





Remoção de produtos farmacêuticos no tratamento avançado de matrizes aquosas: um estudo piloto

Removal of pharmaceutical products in wastewater aqueous matrices: a pilot study

Priscila Pauly Ribas¹ , Erickson Oliveira dos Santos¹ , Cleideane Cunha Costa¹ , Pedro Luis Sosa González¹ 

¹Samsung Eletrônica da Amazônia, Manaus, AM, Brasil. E-mails: priscila.p@samsung.com, erickson.o@samsung.com, cleide.c@samsung.com, pedro.sosa@samsung.com

Como citar: Ribas, P. P., Santos, E. O., Costa, C. C., & Sosa González, P. L. (2022). Remoção de produtos farmacêuticos no tratamento avançado de matrizes aquosas: um estudo piloto. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 19, e12. <https://doi.org/10.21168/rega.v19e12>

RESUMO: A presença de produtos farmacêuticos em matrizes aquosas é cada vez mais estudada no mundo todo. A descarga de efluentes sem nenhum tratamento ou com o tratamento inadequado nos corpos hídricos é uma das principais fontes desses contaminantes no meio ambiente. Neste sentido, o objetivo desta pesquisa foi testar diferentes processos de remoção de micropoluentes, de forma isolada e em diferentes combinações para remoção de produtos farmacêuticos. Foram testados tratamentos com ozonização, ionização, carvão ativado, luz UV e foto-Fenton, demonstrando a eficiência de todos os processos de forma isolada ou em combinação, principalmente na remoção de 17 α -etinilestradiol e acetaminofeno. De forma geral, os tratamentos envolvendo oxidação com radical hidroxila e adsorção por carvão ativado obtiveram os melhores resultados de remoção (em torno de 100%), enquanto os demais foram variáveis, dependendo do produto farmacêutico analisado. Os processos de tratamento com ozonização e filtração com carvão ativado podem ser alternativas para o tratamento de efluentes, buscando a minimização dos impactos causados pelos micropoluentes em questão. Ainda, a indicação do uso dos tratamentos de forma isolada ou em diferentes combinações vai depender, além das questões técnicas, de questões econômicas, que não serão discutidas nesse artigo.

Palavras-chave: Remoção de Micropoluentes; Tratamento de Efluentes; Tecnologias de Tratamento.

ABSTRACT: The presence of pharmaceutical products in aqueous matrices has become an environmental issue increasingly studied worldwide. The discharge of wastewater without any treatment or after an inappropriate treatment in water bodies has been identified as a major source of these contaminants in the environment. In this sense, the objective of this research was to test different micropollutants removal processes in isolation form or in different combinations for removal of pharmaceuticals. Thus, treatments were tested with ozonation, ionization, activated carbon, UV light and photo-Fenton, demonstrating the efficiency of all processes in isolation or in combination, particularly in the removal of 17 α -ethinylestradiol and acetaminofeno. In general, treatments involving oxidation of hydroxyl radical and activated carbon adsorption removal achieved the best results (around 100%), while the others showed variable results, depending on the analyzed pharmaceutical. The treatment process with ozonation and filtration with activated carbon may be alternatives for wastewater treatment, aiming to minimize the impacts of micropollutants in question. Further, the indication of use of the treatments alone or in different combinations will depend, in addition to technical issues, economic issues, which are not discussed here.

Keywords: Micropollutants Removal; Wastewater Treatment; Treatment Technologies.

Recebido: Dezembro 15, 2021. Revisado: Abril 16, 2022. Aceito: Julho 13, 2022.



This is an Open Access article distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

INTRODUÇÃO

Micropoluentes são substâncias de origem natural ou antropogênica que estão presentes no ambiente aquático em concentrações baixas, normalmente ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$ (Lado Ribeiro et al., 2019; Dubey et al., 2021). Essas substâncias têm efeitos pouco conhecidos sobre a saúde humana e meio ambiente e em muitos países, como no Brasil, não existem regulamentações para o uso e descarga nos corpos hídricos (Yang et al., 2017; Ma et al., 2018; Sodré et al., 2018; Rogowska et al., 2020). Dentre micropoluentes conhecidos encontram-se uma série de substâncias presentes em produtos farmacêuticos, produtos industriais, produtos de limpeza, produtos de higiene pessoal, agrotóxicos e drogas de abuso (Alves et al., 2017; Dubey et al., 2021).

Entre essas substâncias, destacam-se os produtos farmacêuticos, pertencentes a diferentes grupos terapêuticos, como beta-bloqueadores, analgésicos, antibióticos, hormônios, estimulantes, entre outros (Pavithra et al., 2021). A detecção desses micropoluentes em diferentes matrizes aquáticas tem chamado a atenção, uma vez que são produtos usados diariamente por um grande número de pessoas e animais (Lin, 2017; Yang et al., 2017; Ali et al., 2018; Asghar et al., 2018). Suas características físico-químicas e biológicas fazem com que sejam persistentes e bioacumulativos, por isso, podem ser letais no ecossistema aquático, já que induzem efeitos fisiológicos indesejáveis em diversos organismos, entre eles os seres humanos (Ali et al., 2018; Jin et al., 2018; Heo et al., 2019; Prasannamedha et al., 2021).

