



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS ERECHIM**

CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

ALINE PAULA SCUSSEL

**TECNOLOGIAS VOLTADAS A REMOÇÃO DE ANTIBIÓTICOS E HORMÔNIOS
EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E EFLUENTES: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS
MÉTODOS EMPREGADOS**

ERECHIM

2021

ALINE PAULA SCUSSEL

**TECNOLOGIAS VOLTADAS A REMOÇÃO DE ANTIBIÓTICOS E HORMÔNIOS
EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E EFLUENTES: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS
MÉTODOS EMPREGADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador(a): Gean Delise L. Pasquali
Coorientador(a): Adriana Dervanoski

ERECHIM

2021

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Scussel, Aline Paula

Tecnologias voltadas a remoção de antibióticos e hormônios em águas superficiais e efluentes: Revisão bibliográfica dos métodos empregados / Aline Paula Scussel. -- 2021.

51 f.

Orientadora: Doutora Gean Delise Leal Pasquali

Co-orientadora: Doutora Adriana Dervanoski

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária,
Erechim, RS, 2021.

1. antibióticos. 2. desreguladores endócrinos. 3.
técnicas de remoção. 4. águas superficiais. 5.
efluentes. I. Pasquali, Gean Delise Leal, orient. II.
Dervanoski, Adriana, co-orient. III. Universidade
Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

ALINE PAULA SCUSSEL

**TECNOLOGIAS VOLTADAS A REMOÇÃO DE ANTIBIÓTICOS E HORMÔNIOS
EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E EFLUENTES: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS
MÉTODOS EMPREGADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 15/10/2021.

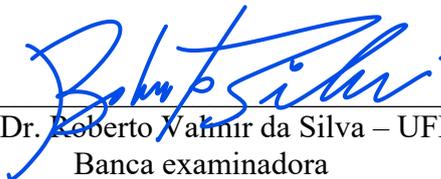
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Gean Delise L. Pasquali - UFFS
Orientadora



Prof. Dr.^a Adriana Dervanoski - UFFS
Co-orientadora



Prof. Dr. Roberto Valmir da Silva – UFFS
Banca examinadora

Prof.^a Dr.^a Cristiane Funghetto Fuzinatto - UFFS
Banca examinadora

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela vida, pelas oportunidades e por todas as bênçãos concedidas ao longo do caminho, por ter me dado forças para encarar os momentos difíceis.

Aos meu pais Marildo e Sueli, pelo carinho e por sempre acreditarem em mim, por sonharem comigo, desde o início, que seria possível realizar, obrigada por moldarem meu caráter e me fazerem quem sou hoje. Pelo amor incondicional e por abrirem mão de tanta coisa para me verem bem e realizada, por toda ajuda que me deram. A minha avó Elzira pela compreensão e apoio, pela mente aberta em tantos assuntos, por ter me aconselhado tantas vezes. Ao meu irmão Felipe, por ter sido o melhor irmão que poderia ser. Amo muito todos vocês.

Agradeço, também, ao meu marido, meu companheiro, Jonatan, por toda a força e motivação que me deu, pelo amor e carinho quando precisei chorar, por ter dado conta de tudo quando eu precisava de tempo, por ter abraçado esse objetivo junto comigo, obrigada pelos momentos leves, te amo para sempre. A minha pequena Heloísa, que mesmo sem saber, se tornou a maior fonte de inspiração e motivação de minha vida, você é minha luz e a mamãe ama você demais.

A todos meus amigos, queridos, que passaram pelos momentos mais complicados durante a graduação, que me ajudaram em diversos momentos. Obrigada principalmente à Inete, à Júlia e à Fernanda, sem vocês, nada disso teria o mesmo valor. Obrigada por compartilharem comigo tanto aprendizado e tantos momentos bons, vocês estarão sempre comigo. A minha melhor amiga da vida, Angélica, que sempre esteve comigo, apoiando-me e dando força, motivando e nunca me deixou desanimar frente as dificuldades.

Aos professores do curso, maravilhosos, obrigada por todo conhecimento repassado, pela compreensão e por contribuírem para que esse momento se tornasse possível. Agradeço especialmente à professora Gean, por ter aceitado esse desafio de me orientar, por toda a ajuda prestada, por toda a compreensão e carinho, e à professora Adriana, por sempre estar à disposição em ajudar com presteza e carinho.

Enfim, agradeço a todos e todas que fizeram parte dessa fase maravilhosa e importante da minha vida, foram tantos momentos bons e vou lembrar sempre com muito carinho.

*“Se as coisas são inatingíveis... Ora!
Não é motivo para não querê-las...
Que tristes os caminhos, se não fora
A presença distante das estrelas!”*

Mario Quintana

RESUMO

Contaminantes emergentes, como antibióticos e desreguladores endócrinos presentes em águas superficiais e subterrâneas são uma preocupação mundial. São contaminantes que se encontram no ambiente aquático em concentrações muito baixas e não são controlados nas saídas de estações de tratamento de efluentes (ETEs) e estações de tratamento de água (ETAs). Devido à baixa biodegradabilidade e a capacidade de acumulação no meio ambiente, vêm sendo estudados como causadores de diversos problemas de saúde, tanto em animais como em seres humanos. Diversos estudos indicam que os antibióticos presentes nas águas têm contribuído para o surgimento de patógenos resistentes a antibióticos. Desreguladores endócrinos são apontados por diferentes estudos como causadores de má formação e feminilização em diversas espécies da biota aquática. Desta forma esse estudo tem por objetivo identificar algumas das principais técnicas de remoção de antibióticos e hormônios estrogênicos de águas e efluentes. Este trabalho organiza uma revisão bibliográfica sendo desenvolvido seguindo alguns critérios para a escolha dos artigos científicos como a seleção da base de dados, a temporalidade dos artigos, classes terapêuticas previamente selecionadas e a definição de palavras-chave utilizadas na pesquisa. Foi possível concluir que as técnicas estudadas são eficientes na remoção dos contaminantes antibióticos e desreguladores endócrinos.

Palavras-chave: antibióticos; desreguladores endócrinos; efluentes; águas superficiais; técnicas de remoção

ABSTRACT

Emerging contaminants such as antibiotics and endocrine disruptors present in surface and groundwater are a global concern. They are contaminants found in the aquatic environment in very low concentrations and are not controlled at the outputs of wastewater treatment plant (WWTPs) and water treatment plants (WTPs). Due to their low biodegradability and ability to accumulate in the environment, they have been studied as the cause of several health problems, both in animals and in humans. Several studies indicate that antibiotics present in water have contributed to the emergence of antibiotic-resistant pathogens. Different studies pointed out endocrine disruptors as causing malformations and feminization in several species of aquatic biota. This study looks for to identify some of the main techniques for removing antibiotics and estrogenic hormones from water and effluents. This work organizes a bibliographical review being developed following some criteria for the choice of scientific articles such as the selection of the database, the temporality of the articles, previously selected therapeutic classes and the definition of keywords used in the research. It was possible to conclude that the studied techniques are efficient in removing antibiotic contaminants and endocrine disruptors.

Keywords: antibiotics; endocrine disruptors; effluents; surface water; removal techniques

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
3. REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	11
3.2 PRODUTOS FARMACÊUTICOS	12
3.2.1 Antibióticos	14
3.2.2 Fármacos desreguladores endócrinos	15
3.3 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA E EFLUENTES.....	16
4. METODOLOGIA	21
5. ANÁLISE DAS TÉCNICAS EMPREGADAS NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS	23
5.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	23
5.1.1 Ozonização	24
5.1.2 Foto-Fenton	29
5.2 PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	33
5.3 FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS	37
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
7. CONCLUSÃO	42
REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos é uma preocupação antiga e tem sido nas últimas décadas foco de intensas pesquisas. Essas, voltadas a minimização dos impactos causados por diferentes contaminantes, que podem ser de origem natural, resultado das características do ambiente ou de origem antropogênica, resultados da ação humana (MORAES; JORDAO, 2002; PARIDA et al., 2021). As substâncias de origem antropogênica encontram-se em sua grande maioria nos efluentes sanitários e industriais lançados sem o devido tratamento (STYZKO et al., 2020). Entre os contaminantes que tem tido destaque encontram-se os contaminantes emergentes. Nesta categoria enquadram-se substâncias orgânicas sintéticas e naturais, que se apresentam em baixas concentrações (microgramas, nanogramas ou picogramas), o que fez com que sua presença fosse despercebida até pouco tempo, e por isso não regulamentada pelos órgãos governamentais reguladores (como CONAMA e CONSEMA) (LIMA et al., 2017; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) os contaminantes emergentes podem ser classificados como: substâncias persistentes bioacumulativas e tóxicas; contaminantes orgânicos globais; produtos de higiene pessoal e produtos farmacêuticos; perturbadores endócrinos e ainda, mais recentemente, foram incluídas as nanopartículas.

Não se sabe ao certo quais os efeitos do acúmulo destes compostos, nem como eles se comportam no meio ambiente em relação aos seres vivos. Algumas delas podem ser de fácil degradação, outras podem ter um grau de permanência maior e não são facilmente removidas dos efluentes e dos corpos d'água pelos métodos de tratamento convencionais, ocorrendo a bioacumulação (LIMA et al., 2017).

Segundo Silva et al. (2016), a partir do momento que se tratou como um grupo potencialmente perigoso ao meio ambiente, os contaminantes emergentes estão sendo estudados com mais empenho. A fim de entender como se distribuem, seu destino final e quais efeitos causados ao meio ambiente. Ainda que se tenha muito mais informações, não são totalmente suficientes, (SILVA et al., 2016).

De acordo com Montagner, Vidal e Acayaba (2017), os contaminantes poderão ser incluídos na legislação cabível após os resultados obtidos em estudos de ecotoxicidade. Será preciso estabelecer mais claramente quais são os efeitos à saúde humana, o potencial de bioacumulação, como ocorre o transporte e qual será o destino

nos diferentes compartimentos ambientais, e a concentração que está sendo lançado no ambiente.

Nesta categoria os fármacos se caracterizam por serem substâncias químicas biologicamente ativas que foram sintetizadas com o objetivo de produzir repostas fisiológicas favoráveis em humanos, animais ou plantas (LIMA et al., 2017). Os recursos hídricos podem ser contaminados tanto por águas residuárias, provenientes de ambientes doméstico, hospitalar ou industrial, sem o devido tratamento, quanto por efluentes de estações com baixa, moderada ou inexistente eficiência de remoção (BOTTONI et al., 2010; MELO et al., 2009). Além disso, os fármacos podem atingir corpos d'água via lançamento de lixiviados de aterro e drenagens superficiais agrícolas (LIMA et al., 2007).

Já se sabe que os fármacos podem causar diversos efeitos prejudiciais à biota aquática, podendo propiciar diversos danos em seus órgãos e estrutura, em seu metabolismo e até mesmo alterações sexuais (BERGMAN et al., 2012; SANTOS, 2011). Diversos estudos realizados expondo microrganismos e animais a fármacos, em laboratório, comprovaram efeitos de toxicidade, genotoxicidade e alterações endócrinas. Além disso, evidências de bactérias patogênicas resistentes foram relatadas (LIMA et al., 2007; PARIDA et al., 2021; RATHI et al., 2021).

Devido aos potenciais efeitos tóxicos ao meio ambiente e a saúde humana, destaca-se a necessidade de estudar de forma efetiva quais as principais técnicas que podem minimizar estes efeitos nocivos. Assim, justifica-se estudos voltados ao entendimento desta problemática, a fim de propor soluções efetivas para a remoção destes compostos considerados contaminantes emergentes. Sob este contexto o presente trabalho buscará apresentar um estudo de revisão bibliográfica, voltado as técnicas de remoção dos fármacos das categorias antibióticos e desreguladores endócrinos presentes em águas superficiais e efluentes.

Este trabalho teve como objetivo organizar uma revisão bibliográfica, a fim de identificar as principais técnicas de remoção dos fármacos antibióticos e desreguladores endócrinos presentes nos efluentes e em águas superficiais e apresentar quais destas técnicas têm se mostrado mais eficientes na remoção destes compostos em estudo.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

A presença de produtos químicos conhecidos como contaminantes emergentes em águas residuais e superficiais são conhecidas e representam uma ameaça potencial para as funções ecológicas dos corpos receptores (STYSZKO et al., 2020).

O termo “contaminantes emergentes” é utilizado para definir os riscos ambientais associados à descarga de novos poluentes com consequências imprevisíveis, porém com risco de danos graves (RATHI et al., 2021). Grandes avanços na identificação de contaminantes orgânicos de efluentes industriais incluem a criação de novos métodos analíticos para identificar novos contaminantes encontrados (RATHI et al., 2021).

