combate das dores de cabeça leve e na amenização de febre, podendo ser também utilizado em diversas situações, como dor artrítica, cefaleia, mialgia, dismenorreia e dor de dente, com ou sem prescrição médica e de venda livre. Também sendo recomendado pelo Ministério da Saúde no auxílio do tratamento da dengue.

Após a ingestão oral do fármaco em questão, o seu mecanismo de ação é dado em cerca de trinta minutos, tendo uma duração de quatro a seis horas. Após à administração, uma parte significativa do fármaco é excretada através da urina em 24 horas, sendo destinado conseqüentemente à rede de esgoto doméstico (ANVISA, 2009).

3.3. DESCARTE INADEQUADO DE MEDICAMENTO

O descarte inadequado de medicamentos que não estão em uso ou perderam a validade ou ainda que estejam sobrando é perigoso e pode acarretar problemas de saúde para a população. Reações adversas graves, intoxicações e agressões ao meio ambiente podem ocorrer por meio da contaminação da água, do solo e de animais (BRANDÃO, 2013).

Grande parte da população acaba fazendo o descarte de medicamentos de forma inadequada, por desconhecimento ou ainda por falta de informação, que pode levar a graves danos a natureza, que pode ter repercussões à saúde pública e ambiental (GIL, 2005).

A política nacional de resíduos sólidos foi sancionada em 02 de agosto de 2010, institui a obrigação de criação e estruturação da logística reversa pelos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, na qual procedimentos devem viabilizar a coleta e a restituição de resíduos sólidos ao setor empresarial, sem deixar de lado a participação da sociedade e dos cidadãos, que iniciam o processo reverso (JOÃO, 2011), ainda relata que a responsabilidade do descarte correto deverá ser compartilhada entre setor produtivo, Poder Público e usuários.

Estudos relatam que várias substâncias existentes nos fármacos também são ao processo de tratamento. A partir do momento que se tornam resistentes podem permanecer no meio ambiente por longos períodos, gerando vários problemas de caráter socioeconômico e ambiental. Socioeconômico por parte de gastos elevados para a manutenção do meio ambiente, e ambiental na questão da saúde (ANSEL, 2000; ROSEN, 2004; MYERS, 2006).

O monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando grande interesse devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em baixas concentrações nas águas naturais e efluentes de estações de tratamento de esgoto (BILA, DEZOTTI, 2003).

Dentre os principais riscos destaca-se: a contaminação dos recursos hídricos que provoca o surgimento de diversas doenças na população e a extinção de diversas espécies da fauna e flora do local. As responsabilidades sobre o destino dos medicamentos vencidos tem sido alvo de debates por grupos de representantes de organizações de defesa do consumidor, governo e indústria que tem discutido sobre qual é a melhor forma de fazer o descarte (GAFFNEY et al., 2014).

Segundo Bila e Dezotti (2003) após a administração, uma parte significativa dos fármacos é excretada no esgoto doméstico, tornando estas substâncias persistentes no meio ambiente e não serem completamente removidas, e os fármacos residuais resistentes a vários processos de tratamento convencional de água.

Em todo mundo, fármacos, tais como, antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, meios de contraste de raios-X, antiinflamatórios entre outros, foram detectados no esgoto doméstico, em águas superficiais e de subsolo. A presença destes contaminantes no meio ambiente segundo Gaffney et al. (2014) pode representar um risco para os ecossistemas e direta ou indiretamente para o Homem, porque, contrariamente à maioria dos poluentes, eles

foram concebidos para terem uma ação específica no corpo humano e atuarem em concentrações muito baixas.

3.4. TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTE

O tratamento biológico é uma das possibilidades mais acessíveis e eficientes para a degradação da matéria orgânica, esse processo se dar através das ações dos microrganismos, seja ele aeróbio ou anaeróbio (SAAE, 2006).

Quando à presença de oxigênio livre (dissoluto), são os microrganismos aeróbios que atuam promovendo a ação de degradação. Quando não à presença de oxigênio no meio a degradação se dar pelos microrganismos anaeróbios. Deste modo cada tipo de tratamento tem o seu tempo de processamento e produtos subsequentes. Em circunstâncias naturais, à degradação aeróbia carece de menos tempo em relação a anaeróbia, tendo como resultado gás carbônico, água de nitratos e sulfatos, substâncias inóxicas. Quando se tratando das anaeróbias como resultado da degradação tem-se o biogás (SAAE, 2006).

3.4.1 PROCESSO ANAERÓBIO

O processo anaeróbio é um sistema biológico no qual opera sem a presença de oxigênio, onde um conjunto de diferentes tipos de microrganismos, provoca à transformação dos compostos orgânicos complexos em compostos mais simples (CHEN et al., 2007).

Este tratamento consiste na conversão de poluentes orgânicos (DBO) presente no efluente, através da degradação feita por bactérias anaeróbias em uma grande quantidade de biogás (metano, dióxido de carbono e gás sulfídrico). Os processos anaeróbios são sempre usados em efluentes com altas cargas orgânicas e onde o biogás pode ser usado para produção de vapor, também podendo ser usado em efluentes com média ou alta carga orgânica (CHEN et al., 2007).

Segundo Campos (1999), nos sistemas de tratamento anaeróbio busca-se agilizar o processo da digestão, gerando assim condições propícias ao sistema. Essas condições reportam-se ao próprio projeto de tratamento como também às circunstâncias operacionais nele presente. Os fatores que mais influência na operação desse sistema são à temperatura, o pH e à presença de componentes nutrientes.

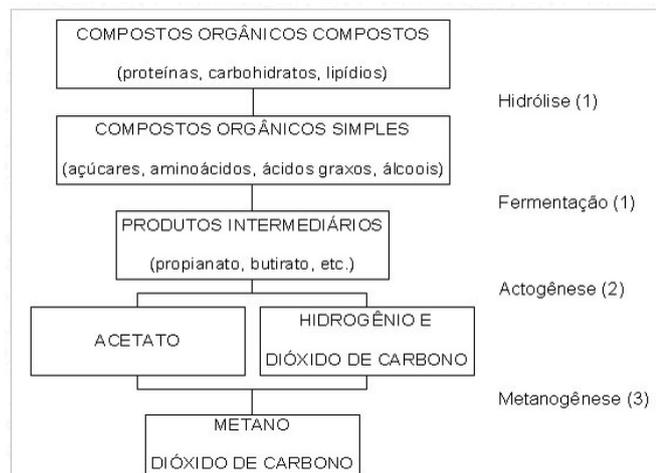
3.4.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um sistema fermentativo que tem como propósito a remoção da matéria orgânica, a geração de biogás e a produção de biofertilizantes com maior quantidade de nutrientes; sendo considerado como uma boa opção para o tratamento do esgoto sanitário (MARÇAL JÚNIOR; 2001).

Nesse processo a matéria orgânica é degradada por distintos microrganismos heterotróficos, até atingir a última etapa, a metanogênese, fase em que o biogás é liberado.

Segundo Marçal Júnior (2001) uma maneira mais compreensível de descrever esse processo de digestão, é dividindo em quatro fases. A primeira fase embasar-se na transformação de toda a matéria orgânica complexa em compostos mais simples, como os ácidos graxos, aminoácidos e açúcares, dada através da ação dos microrganismos hidrolíticos. Na segunda fase as bactérias acidogênicas são convertidas em ácidos graxos de cadeia pequena, ácido acético, H₂ e CO₂. A terceira fase consiste na transformação dos produtos resultantes da segunda fase, transformando esses produtos em ácidos acéticos, H₂ e CO₂, através da operação das bactérias acetogênicas. Por fim, na última fase, ocorre a transformação dos substratos em CH₄ e CO₂, através dos microrganismos metanogênicos.

Figura 1. Esquema representativo do processo da digestão anaeróbia



Fonte: Baseado em MOURA, 2011 Apud IPCC, 2011.

3.5. REATORES BIOLÓGICOS

Os reatores biológicos podem ser divididos essencialmente em dois tipos: aeróbios e anaeróbios; tendo como função primordial a remoção da matéria orgânica, seja ela particulada ou dissolvida. Quando classificados aeróbios, para que ocorra o processo de degradação é necessária a presença de oxigênio dissolvido no meio em função das bactérias, para que assim ocorra seu metabolismo devendo ter algum tipo de aeração, seja artificial ou natural, para que assim seja processada matéria orgânica presente no efluente (CAMPOS, 1999).

Quando anaeróbio todo processo ocorre com ausência de oxigênio em função das bactérias anaeróbias, sendo esta a condição fundamental para que ocorra a degradação da matéria orgânica, tornando-se o oxigênio na maioria das vezes uma grandiosidade tóxica, impossibilitando ou coibindo as suas atividades metabólicas (CAMPOS, 1999).

Como todo processo possui suas vantagens e desvantagens, normalmente os sistemas anaeróbios trazem como vantagens a redução da mecanização e o baixo consumo energético, uma vez que não é necessária a injeção de ar no sistema, umas das desvantagens desse processo é que esse sistema necessita de uma temperatura alta para que haja uma boa operação, apresentando uma lenta taxa de crescimento das bactérias produtora de metano. Já no processo aeróbio uma das suas vantagens é o seu maior rendimento, pois atingem maiores taxas de remoção de matéria orgânica; os sistemas de lodos ativados com aeração prolongada podem atingir até 98% de eficiência na remoção de DBO; e uma das suas desvantagens é que esse processo necessita de uma área extensa para a sua implantação (LEITE et al., 2016).

3.6 TOXICIDADE

A toxicologia tem como finalidade analisar os efeitos prejudiciais resultante da interação entre um agente tóxico e um sistema biológico. Este estudo embasasse em três elementos fundamentais: a aparição do agente tóxico capaz de relacionar-se com um sistema biológico; o sistema biológico com o qual o agente tóxico age mutuamente para gerar o efeito; o efeito nocivo ao sistema biológico com o qual interage (CHEN et al., 2007).

A toxicologia ambiental é destinada a estudar o destino dos agentes tóxicos, seus metabólitos e derivados da degradação no ambiente e nas cadeias alimentares e consequência desses contaminantes sobre os organismos e as populações (COSTA; OLIVI, 2008). Essa especialidade da toxicologia julga que a sobrevivência da espécie humana provém do bem-estar de demais espécies e da disponibilidade de recursos naturais como ar, água, solo e alimentos

limpos apontando também as substâncias químicas antropogênicas como agentes danosos, que podem vir a gerar consequências danosas aos organismos vivos e aos processos biológicos (COSTA; OLIVI, 2008).