A principal via de entrada de produtos farmacêuticos no meio ambiente, principalmente no ambiente aquático é o efluente doméstico, por conter excreções (humanas e de animais) contendo as drogas que foram ingeridas através da dieta (Asghar et al., 2018). Esse fato é preocupante, uma vez que pesquisas prévias indicam a ineficiência das Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) em remover os produtos farmacêuticos durante o tratamento convencional, como o lodo ativado, comum nas ETEs municipais (Moldovan, 2006; Arola et al., 2017; Lin, 2017; Ali et al., 2018; Krishnan et al., 2021).

Não existe um tratamento específico para remover completamente produtos farmacêuticos do efluente, principalmente devido às propriedades distintas de cada um deles (Nas et al., 2017). Assim diversas tecnologias avançadas de tratamento vêm sendo propostas e avaliadas, principalmente em países onde as ações em relação ao controle de micropoluentes está mais evoluída, como Alemanha e Suíça. Nesse sentido, em pesquisa realizada por Baresel et al. (2019), foi apresentada uma relação de tecnologias de remoção disponíveis, como tratamentos físicos (ultrafiltração, osmose reversa, nanofiltração), oxidativos (ozonização, processos oxidativos avançados), adsortivos (carvão ativado), biológicos (biofiltros, enzimas) além de diferentes combinações entre as tecnologias.

Com as inúmeras possibilidades de tratamento, entender como cada micropoluente se comporta é essencial para traçar uma estratégia eficiente de remoção. Esse pensamento foi demonstrado por Kosek et al. (2020), que concluíram que a utilização de osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração pode ser efetiva na remoção de muitos compostos e realizar isso de forma estável, mas não pode ser considerada uma forma de tratamento, pois apenas separa os compostos no permeado, além de demandar alto consumo de energia. Da mesma forma, a utilização de carvão ativado no tratamento remove uma grande quantidade de micropoluentes de forma estável mas podem demandar a incineração do lodo para trata-los de forma definitiva. Já os processos de ozonização são flexíveis e removem os micropoluentes de forma estável mas podem gerar intermediários com efeitos desconhecidos no ambiente, assim como os biorreatores de membrana (MBR), que podem formar esses intermediários a partir da biodegradação ou conversão dos compostos tratados.

Com essa visão, este artigo visa apresentar e discutir os resultados de remoção de produtos farmacêuticos utilizando diferentes tecnologias de tratamento em um estudo em escala piloto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Produtos farmacêuticos

Foram selecionados 10 produtos farmacêuticos para o estudo: ibuprofeno (IBF), acetaminofeno (PCT), atenolol (ATE), loratadina (LTD), fexofenadina (CFX), 17α -etinilestradiol (EE2), cafeína (CAF), diclofenaco (DFC), estrona (E1) e estriol (E3). Todos os produtos farmacêuticos utilizados foram adquiridos com alta pureza e suas propriedades estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Produtos farmacêuticos utilizados no estudo

Substância	Fórmula Molecular	Peso molecular (g/mol)	Número CAS	Grupo terapêutico	Fabricante
IBF	$C_{13}H_{18}O_2$	206.28	15687-27-1	Anti-inflamatório	LGC Standards
PCT	$CH_3CONHC_6H_4OH$	151.16	103-90-2	Analgésico	European Pharmacopeia Standard
ATE	$C_{14}H_{22}N_2O_3$	266.34	29122-68-7	Beta-bloqueador	Sigma-Aldrich
LTD	$C_{22}H_{23}N_2O_2Cl$	382.88	79794-75-5	Anti-histamínico	European Pharmacopeia Standard
CFX	$C_{32}H_{39}NO_4.HCl$	538.12	153439-40-8	Anti-histamínico	European Pharmacopeia Standard
EE2	$C_{20}H_{24}O_2$	296.40	57-63-6	Hormônio	Sigma-Aldrich
CAF	$C_9H_{10}N_4O_2$	194.19	58-08-2	Estimulante	LGC Standards
DFC	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	318.13	15307-79-6	Anti-inflamatório	Sigma-Aldrich
E1	$C_{18}H_{22}O_2$	270.37	53-16-7	Hormônio	LGC Standards
E3	$C_{18}H_{24}O_3$	288.38	50-27-1	Hormônio	LGC Standards

Preparação da matriz aquosa

A matriz aquosa foi preparada com água ultrapura (Direct-Q-3 UV, Merck Millipore) no volume total de 4,5 litros, para ser utilizado em triplicata do tratamento. Foi adicionado à matriz aquosa, 300 μ L de uma solução padrão dos produtos farmacêuticos, na concentração de 20 mg L⁻¹. O pH da solução foi ajustado para 5,0. Devido ao processo de concentração da amostra por SPE e reconstituição dessa amostra para o volume final de 100 μ L para CG/MS e 1000 μ L para LC/MS, a concentração final teórica da matriz aquosa das amostras para CG/MS é de 4 mg L⁻¹, e LC/MS é de 0,4 mg L⁻¹.

Montagem do sistema de tratamento

O sistema piloto para tratamento avançado de matrizes aquosas foi preparado para realizar o tratamento terciário das amostras com ozonização, adsorção em carvão ativado, ionização, ultravioleta e oxidação química por foto-Fenton (Figura 1).