De acordo com Styzko et al. (2020), os contaminantes são inseridos nos sistemas de água por diversas fontes, como esgoto, indústria, agricultura, lixiviado de aterro, etc. Trabalhos anteriores, mencionados pelo autor, indicaram que o efluente proveniente das estações de tratamento de águas residuais é um dos principais responsáveis pela descarga dos mesmos nos meios aquáticos.

Rathi et al. (2021) mostram que a principal fonte de contaminação por esses contaminantes é proveniente da indústria farmacêutica, produtos usados para higiene pessoal, despejos da produção de fertilizantes, hormônios, antibióticos, pesticidas, produtos de limpeza, cosmético e produtos de beleza, compostos fluorados, entre outros.

A maior preocupação quanto aos contaminantes é o que eles causam no organismo humano e no organismo da fauna aquática. A desregulação endócrina já foi observada e atribuída a essas substâncias, como por exemplo alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, policlorados de bifenilas, bisfenol A, substâncias farmacêuticas, substâncias naturais como, estrogênios naturais e fitoestrogênios. (BILA; DEZOTTI, 2007; PARIDA et al., 2021).

Muitos problemas são relatados na literatura por causa dessas substâncias. Visando um controle das mesmas, a União Européia e a USEPA, que são influências importantes para todo mundo, listaram diversas dessas substâncias para monitoramento, que podem ser consideradas na legislação como parâmetros de potabilidade de água em alguns anos. Assim, existe uma preocupação contínua com relação a presença destes compostos e seus efeitos a longo prazo.

3.2 PRODUTOS FARMACÊUTICOS

O estudo de Oaks et al. (2004) indicou que a alta taxa de mortalidade de três espécies de abutres, na Índia e no Paquistão foi causada pelo diclofenaco, um analgésico bastante utilizado, também utilizado como anti-inflamatório. Essas mortes estavam associadas a insuficiência renal e, conseqüentemente, acúmulo de ácido úrico em todo o corpo. Este estudo demonstrou a necessidade de pesquisas voltadas a entender estes efeitos, visto que se desconhecia até então os efeitos ecotoxicológicos das drogas na vida selvagem.

Os fármacos prescritos ou não, podem ser consumidos em casa, como também podem ser medicamentos que são aplicados em clínicas e hospitais (HEBERER, 2002). Somente uma parcela das substâncias são absorvidas pelo organismo. Mulroy (2001) afirma que entre 50% a 90% destas substâncias são excretadas pelo corpo humano, e por estarem presentes no esgoto doméstico ou hospitalar, podem chegar ao meio ambiente e permanecem no mesmo. A degradação de alguns compostos, tanto química como biológica é baixa causando um acúmulo no mesmo.

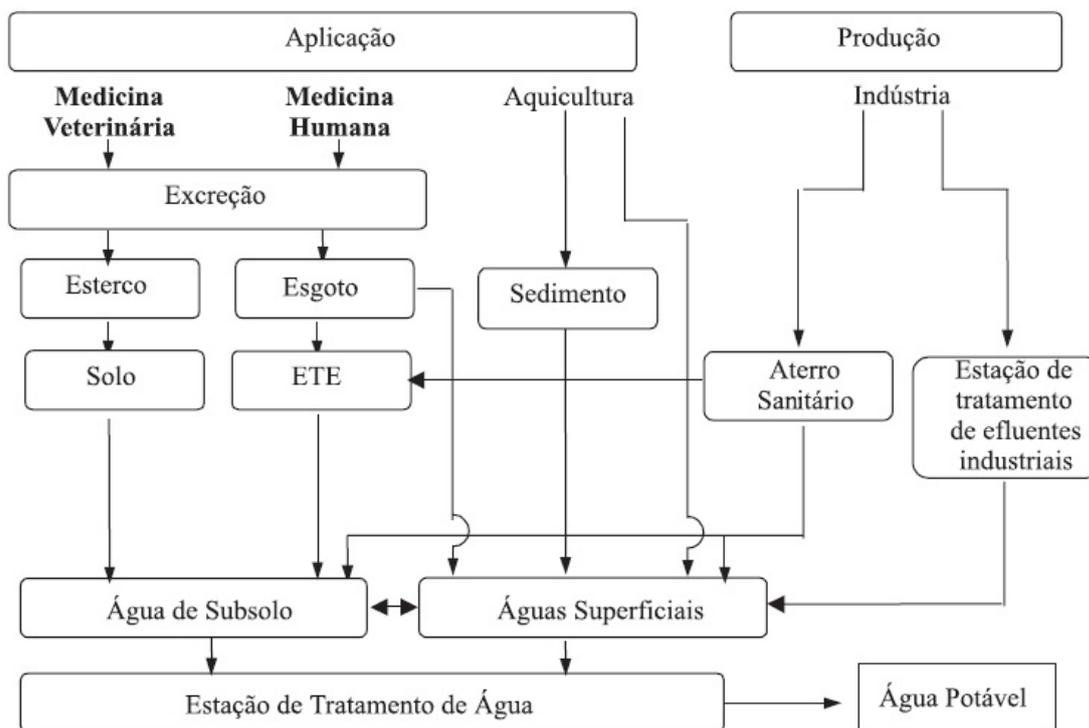
De acordo com Bila e Dezotti (2003), os fármacos são feitos para manter as propriedades químicas para que se atinja o propósito terapêutico, por isso muitos possuem baixa biodegradabilidade e são lipofílicos, dificultando a sua remoção nas estações de tratamento de efluentes (ETEs) e nas estações de tratamento de água (ETAs).

Os medicamentos administrados em animais também contribuem para a contaminação das águas, principalmente os animais confinados. Seu excremento é muitas vezes utilizado como adubo em lavouras, e após a chuva, os fármacos administrados que não foram degradados, são carregados para dentro dos corpos d'água (BILA; DEZOTTI, 2007).

Outra fonte de contaminação possível é a disposição de resíduos de medicamentos em aterros sanitários. Sem a devida manutenção, estes acabam por contaminar as águas subterrâneas. Quando o lodo de reatores, resultante do tratamento de efluentes é aplicado como adubo na agricultura, também pode ser considerado como fonte de contaminação, pois as águas da chuva transportam esses contaminantes para as águas (BILA; DEZOTTI, 2007; LIMA et al., 2017).

A Figura 1 demonstra como os contaminantes possivelmente percorrem os caminhos até serem dispostos no meio ambiente.

Figura 1: Possíveis rotas de fármacos no ambiente.



Fonte: Bila; Dezotti (2003)

É interessante notar, a partir da Figura 1, que o destino é majoritariamente percorrido para os ambientes aquáticos superficiais, exceto quando a contaminação percola pelo solo, encontrando as águas subterrâneas. A fauna aquática é a mais atingida pela contaminação. Porém, as águas superficiais que são utilizadas para consumo humano, e passam apenas pelos tratamentos convencionais, também estão sujeitas a contaminação. Com base nestes estudos, surgiu na última década uma preocupação com relação aos efeitos destas substâncias nos organismos vivos a longo prazo.

Fonseca et al. (2021), encontraram nas águas estuárias da região do Tejo em Portugal, 66 resíduos farmacêuticos presentes nas águas superficiais e em algumas espécies da fauna aquática local. Dezesesseis dessas substâncias, de sete classes terapêuticas diferentes, com concentrações ambientais que variaram de 42 a 1762 ng/L, demonstrando que há um elevado risco ambiental de contaminação ecológica, principalmente devido a detecção do antibiótico amoxicilina e dos fármacos losartana e irbesartana.

3.2.1 Antibióticos

Essa classe terapêutica é uma das mais usadas e conhecidas, levando em consideração que os antimicrobianos são substâncias tanto de origem natural, os antibióticos, quanto de origem sintética, os quimioterápicos, que tem a função de inibir o crescimento de microrganismos ou destruí-los (MOTA et al., 2010).

Segundo Kümmerer (2009), há mais de 250 substâncias químicas diferentes que estão catalogadas como antibióticos para uso na saúde humana e animal em todo o mundo. A partir da análise de dados da literatura científica e sistemas de vigilância nacionais e regionais de 71 países, o uso de antibióticos está crescendo constantemente em todo o mundo, ressaltando que o aumento se deve, principalmente, ao aumento da demanda em países em desenvolvimento (Gelband et al., 2015).

Bergman et al. (2012) evidenciam que os trabalhos disponíveis na literatura, em sua maioria, estudam os efeitos dos antibióticos presentes nos recursos hídricos. Os mesmos apresentam altos riscos ao ecossistema e a saúde humana, a médio e longo prazos, principalmente contribuindo no aumento dos patógenos resistentes.

O que muito preocupa os estudiosos quanto a falta de controle dessas substâncias no ambiente, é o surgimento de microrganismos patogênicos resistentes a antibióticos, não sabendo ao certo quais as consequências disso para o ecossistema (LIMA et al., 2014).

A resistência das bactérias aos antibióticos tornou-se uma preocupação mundial. Pessoas infectadas por bactérias resistentes aos medicamentos são mais propensas a terem quadros clínicos piores e, possivelmente, virem à óbito. Isso acarreta também um problema social, pois serão consumidos mais recursos hospitalares e públicos para o tratamento das mesmas (OPAS, 2021).

Rodriguez-Mozaz et al. (2020) realizaram um amplo estudo de monitoramento de antibióticos presentes em efluentes já tratados, sendo monitoradas 53 substâncias de 10 classes distintas. As amostras foram coletadas em ETEs de 7 países sendo eles: Portugal, Espanha, Chipre, Irlanda, Alemanha, Finlândia e Noruega. De acordo com os autores, as ETEs operavam em conformidade com os padrões estabelecidos pela União Europeia (UE), porém, 17 das 53 substâncias foram detectadas. As concentrações variaram de 3 ngL⁻¹ até 5 ngL⁻¹ (RODRIGUEZ-MOZAZ et al., 2020). A Tabela 1 apresenta essas substâncias antibióticas (grupo químico *versus* antibiótico) encontradas em ETEs da Europa.

Tabela 1: Substâncias antibióticas encontradas em ETEs da Europa.

Grupo químico	Antibiótico
Cefalosporinas	Cefalexina
Inibidores da diidrofolato redutase	Trimetoprima
Fluoroquinolonas	Ciprofloxacino
	Enrofloxacina
	Ofloxacino
	Orbifloxacina
Lincosamidas	Clindamicina
Macrolídeos	Azitromicina
	Claritromicina
Antibióticos nitroimidazol	Metronidazol
Penicilinas	Ampicilina
Quinolonas	Ácido nalidíxico
	Ácido oxolínico
	Ácido pipemídico
Sulfonamidas	Sulfametoxazol
	Sulfapiridina
Tetraciclina	Tetraciclina

Fonte: adaptada de RODRIGUEZ-MOZAS et al. (2020).

3.2.2 Fármacos desreguladores endócrinos

Os estudos sobre os efeitos dos desreguladores endócrinos, ou perturbadores endócrinos estão cada vez mais presentes na literatura. O efeito dessas substâncias no organismo dos seres vivos pode afetar o crescimento, a saúde e a reprodução dos mesmos. São substâncias que afetam diretamente os órgãos endócrinos, ou seja, que são responsáveis pela produção e secreção de hormônios (BILA; DEZOTTI, 2007; GARCÍA et al., 2020).

De acordo com a União Europeia (2021), “um desregulador endócrino é uma substância ou mistura exógena que altera as funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa efeitos adversos à saúde num organismo intacto, ou na sua descendência, ou (sub) populações”.

Dentre inúmeras substâncias catalogadas, para este trabalho, o foco de interesse são os desreguladores endócrinos que estão presentes em produtos farmacêuticos, como as pílulas anticoncepcionais e os hormônios estrogênicos sintéticos. Serão considerados, também, os hormônios que são produzidos naturalmente pelos corpos de animais e seres humanos, por estarem associados, na maioria das vezes.

Rodgers-Gray et al. (2001), avaliaram uma anomalia nas gônadas da espécie de peixe *Rutilus rutilus*, a qual foi exposta a efluente tratado proveniente de uma ETE do Reino Unido. Foi constatado que houve uma feminilização dos dutos reprodutivos nos peixes masculinos e aumento dos níveis de vitelogenina (VTG), que é uma proteína plasmática dependente de estrogênio específica para fêmeas, relacionado a presença de estrogênios nesse efluente.

Guellard et al. (2020) testaram a exposição da espécie de peixes da espécie Góbio Redondo a uma dose suprafisiológica de 17β -estradiol, um estrogênio natural, a curto prazo. Os resultados demonstraram que, mesmo sendo a curto prazo, houve alterações na resposta fisiológica nas gônadas dos peixes, nas fases estudadas de pré-desova, desova, desova tardia e não desova, indicando que este estrogênio afeta os peixes na natureza.