Por meio do teste de toxicidade, é possível determinar o tempo e as concentrações no qual o agente químico é altamente prejudicial (CESAR; SILVA; SANTOS, 1997). Os testes de toxicidade são experimentos laboratoriais, executados sob circunstância experimentais características e controladas, utilizados para determinar o nível de toxicidade de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais. Esses testes são instrumentos desejáveis para análise de qualidade das águas e a capacidade acumuladora de poluentes em efluentes, visto que as análises físico-químicas usualmente efetuadas, tais como DQO e DBO, sólidos suspensos, entre outras, cujos limites deparasse determinados nas legislações ambientais, não são aptos de diferenciar entre as substâncias que contaminam os sistemas biológicos e as que não gera problemas ao meio ambiente, desse modo não são hábeis para amenizar o potencial de risco ambiental dos contaminantes. Assim sendo, apesar disso os testes de toxicidade não são capazes de sobrepor as análises químicas habituais (COSTA; OLIVI, 2008).

3.6.1 TOXICIDADE NO PROCESSO ANAERÓBIO

A suscetibilidade dos processos anaeróbios a cargas tóxicas, depende essencialmente do tempo de operação de retenção celular ou idade do lodo, assim sendo, conforme maior for o tempo de retenção celular, maior será a eficiência do reator de assimilar cargas tóxicas (CAMPOS, 1999).

De uma forma geral, os constituintes que podem desempenhar influência tóxica sobre as bactérias metanogênicas comumente não se encontra no efluente sanitário. O sulfeto produzido no reator a partir da diminuição de sulfato ou da mineralização de proteínas, não afeta uma concentração consideravelmente alta para gerar problemas de toxicidade. Apenas a presença de oxigênio dissoluto pode acarretar em problema se o reator for desapropriado, possibilitando assim a acentuada aeração do efluente antes da sua entrada no sistema de tratamento (CAMPOS, 1999).

3.7 ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME)

Segundo AQUINO et al., (2007) a atividade metanogênica específica pode ser definida como a predisposição máxima da produção de metano por meio de uma associação de

microrganismos anaeróbios, sobre condições laboratoriais controlada, a fim de tornar possível a atividade bioquímica máxima de conversão de substratos orgânicos em biogás. A redução da demanda química de oxigênio (DQO) de um efluente a ser tratado é dada através da capacidade do lodo anaeróbio em produzir metano, ou seja a redução da demanda química de oxigênio só ocorrerá se houver a produção de metano, que por sua vez é praticamente insolúvel em água, desassociando-se facilmente da fase líquida.

Assim sendo o teste da atividade metanogênica específica pode ser empregada como um parâmetro de monitoramento da eficiência da associação dos microrganismos metanogênicos presentes em um reator biológico, constituindo-se ainda um método de grande importância para o monitoramento operacional de reatores anaeróbios (AQUINO et al., 2007).

3.8 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^k

O planejamento fatorial de um experimento tem como finalidade evidenciar o efeito gerado na resposta fundada através da variação do nível de cada fator analisado, exercendo um papel de grande importância na solução futura da problemática levantada pelo estudo (MONTGOMERY; RUNGER, 2009). Sempre que temos vários fatores de relevância em um experimento, deve-se ser aplicado um planejamento fatorial, onde a partir dele é aplicado todas as formas de combinações possíveis dos níveis dos fatores examinado no estudo (MONTGOMERY; RUNGER, 2009).

O planejamento fatorial 2^k é habitualmente empregado em estudos que envolve múltiplos fatores em que é preciso analisar o efeito conjunto dos fatores sobre uma resposta. O tipo mais elementar de planejamento 2^k é o 2^2 segundo Montgomery e Runger, (2009) isto é, dois fatores A e B, cada um possuindo dois níveis, comumente citados como níveis baixos e altos. Os efeitos de relevância no planejamento 2^2 são os efeitos básicos A e B e o fator de interação de segunda ordem AB. Tendo em vista que os dois fatores analisados, A e B, possui a níveis do fator A e b níveis do fator B, no qual cada replica analisada enquadrará todas as combinações de tratamento (MONTGOMERY; RUNGER, 2009).

4. METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada em duas etapas; na primeira etapa foi feita a caracterização de comprimidos a base de paracetamol em relação as análises físico-químicas avaliando o seu grau de poluidor. Foram selecionados 3 laboratórios diferentes, denominados como L1, L2 e L3. Na segunda etapa, foi avaliado o grau de inibição da digestão anaeróbia e a velocidade de mineralização completa do substrato, em reatores operados em regime de batelada, com diferentes concentrações de paracetamol.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MEDICAMENTO

1ª Etapa: Foram selecionadas três marcas de laboratórios diferentes que produzem medicamentos à base de paracetamol. Essa seleção teve como base o maior consumo comercial do fármaco em questão e por serem laboratórios de influência no ramo farmacêutico.

Para a realização das análises de caracterização foi necessário a preparação de 2L de amostra na proporção de um 1 Comprimido/L. Com estas soluções foram analisados 12 parâmetros físico-químicos, descritas na Tabela 1, juntamente com a metodologia utilizada, seguindo o *Standard Methods* 2012 e o manual de laboratório (Kato et al., 2014). As amostras foram processadas em triplicata de cada laboratório, os dados gerados foram submetidos à análises estatísticas, determinando-se os valores máximos e mínimos, média e desvio padrão, fazendo um comparativo entre os resultados das amostra.

Quadro 1. Métodos e referências dos parâmetros físico-químicos.

Parâmetro	Método	Referências
Cor	Colorimétrico	APHA, 2012; Kato et al., 2014
Turbidez	Turbidimétrico	APHA, 2012; Kato et al., 2014
pH	Potenciométrico	APHA, 2012; Kato et al., 2014
Condutividade	Elétrico	APHA, 2012; Kato et al., 2014
Salinidade	Elétrico	APHA, 2012; Kato et al., 2014
Alcalinidade total e parcial	Potenciométrico	APHA, 2012; Kato et al., 2014
Cloretos	Mohr	APHA, 2012; Kato et al., 2014
Sulfato	Turbidimétrico	APHA, 2012; Kato et al., 2014
Nitrogênio total e amoniacal	NTK	APHA, 2012; Kato et al., 2014
DBO	Manométrico	APHA, 2012; Kato et al., 2014
DQO	Colorimétrico	APHA, 2012; Kato et al., 2014
Sólidos totais e suspenso	Gravimétrico	APHA, 2012; Kato et al., 2014

4.2 TESTE DE TOXICIDADE

2ª Etapa: Esta segunda etapa teve como base a metodologia de Atividade Metanogênica Específica (AME) tomando como referência AQUINO et al., 2007 para determinação da velocidade de mineralização completa do substrato. Neste teste, foram utilizadas 5 garrafas-reator em regime de batelada. O volume útil foi de 480 mL com o *headspace* de 10% do volume total. Foram testados dois lodos de inóculo, um foi proveniente de uma ETE industrial de cervejaria e outra de uma ETE de esgoto doméstico. O lodo foi aclimatado com solução substrato e solução nutrientes a temperatura próxima a 30° C durante um período de 8 dias.

O lodo aclimatado foi incubado juntamente com substrato composto de ácidos graxos voláteis (AGV): ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico, na proporção de 1:1:1, em concentração de 3 g DQO/L, solução nutrientes (Macro e Micro) e o fármaco paracetamol em cada garrafa-reator. As garrafas-reator foram mantidas a temperatura aproximada a 30° C durante o período de 4 meses, como mostra a Figura 2.

Figura 2. Esquema utilizado na realização do teste AME



Fonte: Própria Autora

Na Tabela 1 pode-se observar os valores de cada solução incubada em cada garrafa-reator.

Tabela 1. Planilha de Montagem dos reatores com o lodo industrial

Ensaio (Garrafa-reator)	Lodo (mg/L)	Nutrientes (g)	AGV (mg/L)	Paracetamol (mg/L)	Água (g)	Bicarbonato (mg/L)
1	13	96	3,02	0	361	7
2	13	96	3,02	80	280	8
3	13	96	3,02	160	199	9
4	13	96	3,02	240	118	9
5	13	96	3,02	320	38	10

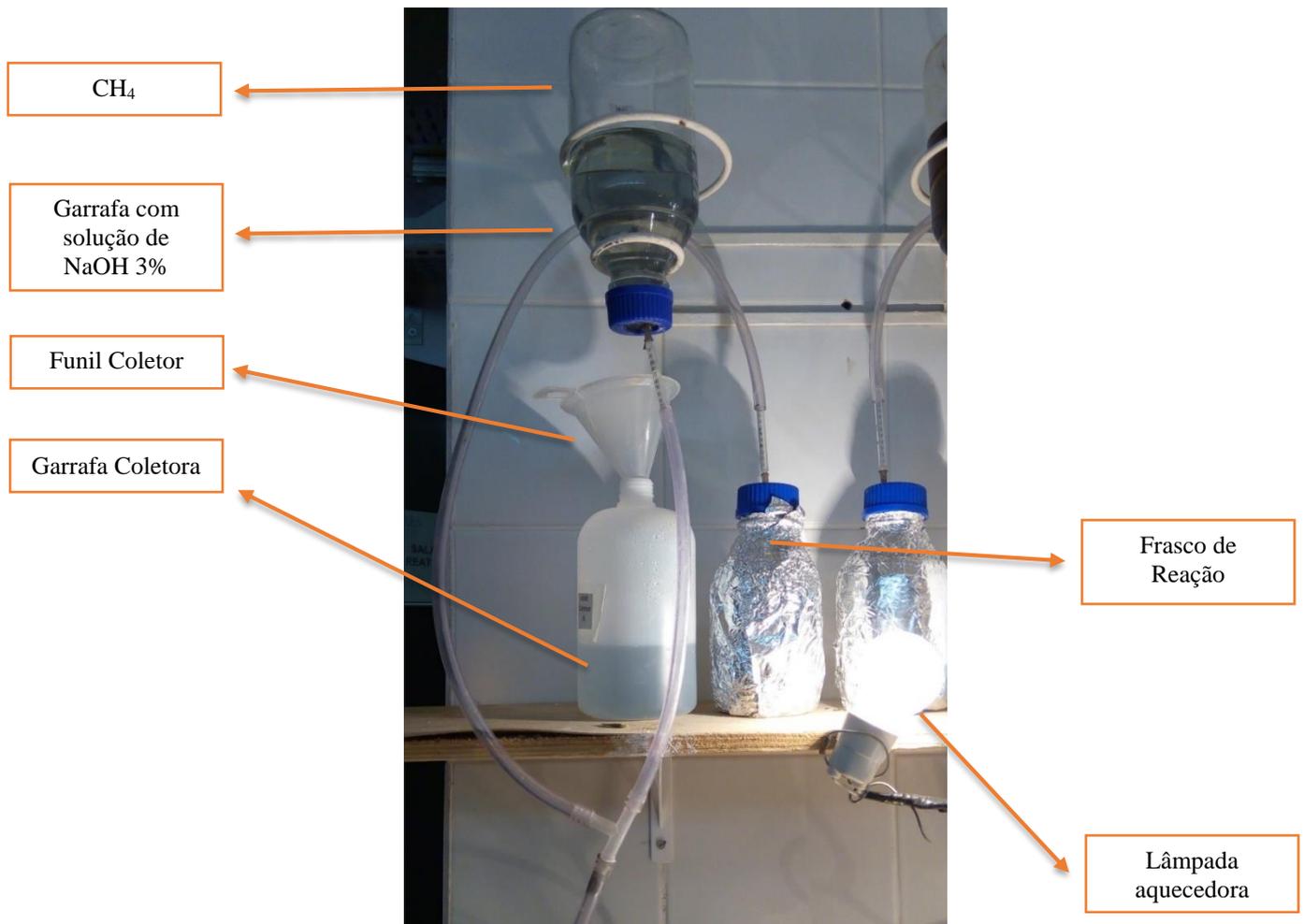
O mesmo procedimento ocorreu na segunda parte, desta vez o lodo de inóculo foi proveniente de uma ETE doméstica, durante o período de 3 meses. Na Tabela 2 pode-se observar os valores de cada solução incubada em cada garrafa-reator.