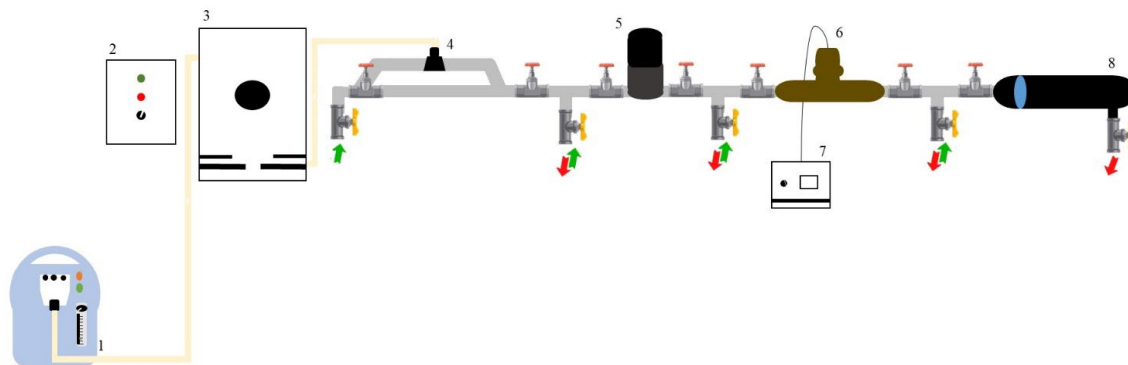


Figura 1 - Sistema piloto de tratamento avançado. 1 - Concentrador de O₂; 2 - Sistema de controle do ozonizador; 3 - Ozonizador; 4 - Venturi; 5 - Filtro de carvão ativado; 6 - Ionizador; 7 - sistema de controle do ionizador; 8 - Filtro UV.

Os equipamentos utilizados na montagem do sistema são comerciais e as informações sobre os mesmos pode ser observada no Quadro 1.

Quadro 1 – Especificações dos equipamentos usados no sistema piloto de tratamento avançado de matrizes aquosas

EQUIPAMENTO	MARCA/MODELO	CARACTERÍSTICAS
Ozonizador	Brasil Ozônio – BRO3-PLUS1	• Geração e transferência de O ₃
		• Fluxo de 10 L/min (6 g/h O ₃)
Filtro de carvão ativado	Hidrofiltros do Brasil – Blist 5"	• 80 L/h
		• Grau de filtração: 5 micra
		• Fluxo ascendente
Ionizador	GlobalMar – Comando com timer digital	• Alcance: 60 m ³
		• Eletrodos de liga de cobre
		• Corrente: 10 (conforme manual)
Filtro de luz ultravioleta	Cubos – 16W	• 2 lâmpadas UVC de 254 nm
		• Cristal de quartzo
		• Vazão máxima: 8.000 L/h

Nas reações de foto-Fenton (UV + H₂O₂ + Fe²⁺), FeSO₄.7H₂O foi usado como fonte de 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺, e a concentração de H₂O₂ foi de 20 mg L⁻¹, pela adição de H₂O₂ em solução 30% (v/v), conforme metodologia proposta por Moreira et al. (2018). A reação com a luz UV foi realizada no filtro de luz ultravioleta do sistema piloto de tratamento avançado de efluentes montado para esse estudo.

O delineamento experimental considerou as técnicas de tratamento de forma individual e em diferentes combinações para isso, as válvulas acopladas no sistema de tratamento permitiam a seleção dos equipamentos que seriam utilizados em cada batelada, conforme Tabela 2. O tempo de retenção dos micropoluentes no sistema definido para cada uma das bateladas foi de 30 minutos. Todos os tratamentos foram realizados em triplicada.

Tabela 2 - Delineamento experimental - sistema de tratamento avançado de matrizes aquosas

Abreviação	Tratamento
OZO	Ozonização
OZO + CAR	Ozonização + Filtração em carvão ativado
CAR	Filtração em carvão ativado
OZO + ION	Ozonização + Ionização
CAR + ION	Filtração em carvão ativado + Ionização
ION	Ionização
OZO + UV	Ozonização + Filtração em luz UV
CAR + UV	Filtração em carvão ativado + Filtração em luz UV
UV	Filtração em luz UV
OZO + FOT	Ozonização + Foto-Fenton
CAR + FOT	Filtração em carvão ativado + Foto-Fenton
ION + FOT	Ionização + Foto-Fenton
UV + FOT	Filtração em luz UV + Foto-Fenton
FOT	Foto-Fenton

Amostragem

Cada triplicata do tratamento foi realizada com 1,5 litros da matriz aquosa contendo os produtos farmacêuticos. Após os testes de remoção, uma alíquota de 300 mL foi retirada para análise em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS) e outra alíquota de mesmo volume para as análises em cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS). Após cada tratamento o sistema utilizado era submetido a uma lavagem em duas etapas. Na primeira etapa, o sistema foi limpo com 2 litros de água ultrapura, com o tempo de circulação de 5 minutos. No final desse período, toda água foi descartada. A segunda etapa da lavagem foi realizada com 2 litros de água ultrapura com circulação por 2 minutos. Depois de cada lavagem, alíquotas de 300 mL foram coletadas e identificadas como branco amostral.

Métodos analíticos para determinação de produtos farmacêuticos

Com intuito de detectar todos os produtos farmacêuticos definidos para o estudo, foram empregadas as técnicas de cromatografia gasosa e de cromatografia líquida acopladas a espectrometria de massas. O protocolo utilizado para cada método de detecção e quantificação está definido nos itens a seguir.