Devido a diversos problemas relatados por autores mundialmente, Tang et al. (2021), fizeram uma análise da concentração média de 17α -etinilestradiol, em águas superficiais em todo o mundo, tendo como resultado, a classificação dos países em ordem decrescente: Vietnã ($27,7 \text{ ngL}^{-1}$), Camboja ($22,1 \text{ ngL}^{-1}$), China ($21,5 \text{ ngL}^{-1}$), Laos ($21,1 \text{ ngL}^{-1}$), Brasil ($13,6 \text{ ngL}^{-1}$), Argentina ($9,6 \text{ ngL}^{-1}$), Kuwait ($9,5 \text{ ngL}^{-1}$), Tailândia ($8,8 \text{ ngL}^{-1}$), Indonésia ($7,6 \text{ ngL}^{-1}$) e Portugal ($6,6 \text{ ngL}^{-1}$). Alguns países da Europa incidiram concentrações de 29 a 187 vezes o padrão de qualidade estabelecido.

3.3 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA E EFLUENTES

A preocupação com a qualidade das águas é antiga, porém, poucos avanços relacionados a tecnologias de tratamento são aplicados em ETEs e ETAs. Diversas opções de tratamento são disponibilizadas por meio de estudos e experimentos, mas somente em casos específicos é que são implementados.

Considerando esses aspectos, no Brasil, segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) de 2019 demonstrado no Quadro 1, é possível perceber a porcentagem de esgotos tratados e acesso a água por meio de rede de abastecimento. A região Norte apresenta o pior cenário entre as regiões do país.

Quadro 1: Níveis de atendimento com água e esgoto, segundo macrorregião (Brasil 2019).

Macrorregião	Índice de atendimento com rede (%)				Índice de tratamento dos esgotos (%)	
	Água		Coleta de esgotos		Esgotos gerados	Esgotos coletados
	Total	Urbano	Total	Urbano	Total	Total
	IN055	IN023	IN056	IN024	IN046	IN016
Norte	57,5	70,4	12,3	15,8	22,0	82,8
Nordeste	73,9	88,2	28,3	36,7	33,7	82,7
Sudeste	91,1	95,9	79,5	83,7	55,5	73,4
Sul	90,5	98,7	46,3	53,1	47,0	94,6
Centro-Oeste	89,7	97,6	57,7	63,6	56,8	93,2
Brasil	83,7	92,9	54,1	61,9	49,1	78,5

Fonte: BRASIL (2019).

Em um panorama mundial, as melhores perspectivas de acesso ao saneamento básico são de países mais desenvolvidos, ou seja, que possuem os maiores PIBs per capita do mundo. Observando o índice de acesso universal ao saneamento básico de 2019, que considerou 155 países, os países com maiores PIBs ocupam posições mais elevadas. Alguns países chegaram a 100% de universalização, como Estados Unidos, Coreia do Sul, Áustria, Austrália, entre outros, de acordo com o ranking. Consequentemente, são os países que mais atendem a população com os serviços de água tratada e coleta e tratamento de esgotos (COUNTRIES OF THE WORLD, 2019).

Conforme definida pela Diretiva 91/271/CE da União Européia, para que as águas residuárias possam ser lançadas em corpos hídricos é preciso, minimamente passar por um processo que envolve geralmente um tratamento biológico com decantação secundária ou outro processo em que sejam respeitados os requisitos que constam na lei (UNIÃO EUROPÉIA, 1991). As autoridades precisam autorizar o lançamento após o tratamento e especificar as concentrações máximas dos parâmetros, como DBO, DQO, sólidos em suspensão e avaliar a eficiência de remoção (WESSLING, 2011).

No Brasil, a resolução 357 do CONAMA de 2005 é que delibera sobre os padrões de qualidade e parâmetros ambientais para o enquadramento dos corpos de água em suas respectivas classes, também estabelece condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 2005). Esta resolução foi atualizada pela Resolução CONAMA 430 de 2011, sendo que suas alterações foram basicamente voltadas aos padrões de lançamento de efluentes, no entanto deve-se destacar que nenhum parâmetro relacionado a contaminantes emergentes foi inclusa nas alterações.

De acordo com Libânio (2010), as tecnologias de tratamento de água englobam praticamente três etapas no processo: clarificação, filtração e desinfecção. Quando a filtração não for suficiente, por causa da má qualidade da água bruta, insere-se o processo de clarificação, que consiste em coagulação, floculação e decantação/flotação, visando a remoção sólidos suspensos. A filtração busca a remoção de sólidos dissolvidos e microrganismos. A desinfecção é a etapa principal, e pode ser a única, se a água bruta de captação for de boa qualidade, e tem finalidade de inativar os microrganismos que permaneceram (LIBÂNIO, 2010).

A remoção das substâncias no processo de clarificação pode ocorrer pela atração das partículas aos coloides, gerados a partir dos coagulantes que são adicionados na água. Esses coloides são desestabilizados e agregados entre si, quando ocorre o processo de floculação, seguido depois da sedimentação (ADAMS et al., 2002). Quando os coloides são removidos, as substâncias são removidas concomitantemente. Esse processo é utilizado tanto em ETEs quanto em ETAs para remoção da turbidez. A Figura 2 apresenta um fluxograma ilustrativo das etapas e operações unitárias do tratamento convencional de água.

Figura 2: Fluxograma típico da tecnologia de tratamento convencional de água.



Fonte: adaptado de Libânio (2010).

O tratamento de efluentes, tecnicamente, está classificado em tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário. No tratamento preliminar é onde são removidos os sólidos grosseiros, as gorduras e a areia, onde são utilizadas peneiras ou grades, caixas de areia e se necessário, tanques de retenção de gorduras e graxas (SASAKI, 2012). No tratamento primário é onde ocorre a remoção de sólidos em suspensão. Estes podem ser removidos significativamente utilizando o processo de sedimentação, onde o lodo gerado é removido dos decantadores e encaminhado para tratamento, ou posterior finalidade (SASAKI, 2012). O tratamento secundário consiste no tratamento biológico para remoção da demanda bioquímica de

oxigênio (DBO), através de decomposição aeróbia ou anaeróbia, realizada por microrganismos (SASAKI, 2012). Finalizando o tratamento, a terceira fase é a desinfecção e, se necessária, a remoção dos nutrientes Fósforo e Nitrogênio. Nos casos onde há necessidade, é feita também a remoção de metais pesados e compostos não biodegradáveis (SASAKI, 2012).

As águas superficiais são as mais utilizadas para o despejo de efluentes em todo o mundo, ao mesmo tempo que são as mais utilizadas para abastecimento de água para diversos fins (MASTERS; ELA, 2008). Problemas causados por fontes pontuais de contaminação por efluente despejado sem tratamento adequado, tanto sanitário quanto industrial, são demasiadamente preocupantes. Porém, as fontes de poluição por cargas difusas de lançamento de efluentes são muito mais difíceis de gerir, muitas vezes sendo desprezadas até mesmo por países mais desenvolvidos, já que nem sempre é possível medir, controlar ou identificar as mesmas (BISWAS et al., 2009).

Lima et al. (2014) realizaram uma pesquisa de remoção dos contaminantes sulfametoxazol, diclofenaco, bisfenol-A, etinilestradiol, estrona e estriol, em águas naturais de baixa e alta turbidez, após os processos de coagulação, floculação e sedimentação. Os coagulantes utilizados foram cloreto de polialumínio e sulfato de alumínio, os resultados obtidos foram classificados como de baixa remoção e não eficiente, sendo os melhores: 40% estrona, 39% estradiol e 35% etinilestradiol, utilizando o cloreto de polialumínio, e 71 % de sulfametoxazol utilizando o sulfato de alumínio.

Adams et al. (2002) avaliaram a remoção de sete substâncias antibacterianas: carbadox, sulfacloropiridazina, sulfadimetoxina, sulfamerazina, sulfametazina, sulfatiazol, trimetoprim, de águas naturais do Rio Missouri, por diversos métodos de tratamento de água, inclusive pelo convencional de coagulação, floculação e sedimentação. Os coagulantes utilizados foram sulfato de alumínio e sulfato férrico, porém, os resultados não foram significativos, entre 0 e 5%. Choi et al. (2006) testaram diferentes métodos de remoção de bisfenol-A e nonilfenol, inclusive por clarificação, utilizando sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio e sulfato de ferro como coagulantes. Os resultados obtidos ficaram entre 0 e 7% de remoção.

Uma observação feita por Bianchetti (2008), que estudou a remoção de etinilestradiol de água sintética (baixa e alta turbidez), é que houve pouca adsorção do contaminante às partículas de argila, pois a pesquisa foi realizada em escala de bancada, utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes, e a remoção foi inferior a 5%.

Já a pesquisa realizada em Galiza na Espanha, por Carballa et al. (2004), avaliou a eficiência de remoção de várias substâncias, sendo as de maior interesse dois anti-inflamatórios (ibuprofeno e naproxeno), dois hormônios estrogênicos naturais (estrona e 17 β -estradiol) e um antibiótico (sulfametoxazol), pois foram identificadas em quantidades maiores. A remoção final foi de 60% para o sulfametoxazol, de 40-65% para os anti-inflamatórios e em torno de 65% de remoção para o 17 β -estradiol. As concentrações de estrona aumentaram devido a oxidação causada ao 17 β -estradiol no tanque de aeração.

4. METODOLOGIA

Este trabalho organiza uma revisão bibliográfica sendo desenvolvido seguindo alguns critérios para a escolha dos artigos científicos. Esses critérios são: a seleção da base de dados, a temporalidade dos artigos, classes terapêuticas previamente selecionadas e a definição de palavras-chave utilizadas na pesquisa.

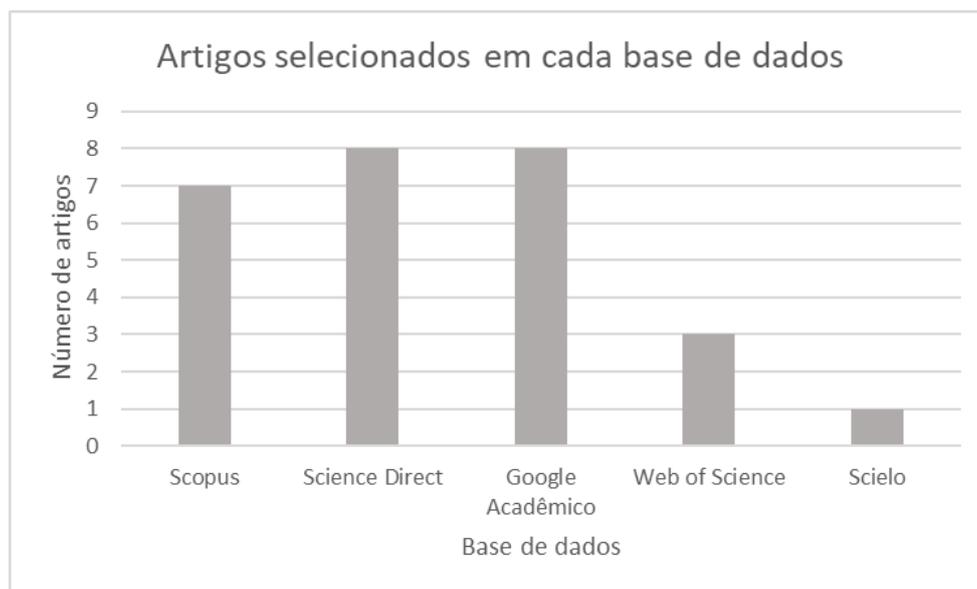
Os artigos científicos foram obtidos em base de dados internacionais com relevância científica, como o portal Science Direct, Web of Science, Scientific Electronic Library Online (SCIELO), Google Acadêmico, Scopus. Quanto às palavras-chaves, os termos que foram utilizados na pesquisa foram: “removal, antibiotic, estrogenic hormones, surface and groundwater”.

Os resultados foram filtrados, ano a ano, com o recorte de tempo de 2000 a 2021, onde foram selecionados de 5 a 6 artigos por ano, a fim de identificar quais as técnicas que mais foram estudadas. Estes artigos selecionados foram lidos e classificados de acordo com a metodologia utilizada no processo de tratamento das águas, a eficiência na remoção do contaminante foco e seu potencial de uso.

Foram escolhidos 27 artigos dos que haviam sido previamente selecionados, que foram resumidos e inseridos em tabelas. Quatro técnicas diferentes foram bastante citadas: ozonização, foto-Fenton, processos de adsorção e separação por membranas. A escolha temporal dos artigos foi realizada visando a escolha do mais antigo encontrado nas bases de dados sobre o assunto, até os trabalhos publicados mais recentes.

A Figura 3 apresenta o gráfico com as bases de dados utilizadas na pesquisa, bem como a Tabela 2 com as revistas onde esses artigos foram publicados.

Figura 3: Número de artigos retirados das bases de dados utilizadas na pesquisa.