Tabela 2. Planilha de Montagem dos reatores com o lodo industrial

Ensaio (Garrafa-reator)	Lodo (mg/L)	Nutrientes (g)	AGV (mg/L)	Paracetamol (mg/L)	Água (g)	Bicarbonato (mg/L)
1	13	96	3,3	0	222	144
2	13	96	3,3	80	151	154
3	13	96	3,3	160	79	163
4	13	96	3,3	240	37	173
5	13	96	3,3	320	27	20

Quanto a produção do metano, foi medida através do método volumétrico sobre a medição direta do volume de metano produzido, utilizando a metodologia de AQUINO et al., (2007). A garrafa-reator foi conectada a uma garrafa de soro invertida, contendo uma solução de hidróxido de sódio 3% com indicador azul de bromo timol, através de uma mangueira de polietileno e uma agulha, como mostra a Figura 2. O biogás gerado na garrafa-reator transpõem na garrafa de soro, e o metano por ser pouco solúvel, ficou retido no topo da garrafa. Com isso, formou-se uma pressão do metano produzido sobre a solução de hidróxido, deslocando a quantidade proporcional ao produzido sobre a solução para fora da garrafa. O líquido deslocado foi pesado com uma frequência diária, no período da manhã e da tarde. A figura 2 mostra o esquema empregado no processo de lavagem do biogás e da medição do volume do metano produzido.

Figura 3. Esquema representativo do processo de lavagem do biogás e medição do volume do metano produzido.



Fonte: Própria Autora

O experimento seguiu o planejamento fatorial 2^k com um ponto central, onde $k = 2$ fatores, sendo estes o tipo de lodo e concentração de paracetamol. A Tabela 3 mostra a matriz de planejamento com os valores da concentração de paracetamol em mg/L em cada garrafa-reator.

Tabela 3. Matriz de planejamento do teste fatorial 2^2

Ensaio (Garrafa-reator)	Tipos de Lodo	Concentração de paracetamol (mg/L)
1	Doméstico	0
2	Industrial	0
3	Doméstico	80
4	Industrial	80
5	Doméstico	160
6	Industrial	160

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

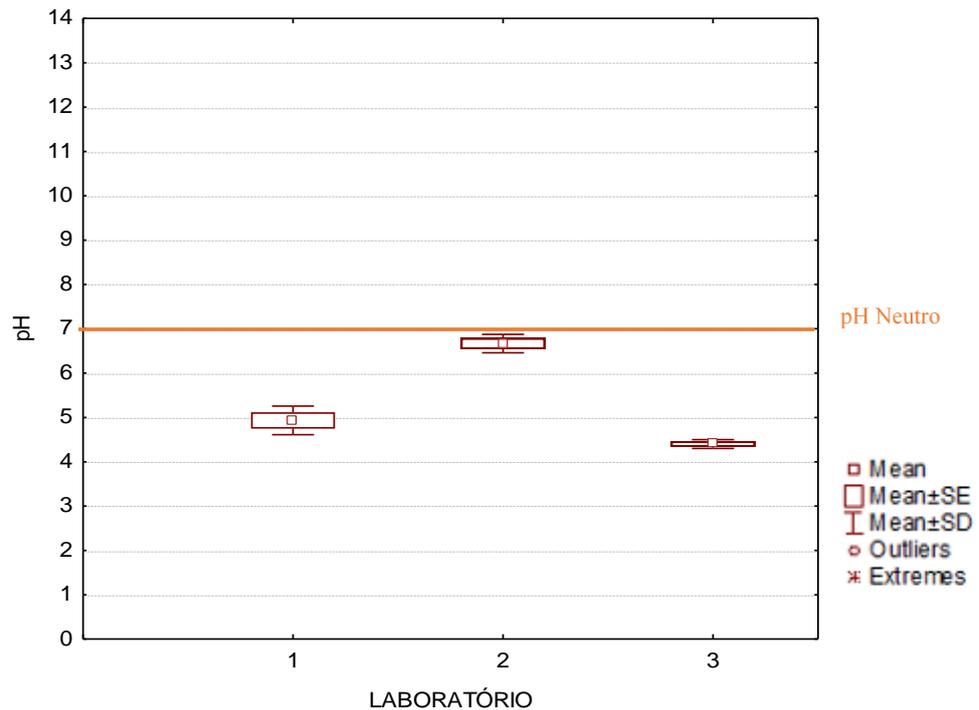
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO MEDICAMENTO E ENQUADRAMENTO DO CORPO RECEPTOR

As médias dos parâmetros da caracterização físico-química das amostras de cada laboratório estão presentes na Tabela 4.

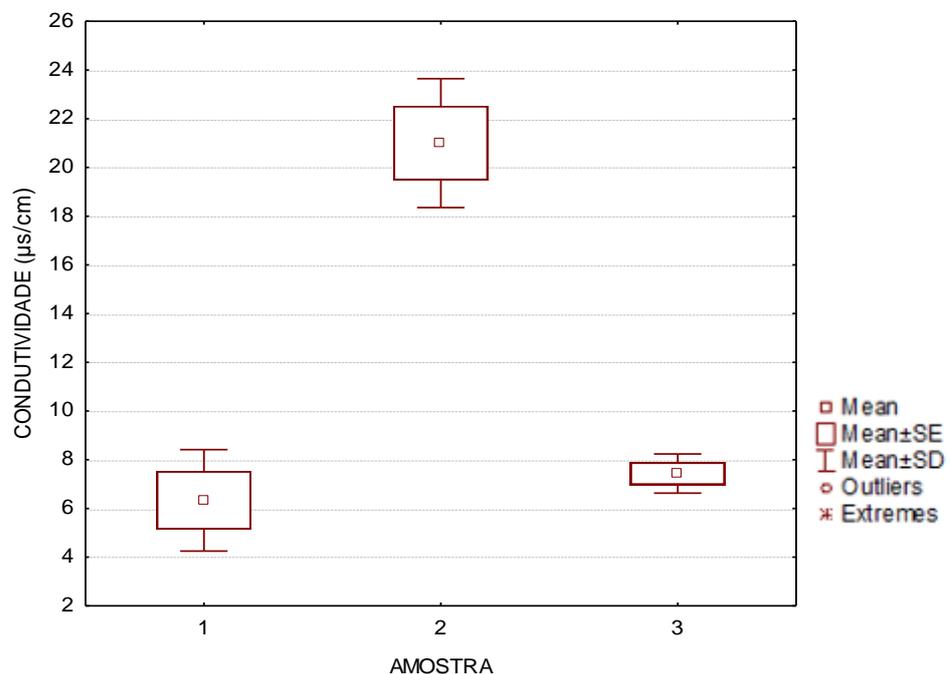
Tabela 4. Valores médios da caracterização físico-química dos laboratórios.

Parâmetros	Unidade	L1	L2	L3
pH	-	4,9 ± 0,3	6,7 ± 0,2	4,4±0,1
Condutividade	µs/cm	6 ± 2	21 ± 3	7,4 ± 0,8
Cor	mg Pt-Co/L	131 ± 11	122 ± 55	< 1
Turbidez	NTU	13 ± 2	39 ± 7	11 ± 3
Sulfato	mg/L	3 ± 0,3	6 ± 1	2,1 ± 0,1
Alcalinidade	mg CaCO ₃ / L	-	-	-
Salinidade	‰	-	-	-
Cloretos	mg Cl ⁻ / L	10 ± 8	2 ± 2	14 ± 2
DQO_{BRUTA}	mg O ₂ / L	1518 ± 111	1611 ± 61	1594 ± 106
DQO_{FILTRADA}	mg O ₂ / L	1314 ± 51	1305 ± 134	1358 ± 21
DBO	mg O ₂ /L	< 1	< 1	< 1
Sólidos Totais	mg/L	665 ± 17	722 ± 127	692 ± 114
Sólidos Totais Fixos	mg/L	50 ± 15	63 ± 38	69 ± 27
Sólidos Totais Voláteis	mg/L	615 ± 10	658 ± 97	623 ± 87
Sólidos Totais Suspensos	mg/L	70 ± 4	161 ± 23	33 ± 2
Sólidos Totais Dissolvidos	mg/L	595 ± 4	561 ± 21	659 ± 112
Nitrogênio Amoniacal	mg N-NH ₃ /L	-	-	-
Nitrogênio Total	mg NTK/L	-	-	-

O pH médio dos três laboratórios analisados L1, L2, L3 foi de 4,9±0,3; 6,7±0,2 e 4,4±0,1 demonstrando um caráter ácido, podendo gerar uma redução no pH do corpo receptor e, com isso, danos à vida aquática e nos sistemas de tratamento, tanto biológico quanto físico-químico, reduzir a eficiência de remoção. Não houve diferencia significativa entre o L1 e L3, o L2 apresentou-se ser levemente ácido com valor médio próximo a neutralidade, no Gráfico 2 é possível ver o comportamento das médias quando comparadas. De acordo com o CONAMA de nº 430/2011 um efluente com este valor de pH obedece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