Técnica de GC-MS

A alíquota de 300 mL que foi retirada após cada tratamento utilizando o sistema de tratamento avançado de matrizes aquosas foi submetida a filtração, ajuste de pH e purificação. Primeiro, foi realizada a filtração com microfiltro de fibra de vidro (GF-3, retenção de partículas < 0,6 µm, Macherey-Nagel, DE) para evitar o entupimento do cartucho de extração de fase sólida (SPE). As amostras foram então acidificadas com HCl (pH = 2) e concentradas em um cartucho de SPE DSC-18 (Supelco, 500mg, 6 mL) em um sistema de Vacuum Manifold (Supelco).

A extração em fase sólida e o procedimento de derivatização, foi realizado de acordo com metodologia citada por Pessoa et al. (2012). Após a concentração no cartucho, as amostras foram eluídas com os 4 mL de solução de 70:30 (v/v) de acetona e metanol. Para a evaporação do solvente, o eluato foi mantido em estufa com circulação de ar a 60° C. Todos os eluatos foram derivatizados com 100 µL N, O-Bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA - Sigma-Aldrich) a 60° C durante 30 minutos (Schummer et al., 2009).

As amostras foram analisadas utilizando cromatografia a gás com espectrometria de massa, GC-MS (Shimadzu, QP 2020). A separação foi obtida em uma coluna capilar de RXI-5 MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm; Restek) com hélio como o gás arraste no modo de fluxo constante (1,43 mL/min). Cada amostra (1 µL) foi injetada no modo splitless a 290° C. A rampa de aquecimento para a separação dos compostos orgânicos começou com 100° C durante 5 minutos, taxa de aquecimento de 20° C/min até 150° C, tempo de espera de 1 minuto, seguido até 290° C a taxa de 20° C/min, tempo de espera 4 minutos, seguido até 320° C, a razão de 10° C/min com 5 minutos de espera, o total de corrida foi de 27,5 minutos. A espectrometria de massa foi ajustada com interface 290° C, fonte de íon 200° C, corte de solvente 10 minutos, tensão do detector de 0.2 KV, modo SIM. A Tabela 3 apresenta os parâmetros analíticos aplicados aos produtos farmacêuticos que foram quantificados com GC-MS. A determinação do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) foi baseada no método visual na relação sinal/ruído 3:1 para o LD e 6:1 no LQ (Inmetro, 2020). Como a água apresenta um efeito matriz baixo, pois possui baixa complexidade, o efeito da matriz não foi analisado isoladamente na resposta cromatográfica, sendo considerado na determinação da concentração em todas as amostras (Pinho et al., 2010).

Tabela 3 – Parâmetros analíticos aplicados aos produtos farmacêuticos quantificados com GC-MS

Produto farmacêutico	Tempo de retenção (min)	Íon alvo (m/z)	Íon referência (m/z)	Curva de calibração (mg L ⁻¹)	Linearidade (r ²)	LD/LQ (mgL ⁻¹)
IBP	11.567	160	263	0,25 - 10	0,998	0,05/0,25
CAF	13.242	194	109	0,25 - 10	0,998	0,05/0,25
DFC	15.683	214	242	0,25 - 10	0,995	0,05/0,25
E1	17.733	342	257	0,25 - 10	0,990	0,05/0,25
EE2	18.950	425	285	0,25 - 20	0,995	0,1/0,25
E3	19.775	504	297	0,25 - 20	0,997	0,1/0,25
LTD	22.200	382	266	0,25 - 10	0,998	0,1/0,25

Técnica de LC-MS

Para executar a identificação dos produtos farmacêuticos usando LC-MS, os 300 mL de amostra de cada tratamento foram filtrados usando microfiltro de fibra de vidro (GF-3, retenção de partículas < 0,6 µm, Macherey-Nagel, DE). Inicialmente, eles foram acidificados com HCl (pH = 2) e concentrados em OASIS HLB 6CC 500 mg (OASIS) em um sistema de Vacuum Manifold (Supelco). As amostras foram eluídas com os 8 mL de solução de 50:50 (v/v) de acetonitrila e metanol. O solvente foi então removido sob N₂, reconstituído em 1 mL de metanol e armazenado a 4° C até a análise UHPLC.

A análise instrumental foi realizada por um sistema UHPLC Dionex Ultimate 3000 UHPLC (Dionex Corporation Sunnyvale), acoplado com espectrômetro de massa de alta resolução, equipado com um injetor automático LC Triplus RSH (Thermo Scientific), um Synchronis C18 (2,1 x 50 mm, 100 Å - Termofisher Científico). Como fase móvel foram utilizados (A) água acidificada (0,1% de ácido fórmico) e formiato de amônio (5 mM); (B) metanol acidificado (ácido fórmico). A separação cromatográfica foi realizada por eluição de gradiente começando com 1% do eluente B (e 99% do eluente A), aumentando para 100% após 7 minutos, e na sequência, mantendo em 100% do eluente por B por 1 minuto. Após, o gradiente diminui para 5% do eluente B (e 95% do eluente A) durante 1 minuto. Para este ensaio, a taxa de fluxo de fase móvel de 0,4 ml min⁻¹, volume de injeção de 10µL e temperatura da coluna a 40°C. O aquecedor de ionização de *electrospray* foi definido para 380° C no modo de íon positivo e a faixa de massa coletada foi de 150-600 AMU. A Tabela 4 mostra todos os parâmetros analíticos aplicados aos compostos que foram quantificados com LC-MS. A determinação do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) foi baseada no método visual na relação sinal/ruído 3:1 para o LD e 6:1 no LQ (Inmetro, 2020). Como a água apresenta um efeito matriz baixo, pois possui baixa complexidade, o efeito da matriz não foi analisado isoladamente na resposta cromatográfica, sendo considerado na determinação da concentração em todas as amostras (Pinho et al., 2010).