Fonte: autora, 2021

Tabela 2: Relação das revistas onde os artigos foram publicados

Revista de publicação	Número de artigos selecionados
Journal of Hazardous Materials	6
Chemical Engineering and Journal	3
Environmental Science and Technology	3
Water Research	2
Jou. of Photochemistry and Photobiology	2
Chemosphere	1
Desalination	1
Ozone: Science and Engeneering	1
Applied Catalysis: Environmental	1
Journal of Membrane Science	1
Scientific Reports	1
Water Science and technology	1
Separation and Purification Technology	1
Environmental Research	1
Cerâmica	1
Jou. of Environmental Management	1

Fonte: autora, 2021.

5. ANÁLISE DAS TÉCNICAS EMPREGADAS NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS

Com o avanço da preocupação mundial sobre os fármacos e desreguladores endócrinos presentes nas águas superficiais e águas para abastecimento, considerando os danos que causam ao ambiente e a fauna. É de fundamental importância que sejam desenvolvidos cada vez mais estudos voltados à remoção dos mesmos, a fim de amenizar os problemas causados.

5.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Quando a ineficiência de alguns métodos para tratamento de águas e efluentes é constatada, surgem novas alternativas que suprem as necessidades. Os POAs surgiram nesse conceito, apresentando-se como uma boa alternativa para degradação de contaminantes que possuem alta estabilidade química (NASCIMENTO et al., 2017).

O princípio do bom funcionamento desses métodos é a geração de radicais livres reativos, principalmente o radical hidroxil (OH^*), que possui características altamente oxidantes, apresentando potencial de oxidação de 2,8 V, sendo muito utilizados para a remoção ou degradação de substâncias não biodegradáveis (ARAÚJO et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2017).

Os radicais hidroxil são gerados a partir das reações de agentes com alto poder oxidante e são classificados em sistemas homogêneos, que utilizam peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e luz ultravioleta (UV), e heterogêneos que utilizam catalisadores sólidos, óxidos ou materiais fotoativos, como o dióxido de titânio (TiO_2) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; BILA et al., 2008). O potencial de oxidação de agentes que são bastante utilizados em sistemas de POAs constam na Tabela 3.

Tabela 3: Potencial de oxidação de algumas espécies químicas.

ESPÉCIE	POTENCIAL DE OXIDAÇÃO (V)
Flúor	3,00
Radical hidroxila (OH)	2,80
Oxigênio atômico (O (¹ D))	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Permanganato de potássio (íon)	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Oxigênio molecular (O ₂)	1,23
Iodo	0,54

Fonte: adaptada de Teixeira e Jardim (2004).

Diversos são os sistemas homogêneos e heterogêneos dos POAs, abaixo, na Tabela 4, estão listados os principais processos.

Tabela 4: Sistemas de Processos Oxidativos Avançados

Sistemas homogêneos	Com irradiação	H ₂ O ₂ / UV Foto-Fenton O ₃ / UV
	Sem irradiação	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ O ₃ / H ₂ O ₂ Cavitação
Sistemas heterogêneos	Com irradiação	TiO ₂ / O ₃ / UV TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV TiO ₂ / UV
	Sem irradiação	Eletro-Fenton Eletroquímico

Fonte: adaptada de Nascimento et al. (2017).

Desses processos, alguns são utilizados em estudos para a remoção de fármacos e hormônios dos efluentes e de águas superficiais.

5.1.1 Ozonização

É um dos processos mais antigos e bastante utilizado na Europa para tratamento de água, por causa do seu efeito desinfetante. Ocorre por meio da inserção de bolhas de

ozônio em um reator contendo efluente ou água, e para que ocorra o processo de transferência do ozônio gasoso para o líquido no reator, é necessário que haja um certo tempo de detenção. Nesse sistema, o ozônio molecular e o radical hidroxil são os agentes oxidantes, o processo de desinfecção ocorre pela ação do ozônio e a degradação do contaminante ocorre pela ação dos dois agentes (BAPTISTUCCI, 2012; BILA et al., 2008).

A ozonização combinada com outros processos ou agentes oxidantes pode ser muito mais eficiente, como a combinação com UV, H_2O_2 ou outros catalisadores, que favorecem a formação do radical hidroxil, potencializando o efeito (Bila et al., 2008).

O que agrega custo ao processo é o fato de que o ozônio demanda muita energia para que seja gerado *in situ* nos reatores, pois é um gás muito instável. Existem diversos meios de gerar ozônio, por meio de oxigênio puro, ar, ou até mesmo água pura (PACHECO, 2012).

De acordo com Sasaki (2011) a ozonização é uma técnica bastante eficiente quando se estuda a remoção de fármacos e hormônios estrogênicos da água e de efluentes. Segundo a pesquisa, nem sempre ocorre a mineralização dos poluentes utilizando doses de ozônio que tenham viabilidade econômica para uso em escala real, e ainda é importante conhecer quais subprodutos serão formados, incluindo a avaliação dos seus efeitos, pois podem ser tóxicos.

Um dos estudos mais antigos encontrado nas bases de dados para pesquisa, utilizando ozonização para a remoção de antibióticos, foi de Balcioğlu e Ötker (2003). Esse estudo avaliou o quanto a ozonização e a ozonização com adição de H_2O_2 tornariam os contaminantes biodegradáveis. Como resultado, concluíram que a ozonização com valores de pH naturais seria uma técnica promissora para tratamento de água contendo antibióticos, sendo um resultado bastante notável a remoção de 100% da DQO na solução com penicilina.

Ternes et al. (2003) realizaram um estudo sobre o efeito da ozonização e desinfecção por UV analisando o efluente proveniente de uma ETE na Alemanha. Foram identificadas 5 substâncias antibióticas. As concentrações de ozônio utilizadas foram de 5 mgL^{-1} , 10 mgL^{-1} , e 15 mgL^{-1} , como teste adicional, em uma das colunas do experimento foi adicionado H_2O_2 , porém somente com o ozônio, nas concentrações de 10 mgL^{-1} e 15 mgL^{-1} , foi possível diminuir as concentrações dos contaminantes para abaixo do limite de detecção.

Com objetivo de avaliar a oxidação do anticoncepcional 17α -etiniestradiol durante o processo de ozonização, Huber et al. (2004), avaliaram se as concentrações de O_3 empregadas em ETAs ou ETEs no processo de desinfecção são eficientes para remoção da atividade estrogênica, utilizando uma tela de estrogênio de levedura para avaliação. Os resultados obtidos foram que a estrogenicidade foi removida de forma significativa, porém, não foi completamente removida. Esse experimento demonstrou que a ozonização é bastante eficaz para tratamento de água contendo hormônios.

Huber et al. (2005) realizaram suas pesquisas avaliando efluentes de águas residuais municipais da Suíça, foram tratados em uma planta piloto que consistia em duas colunas operando em série, e um gerador de ozônio. Em somente uma das colunas foi injetado O_3 , as concentrações variaram de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ até 5 mgL^{-1} , as substâncias antibióticas e estrogênicas que foram estudadas são: carbamazepina, 17α -etinilestradiol, sulfametoxazol e roxitromicina. A remoção alcançada foi maior que 90% para todas essas substâncias.

A pesquisa realizada por Witte et al. (2008) buscaram avaliar a remoção da substância ciprofloxacina utilizando um reator com colunas de bolhas, com três valores de pH diferentes (3, 7 e 11) pelos processos de ozonização e O_3/H_2O_2 . O melhor resultado obtido foi a remoção de 95% de ciprofloxacina no pH ajustado em 7, com tempo de contato de 65-70 minutos.

Jung et al. (2012) buscaram avaliar o comportamento do antibiótico ampicilina sob efeito da ozonização. Como resultado, a ampicilina foi removida em todas as condições estabelecidas, 35-42% de COT foi mineralizado em 90 minutos de ozonização e houve 80% de remoção da DQO em $\text{pH} = 9$. Foi acrescentado que em $\text{pH} = 5$, o mais baixo, houve maior toxicidade dos subprodutos gerados da reação e uma menor biodegradabilidade, sugerindo que são necessárias condições de pH mais altas para a remoção da substância.

Yin et al. (2017) trazem uma proposta de utilização de óxidos de grafeno (OG) como catalizador do processo de remoção do antibiótico sulfametoxazol. Primeiramente testando a eficiência de remoção somente com ozonização, para que fosse possível constatar que há diferença entre os métodos. Depois utilizando óxido de grafeno reduzido (OGr) juntamente com o processo de ozonização, depois o catalisador OGr dopado com nitrogênio (OGN) mais a ozonização, o catalisador OGr dopado com fósforo (OGP) juntamente com a ozonização, para finalizar, testou a remoção utilizando o grafeno como material adsorvente. O tempo de detenção do estudo foi de ozonização por 5 minutos

obtendo 62% de remoção para ozonização pura, 83% de remoção utilizando o GOr como catalisador, 95% quando utilizado o OGN e 99% de remoção quando utilizado o OGP. Não houve tanta adsorção da substância aos materiais, porém, pode-se constatar que houve uma boa melhora da remoção utilizando os óxidos de grafeno e óxidos de grafeno modificados juntamente com a ozonização.

Lu et al. (2019) também estudaram a ozonização catalítica, utilizando $MgMnO_3$ como catalisador bifuncional e radiação UV para desinfecção. Os antibióticos que foram avaliadas nesse estudo foram sulfametoxazol (50 mgL^{-1}), tetraciclina (50 mgL^{-1}), ciprofloxacina (25 mgL^{-1}) e trimetoprima (50 mgL^{-1}). Os resultados obtidos foram bastante interessantes, sendo 94,7% para sulfametoxazol, 88,4% para tetraciclina, 97,8% para ciprofloxacina e 76,3% para trimetoprima. O estudo ainda traz que a porcentagem de aumento de eficiência na remoção causada pelo catalisador que variou de 30,3% até 47,6%, para cada tipo de antibiótico.

Chen e Wang (2021) estudaram a degradação e a mineralização do sulfametoxazol pelos processos de ozonização, radiação ionizante e o processo combinado entre os mesmos. O procedimento de ozonização do sulfametoxazol foi realizado em um reator de vidro, o ozônio foi gerado com um gerador de laboratório. O O_3 foi alimentado continuamente no reator de vidro, em uma taxa de $0,3 \text{ Lmin}^{-1}$, em uma solução de 500 mL com concentração de sulfametoxazol a 20 mgL^{-1} , e o valor inicial de pH foi de 5,2. O processo de irradiação também foi realizado com solução idêntica utilizada no processo anterior, e usando uma fonte de radiação de Cobalto-60 (^{60}Co), várias doses de radiação ionizante absorvidas foram calculadas de acordo com o tempo de radiação (0,25-5,0 kGy).

No processo combinado, primeiramente a solução foi tratada com O_3 e posteriormente com o processo de irradiação. Paralelamente, foi avaliada a mineralização das substâncias sulfametazina e sulfanilamida. Os resultados obtidos mostraram que houve degradação total de sulfametoxazol em 12 minutos de ozonização, e em dose absorvida de 1,5 kGy de radiação ionizante. Porém, a mineralização foi bastante limitada no processo de O_3 . A eficiência de remoção de COT foi menor que 15% para o processo de O_3 e 27% para o processo de irradiação. A combinação dos dois métodos aumentou a remoção de COT para 65,7% e a mineralização das outras substancias também foi boa, indicando ser bom para tratar efluente contendo antibióticos (CHEN e WANG, 2021).

A Tabela 5 contém o resumo das técnicas mencionadas anteriormente, os métodos empregados e os resultados obtidos com essas pesquisas, avaliando a ozonização como alternativa para remoção de antibióticos e hormônios estrogênicos.