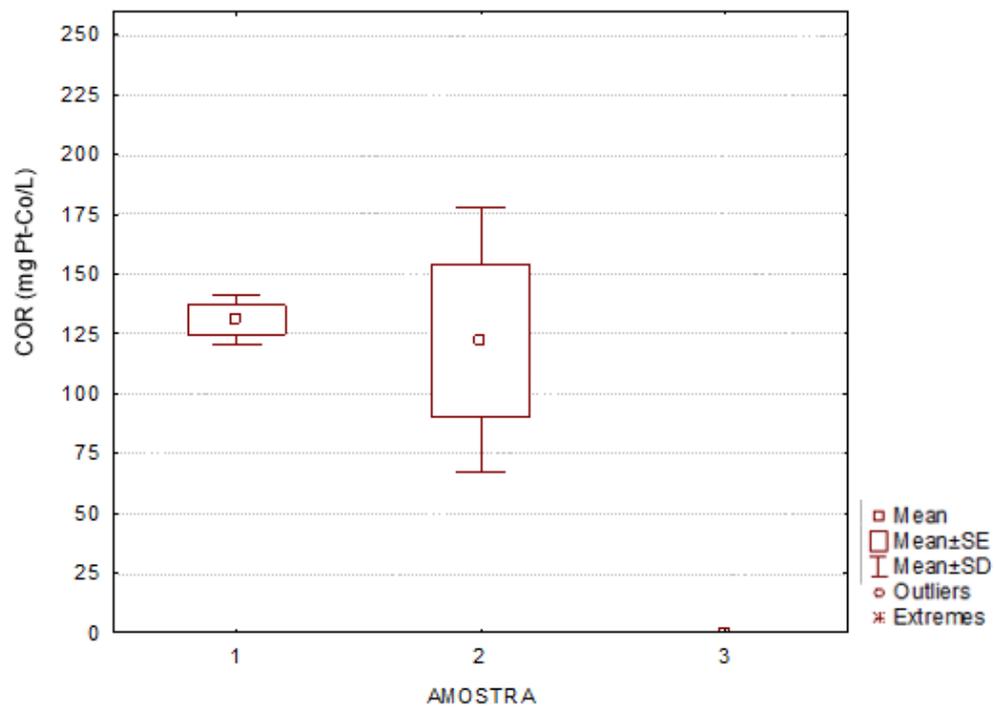
Gráfico 1. Box-plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão do pH

Quanto a condutividade, o L1 ($6 \pm 2 \mu\text{s/cm}$) e L2 ($7,4 \pm 0,8 \mu\text{s/cm}$) apresentaram valores médios bem próximos, já o L3 apresentou um valor médio bem alto demonstrando uma discrepância entre os valores analisados, como mostra no Gráfico 2. O maior valor médio do L2 ($21 \pm 3 \mu\text{s/cm}$) pode ser explicado pela maior quantidade de dissolução de sólidos inorgânicos de íons polares presentes no comprimido de paracetamol desse laboratório.

Gráfico 2. Box-plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão da condutividade

A cor aparente mostrou-se mais acentuada na amostra do fármaco produzido pelo L1 com uma média de 131 ± 11 mg Pt-Co/L, devido a sua menor capacidade de dissolução na água apresentando pequenas partículas de precipitados. O L2 mostrou uma média de 122 ± 55 mg Pt-Co/L bem próxima ao do L1, como mostra o Gráfico 3. O L3 não apresentou cor, podendo ser explicado pelo fato de possuir um maior grau de dissolução no meio. Segundo Von Sperling, 2005 águas com cor acima de 15 Uc quando lançadas diretamente nos corpos receptores podem ser vistos facilmente, evidenciando a influência direta do fármaco produzido pelo L1 e o L2 na alteração da cor do corpo receptor, uma vez que se encontra acima de 15 mg Pt-Co/L. Se tratando da cor verdadeira nenhum dos três laboratórios analisados apresentaram coloração alguma, podendo ser explicado através da ausência de sólidos dissolvidos no efluente depois de filtrado, ou pelo fato de encontra-se abaixo da faixa de leitura de detecção do aparelho.

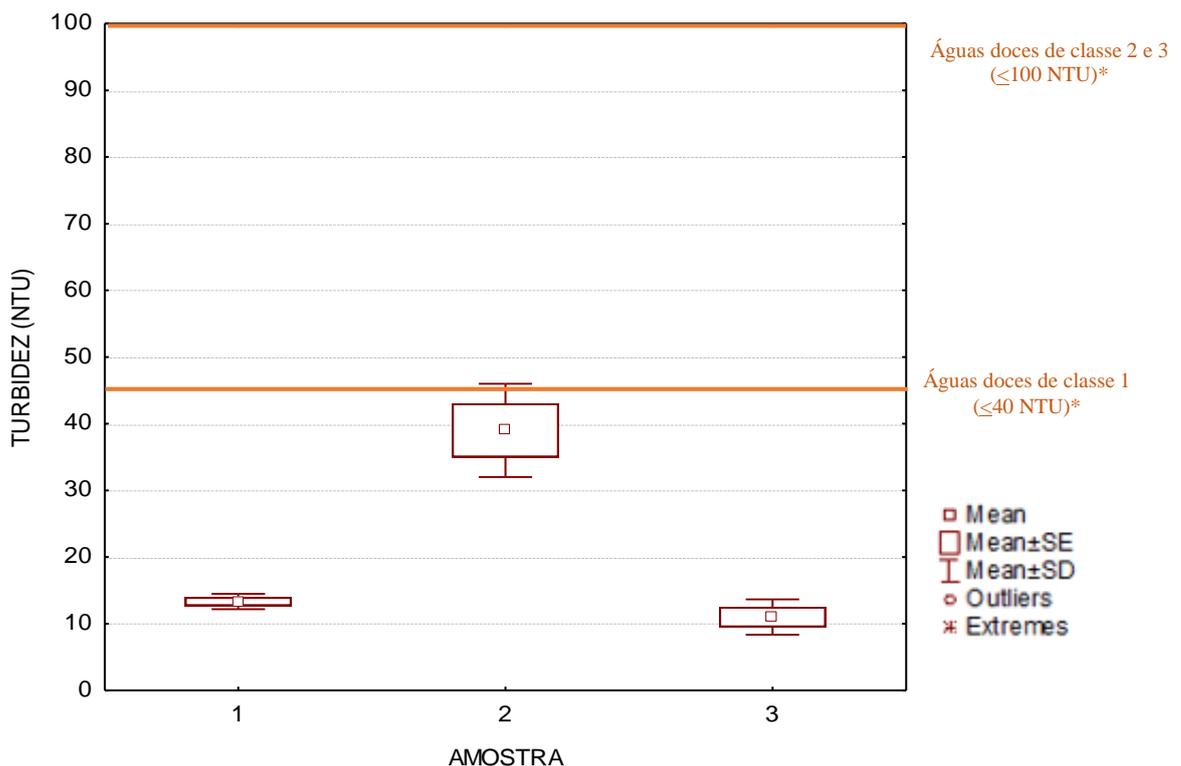
Gráfico 3. Box plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão da cor



A turbidez do L2 apresentou valor médio bastante elevado de 39 ± 7 NTU em relação aos outros laboratórios comparados. A turbidez elevada deste laboratório estar diretamente associada ao grau de dissolução do comprimido de paracetamol no meio, possuindo uma maior quantidade de sólidos em suspensão, o responsável por causar a turbidez do meio, fazendo com que a capacidade da passagem de luz sobre a água diminua, podendo afetar o processo de fotossíntese do corpo receptor. O L1 e L3 apresentaram valores médios próximos de 13 ± 2

NTU para o L1 e 11 ± 3 NTU para o L3, não possuindo diferenças significativas. Quanto a esses valores médios apresentados segundo o CONAMA de N° 357 de 2005 Art. 14. São relativamente baixos quando comparados a corpos hídricos de água doce de classe 1 após tratamento simplificado.

Gráfico 4. Box-Plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão da turbidez e classificação

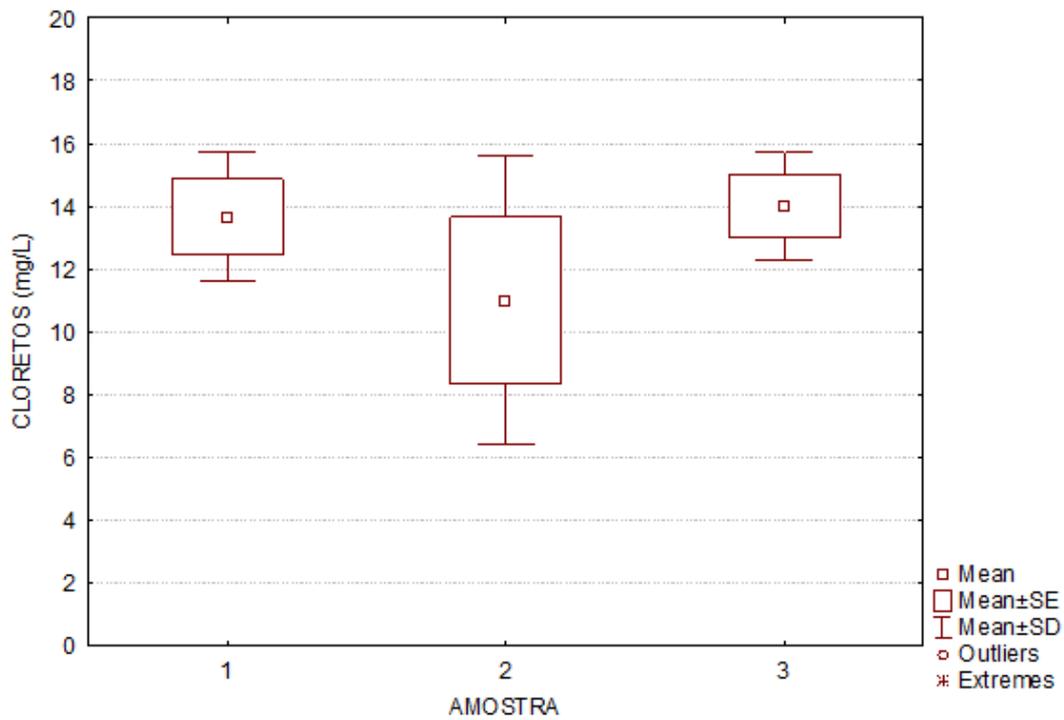


*valor máximo permitido em cada classe de corpos hídricos de acordo com o CONAMA n° 570/2005

Sobre a alcalinidade, nenhum dos três laboratórios analisados apresentaram capacidade tampão, como mostra a Tabela 3. O mesmo ocorreu com a análise de salinidade, nenhum dos três laboratórios analisados mostraram ter salinidade, conforme mostra a Tabela 3.

Quanto a análise de cloretos a quantidade presente no laboratório 1 foi de 10 ± 8 mg/L para o L2 a média foi de 2 ± 2 mg/L e L3 apresentou possuir 14 ± 2 mg/L. Em termos de disposição final, os valores médios apresentados pelos respectivos laboratórios, encontra-se abaixo do valor estipulado pela norma de n° 357/2005 do CONAMA, quando comparado aos valores de corpos hídricos de classe doce 1, 2 e 3.