Tabela 4 - Parâmetros analíticos aplicados aos produtos farmacêuticos quantificados com LC-MS

Produto farmacêutico	Tempo de retenção (min)	Íon alvo (m/z)	Curva de calibração (µgL ⁻¹)	Linearidade (r ²)	LD/LQ (µgL ⁻¹)
ATE	0.35	152.00	5 - 1.500	0,981	1,5/5
PCM	1.90	195.00	5 - 1.500	0,997	1,5/5
CFX	6.02	502.00	5 - 1.500	0,998	1,5/5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito matriz, a concentração das amostras por SPE, derivatização (GC-MS) e a reconstituição das mesmas causaram uma variação na concentração dos produtos farmacêuticos detectados na matriz aquosa (sem nenhum tratamento) tanto nas análises por GC-MS como para LC-MS. Se considerássemos o valor teórico, o cálculo de remoção seria afetado, já que o valor real sofre interferência no preparo da amostra. Assim, foi considerado o valor da matriz aquosa como valor verdadeiro nos cálculos de eficiência de remoção (Tabela 5).

Tabela 5 - Concentração dos produtos farmacêuticos na matriz aquosa em análise por GC-MS e LC-MS

	Análise em GC-MS (ppb)						Análise em LC-MS (ppb)			
	IBP	CAF	DFC	EE2	E1	E3	LTD	PCT	ATE	CFX
1° teste	1.130	2.370	4.820	2.720	1.400	1.780	2.590	319,008	142,683	456,620
2° teste	1.950	2.070	1.600	2.070	790	1.200	1.760	212,318	517,866	255,849
3° teste	900	1.220	3.610	2.420	1.070	1.300	2.340	186,049	60,604	206,738
Média (valor verdadeiro)	1.326,67	1.886,67	3.343,33	2.403,33	1.086,67	1.426,67	2.230	239,12	240,38	306,40
Desvio Padrão	551,94	596,52	1.626,48	325,32	305,34	310,05	425,79	70,42	243,79	132,39
Erro	318,66	344,40	939,05	187,82	176,29	179,01	245,83	40,66	140,75	76,44
Mínimo	900	1.220	1.600	2.070	790	1.200	1.760	186,05	60,60	206,74
Mediana	1.130	2.070	3.610	2.420	1.070	1.300	2.340	212,32	142,68	255,85
Máximo	1.950	2.370	4.820	2.720	1.400	1.780	2.590	319,01	517,87	456,62
Valor teórico	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	400	400	400

Após a submissão da matriz aquosa aos diferentes tratamentos para remoção de produtos farmacêuticos foi possível observar a redução na concentração de todos os compostos analisados em todos os tratamentos realizados. 17 α -etinilestradiol (EE2) e acetaminofeno (PCT) foram removidos com eficiência de 100% em todos os tratamentos realizados, tanto através da aplicação das tecnologias de forma individual como das diferentes combinações entre elas (Figura 2).

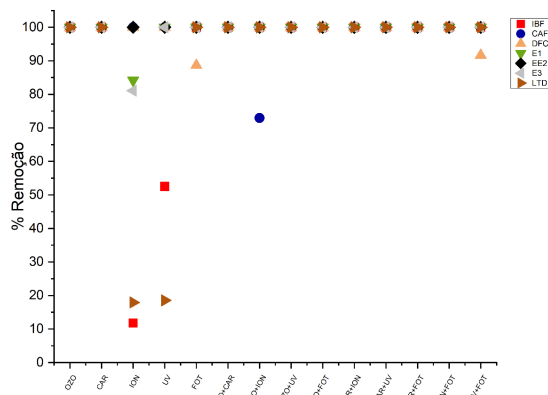


Figura 2 - Remoção de produtos farmacêuticos usando diferentes tratamentos avançados – determinação por GC-MS.

Nos tratamentos por ozonização, tanto o ozônio quanto os radicais OH formados contribuem para a remoção de micropoluentes (Kharel et al., 2020). Neste estudo, ficou demonstrado que a ozonização, usada como tratamento isolado, foi capaz de remover, com eficiência de 100%, todos os produtos farmacêuticos analisados (Figura 2 e Figura 3). Uma das razões para a elevada eficiência da ozonização na remoção de produtos farmacêuticos em efluentes é sua capacidade de atacar a dupla ligação da cadeia carbônica, sendo eficiente na degradação de moléculas aromáticas, comuns a essa classe de poluentes (Yacouba et al., 2021). Colaborando com esse resultado, o estudo de Zoumpouli et al. (2020), mostrou que os produtos farmacêuticos estudados (entre eles DFC, CAF, E1, EE2, CFX, IBF e PCT) foram removidos através da ozonização com eficiência superior a 90% em diferentes matrizes aquosas.