Tabela 5: Resumo de algumas técnicas de degradação por Ozonização da literatura

Contaminante	Tratamento empregado	Materiais e métodos	Resultados	Referência
Penicilina Ceftriaxona sódica Enrofloxacina	O ₃ O ₃ / H ₂ O ₂ Soluções sintéticas para cada contaminante	Reator coluna de bolhas; variação do pH (3-10,6); análise de DBO, DQO e COT	Para a solução com penicilina: 100% de remoção de DQO com pH=7, 20 mM de H ₂ O ₂ e a concentração de O ₃ de 2,56 gL ⁻¹	Balcioğlu e Ötker (2003)
Trimetoprima Sulfametoxazol Claritromicina Eritromicina Roxitromicina Estrona	O ₃ /UV O ₃ / H ₂ O ₂ /UV* Aplicados em efluente de ETE na Alemanha *(teste adicional)	Reator coluna de bolhas + unidade UV; doses de O ₃ (5-10-15 mgL ⁻¹) tempo de contato 18 min; tempo de contato UV 2,3 s. H ₂ O ₂ adicionado em uma coluna	Somente utilizando a O ₃ (10 e 15 mgL ⁻¹): concentrações abaixo do limite de detecção	Ternes et al. (2003)
17α- etiniestradiol	O ₃ aplicada em ETAs e ETEs	Solução de 20 mL: água Milli-Q, 10 μM de 17α-etiniestradiol, 5mM de álcool ter-butílico e O ₃ 5-24 μM	Quase remoção total da estrogenicidade, porém reapareceu entre 0,1 e 0,2% da concentração inicial do contaminante	Huber et al. (2004)
Carbamazepina 17α- etinilestradiol Sulfametoxazol Roxitromicina	O ₃ aplicada em águas residuárias de município na Suíça	Reator de coluna de bolhas, somente em uma coluna foi injetado O ₃ (0,5-5 mgL ⁻¹), tempo de contato 4,2 min em cada coluna	> 90% de remoção para todas as substâncias	Huber et al. (2005)
Ciprofloxacina	O ₃ O ₃ /H ₂ O ₂ Solução sintética	Reator coluna de bolhas, pH ajustado em 3, 7 e 11.	95% de remoção do contaminante em pH = 7 e tempo de contato entre 60-75 min.	Witte et al. (2008)
Ampicilina	O ₃ Solução sintética	Reator de bolhas, dosagem de O ₃ de 10 mgL ⁻¹ min ⁻¹ , medição de COT, DBO e DQO, pH variável (5, 7,2 e 9).	Em 90 min foi mineralizado 35-42% de COT, 80% de remoção de DQO em pH = 9. Necessita pH mais elevado para bom desempenho	Jung et al. (2012)
Sulfametoxazol	O ₃ O ₃ /OGr O ₃ /OGN O ₃ /OGP Grafeno adsorvente Solução sintética	Frascos com 100 mL de solução mantidos sob agitação contínua. Conc. Do catalisador = 1 gL ⁻¹ , pH de 5-9, T = 25 °C. Dosagem de O ₃ = 0,4 mLmin ⁻¹ .	62 % de remoção para O ₃ 83% de remoção para O ₃ / OGr 95% de remoção para O ₃ /OGN 99% de remoção para O ₃ /OGP	Yin et al. (2017)
Sulfametoxazol Tetraciclina Ciprofloxacina Trimetoprima	O ₃ com catalisador MgMnO ₃ e UV Solução sintética	Reator semicontínuo, unidade UV Dosagem de O ₃ foi de 2 mgL ⁻¹ , Tempo de avaliação total de 80 min.	94,7% para sulfametoxazol 88,4% para tetraciclina 97,8% para ciprofloxacina 76,3% para trimetoprima. 30,3-47,6% de remoção a mais pelo catalisador	Lu et al. (2019)
Sulfametoxazol Sulfametazina Sulfanilamida	O ₃ Radiação ionizante O ₃ /Radiação ionizante Solução sintética	Reator de vidro, dosagem de O ₃ = 0,3 Lmin ⁻¹ , Irradiação = ⁶⁰ Co (0,25-5 kGy) pH inicial = 5,2	Remoção total de sulfametoxazol: 12 min de O ₃ ; 1,5 kGy de irradiação. O processo combinado removeu 65,7% de COT e mineralizou as outras substâncias antibióticas	Chen e Wang (2021)

Fonte: autora, 2021.

5.1.2 Foto-Fenton

A reação de Fenton consiste na oxidação catalítica do H_2O_2 em meio ácido, utilizando como catalisador o íon Fe^{2+} , gerando radicais hidroxila, conforme a equação abaixo, sendo que Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução aquosa são aquo-complexos $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente (MARCELINO, 2014; NOGUEIRA et al., 2007).



A reação de foto-Fenton é a combinação do processo de Fenton com exposição à radiação UV, fazendo com que os íons gerados na reação anterior sejam reduzidos para Fe^{2+} novamente (MORAES, 2003). Esse processo possui como vantagens a maior degradação dos contaminantes, gera menos lodo químico do que o processo de Fenton, a reação de redução dos íons ocorre de forma mais rápida e gera mais radicais hidroxila, a principal desvantagem é o custo energético que é maior, pela utilização da lâmpada UV (MARCELINO, 2014; MORAES, 2003).

A radiação UV é de grande importância para essa reação, pois aceleram o processo necessitando de menor adição de H_2O_2 , mas precisa de um meio ácido para que o tratamento seja mais eficaz (MAHDI et al., 2021). Diversos estudos propõem que essa radiação seja provida pela luz solar, diminuindo o custo do processo, que utiliza todo espectro magnético (SILVA et al., 2007).

Apesar de muitos avanços, os estudos acerca do processo de foto-Fenton devem evoluir mais nos âmbitos de aumento de escala das pesquisas, praticamente não há pesquisas com efluentes reais, desenvolver novos fotorreatores de LED, desenvolver um catalisador mais apropriado, pois não há algum que substitua o ferro dissolvido efetivamente, transferindo o problema ambiental para o lodo (OLLER; MALATO, 2021).

O estudo mais antigo encontrado nas bases de dados de pesquisa avaliadas, foi o de Arslan-Alaton e Droguel (2004), que avaliaram diversos POAs (O_3 com pH alto, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, processos de Fenton e foto-Fenton) para o pré-tratamento de efluente com formulação contendo o antibiótico penicilina, buscando a melhoria da biodegradabilidade da mesma. Como resultado, o processo de foto-Fenton acarretou na remoção de 66% de COT e 52% de remoção de DQO. De acordo com os autores, é um dos processos que se mostrou mais promissor.

Bautitz e Nogueira (2007) avaliaram a degradação de tetraciclina pelo processo de foto-Fenton, utilizando luz negra e irradiação solar, buscando entender qual a influência da fonte de ferro, do H_2O_2 e a matriz. Utilizando três diferentes meios, sendo água pura, água superficial e efluente de ETE. O processo metodológico foi desenvolvido utilizando como fonte de ferro o ferrioxalato de potássio e nitrato de ferro, o meio ácido foi preparado com ácido sulfúrico, e os efluentes foram coletados em cidades brasileiras.

Os resultados obtidos foram bem satisfatórios, obtendo a degradação total da tetraciclina em 1 min de irradiação. Sob a luz negra, o nitrato de ferro tem maior eficiência, e na irradiação solar o ferrioxalato foi mais eficiente. As amostras de água pura e água superficial não tiveram diferença nos resultados pelos procedimentos testados, indicando que não houve nenhum tipo de interferência, porém, na amostra de efluente, obtiveram menor resultado utilizando luz negra e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (BAUTITZ e NOGUEIRA, 2007).

Frontistis et al. (2011) utilizaram a tecnologia de foto-Fenton para avaliar a remoção do estrogênio 17α -etinilestradiol de efluente de tratamento secundário. A substância foi completamente oxidada entre 5 e 10 minutos de irradiação, com pH da solução em 3, a concentração de 5 mgL^{-1} de Fe^{2+} , entre 4,3 e 15 mgL^{-1} de H_2O_2 e concentração de 200 gL^{-1} de 17α -etinilestradiol. Dois hormônios naturais, estrona e 17β -estradiol, também foram testados e seus valores de reatividade foram quase iguais a 17α -etinilestradiol.

Yamal-Turbay et al. (2013) investigaram a oxidação de tetraciclina em solução aquosa pelo processo de foto-Fenton, buscando encontrar a dosagem de H_2O_2 para que a reação seja otimizada, para evitar desperdícios e melhora o desempenho. O resultado foi de remoção total da tetraciclina e 77% de mineralização de COT da solução no período de tempo estudado dessa reação.

Novos estudos como o de Wang et al. (2019) trazem uma proposta diferente para os processos de foto-Fenton, partindo da premissa de outros trabalhos, que POAs baseados em sulfatos possuem potencial de redução igual ou superior ao método tradicional, há uma melhor seletividade, possui meia vida mais longa e pode-se trabalhar com ampla faixa de pH. Assim, esse estudo realizou a síntese controlável da microesfera porosa de óxido de manganês (MnOx) para ser utilizada como catalisador da reação. Obtendo pelo copolímero tri-bloco anfifílico P123 o direcionamento da estrutura da mesma, resultando em diversos produtos. Trocando o peróxido de hidrogênio pelo peroximonossulfato (PMS) como agente oxidante.

Os antibióticos testados nesse estudo são do grupo químico das fluoroquinolonas: Os resultados obtidos foram interessantes 74,5% da ofloxacina, 79,4% da ciprofloxacina, 72,3% da enrofloxacina e 81,9% da levofloxacina podem ser degradados por P2-Mn₃O₄ em 10 minutos, sob radiação solar simulada, e sob radiação UV, 99,5% de ofloxacina, 97,8% de ciprofloxacina, 99,1% de enrofloxacina e 98,5% de levofloxacina (WANG et al., 2019).

O estudo de Ahamed et al. (2021) investigou se o processo de foto-Fenton modificado era capaz de, além de degradar os contaminantes, remover bactérias resistentes a antibióticos (ARB), genes de resistência a antibióticos (ARGs) concomitantemente.

As matrizes de água utilizadas foram água ultrapura, águas residuais sintéticas e efluentes residuais secundários reais. Não foi identificado o crescimento de ARB em 48 h, indicando que o processo é um bom desinfetante para essas bactérias. Os contaminantes tiveram 99% de remoção em 30 minutos na solução de água ultrapura. A sugestão dos autores é que para águas e efluentes reais, é preciso que as dosagens sejam dobradas para garantir o efeito desejado (AHAMED et al., 2021).

A Tabela 6 contém o resumo das técnicas mencionadas acima, o processo metodológico e os resultados mais importantes que foram obtidos utilizando processo de foto-Fenton para remoção dos contaminantes estudados.

Tabela 6: Resumo de algumas técnicas de foto-Fenton da literatura.

Contaminante	Tratamento empregado	Materiais e Métodos (resumo)	Resultados (resumo)	Referências
Penicilina	O3 com pH alto H ₂ O ₂ /UV-C Fenton e foto-Fenton Efluente sintético	Reator anular 2000 mL; lamp. UV-C = 21 W catalisadores FeSO ₄ ·7H ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O; tempo = 60 min	66% remoção de COT 52% de remoção de DQO	Arslan-Alaton e Droguel (2004)
Tetraciclina	Foto-Fenton com luz negra e irradiação solar Água pura, água superficial e efluente de ETE	Catalisadores: ferrioxalato e Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O; meio ácido H ₂ SO ₄ pH = 2,5; H ₂ O ₂ Solução de 500 mL e 24 mgL ⁻¹ de conc. Cont. Luz negra por lamp. de 15W Irradiação solar de 15 a 20 Wm ⁻²	Degradação total do contaminante em 1 min de irradiação; Luz negra + nitrato Luz solar + ferrioxalato	Bautitz e Nogueira (2007)
Tetraciclina	Foto-Fenton Efluente de tratamento secundário	Luz solar simulada por lamp. de xenônio de 150 W; pH (3-8); conc. cont. (70-315 mgL ⁻¹); H ₂ O ₂ (1,5- 86 mgL ⁻¹); Fe ²⁺ (1-5 mgL ⁻¹)	Completa oxidação entre 5 a 10 min, nas condições de pH = 3, H ₂ O ₂ de 4,3-15; 5 mgL ⁻¹ de Fe ²⁺	Frontistis et al. (2011)
Tetraciclina	Foto-Fenton Água da torneira	Solução de 12 L em reservatório de vidro; conc. cont. 40 mgL ⁻¹ ; H ₂ O ₂ (71,5 mgL ⁻¹); FeSO ₄ (5 mgL ⁻¹); lamp. 230w de UV	Otimizaram a dosagem de H ₂ O ₂ Remoção total da tetraciclina 77% de mineralização de COT	Yamal-Turbay et al. (2013)
Ofloxacina (OFL) Ciprofloxacina (CIP) Enrofloxacina (ENR) Levofloxacina (LEV)	Foto-Fenton modificado Solução sintética	Mn ₃ O ₄ como catalisador (0,1 gL ⁻¹); PMS agente oxidante (1 mM); Irradiação UV por lamp. mercúrio 500 W e luz solar simulada por lamp. xenônio 500 W	Remoção por radiação solar simulada: 74,5% OFL, 79,4% CIP, 72,3% ENR, 81,9% LEV. Remoção por radiação UV: 99,5% OFL, 97,8% CIP, 99,1% ENR, 98,5% LEV.	Wang et al. (2019)
ARGs ARB Carbamazepina, diclofenaco, sulfametoxazol, mecropore benzotiazol	Foto-Fenton modificado Água ultrapura, água residual sintética e efluentes secundários reais	Solução m frascos de 250 mL; 0,3 mM de H ₂ O ₂ ; Fe (III)-EDDS = 1:2; Lamp. 138 xenônio 300 W com intensidade de 130 mWcm ⁻²	Nas condições Fe (III) = 0,1 mM, EDDS 0,2 mM, 0,3 mM de H ₂ O ₂ houve remoção de 6-log de ARB em 30 min. e 6-log de ARGs em 10 min. 99% de remoção dos micropoluentes	Ahmed et al. (2021)

Fonte: autora, 2021.