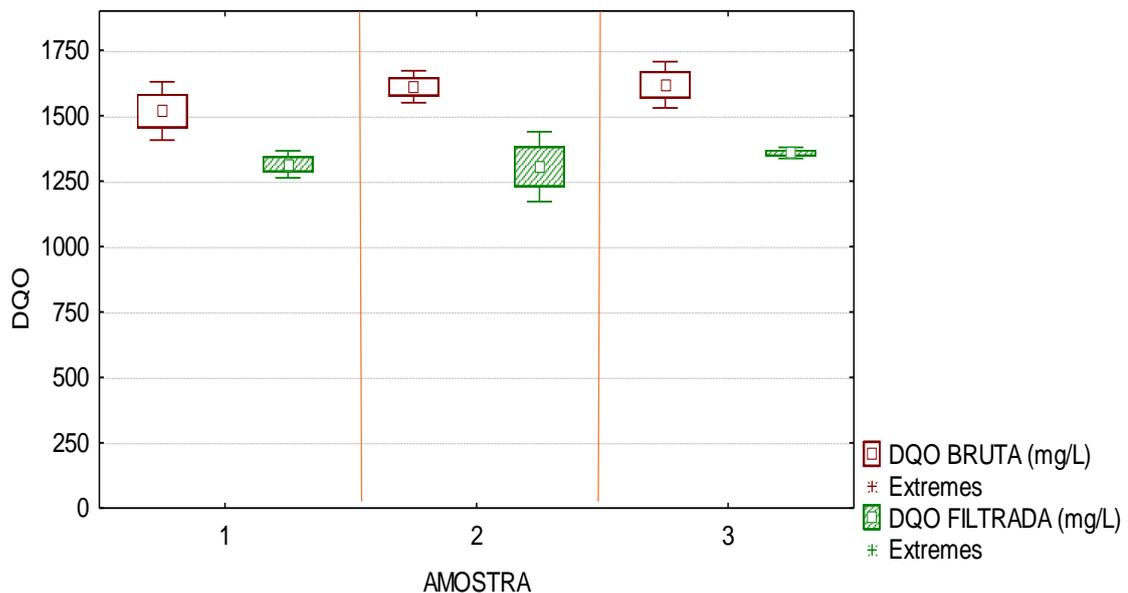
Gráfico 5. Box plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão da concentração de cloretos



Os valores da demanda química de oxigênio (DQO) apresentaram valores médios bastante elevados tanto com a amostra bruta como a filtrada quando comparadas a DQO de um efluente doméstico que apresentasse por volta de 600 mg de DQO/L segundo Von Sperling 2005. Como mostra a Tabela 5 o valor médio da DQO_{BRUTA} do L1 foi de 1518 ± 111 mg/L para o L2 o resultado foi de 1611 ± 61 mg/L e para o L3 1594 ± 106 mg/L. Não houve diferença significativa entre os três resultados apresentados da DQO_{BRUTA}, os altos valores da DQO pode ser explicados como mostra o gráfico 6. Quanto a DQO_{FILTRADA} também apresentou valores médios altos, para o L1 a média mostrada foi de 1314 ± 51 mg/L o L2 1305 ± 134 mg/L e L3 1358 ± 21 mg/L, apresentando também valores médios bem próximos quando comparados. A Tabela 5 mostra a comparação das médias das análises de DQO bruta e filtrada, como é possível ver houve uma pequena diferença entre os resultados da DQO bruta e da filtrada, essa diferença é explicada devido à influência direta das pequenas partículas do fármaco presente no meio, mesmo que por menor que seja, havendo assim um aumento da quantidade de matéria orgânica a ser decomposta, consequentemente aumentando a DQO bruta.

Tabela 5. Comparação das médias entre DQO bruta e filtrada

	L1	L2	L3
DQO_{BRUTA} (mg/ L)	1518 ± 111	1611 ± 61	1594 ± 106
DQO_{FILTRADA} (mg/ L)	1314 ± 51	1305 ± 134	1358 ± 21

Gráfico 6.- Box plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão da DQO Bruta e filtrada

Quanto ao parâmetro DBO, os resultados obtidos foram inferiores ao valor mínimo de detecção do método para os três laboratórios analisados, por tanto, o valor da DBO para todas as amostras analisadas foi inferior a 1 mg O₂/L. Em termos de condições de lançamento direto do efluente após tratamento, de acordo com o CONAMA de número 430 de 2011, o efluente só poderá ser lançado se possuir uma DBO 5 dias á 20°C com valor máximo de 120 mg O₂/L, dessa forma um efluente com estes valores médios de DBO são considerados dentro das condições estabelecidas pelo CONAMA. Segundo o CONAMA n° 357/2005 um efluente que possua valores de DBO abaixo de 3, 5 e 10 mg O₂/L limite máximo estabelecido pela norma, apresenta características semelhantes a de corpos hídricos de água doce de classe 1, 2 e 3, respectivamente.

Tratando-se da relação DQO e DBO, os valores obtidos da DQO foram relevantemente superiores aos valores da DBO, indicando uma predominância de material orgânico de difícil degradação biológica.

O teor de umidade de cada comprimido dos laboratório analisados foram determinados a parti da análise da série de sólidos , para o L1 obtive-se um resultado médio para sólidos totais de 665 ± 17 mg/ L, para o L2 o resultado foi de 722 ± 127 e L3 foi de 692 ± 114 mg/L. Os sólidos totais são divididos em dissolvidos e suspensos e cada um deles tem uma fração orgânica e uma inorgânica. Em relação aos sólidos totais dissolvidos o L1 apresentou uma quantia de 595 ± 4 mg/L o L2 561 ± 21 mg/L e o L3 $659 + 112$ mg/L. Segundo o CONAMA de nº 357 de 2010 um efluente com estes valores apresentados de sólidos totais dissolvidos apresenta características discrepantes dos corpos hídricos de águas doces de classe 1, 2 e 3 ultrapassando o limite estabelecido de 500 mg/L. Tratando-se dos sólidos totais suspensos o laboratório que demonstrou ter uma maior quantia foi o L2 com média de 161 ± 23 mg/L seguido do L1 com 70 ± 4 mg/L e L3 apresentando uma menor quantia de 33 ± 2 mg/L. Os resultados médios dos sólidos totais fixos para o L1 foi de $50 + 15$ mg/L para o L2 foi 63 ± 38 mg/L já o L3 apresentou uma maior quantia de 69 ± 27 mg/L. Os sólidos totais voláteis presentes no L1 foi de $615 + 10$ mg/L no L2 foi igual a 658 ± 97 e L3 igual a 623 ± 87 mg/L. O Gráfico 7 e 8 apresenta os valores de sólidos inorgânico e orgânico, suspensos e dissolvidos presente no efluente dos respectivos laboratórios.

Gráfico 7. Distribuição dos sólidos inorgânicos e orgânicos presentes no efluente

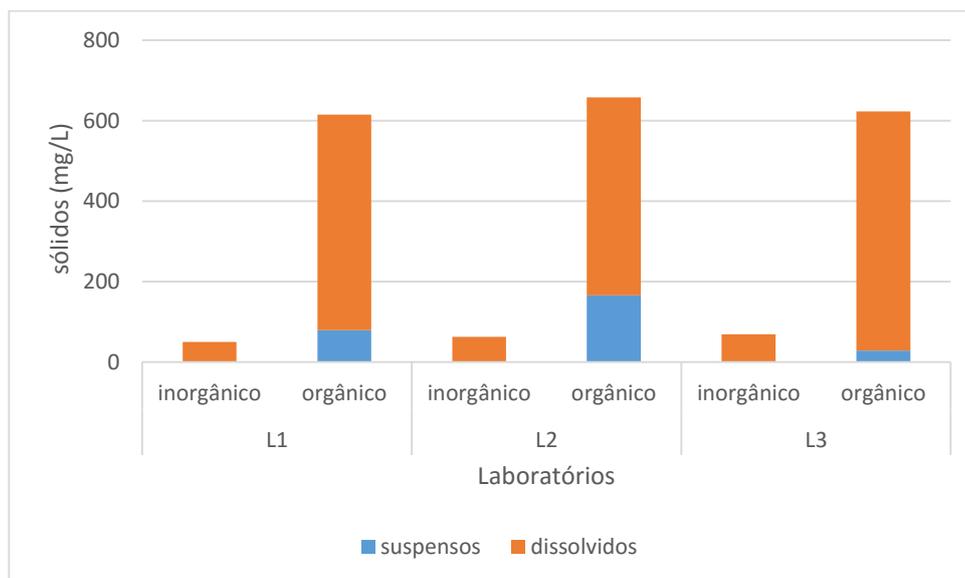
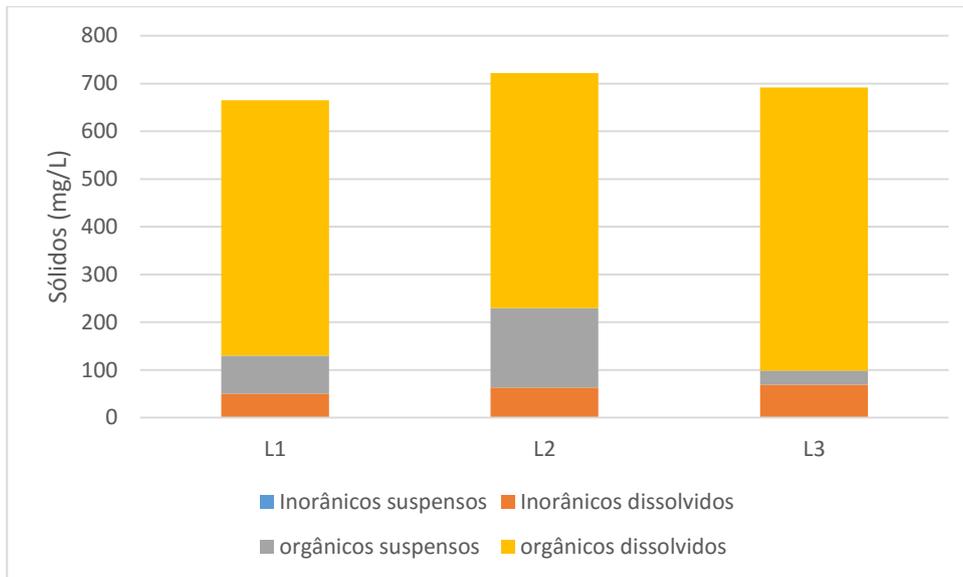
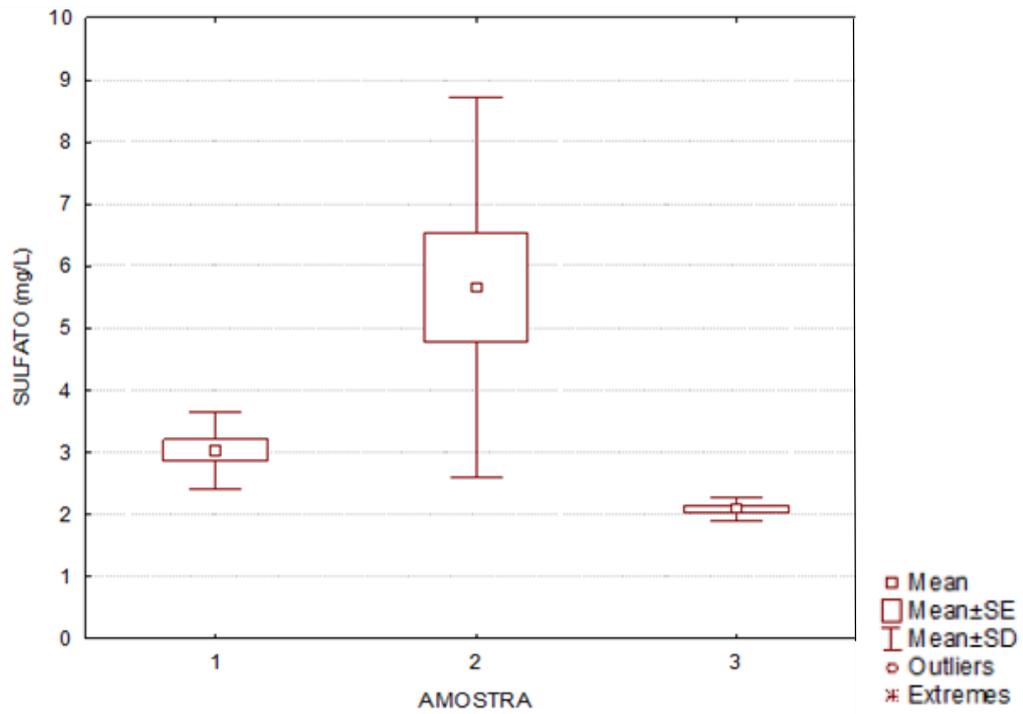