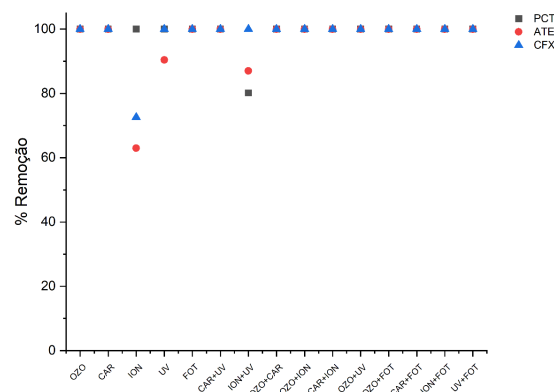


Figura 3 - Remoção de produtos farmacêuticos usando diferentes tratamentos avançados – determinação por LC-MS.

A remoção completa de todos os produtos farmacêuticos estudados também foi encontrada para o tratamento de filtração com carvão ativado, quando usado como tecnologia isolada, ou em todas as combinações testadas (CAR+ION, CAR+UV, CAR+FOT, OZO+CAR) (Figura 2 e Figura 3). Isto pode ser explicado pelo poder adsorptivo do carvão (Faria et al., 2020) que remove os compostos por compatibilidade e não por degradação.

A ionização, quando aplicada em tratamento individual, mostrou ser o tratamento com o maior número de produtos farmacêuticos removidos apenas parcialmente do efluente. O tratamento removeu apenas 12% de ibuprofeno, 18% de loratadina e 63% de atenolol (Figura 2 e Figura 3). Os íons gerados pelo ânodo e cátodo de cobre não foram suficientes nas condições experimentais estudadas para tornar o meio oxidativo para degradação de todos os compostos farmacêuticos estudados. A utilização de ânodo e cátodo metálicos é conhecida em processos de eletrocoagulação, realizando a remoção dos poluentes por meio de sedimentação (García-Montoya et al., 2015; Chakchouk et al., 2017; Krishnan et al., 2021; Lu et al., 2021; Rajendran et al., 2021). Considerado a remoção completa de cafeína, diclofenaco, 17 α -etinilestradiol e acetaminofeno e a remoção parcial de estrona (84%), estriol (81%) e fexofenadina (73%), os procedimentos metodológicos testados devem ser explorados, possivelmente a partir da variação de voltagem do eletrodo para otimizar a remoção desses compostos (Figura 2 e Figura 3).

A remoção loratadina foi a mais baixa quando usado o tratamento com filtração em luz ultravioleta, indicando 19% de remoção, enquanto para ibuprofeno foi de 53%, atenolol 90% e 100% para os demais produtos farmacêuticos (Figura 2 e Figura 3). Abounassif et al. (2005) e Iesce et al. (2019) reportaram que a loratadina em meio aquoso foi degradada parcialmente com radiação a 254 nm, em experimentos realizados com o composto isolado, portanto, a presença de outros compostos orgânicos pode estar interferindo na fotodegradação da loratadina por meio radiação UV, principalmente pela alteração no pH do meio. Esse fato foi evidenciado por Avisar et al. (2010), que apontaram que a modificação do pH causa influencia na estrutura eletrônica (molecular/atômica) dos contaminantes, na absorbância, e, portanto, no potencial de degradação fotolítico quando irradiado em um determinado comprimento de onda.

Loratadina e diclofenaco foram os produtos farmacêuticos que apresentaram maior persistência após os tratamentos realizados (Figura 2). A loratadina teve os menores valores de remoção para os tratamentos de ionização, filtração em luz ultravioleta e quando todos os tratamentos foram combinados (18%, 19% e 51%, respectivamente), conforme Faria et al., 2020 a loratadina é dificilmente degrada devido as suas características hidrofóbicas, processo de adsorção e sorção são os melhores mecanismo para a remoção deste composto, informação evidenciada com a remoção de 100% da loratadina pelo experimento com carvão ativado. Diclofenaco também apresentou esse perfil, com remoção de 57% de eficiência quando todos os tratamentos foram combinados, 89% de eficiência quando o foto-Fenton foi aplicado e 92% de eficiência no tratamento combinado de filtração em luz ultravioleta e foto-Fenton. Diclofenaco é apontado como uma substância recalcitrante (Abegglen et al., 2009; Alvarino et al., 2017), o que justifica que os processos de tratamento não sejam tão eficientes em removê-los e altas concentrações possam ser encontradas após o tratamento (Fatta-Kassinos et al., 2011).

Todos os produtos farmacêuticos foram removidos com 100% de eficiência nos tratamentos realizados com as combinações de ozonização com filtração em carvão ativado, ozonização com filtração em luz ultravioleta e ozonização com foto-Fenton. O tratamento que combinou a ozonização com a ionização apontou eficiência de remoção de cafeína em 73%, enquanto foi de 100% para os demais produtos farmacêuticos testados (Figura 2 e Figura 3). Portanto, os processos de tratamento por oxidação e adsorção foram eficientes para remover uma quantidade significativa de produtos farmacêuticos nas amostras.

CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou que a utilização de processos avançados é capaz de remover produtos farmacêuticos presentes em matriz aquosa e, que os processos que utilizam a oxidação das amostras com radical hidroxila são os mais eficientes junto com os processos de adsorção por carvão ativado. Além disso, os processos que utilizaram a radiação UV ou degradação por íons gerados a partir de cátodos e ânodos se mostraram instáveis e ineficientes na remoção de vários produtos farmacêuticos estudados. Portanto, há indicação para estudos mais aprofundados, incluindo testes de toxicidade do efluente final, usando processos oxidativos com ozônio e processos adsorptivos por carvão ativado como alternativas de tecnológicas que possam ser aplicadas em estações de tratamento de efluentes, por exemplo, visando a remoção de produtos farmacêuticos.

AGRADECIMENTOS

Esse artigo é resultado de um projeto de Pesquisa & Desenvolvimento realizado pela SAMSUNG Eletrônica da Amazônia com recursos previstos na Lei Federal nº 8.387/1991, em concordância com o art. 39 do Decreto nº 10.521/2020.

REFERÊNCIAS

- Abeggen, C., Joss, A., McArdell, C. S., Fink, G., Schlüsener, M. P., Ternes, T. A., & Siegrist, H. (2009). The fate of selected micropollutants in a single-house MBR. *Water Research*, 43(7), 2036-2046.
- Abounassif, M. A., El-Obeid, H. A., & Gadkariem, E. A. (2005). Stability studies on some benzocycloheptane antihistaminic agents. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 36(5), 1011-1018
- Ali, A. M., Rønning, H. T., Sydnnes, L. K., Alarif, W. M., Kallenborn, R., & Al-Lihaibi, S. S. (2018). Detection of PPCPs in marine organisms from contaminated coastal waters of the Saudi Red Sea. *The Science of the Total Environment*, 621, 654-662.
- Alvarino, T., Torregrosa, N., Omil, F., Lema, J. M., & Suarez, S. (2017). Assessing the feasibility of two hybrid MBR systems using PAC for removing macro and micropollutants. *Journal of Environmental Management*, 203, 831-837.
- Alves, T., Girardi, R., & Pinheiro, A. (2017). Micropoluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 14(1), 1-1.
- Arola, K., Hatakka, H., Mänttari, M., & Kallioinen, M. (2017). Novel process concept alternatives for improved removal of micropollutants in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 186, 333-341.
- Asghar, M. A., Zhu, Q., Sun, S., Peng, Y., & Shuai, Q. (2018). Suspect screening and target quantification of human pharmaceutical residues in the surface water of Wuhan, China, using UHPLC-Q-Orbitrap HRMS. *The Science of the Total Environment*, 635, 828-837.
- Avisar, D., Lester, Y., & Mamane, H. (2010). pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 1068-1074.
- Baresel, C., Ek, M., Ejhed, H., Allard, A.-S., Magnér, J., Dahlgren, L., Westling, K., Wahlberg, C., Fortkamp, U., Söhr, S., Harding, M., Fång, J., & Karlsson, J. (2019). Sustainable treatment systems for removal of pharmaceutical residues and other priority persistent substances. *Water Science and Technology*, 79(3), 537-543.
- Chakchouk, I., Elloumi, N., Belaid, C., Mseddi, S., Chaari, L., & Kallel, M. (2017). A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for dairy wastewater. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34(1), 109-117.
- Dubey, M., Mohapatra, S., Tyagi, V. K., Suthar, S., & Kazmi, A. A. (2021). Occurrence, fate, and persistence of emerging micropollutants in sewage sludge treatment. *Environmental Pollution*, 273, 116515.
- Faria, C. V., Ricci, B. C., Silva, A. F. R., Amaral, M. C. S., & Fonseca, F. V. (2020). Removal of micropollutants in domestic wastewater by expanded granular sludge bed membrane bioreactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 136, 223-233.
- Fatta-Kassinos, D., Hapeshi, E., Achilleos, A., Meric, S., Gros, M., Petrovic, M., & Barcelo, D. (2011). Existence of pharmaceutical compounds in tertiary treated urban wastewater that is utilized for reuse applications. *Water Resources Management*, 25(4), 1183-1193.
- García-Montoya, M. F., Gutiérrez-Granados, S., Alatorre-Ordaz, A., Galindo, R., Ornelas, R., & Peralta-Hernández, J. M. (2015). Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 238-243.
- Heo, J., Yoon, Y., Lee, G., Kim, Y., Han, J., & Park, C. M. (2019). Enhanced adsorption of bisphenol A and sulfamethoxazole by a novel magnetic CuZnFe₂O₄-biochar composite. *Bioresource Technology*, 281, 179-187.
- Iesce, M. R., Lavorgna, M., Russo, C., Piscitelli, C., Passananti, M., Temussi, F., DellaGreca, M., Cermola, F., & Isidori, M. (2019). Ecotoxic effects of loratadine and its metabolic and light-induced derivatives. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170, 664-672.
- Inmetro. (2020). *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. Brasília, DF: Inmetro. p. 30.
- Jin, Q., Zhang, S., Wen, T., Wang, J., Gu, P., Zhao, G., Wang, X., Chen, Z., Hayat, T., & Wang, X. (2018). Simultaneous adsorption and oxidative degradation of Bisphenol A by zero-valent iron/iron carbide nanoparticles encapsulated in N-doped carbon matrix. *Environmental Pollution*, 243, 218-227.