5.2 PROCESSOS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção é descrito por Ruthven (1984) como sendo uma operação de transferência de massa, onde um ou mais constituintes, que são chamados adsorvatos ou adsorbatos, são transferidos de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida, chamada adsorvente. As moléculas que estão presentes na fase fluida são atraídas para a superfície, ou interior do material adsorvente devido à existência de forças de superfícies não balanceadas, sendo que o adsorbato fica retido no sólido (VACLAVIK, 2010).

Trata-se de um processo cinético, onde inicialmente ocorre o transporte das moléculas do adsorbato da fase fluida para a camada limite do material adsorvente por processos de difusão ou por agitação da solução. A próxima etapa é quando ocorre o transporte por processo de difusão molecular, do adsorbato da camada limite até a superfície externa do adsorvente, sendo esse um mecanismo de transferência externa de massa (RUTHVEN, 1984).

Os materiais adsorventes possuem grande área superficial por unidade de massa, pois a capacidade adsorptiva está diretamente ligada a esse fator, quanto maior a superfície maior a incidência de forças (RAMALHO, 1977). As ligações entre o adsorbato e o adsorvente podem ser físicas (forças de van der Waals) ou químicas (ligações químicas). Os adsorventes são substâncias porosas que têm uma área superficial elevada para uma dada massa (MOREIRA, 2010).

Em termos comerciais de utilização, os adsorventes mais comuns encontrados são carvão ativado, sílica em gel, alumina ativada e zeólitas, porém, existem inúmeros materiais adsorventes que são testados na literatura, visando serem biodegradáveis e de baixo custo, ou que possam ser reutilizados.

Li e Zhang (2010) propuseram um estudo, cujos objetivos foram: medir a eficiência de remoção de 11 antibióticos de seis classes. Duas séries de experimentos em lote, utilizando 5 reatores em batelada, foram conduzidos com amostras de efluente de tanques de aeração de duas estações de águas residuais, uma tratando esgoto salino e outra tratando esgoto de água doce, com tempos de retenção hidráulica de 10 e 17 h e tempo de retenção de lodo de 12 e 7 dias, respectivamente. As duas ETEs adotaram o processo de lodo ativado anóxico-aeróbio com vazões médias diárias de $2,3 \times 10^5 \text{ m}^3$ e $8,8 \times 10^3 \text{ m}^3$, respectivamente. A cefalexina e as duas sulfonamidas foram removidas predominantemente por biodegradação nos dois sistemas. Ampicilina, norfloxacin,

ciprofloxacina, ofloxacina, tetraciclina, roxitromicina e trimetoprima foram removidos principalmente por adsorção. A eritromicina não pode ser removida.

Rivera-Utrilla et al. (2010) estudaram a eficácia da ozonização aliada com carvão ativado granular para a remoção do antibiótico tinidazol. Comparando os resultados com a utilização de CAG, somente, o processo combinado demonstrou maior eficácia, como um menor tempo de contato entre os fluxos de tinidazol e O_3 antes de entrar na coluna de carvão ativado, permitindo que um volume muito maior de solução de tinidazol fosse tratado, reduzindo em 75% a quantidade de carvão ativado necessária por unidade de volume de água tratada. Porém, a matéria orgânica presente nos efluentes diminuiu consideravelmente a adsorção do contaminante no carvão ativado. Além disso, a presença de CAG durante a ozonização do tinidazol, aumentou a taxa de remoção, reduziu a toxicidade do subproduto da oxidação e reduziu a concentração de carbono orgânico total (RIVERA-UTRILLA, 2010).

Zhang et al. (2016) estudaram a remoção de 28 substâncias antibióticas utilizando carvão ativado em pó (CAP), utilizando água proveniente de uma ETA, adicionando os contaminantes posteriormente, em concentrações de 5000 ngL^{-1} . O resultado obtido nesse experimento foi de remoção de até 99,9% na água deionizada e 99,6% na água superficial nas condições ótimas com dosagem de CAP de 20 mgL^{-1} e tempo de contato de 120 minutos.

O estudo realizado por Tagliavini et al. (2017), avaliou os mecanismos de remoção e interação de estrona, estradiol, progesterona e testosterona, para diferentes tipos de carvão ativado esférico baseado em polímero (CAEBP). Averiguaram que a proporção entre o tamanho do contaminante ($\sim 0,8 \text{ nm}$) e o tamanho médio dos poros (1–2 nm) provou ser ideal para a adsorção do micropoluinte e a remoção de ácido húmico. Como resultado, obtiveram remoção superior a 90% um período de tempo mais rápido do que a utilização de CAG.

De Rezende et al. (2019) desenvolveram um estudo que avaliou a capacidade de remoção de Sulfametoxazol de sistemas aquosos utilizando argila de Pirangi (PIR) do estado de Sergipe (Brasil), em efluente sintético. Amostras de argila de pirangi foram tratadas a 100, 400 e 600 °C e modificadas com surfactante catiônico hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). O processo de modificação utilizado baseou-se na organização estratificada da argila mineral, permitindo a intercalação do surfactante catiônico, proporcionando caráter hidrofóbico à argila. A argila de Pirangi tratada a 100 °C e modificada com HDTMA apresentou capacidade de adsorção de $27,3 \text{ mg.g}^{-1}$ com

remoção de 90% do sulfametoxazol em 100 min em pH 6. As moléculas de surfactante foram incorporadas na superfície da argila, demonstrando potencial para uso em filtros de ETA.

Conde-Cid et al. (2021) testaram a eficácia de nanopartículas de ferro verde zero valente (gnZVIs) para a remoção do antibiótico sulfadiazina (SDZ) da água por adsorção e redução, inclusive como catalisador nos processos de Fenton e foto-Fenton. Os gnZVIs foram sintetizados utilizando extratos de dois produtos naturais, folhas de chá preto e resíduos da poda dos vinhedos. Os resultados obtidos indicam que os gnZVIs foram capazes de remover até 58% de SDZ por meio de adsorção e até 69% por meio de adsorção mais redução. Além disso, gnZVIs mostrou forte eficácia como um catalisador para as reações de Fenton e foto-Fenton, com remoção completa em 8 h e 5 min, respectivamente.

A Tabela 7 demonstra os estudos mencionados anteriormente, que utilizaram processos de adsorção para remover os contaminantes antibióticos e desreguladores endócrinos de águas e efluentes.

Tabela 7: Resumo de técnicas que utilizam processos de adsorção para a remoção de contaminantes de águas e efluentes.

Contaminante	Tratamento empregado	Materiais e métodos (resumo)	Resultados (resumo)	Referência
11 substâncias antibióticas	Adsorção e biodegradação por lodo ativado Ete água salina ETE água doce	Utilizando reatores em batelada, 1 L de efluente a ser tratado, T= 22°C por 48 h.	Biodegradação: cefalexina e duas sulfonamidas; Adsorção: ampicilina, norfloxacin, ciprofloxacina, ofloxacin, tetraciclina, roxitromicina e trimetoprima. Eritromicina não foi removida	Li e Zhang (2010)
Tinidazol	Ozonização mais carvão ativado granular (CAG)	CAG= 0,45-1 mm; coluna de 7 cm de CAG; solução saturada de O ₃ ; fluxo= 5 mLmin ⁻¹ ; T= 25 °C;pH= 7; conc. cont.= 100 mgL ⁻¹	O processo combinado reduziu a quantidade de CAG para tratamento, Tratou maior quantidade de efluente, aumentou a taxa de remoção, reduziu toxicidade e COT.	Rivera-Utrilla et al. (2010)
4-tetraciclina; 4- macrolídeos; 3- cloranfenicóis; 1- penicilina; 13- sulfonamidas 3- quinolonas	Carvão ativado em pó (CAP) Água proveniente de ETA	Conc. cont.= 5000 ngL ⁻¹ ; CAP= 3,03 nm; conc. CAP= 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 mgL ⁻¹ .	Até 99,9% de remoção em água deionizada; até 99,6% de remoção em água superficial. Dosagem de 20 mgL ⁻¹ de CAP e 120 min de tempo de contato	Zhang et al. (2016)
Estrona, Estradiol, Progesterona e Testosterona	Carvão ativado esférico baseado em polímero (CAEBP)	Incubadora com agitação de 260 rpm; T= 20°C; conc. de CAEBP= 0,002-10 gL ⁻¹ ; 250 mL de solução com hormônios; pH= 2-12; conc. ácido húmico= 1-100 mgCL ⁻¹ .	> 90% de remoção, procedimento mais rápido que CAG	Tagliavini et al. (2017)
Sulfametoxazol	Argila de Pirangui	Síntese da argila com surfactante catiônico HDTMA tratada a 100 °C, capacidade de adsorção = 27,3 mg.g ⁻¹	> 90% de remoção em 100 min e pH = 6	De Rezende et al. (2019)
Sulfadiazina	Nanopartículas de ferro verde zero valente (adsorção e redução); Catalisador nos processos de Fenton e foto-Fenton	Teste de remoção SDZ: 40 mL, razão molar SDZ/Fe ³⁺ = 1:0, 1:38,4 e 1:61,6; conc. cont.= 50 µmolL ⁻¹ ; pH= 3,8-4,2. Fento e foto-Fenton: razão molar SDZ/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ = 1:38,4:38,4	Por adsorção 58% de remoção, adsorção mais redução, 69% de remoção. Bom catalisador, remoção completa em 8 h e 5 min	Conde-Cid et al. (2021)

Fonte: autora, 2021.

5.3 FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas funcionam como uma barreira seletiva, buscando sempre aperfeiçoar os métodos de fabricação, para que tenham sempre mais características de membranas naturais ou biológicas. Esse método não gera nenhuma reação química, as partículas simplesmente ficam retidas na membrana (SCHNEIDER; TSUTYIA, 2001; LORENZO et al., 2018).

O tipo de unidade de filtração em membrana é expressamente dependente do tamanho dos poros, sendo a principal função atender aos padrões de potabilidade da água, quanto menor a porosidade, maior a pressão aplicada no sistema. O processo de funcionamento das membranas envolve, primordialmente, três tipos de fluxos: a vazão de alimentação, ou o afluente, o permeado, que seria o efluente e a quantidade de material que fica retido na membrana e é descartado, chamado, também, de concentrado (SILVA, 2010).

Existem diversos tipos de membrana disponíveis no mercado e diversas outras são desenvolvidas ao passo que avançam os estudos. Os processos de separação que foram avaliados neste trabalho foram a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e osmose reversa para a remoção de hormônios estrogênicos e substâncias antibióticas.

No caso da microfiltração as partículas com tamanho entre 0,1 e 10 μm ficam retidas como por exemplo as partículas suspensas, bactérias, algas e turbidez (LORENZO et al., 2018). No método de ultrafiltração as partículas que ficam retidas têm entre 0,1 e 0,01 μm , por exemplo os vírus, coloides, macromoléculas, enquanto a nanofiltração retém partículas com tamanho entre 0,01 e 0,001 μm compostos orgânicos e íons bivalentes (ELGA, 2005; VIJYA et al., 2013). O processo natural de osmose ocorre da solução menos concentrada para a mais concentrada, separadas por uma membrana semipermeável que retém o soluto, quando uma pressão superior a pressão osmótica é aplicada na água bruta (solução concentrada), o escoamento ocorre no sentido contrário, sendo que esse método é capaz de remover íons, sais dissolvidos e quase a totalidade da matéria orgânica (SILVA, 2010).

Após algum tempo de uso, à medida que o material fica retido na superfície da membrana (*fouling*), se faz necessária a limpeza da mesma, de maneira química por hidróxido de sódio e detergente, ou por meio do próprio permeado (SILVA, 2010). Além do custo, essa é uma das desvantagens do uso de membranas, que ocorre apenas a

transferência do contaminante para outra forma de tratamento. Porém é uma das técnicas mais eficientes para purificação da água e efluentes, de acordo com estudos.

Chang et al. (2002) realizaram estudo sobre a adsorção do estrogênio natural estrona em uma membrana de microfiltração de fibra oca. Pode-se perceber, que a membrana reteve uma grande quantidade de estrona, porém, a eficiência de filtração diminuía conforme aumentava a quantidade de estrona acumulada na membrana.

Li, Li e Wang (2004) elaboraram um sistema de osmose reversa e ultrafiltração para tratar um efluente proveniente de uma indústria farmacêutica, contendo o antibiótico oxitetraciclina, investigando também se era possível a recuperação da substância. Inicialmente as amostras do efluente continham oxitetraciclina residual de cerca de 1000 mgL⁻¹ e um COD de cerca de 10.000 mgL⁻¹.

Pelo método de osmose reversa o conteúdo orgânico em seu permeado foi diminuído de 10.000 mgL⁻¹ para menos de 200 mgL⁻¹, enquanto a oxitetraciclina foi reduzido de mais de 1000 mgL⁻¹ para menos de 80 mgL⁻¹, (membrana 99%). Com o tratamento adicional de ultrafiltração por membranas 3 KDa, a cristalização e a recuperação da substância foram significativamente melhoradas com uma taxa de recuperação de mais de 60% e uma pureza de mais de 80% (LI; LI; WANG, 2004).