Gráfico 8. Distribuição dos sólidos inorgânicos e orgânicos dissolvidos e suspensos

Sobre a análise de nitrogênio amoniacal, nenhum dos três laboratórios analisados demonstraram a presença de amônia. De acordo com o CONAMA de número 430 de 2011 o valor máximo permitido de amônia presente em um efluente é de 20 mg N /L, assim de acordo com a norma um efluente que possua essa quantidade de amônia obedece as condições e padrões de lançamentos de efluentes. Em termos de comparação, segundo o CONAMA de número 357 de 2005 um efluente com estes resultado de amônia apresentam características semelhantes a corpos hídricos receptores de água doce de classe 1, 2 e 3 em águas salinas de classe 1 e 2 e em águas salobras de classe 1 e 2.

O mesmo ocorreu com o nitrogênio total, nenhum dos três laboratórios analisados apresentaram ter nitrogênio, nitrito e nitrato. Em termos comparativos um efluente com estas características apresentam semelhança, segundo o CONAMA nº 357/2005 aos corpos hídricos receptores de água doce de classe 1, 2 e 3; águas salinas de classe 1 e 2 e águas salobras de classe 1 e 2.

Quanto ao Sulfato presente no efluente, como mostra a Tabela 3 os valores apresentados encontra-se abaixo dos limites da norma quando comparados aos valores dos corpos hídricos de água doce de classe 1, 2 e 3 e águas salinas de acordo com a CONAMA de nº357 de 2005. Em relação a comparação entre os laboratórios, o que mais apresentou sulfato foi o L2 com uma média de 6 ± 1 mg/L, os demais laboratórios apresentaram médias bastante próximas como $3 \pm 0,3$ mg/L o L1 e L3 com $2,1 \pm 0,1$ mg/L como mostra o Gráfico 9.

Gráfico 9. Box Plot dos valores médios, erro padrão e desvio padrão de Sulfato

5.2 AVALIAÇÃO DO GRAU DE INIBIÇÃO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA E A VELOCIDADE DE MINERALIZAÇÃO COMPLETA DO SUBSTRATO

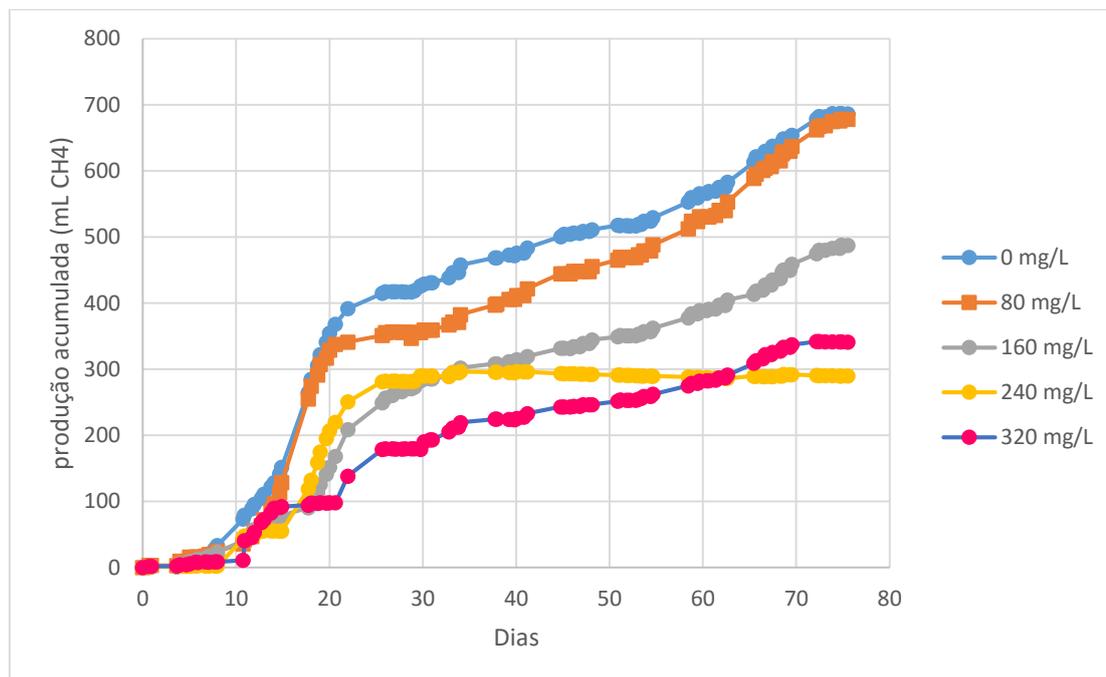
Para que o processo de mineralização da matéria orgânica seja dada como completa em reatores anaeróbios, é necessário que haja a conversão do composto orgânico complexo em um composto inerte (sem energia). Em reatores metanogênicos o composto estável final é o metano. Nesta via metanogênica são realizadas 4 etapas, como descrito anteriormente, sendo a última realizada por duas vias de microrganismos acetoclásticos e hidrogenotróficos.

Durante o teste de toxicidade, foi avaliado se a presença do paracetamol em diferentes concentrações pode inibir a ação dos microrganismos que produzem o metano.

5.2.1 LODO INDUSTRIAL

No Gráfico 10 é possível observar a produção acumulada de metano ao longo dos dias de incubação com o lodo industrial.

Gráfico 10. Produção de metano ao longo dos dias de incubação com o lodo industrial.



Nos reatores de concentrações mais baixas igual a 0 mg/L e 80 mg/L a produção do metano inicializou em menos de 4 dias de experimento. O período de maior velocidade da produção de metano tanto do reator que não recebeu paracetamol e do que recebeu uma concentração de 80 mg/L durou em torno de 5 dias, após esse tempo a velocidade da produção seguiu mais baixa e de forma contínua até atingir o ponto estável durante o período de 83 dias. O período de inicialização da produção de metano para os reatores de concentração igual a 160 mg/L, 240 mg/L e 320 mg/L foi também nos primeiros 4 dias. Em relação ao período de maior velocidades de produção de metano, os reatores de 160 mg/L e 240 mg/L encontram-se no mesmo período de duração de dias no entorno de 10 dias. O reator que possuía a maior concentração de paracetamol inicializou sua produção nos 4 primeiros dias, o período de maior velocidade da produção durou 7 dias, após esse período a velocidade seguiu baixa, até atingir o ponto estável.

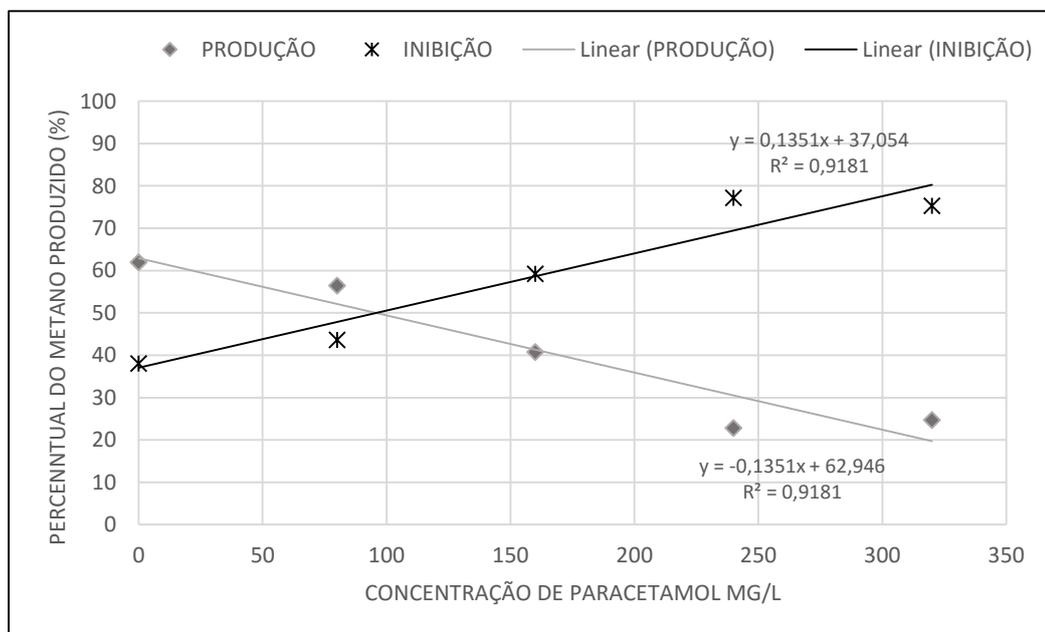
Apesar de ter ocorrido uma boa remoção da DQO, a produção de metano foi afetada. No reator que não possuía paracetamol a porcentagem da produção do metano foi de apenas 62%, possuindo ainda assim, a maior porcentagem quando comparado aos demais. Como mostra o Gráfico 11, a medida em que foi aumentando as concentrações do paracetamol em cada reator a produção do metano foi gradativamente reduzido. Para o reator com concentração igual a 80 160, 240 e 320 mg/L, a produção foi de 56%, 41%, 23% e 25%, respectivamente.