- Kharel, S., Stapf, M., Miehe, U., Ekblad, M., Cimbritz, M., Falås, P., Nilsson, J., Sehlén, R., & Bester, K. (2020). Ozone dose dependent formation and removal of ozonation products of pharmaceuticals in pilot and full-scale municipal wastewater treatment plants. *The Science of the Total Environment*, 731, 139064.
- Kosek, K., Luczkiewicz, A., Fudala-Książek, S., Jankowska, K., Szopińska, M., Svahn, O., Tränckner, J., Kaiser, A., Langas, V., & Björklund, E. (2020). Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) - Examples and challenges based on selected EU countries. *Environmental Science & Policy*, 112, 213-226.
- Krishnan, R. Y., Manikandan, S., Subbaiya, R., Biruntha, M., Govarthanam, M., & Karmegam, N. (2021). Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: a review. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101757.
- Lado Ribeiro, A. R., Moreira, N. F. F., Li Puma, G., & Silva, A. M. T. (2019). Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. *Chemical Engineering Journal*, 363, 155-173.
- Lin, Y. (2017). Effects of organic, biological and colloidal fouling on the removal of pharmaceuticals and personal care products by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 542, 342-351.
- Lu, J., Zhang, W., Zhang, X., Si, G., Zhang, P., Li, B., Su, R., & Gao, X. (2021). Efficient removal of Tetracycline-Cu complexes from water by electrocoagulation technology. *Journal of Cleaner Production*, 289, 125729.
- Ma, X. Y., Li, Q., Wang, X. C., Wang, Y., Wang, D., & Ngo, H. H. (2018). Micropollutants removal and health risk reduction in a water reclamation and ecological reuse system. *Water Research*, 138, 272-281.
- Moldovan, Z. (2006). Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, 64(11), 1808-1817.
- Moreira, N. F. F., Narciso-da-Rocha, C., Polo-López, M. I., Pastrana-Martínez, L. M., Faria, J. L., Manaia, C. M., Fernández-Ibáñez, P., Nunes, O. C., & Silva, A. M. T. (2018). Solar treatment (H₂O₂, TiO₂-P25 and GO-TiO₂ photocatalysis, photo-Fenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators, antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater. *Water Research*, 135, 195-206.
- Nas, B., Dolu, T., Ateş, H., Argun, M. E., & Yel, E. (2017). Treatment alternatives for micropollutant removal in wastewater. *Selcuk University Journal of Engineering Science and Technology*, 5(2), 133-143.
- Pavithra, K. G., Jaikumar, V., Kumar, P. S., & Sundarrajan, P. (2021). Removal of emerging pollutants from aquatic system using electrochemical treatment and adsorption: comparison and analysis. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101754
- Pessoa, G. P., Santos, A. B., Souza, N. C., Alves, J. A. C., & Nascimento, R. F. (2012). Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos. *Química Nova*, 35(5), 968-973.
- Pinho, G. P., Silvério, F. O., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R., & Starling, M. A. V. M. (2010). Influência dos constituintes químicos dos extratos de diferentes matrizes na resposta cromatográfica de agrotóxicos. *Química Nova*, 33(4), 909-913.
- Prasannamedha, G., Kumar, P. S., Mehala, R., Sharumitha, T. J., & Surendhar, D. (2021). Enhanced adsorptive removal of sulfamethoxazole from water using biochar derived from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse. *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124825.
- Rajendran, H. K., Deen Fakrudeen, M. A., Chandrasekar, R., van Hullebusch, E. D., & Velayudhaperumal Chellam, P. (2021). Electrocatalytic removal of fluoroquinolones from simulated pharmaceutical effluent: chemometric analysis, chemical blueprint of electrodes and generated sludge. *Environmental Research*, 195, 110844.
- Rogowska, J., Cieszyńska-Semenowicz, M., Ratajczyk, W., & Wolska, L. (2020). Micropollutants in treated wastewater. *Ambio*, 49(2), 487-503.
- Schummer, C., Delhomme, O., Appenzeller, B., Wennig, R., & Millet, M. (2009). Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. *Talanta*, 77(4), 1473-1482.
- Sodré, F. F., Dutra, P. M., & Santos, V. P. (2018). Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: a preliminary snapshot on environmental contamination and risks. *Eclética Química Journal*, 43(1SI), 22.

- Yacouba, Z. A., Mendret, J., Lesage, G., Zaviska, F., & Brosillon, S. (2021). Removal of organic micropollutants from domestic wastewater: the effect of ozone-based advanced oxidation process on nanofiltration. *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101869.
- Yang, Y.-Y., Toor, G. S., Wilson, P. C., & Williams, C. F. (2017). Micropollutants in groundwater from septic systems: Transformations, transport mechanisms, and human health risk assessment. *Water Research*, 123, 258-267.
- Zoumpouli, G. A., Siqueira Souza, F., Petrie, B., Féris, L. A., Kasprzyk-Hordern, B., & Wenk, J. (2020). Simultaneous ozonation of 90 organic micropollutants including illicit drugs and their metabolites in different water matrices. *Environmental Science. Water Research & Technology*, 6(9), 2465-2478.

Contribuições dos autores:

Priscila Pauly Ribas: conceitualização; metodologias; validação; experimentação; tratamento de dados; elaboração da versão original; visualização.

Erickson Oliveira dos Santos: metodologias; validação; experimentação; tratamento de dados; elaboração da versão original; visualização.

Cleideane Cunha Costa: experimentação; tratamento de dados; elaboração da versão original.

Pedro Luis Sosa Gonzáles: gestão do projeto; elaboração da versão original.