Koyuncu et al. (2008) investigaram a remoção de várias substâncias antibióticas e hormônios pelo método de nanofiltração utilizando soluções mistas, buscando a melhor semelhança com um efluente real. Os resultados mais interessantes obtidos com esse experimento: em torno de 80% de adsorção de clorotetraciclina, 50% de adsorção de doxiciclina, já para os hormônios a adsorção foi mais baixa, entre 22 e 46%.

A eficácia dos processos combinados de nanofiltração e desinfecção foi estudada por Ramli et al. (2015), fazendo uma comparação entre a pré-desinfecção e a pós-desinfecção quando utilizadas junto com a nanofiltração. Quatro tipos de sulfonamida (sulfanilamida, sulfadiazina, sulfametoxazol e sulfadimetoxina) foram escolhidos como contaminantes, com hipoclorito de sódio como desinfetante. O sistema de nanofiltração desenvolvido foi em escala laboratorial, onde foram realizados os seguintes experimentos: um sistema de pré-cloração, onde o cloro ativo livre foi adicionado ao afluente da membrana; um sistema de pós-cloração, onde o cloro ativo livre foi adicionado ao efluente da membrana.

No geral, o sistema de nanofiltração com pré-desinfecção apresentou maior eficiência de remoção de sulfonamida em comparação com o sistema de nanofiltração e pós-cloração, sendo > 99,5% e > 89,5%, respectivamente. Notou-se, também, que o fluxo

do sistema de alimentação tratado era consideravelmente maior do que no sistema de alimentação não tratado, o que foi ocasionado por um dano na membrana causado pelo cloro (RAMLI, et al., 2015).

Liu et al. (2017) propuseram um estudo avaliando a eficiência de remoção da tetraciclina, utilizando nanomateriais de carbono, por diferentes estruturas e funcionalidades. Os materiais carbônicos demonstraram capacidade de adsorver corantes, antibióticos e íons de metais pesados em um método de adsorção natural, porém, é um processo demorado, necessitando desenvolver um método que acelere o processo de filtração e que a capacidade de adsorção seja melhorada. Foram fabricadas e testadas membranas de carbono híbridas caseiras, incluindo óxido de grafeno espesso e carvão ativado, óxido de grafeno espesso e nanotubo de carbono, e nanotubo de carbono e carvão ativado. Foi constatado, a partir dos resultados obtidos, que uma membrana de óxido de grafeno espesso e carvão ativado com uma espessura de 15 μm removeu efetivamente 98,9% do cloridrato de tetraciclina da água por filtração a vácuo.

De acordo com a pesquisa realizada por Liao et al. (2020), que avaliou a remoção de tetraciclina e 17 β -Estradiol de um efluente sintético por uma membrana de ultrafiltração dual-funcional, que foi fabricada com nanoesferas de carbono mesoporosas ocas, incrustadas nos poros da camada de suporte da membrana de ultrafiltração polimérica. A membrana descrita demonstrou alta seletividade de ultrafiltração que removeu macromoléculas baseada no mecanismo de exclusão de tamanho e excelente capacidade de adsorção de micropoluentes em água. A remoção alcançada foi de 97% para a tetraciclina e 94% para 17 β -Estradiol a uma baixa pressão (inferior a 0,15 bar) e um fluxo de 50 e 64 $\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$, estimado tempo de residência inferior a 6 s.

A Tabela 8 demonstra o resumo dos estudos que utilizaram membranas no processo de filtração da água e efluentes, como alternativa para remoção de hormônios e antibióticos de águas e efluentes.

Tabela 8: Resumo de técnicas que utilizam filtração por membranas para remoção dos contaminantes de águas e efluentes

Contaminante	Tratamento empregado	Materiais e métodos (resumo)	Resultados (resumo)	Referências
Estrona	Membrana de microfiltração oca	Experimento realizado em incubadora; 250 rpm de agitação; T= 25 °C; 50 mL cada amostra; espessura da MFO= 0,2 µm; Am= 0,00058 m ²	Grande quantidade de estrona retida, perde eficiência conforme a quantidade de estrona na membrana aumenta.	Chang et al. (2002)
Oxitetraciclina	Osmose reversa (OR) aliada a nanofiltração (NF) para efluente de indústria farmacêutica	OR: Am =155 cm ² ; T= 21-23 °C; membranas com rejeição de NaCl de 50% e 99%; P= 1,8 Mpa. NF: diferentes pesos moleculares (3, 10, 30 e 50 KDa).	OR 99%= redução de DQO de 10.000 mgL ⁻¹ para 200 mgL ⁻¹ e contaminante de 1.000 mgL ⁻¹ para 80 mgL ⁻¹ . NF membrana 3K recuperou 60% do antibiótico com 80% de pureza.	Li, Li e Wang (2004)
Hormônios e substâncias antibióticas	Membrana de nanofiltração em soluções mistas	Célula de filtração sem saída; agitação de 200 rpm; Am= 14,6 cm ² ; 200 mL de amostra; T= 20 °C; P= 10 bar; t _{máx} = 90 min.	80% de remoção de clorotetraciclina; 50 % de doxiciclina; para hormônios de 22-46%.	Koyuncu et al. (2008)
Sulfanilamida Sulfadiazina Sulfametoxazol Sulfadimetoxina	Membrana de nanofiltração aliada a desinfecção por cloração	Desinfetante hipoclorito de sódio; Pré-desinfecção + nanofiltração (cloro adicionado no afluente); Pós-desinfecção + nanofiltração (cloro adicionado no efluente).	Sistema de nanofiltração com pré-desinfecção > 99,5%; Sistema de nanofiltração e pós-cloração > 89,5%.	Ramli et al. (2015)
Tetraciclina	Diferentes membranas de nanofiltração com óxido de grafeno, carvão ativado e nanomateriais de carbono	Foram fabricadas e testadas membranas de carbono híbridas caseiras, incluindo óxido de grafeno espesso e carvão ativado, óxido de grafeno espesso e nanotubo de carbono, e nanotubo de carbono e carvão ativado	A membrana de óxido de grafeno espesso e carvão ativado com uma espessura de 15 µm removeu efetivamente 98,9% do cloridrato de tetraciclina da água por filtração a vácuo.	Liu et al. (2017)
17β-Estradiol Tetraciclina	Membrana de ultrafiltração com nanoesferas de carbono em efluente sintético	Nanoesferas de carbono incrustadas nos poros da camada suporte da membrana, baixa pressão (0,15 bar); t= 6s; fluxo= 50 e 64 Lh ⁻¹ m ⁻²	Remoção de 97% para tetraciclina e 94% para 17β-Estradiol.	Liao et al. (2020)

Fonte: autora, 2021.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o surgimento de novas substâncias, é natural que os estudos sobre tecnologias de remoção também avancem, tanto em quantidade quanto em qualidade, visto a necessidade de preservar um dos recursos naturais mais importantes que é a água.

As técnicas abordadas neste trabalho já são amplamente estudadas, como a técnica de ozonização, que já é utilizada há bastante tempo como alternativa de desinfecção em ETAs na Europa, EUA e Canadá. No quesito remoção de hormônios e antibióticos pode-se perceber pelos resultados dos estudos que é bastante eficiente. As principais desvantagens identificadas são no sentido de alta demanda de energia elétrica, pois é necessário um gerador de ozônio acoplado ao sistema, e precisa de outro agente desinfetante, pois não mantém residual ao longo da rede de distribuição. Além disso, é preciso manter sempre o cuidado em relação a dosagem e subprodutos formados, pois é uma forma de gerar toxicidade no sistema.

O processo de Foto-Fenton é uma boa alternativa, pois reduz a geração de lodo contaminado que necessita de tratamento, se tratando de remoção, também se mostrou eficiente para os contaminantes estudados. Possui a capacidade de aumentar a biodegradabilidade do efluente a ser tratado. Sua desvantagem, também, é a alta demanda de energia, pois precisa de uma lâmpada UV. Necessita de controle de pH, pois só tem a eficácia desejada se mantido pH do meio ácido. Como no processo de ozonização, pode formar subprodutos que são desconhecidos.

Os processos de adsorção não possuem custo elevado, sendo um processo simples de funcionamento. Não ocorre a formação de produtos intermediários, pois ocorre apenas a retenção dos adsorvatos nos materiais adsorventes. Tem se mostrado uma boa alternativa para a remoção dos contaminantes do meio aquoso, porém, necessita de outra forma de tratamento para esse material adsorvente e o material retido.

Nos processos de separação por membrana ocorrem remoções bastante eficientes, sendo, também, um processo simples de operar, pois não há mudança de fase e nem composição química no processo. Como no caso dos materiais adsorventes, neste método também surge a necessidade de um outro tratamento adequado para o material que fica retido nas membranas, inclusive de remoção desse material, por meio de limpeza.

7. CONCLUSÃO

A partir desse estudo realizado é possível concluir que as técnicas estudadas são eficientes na remoção dos contaminantes antibióticos e desreguladores endócrinos. Os artigos que foram utilizados para a pesquisa demonstraram boas taxas de remoção.

É importante que as pesquisas avancem, para que se torne viável a utilização de diversas técnicas nas ETAs e ETEs. Objetivando, sempre, a saúde humana e da biota aquática.

Diversas técnicas são estudadas aliadas com outras, o que pode ser uma alternativa bastante interessante e promissora. Outro ponto importante é que a maioria dos testes disponíveis na literatura são laboratoriais, o que faz com que haja uma carência de trabalhos com características em escala real.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, C.; WANG, Y.; LOFTIN, K.; MEYER, M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, 3 eds. p. 253-260, 2002.
- AHAMED, Y.; ZHONG, J.; YUAN, Z.; GUO, J. Simultaneous removal of antibiotic resistant bacteria, antibiotic resistance genes, and micropollutants by a modified photo-Fenton process. **Water Research**, v. 197, p. 117075, 2021.
- ARAÚJO, K. S. de; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.
- ARSLAN-ALATON, I.; DOGRUEL, S. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 1-2, p. 105-113, 2004.
- ARSLAN-ALATON, I.; DOGRUEL, S.; BAYAKAL, E.; GERONE, G. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluente. **Journal of Environmental Management**, v. 73, p. 155-163, 2004.
- BALCIOĞLU, I. A.; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 85-95, 2003.
- BAPTISTUCCI, C. B. **Degradação do Antibiótico Ciprofloxacina Em Solução Aquosa Por Meio de Processo Oxidativo Avançado Baseado em Ozônio**. 2012. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química., USP, São Paulo.
- BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 187, n. 1, p. 33-39, 2007.
- BERGMAN, Å.; HEINDEL, J.J.; JOBLING, S.; KIDD, K.A.; ZOELLER, R.T. **State of the science of endocrine disrupting chemicals**, Suíça: United Nations Environment Programme and the World Health Organization. 260p. 2012.
- BIANCHETTI, F. J. **Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação: estudo em escala de bancada**. 2008. 107 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- BILA, D. M.; AZEVEDO, E. B.; DEZOTTI, M. Ozonização e processos oxidativos avançados. In: DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro, RJ: E-papers, 2008. cap. 4. p. 243-298.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BISWAS, A. K.; TORTAJADA, C.; IZQUIERDO, R. **Water management in 2020 and beyond**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.

BOTTONI, P.; CAROLI, S.; CARACCILOLO, A. B. Pharmaceuticals as priority water contaminants. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 92, n. 3, p. 549-565, 2010.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento-SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS). **25º Diagnóstico dos serviços de água e esgoto**. Brasília, 2019.

BRASIL. **Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe 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. Diário Oficial da União, 18 mar. 2005.

BRASIL. **Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, 13 mai. 2011.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JAREZ, C.; RODRÍGUEZ, I.; GÓMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics, and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, v. 38, p. 2918-2926, 2004.

CHANG, S.; WAITE, T. D.; SCHÄFER, A. I.; FANE, A. G. Adsorption of trace steroid estrogens to hydrophobic hollow fibre membranes. **Desalination**, v. 146, n. 1-3, p. 381-386, 2002.

CHEN, H.; WANG, J. Degradation of sulfamethoxazole by ozonation combined with ionizing radiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 266, n. 118543, 2021.

CHOI, K. J.; KIM, S. G.; KIM, C. W.; PARK, J. K. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 399-408, 2006.

CONDE-CID, M.; PAÍGA, P.; MOREIRA, M. M.; ALBERGARIA, J. T.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; DELERUE-MATOS, C. Sulfadiazine removal using green zero-valent iron nanoparticles: A low-cost and eco-friendly alternative technology for water remediation. **Environmental Research**, v. 198, p. 110451, 2021.