Como mostra a Tabela 6, houve uma inibição da produção de metano considerável chegando a ser maior que 50% nos reatores de concentração igual a 160 mg/L, 240 mg/L e 320 mg/L e para os reatores que possuíam menores concentrações houve uma inibição de 44% para o de concentração igual a 80 mg/L e 38% para o que não recebeu paracetamol, podendo ser melhor observado no Gráfico 11. Com esses resultados obtidos sugere-se que ocorreu uma boa degradação de matéria orgânica, mais que nem toda a matéria orgânica degradada foi transformada totalmente em metano.

Tabela 6. Valores médios da DQO inicial e final / bruta e filtrada lodo industrial

Concentração de paracetamol (mg/l)	DQO bruta Inicial (mg/l)	DQO bruta Final (mg/l)	DQO removida (mg/l)	Eficiência de remoção (%)	Metano teórico (ml)	Metano produzido final (ml)	% produzido em relação ao teórico	% Inibição
0	2.795	17	2.778	99	1094	678	62	38
80	3.126	40	3.086	99	1216	686	56	44
160	3.096	64	3.032	98	1195	487	41	59
240	3.313	96	3.217	97	1268	289	23	77
320	3.591	88	3.503	98	1380	341	25	75

Gráfico 11. Porcentagens da produção e inibição do metano em relação as suas respectivas concentrações.



Vários elementos podem causar inibição da produção de metano como amônia, sulfeto, íons metálicos e metais pesados (CHEN et al., 2008). Devido as características do sobrenadante após a incubação, algumas hipóteses são sugeridas. O sobrenadante ficou com uma tonalidade

vermelho castanho e turvo nos reatores com adição de paracetamol (FIGURA 4). Por causa desta coloração, supõe-se a presença de enxofre ou ferro, que formam sais insolúveis e coloridos (FORESTI et al., 2006). A presença de enxofre foi descartada devido as análises de sulfato realizadas na caracterização dos comprimidos à base de paracetamol apresentarem resultados relativamente baixos.

Figura 4. Coloração do sobrenadante dos reatores do teste de toxicidade.



* Concentração do paracetamol

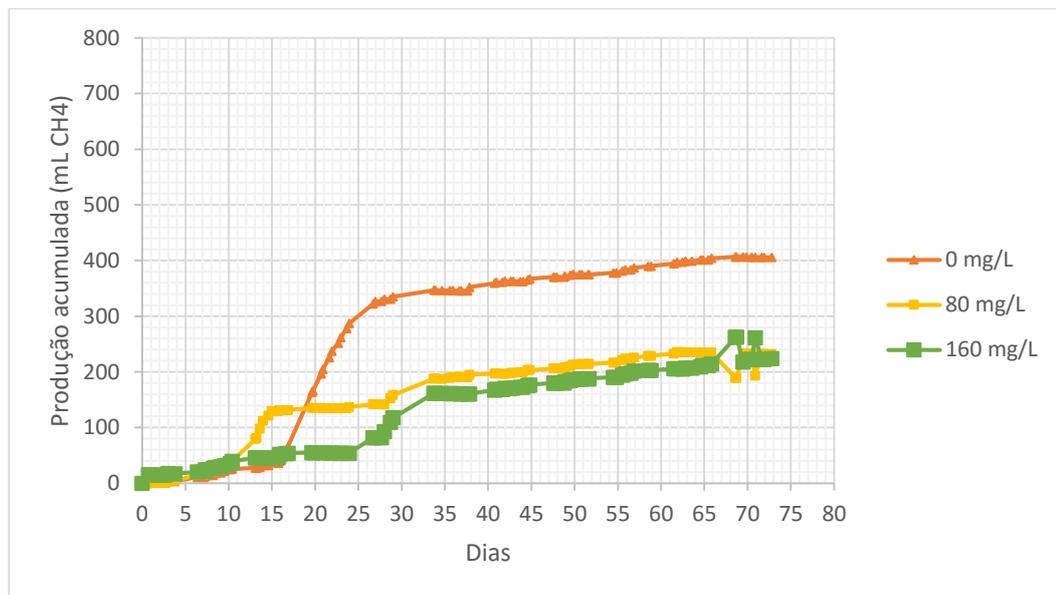
Fonte: Própria Autora

Em termos de eficiência da remoção de DQO, os reatores de concentração mais baixas 0 mg/L e 80 mg/L, apresentaram uma melhor eficiência, chegando a remover cerca de 99% da matéria orgânica, já para os reatores de concentração igual a 160 mg/L e 320 mg/L a porcentagem de remoção foi de cerca de 98%, para o reator de concentração igual a 240 mg/L a porcentagem de redução foi de 97%. Apesar dos reatores de menores concentrações de paracetamol apresentarem o mesmo percentual de remoção, o percentual da produção do metano foi diferente, ocorrendo o mesmo nos reatores de concentração igual a 160 mg/L e 320 mg/L. Contudo, mesmo não havendo a total conversão de DQO em metano, obteve-se um excelente percentual de remoção de matéria orgânica nos respectivos reatores.

5.2.2 LODO DOMÉSTICO

Nesta segunda etapa da atividade metanogênica específica, só serão apresentados os resultados obtidos nos reatores de concentração igual a 0, 80 e 240 mg/L, devido a uma falha durante a execução com os demais reatores. O Gráfico 12 apresenta os valores da produção de metano ao longo dos dias de incubação com o lodo doméstico.

Gráfico 12. Produção de metano ao longo dos dias de incubação com o lodo doméstico.



Como mostra o Gráfico 12, a produção de metano dos três reatores inicializou-se nos primeiros 5 dias. O período de maior velocidade da produção de metano do reator que não recebeu paracetamol durou em torno de 15 dias, após esse período ocorreu uma redução na sua velocidade seguindo de forma progressiva e contínua. O reator de concentração igual a 80 mg/L apresentou maior velocidade durando cerca de 18 dias, seguindo de forma progressiva. O período de maior velocidade para o reator que possuía concentração igual a 160 mg/L do fármaco paracetamol demonstrou uma duração de cerca de 10 dias, seguindo de forma progressiva.

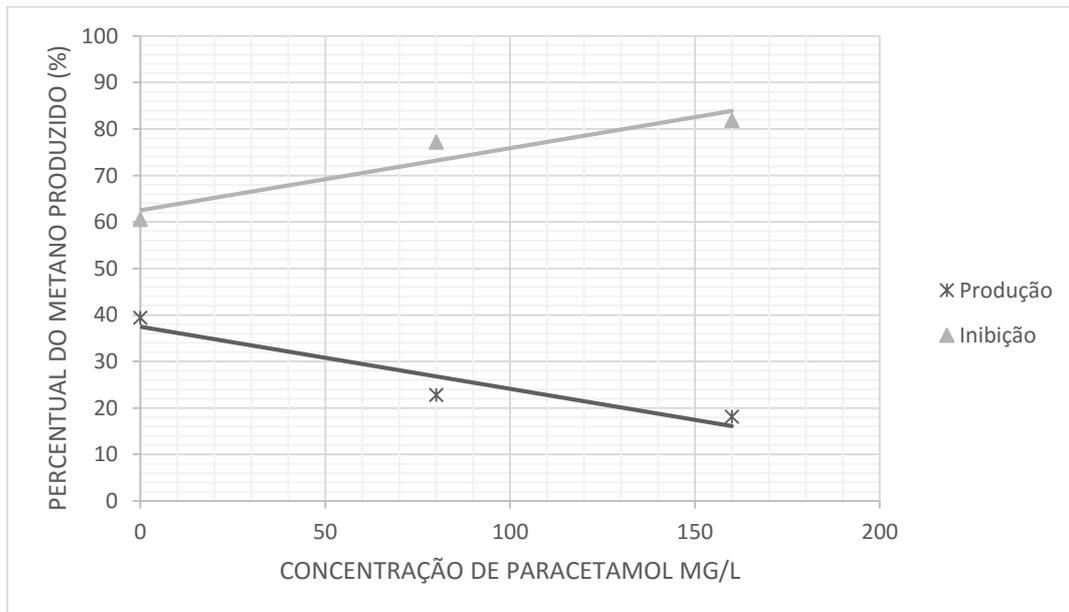
Apesar de ter ocorrido uma boa remoção da DQO como mostra a Tabela 7, a produção de metano foi afetada. No reator que não possuía paracetamol a porcentagem da produção do metano foi de apenas 39% como mostra o Gráfico 13, a medida em que foi aumentando as concentrações do paracetamol em cada reator a produção do metano foi gradativamente inibida. Para o reator com concentração igual a 80 mg/L, a produção foi de 23%, para o reator que

possuía a maior concentração, igual a 160 mg/L obteve-se uma produção de metano de apenas 18 %. De acordo com a Tabela 7, houve uma inibição da produção de metano considerável chegando a ser maior que 60% nos três reatores. Com esses resultados gerados sugere-se que ocorreu uma boa degradação de matéria orgânica, mais que nem toda a matéria orgânica degradada foi transformada totalmente em metano.

Tabela 7. Valores médios da DQO inicial e final / bruta e filtrada lodo Doméstico

Concentração de paracetamol (mg/l)	DQO bruta Inicial (mg/l)	DQO bruta Final (mg/l)	DQO removida (mg/l)	Eficiência de remoção (%)	Metano teórico (ml)	Metano produzido final (ml)	% produzido em relação ao teórico	% Inibição
0	2.611	325	2.286	88	1029	405,76	39	61
80	2.586	195	2.391	92	1019	232,22	23	77
160	3.138	145	2.993	95	1236	224,06	18	82

Gráfico 13. Porcentagens da produção e inibição do metano em relação as suas respectivas concentrações.



Quanto a inibição, o mesmo processo que ocorreu com o lodo industrial repetiu-se com o lodo doméstico. O sobrenadante apresentou uma tonalidade vermelho castanho e turvo nos reatores com adição de paracetamol como mostra a Figura 5. Supondo-se também a presença de enxofre ou ferro, que formam sais insolúveis e coloridos (FORESTI et al., 2006).

Figura 5. Coloração do sobrenadante dos reatores do teste de toxicidade.



Fonte: Própria Autora

Tratando-se da eficiência de remoção de DQO, o reator que não possuía paracetamol apresentou um percentual de 88% de remoção, já o reator de concentração igual a 80 mg/L obteve um percentual de remoção de 92%. O reator que possuía maior concentração de paracetamol obteve um percentual de remoção de 95%. Embora não ter ocorrido a total conversão de DQO em metano, conseguiu-se um excelente percentual de remoção de matéria orgânica nos respectivos reatores.

5.2.3 COMPARAÇÃO GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS NO TESTE AME

Através dos resultados obtidos durante a execução do teste da atividade metanogênica específica, utilizando biomassa anaeróbia industrial e doméstica, pode-se afirmar que:

De acordo com os resultados obtidos, os valores de AME das biomassas anaeróbias industrial e doméstica demonstraram possuir diferenças significativas entre si. Mostrando que o aumento da concentração do fármaco paracetamol de 0 até 160 mg/L há uma interferência significativa na atividade da biomassa industrial, gerando um aumento na inibição de 21% na produção de metano (Tabela 8). Quanto a biomassa de origem doméstica, os valores de AME indicaram um percentual de inibição maior quando comparado com o industrial. Quando

aumenta a concentração do fármaco paracetamol de 0 até 160 mg/L no reator, gera-se um aumento na inibição de 26%. Assim, compactuando com a pesquisa de Aquino et al. (2007) sobre a importância da determinação da capacidade da biomassa anaeróbia em produzir metano.

Tabela 8. Tabela de Efeito dos parâmetros estudados na inibição de produção de metano

	efeito	Erro padrão	Test t	p*
Efeito geral	60	2	35,921	0,0008
Concentração de paracetamol	21	4	5,118	0,04
Biomassa	26	3	7,861	0,02
Concentração de paracetamol X biomassa	0,0000	4	0,000	1,0000

* Pearson

Em termos de velocidade, através do fatorial gerado pode-se afirmar que o aumento da concentração do fármaco paracetamol de 0 até 160 mg/L, ocasionara na redução da velocidade de produção de metano de 21% para o lodo industrial, e de 12% para o lodo doméstico como mostra a Tabela 9.

Tabela 9. Tabela de Efeito dos parâmetros estudados na velocidade de degradação microbiana

	efeito	Erro padrão	Test t	p*
Efeito geral	88	7	13	0,006
Concentração de paracetamol	-72	16	-4	0,05
Biomassa	-37	13	-3	0,1
Concentração de paracetamol X biomassa	-1	16	-0	1,0

* Pearson

Quanto a comparação da degradação de DQO, devido a proximidade dos valores iniciais da DQO do reator com o lodo doméstico e com o lodo industrial, esperava-se uma eficiência de degradação com resultados parecidos, o que não ocorreu, como mostrado anteriormente. Esse déficit na eficiência da remoção pode ser explicada através da composição e resistência dos microrganismos no industrial. Este lodo normalmente recebe compostos recalcitrantes e altas cargas orgânicas, portanto são mais sensíveis no lodo doméstico que no industrial. Embora ter ocorrido uma boa degradação de matéria orgânica com os dois tipos de lodo inoculado, sugere-se que nem toda a matéria orgânica degradada foi transformada totalmente em metano, formando intermediários não identificados.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os resultados obtidos na primeira etapa concluiu-se que os laboratórios analisados não demonstraram valores médios discrepantes, apresentando resultados bem próximos para maioria dos parâmetros. Quando comparados, o fármaco paracetamol produzido pelo laboratório 2 apresentou maior grau de poluição, apresentando maiores médias nos parâmetros de DQO, pH, condutividade, turbidez, sulfato e sólidos totais.

Em termos de disposição final, um efluente com essas características apresentadas encontrasse dentro das normais padrões de lançamento de efluente segundo o CONAMA de número 410 de 2011. Podendo ser comparado segundo o CONAMA de número 357 de 2005, a corpos hídricos receptores de água doce 1, 2 e 3 após tratamento simplificado, de filtração para turbidez.

De acordo com os resultados gerados pode-se concluir que o fármaco paracetamol mesmo que em pequenas concentrações é tóxico ao meio, ocasionando na redução da produção de metano.

De acordo com os resultados de AME para o lodo industrial, quando inoculado em reatores com concentrações de 0 a 160 mg/L ocorreria uma interferência na produção de metano de 21%. Tratando-se do lodo doméstico, o resultado de AME apresentou uma percentual de inibição de 26%, para os reatores de concentração do fármaco paracetamol de 0 a 160 mg/L.

Em termos de velocidade de acordo com o fatorial gerado, o lodo doméstico apresentou menor interferência quando em concentrações de 0 a 160 mg/L, gerando uma redução de apenas 12% na velocidade de metano. Já o lodo industrial apresentou uma maior redução na velocidade da produção de metano, gerando uma interferência em cerca de 21% quando inoculado com o fármaco paracetamol em concentrações de 0 a 160 mg/L.

Tratando-se da comparação da degradação de DQO, devido à proximidade dos valores iniciais da DQO do reator com o lodo doméstico e com o lodo industrial, esperava-se uma eficiência de degradação com resultados parecidos, o que não ocorreu, como mostrado nos resultados. Esse déficit na eficiência da remoção pode ser explicado pelo período de execução dos testes.

Embora ter ocorrido uma boa degradação de matéria orgânica com os dois tipos de lodo inoculado, sugere-se que nem toda a matéria orgânica degradada foi transformada totalmente em metano, formando intermediários não identificados, sugerindo-se um estudo mais aprofundado sobre a interferência do fármaco paracetamol no sistema de digestão anaeróbia.

REFERÊNCIAS

- ABREU, D. G.; CAMPOS, M. L. A. M.; AGUILAR, M. B. R. Educação ambiental nas escolas da região de Ribeirão Preto (SP): concepções orientadoras da prática docente e reflexões sobre a formação inicial de professores de química. *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 688-693, 2008.
- ANVISA. Agência nacional de vigilância sanitária. Encontro discute propaganda e uso racional de medicamentos. 2005. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2005/091205_1.htm>. Acesso em: 22/02/2010.
- ANVISA. Agência nacional de vigilância sanitária. Medicamento Anvisa. 2009. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/pdf/bula_nova.pdf>. Acessado em 24/09/2015.
- ANSEL, H. C.; POPOVICH, N. G.; ALLEN, L. V. *Farmacotécnica: Formas farmacêuticas & sistemas de liberação de fármacos*. 6. Ed. São Paulo: Editorial Premier, p. 299-311, 2000.
- APHA. American Public Health Association. *Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater*. 22 ed. Washington: APHA, 2012.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 4ª ed., Porto Alegre: Ed. Bookman, 414p., 2010.
- AQUINO, S F.; CHERNICHARD, C. A. L.; FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; MONTEGGIA, L. O. Metodologia para Determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em Lodos Anaeróbios. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 12, n. 2, p. 192-201, 2007.
- BILLA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- BRANDÃO, A. Logística reversa: Brasil busca solução para descarte inadequado de medicamentos. *Pharmacia Brasileira*, n. 8, p. 7-14, jan/fev/mar, 2013.
- CAMPOS, J.R. *Tratamento de esgoto sanitário por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: ABES, 1999.
- CARVALHO, A.R.; OLIVEIRA, M.V.C. **Princípios básicos do saneamento do meio ambiente**. 10ª ed. ver. e ampl. SÃO PAULO: SENAC\SP, p. 14-18, 133-134, 2010.
- CESAR, A.; SANTOS, A.R.; SILVA, S.L.R. *Teste de toxicidade aquática no controle da poluição*. 4ª ed., 1997.
- CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4044-4064, 2007.
- CONAMA, 2005. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357: Dispões sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasil, 2005.

CONAMA, 2011. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n° 410: Dispões sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, completa e altera a Resolução n° 357, de março de 2005. Brasil, 2011.

COSTA, A.S.; COSTA, M. S. POLUENTES FARMACÊUTICOS: a poluição silenciosa. Ed.1, ano 3, 2011.

COSTA, C. R.; OLIVI, P. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação, v. 31, n. 7, 2008. Acessado em 21/09/2015 <http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n7/v31n7a38.pdf>

GAFFNEY, V.J.; CARDOSO, V.V.; RODRIGUES, A.; FERREIRA, ELISABETE; BENOLIEL, M.J.; ALMEIDA, C.M.M. Análise de fármacos em águas por spe-uplc-esi-Ms/Ms. Química Nova, v. 37, n. 1, p. 138-149, 2014.

GIL, E.S.; MATHIAS, R.O. Classificação e riscos associados resíduos aos químicos farmacêuticos. Revista Eletrônica de Farmácia, v. 2, n.2, p. 87-93, 2005.

JOÃO, W.S.J. Sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Pharmácia Brasileira**, n. 81, p. 29, 2011.

KATO, M.T.; SOUZA, L.F.C.; MORAIS, J.C.; CAMPOS, J.S.P.; FONSECA, R.M.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L. Manual de procedimentos do laboratório de saneamento ambiental. Olinda: Livro Rápido, 2014.

LEITE, W. R. M.; GOTTARDO, M.; PAVAN, P.; BELLI FILHO, P. Performance and energy aspects of single and two phase thermophilic anaerobic digestion of waste activatec sludge. **Renewable Energy**, v. 86, 2016.

LIBERA, J. P. M. Desenvolvimento e caracterização de comprimidos matriciais de dupla camada contendo paracetamol. 2008.

MARÇAL JÚNIOR. Introdução ao tratamento de esgoto. Curso de Treinamento de esgoto, 2001. Disponível em: <http://www.eea.eng.br/novosite/downloads/Apostila%20de%20Tratamento%20de%20Esgoto.pdf>. Acesso em: 25/09/2015.

MOURA, J. P de. Estudo do dimensionamento da produção de biogás a partir de resíduos residenciais, industriais e de matrizes suínas a partir de uma revisão da literatura. **Educação Ambiental em Ação**, n. 38, 2011. Acessado em 03/09/2015 <http://www.revistaea.org/artigo.php?idartigo=1155>

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química no novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n, 5, p. 738-744, 2003.

SAAE. Sistema Autônomo de Água e Esgoto. Sistemas de tratamento de Esgoto. 2006.

SANTELLO, F.H.; REDIGOLO, E.; TONIELLO, W.M.M.; MONTEIRO, S.C.M. Perfil da automedicação em idosos no município de Barretos\São Paulo. Informa: Ciências farmacêuticas, v. 25, n. 1, jan-mar, 2013.

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; VALLERO, M. Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges. Review in Environmental Science and BioTechnology , v. 5, p. 3-19, 2006

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3. ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade federal de Minas Gerais, 2005.