COUNTRIES OF THE WORLD. **Sanitation facility access – improved – total 2019 Country Ranks.** Disponível em:

<https://photius.com/rankings/2019/population/sanitation_facility_access_improved_total_2019_0.html>. Acesso em: 30 jun. 2021.

DE REZENDE, J. C. T.; RAMOS, V. H. D. S.; SILVA, A. S.; SANTOS, C. P. D.; OLIVEIRA, H. A. D.; JESUS, E. D. Assessment of sulfamethoxazole adsorption capacity on Pirangi clay from the State of Sergipe, Brazil, modified by heating and addition of organic cation. **Cerâmica**, v. 65, p. 626-634, 2019.

ELGA. **Pure lab water guide: An essential overview of lab water purification applications, monitoring and standards.** High Wycombe: ELGA LabWater/VWS, UK: 2005.

EUROPEAN COMMISSIONS. **What are endocrine disruptors.** Disponível em: <https://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/definitions/endodis_en.htm>. Acesso em: 02 set. 2021.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FONSECA, V. F.; DUARTE, I. A.; DUARTE, B.; FREITAS, A.; POUÇA, A. S. V.; BARBOSA, J.; GILLANDERS, B. M.; SANTOS, P. R. Environmental risk assessment and bioaccumulation of pharmaceuticals in a large urbanized estuary. **Science of The Total Environment**, v. 783, p. 147021, 2021.

FRONTISTIS, Z.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; HAPESHIB, E.; VENIERIA, D.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D. Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 175-182, 2011.

GARCÍA, J.; GARCÍA-GALÁN, M. J.; DAY, J. W.; BOOPATHY, R.; WHITE, J. R.; WALLACE, S.; HUNTER, R. G. A review of emerging organic contaminants (EOCs), antibiotic resistant bacteria (ARB), and antibiotic resistance genes (ARGs) in the environment: Increasing removal with wetlands and reducing environmental impacts. **Bioresource technology**, v. 307, p. 123228, 2020.

GAUTAM, A. K.; KUMAR, S.; SABUMON, P. C. Preliminary study of physico-chemical treatment options for hospital wastewater. **Journal of environmental management**, v.83, n. 3, p. 298–306, 2007.

GELBAND, H.; MILLER-PETRIE, M.; PANT, S.; GANDRA, S.; LEVISON, J.; BARTER, D. **Executive Summary: The State of the World's Antibiotics.** Center for Disease Dynamics, Economics and Policy, 2015.

GUELLARD, T.; KALAMARZ-KUBIAK, H.; ARCISZEUSKI, B. Effect of short-term intermittent exposure to waterborne estradiol on the reproductive physiology of the round goby (*Neogobius melanostomus*). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 36799-36815, 2020.

HEBERER T. Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data. **Toxicology Letters**, v.131, p.5-17, 2002.

HUBER, M. M.; TERNES, T. A.; GUNTEN, VON GUNTEN, U. Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 α -ethinyloestradiol. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 19, p. 5177-51-86, 2004.

HUBER, M.M.; GÖBEL, A.; JOSS, A.; HERMANN, N.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; RIED, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T. A.; VON GUNTEN, U. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. **Environmental Science and technology**, v. 39, n. 11, p. 4290-4299, 2005.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária – ABES, Rio de Janeiro, 681 p. 2005.

JUNG, Y. J.; KIM, W. G.; YOON, Y.; HWANG, T.; KANG, J. pH effect on ozonation of ampicillin: kinetic study and toxicity assessment. **Ozone:Science and Engineering**, v. 34, n. 3, p. 156-162, 2012.

KOYUNCU, I.; ARIKAN, O. A.; WIESNER, M. R.; RICE, C. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. **Journal of membrane science**, v. 309, n. 1-2, p. 94-101, 2008.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - a review - part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009.

LI, S. Z.; LI, X. Y.; WANG, D. Z. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. **Separation and Purification Technology**, v. 34, n. 1-3, p. 109-114, 2004.

LIBÂNIO, M. Tecnologias de tratamento. In: _____. **Fundamentos e qualidade do tratamento de água**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010. cap. 6. p. 135-146.

LIMA, D. R. S.; AFONSO, R. J. C. F.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. de. Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 783-788, 2014.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. de. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043-1054, 2017.

LIU, M. K.; LIU, Y. Y.; BAO, D. D.; ZHU, G.; YANG, G. H.; GENG, J. F.; LI, H. T. Effective removal of tetracycline antibiotics from water using hybrid carbon membranes. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-8, 2017.

LORENZO, C. P. B.; RAIMUNDO, D. C.; ROCHA, A.; MENÃO, M. C. Método de purificação para água em laboratórios. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.15, n.28, p. 1077, 2018.

- LU, J.; SUN, J.; CHEN, X.; TIAN, S.; CHEN, D.; HE, C.; XIONG, Y. Efficient mineralization of aqueous antibiotics by simultaneous catalytic ozonation and photocatalysis using $MgMnO_3$ as a bifunctional catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 358, p. 48-57, 2019.
- MAHDI, M. H.; MOHAMMED, T. J.; AL-NAJAR, J. A. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for treatment of antibiotics in wastewater: A review. *Earth and Environmental Science*, v. 779, n. 012109, 2021.
- MARCELINO, R. B. P. **Aplicação de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluente da produção de antibióticos**. 2014. 148 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Belo Horizonte, 2014.
- MASTERS, G. M.; ELA., W. P. **Introduction to Environmental Engineering and Science**. Third Edition. USA: Prentice Hall, 2008.
- MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.
- MORAES, D. S. de L.; JORDAO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. *Rev. Saúde Pública*, São Paulo, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.
- MORAES, J. E. F. **Aplicação do processo de foto-Fenton na degradação de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos**. 2003. 161 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2003.
- MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. 2010. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- MOTA, L.M.; VILAR F.C.; DIAS L.B.A.; NUNES, T.F., MORIGUTI, J.C. Uso racional de antimicrobianos. *Medicina (Ribeirão Preto)*. v. 43, n. 2, p. 164-172, 2010.
- MULROY, A. When the cure is the problem. *Water Environment Technology*. v. 13, p. 264-268, 2001.
- NASCIMENTO, R. F. do; NETO, E. F. A.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, A. G. de; BARROS, A. L.; BARROS, F. C. de F. Princípios básicos. In: _____. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza, CE: Imprensa Universitária, 2017, cap. 1, p. 11-40.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A da; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos de Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OAKS, J.L.; GILBERT, M.; VIRANI, M.Z.; WATSON, R.T.; METEYER, C.U.; RIDEOUT, B.A., SHIVAPRASAD, H.L.; AHMED, S.; CHAUDHRY, M.J.I.; ARSHAD, M.; MAHMOOD, S.; ALI, A.; KHAN, A.A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, v. 427, p. 630–633, 2004.

OLLER, I.; MALATO, S. Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern. *Green and Sustainable Chemistry*, v. 29, n. 100458, 2021.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE (OPAS). **Resistência das bactérias**. Disponível em: <<https://www.paho.org/pt/topicos/resistencia-antimicrobiana>>. Acesso em: 17 ago. 2021.

PACHECO, J. R. **Avaliação de um sistema de ozonização baseado em coluna de borbulhamento**. 2012. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, São Paulo, 2012.

PARIDA, V. K.; SAIDULU, D.; MAJUMDER, A.; SRIVASTAVA, A.; GUPTA, B.; GUPTA, A. K. Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 105966, 2021.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes**. New York: 1977. 705p.

RAMLI, M. R.; SULAIMAN, N. M. N.; MOHD, M. A.; RABUNI, M. F. Performance of chlorination process during nanofiltration of sulfonamide antibiotic. *Water Science and Technology*, v. 72, n. 9, p. 1611-1620, 2015.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Journal of Hazardous Materials*, v. 409, 2021.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; PRADOS-JOYA, G.; FERRO-GARCÍA, M. A.; BAUTISTA-TOLEDO, I. Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime. *Journal of hazardous materials*, v. 174, n. 1-3, p. 880-886, 2010.

RODGERS-GRAY, T. P.; JOBLING, S.; KELLY, C.; MORRIS, S.; BRIGHTY, G.; WALDOCK, M. J.; SUMPTER, J. P.; TYLER, C. R. Exposure of juvenile roach (*Rutilus rutilus*) to treated sewage effluent induces dose-dependent and persistent disruption in gonadal duct development. *Environmental Science Technology*, v. 35, n. 3, p. 462-470, 2001.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; VAZ-MOREIRA, I.; GIUSTINA, S.V.D.; LLORCA, M.; BARCELÓ, D.; SCHUBERT, S.; BERENDONK, T.U.; MICHAEL-KORDATOU, I.;

FATTA-KASSINOS, D.; MARTINEZ, J. L.; ELPERS, C.; HENRIQUES, I.; JAEGER, T.; SCHUWARTZ, T.; PAULSHUS, E.; O'SULLIVAN, K.; P6ARNÄNEN, K.M.M.; VIRTÄ, M.; MANAIA, C.M. Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment. **Environment International**, v. 140, p. 1–11, 2020.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons. Canadá, 1984.

SANTOS, E. P. C. C. **Remoção de etinilestradiol no tratamento de água para consumo humano: estudo em escala piloto**. 2011. 150p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SASAKI, T. H. **O estado da arte de remoção de fármacos e perturbadores endócrinos em estações de tratamento de água (ETAs) e estações de tratamento de esgoto (ETEs)**. 2012. 106 f. Trabalho de graduação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2012.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTYIA, M. T. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. São Paulo: ABES, 2001. 233 p.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, p. 187-192, 2007.

SILVA, A. B. Filtração em membranas. In: LIBÂNIO, M. **Fundamentos da qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010. Cap.12, p. 411-419.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L. Identificação e quantificação de contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 702-715, 2016.

STYSZKO, K.; PROCTOR, K.; CASTRIGNANÒ, E.; HORDERN, B. K. Occurrence of pharmaceutical residues, personal care products, lifestyle chemicals, illicit drugs and metabolites in wastewater and receiving surface waters of Krakow agglomeration in South Poland. **Science of the Total Environment**, v. 768, 2020.

TAGLIAVINI, M.; ENGEL, F.; WEIDLER, P. G.; SCHERER, T.; SCHÄFER, A. I. Adsorption of steroid micropollutants on polymer-based spherical activated carbon (PBSAC). **Journal of hazardous materials**, v. 337, p. 126-137, 2017.

TANG, Z.; LIU, Z.; WANG, H.; DANG, Z.; LIU, Y. A review of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in surface water across 32 countries: Sources, concentrations, and potential estrogenic effects. **Journal of Environmental Management**, v. 292, p. 1-8, 2021.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2004.

TERNES T. A.; STÜBER, J.; HERRMANN, N.; MCDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Research**, v. 37, n. 8, p. 1976-1982, 2003.

UNIÃO EUROPÉIA. **Diretiva 91/271/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de maio de 1991**. Relativa ao tratamento de águas residuais urbanas. JORNAL OFICIAL DAS COMUNIDADES EUROPÉIAS (JO), L 135, 30 mai. 1991, p. 0040 - 0052. Disponível em: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31991L0271:PT:HTML>>. Acesso em: 15 ago. 2021.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency**. Endocrine Disruptor Screening Program: second list of chemicals for tier 1 screening, 2010. Disponível em: <<https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OPPT-2009-0477-0074>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

VACLAVIK, F. D. **Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

VIJYA, P.; KRUNALI, T.; ROHIT, M.; MESHARAM, D. B. A review on various techniques and parameters signifying purity of water. **Innovare Journal of Food Sciences**, v. 1, n. 1, p. 8-14, 2013.

WANG, A.; WANG, H.; DENG, H.; WANG, S.; SHI, W.; YI, Z.; QIU, R.; YAN, K. Controllable synthesis of mesoporous manganese oxide microsphere efficient for photo-Fenton-like removal of fluoroquinolone antibiotics. **Applied Catalysis B: Environment**, v. 248, p. 298-308, 2019.

WESSLING, C. S. **Avaliação comparativa entre os procedimentos técnicos, legais e administrativos de outorga para lançamento de efluentes em rios adotados no Brasil e na Alemanha**. 2011. 186 p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.

WITTE, B. de; DEWULF, J.; DEMEESTERE, K.; VAN LANGENHOVE, H. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 701-708, 2009.

YAMAL-TURBAY, E.; JAÉN, E.; GRAELLS, M.; PÉREZ-MOYA, M. Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using eficiente hydrogen peroxide dosage. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 267, p. 11-16, 2013.

YIN, R.; GUO, W.; DU, J.; ZHOU, X.; ZHENG, H.; WU, Q.; CHANG, J.; REN, N. Heteroatoms doped graphene for catalytic ozonation of sulfamethoxazole by metal-free catalysis: performances and mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 632-639, 2017.

ZHANG, X.; GUO, W.; NGO, H. H.; WEN, H.; LI, N.; WU, W. Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water. **Journal of Environmental Management**, v. 172, p. 193-200, 2016.