



Fotodegradação de antibióticos em efluentes hospitalares

Photodegradation of antibiotics in hospital effluents

DOI: 10.54020/seasv4n1-015

Recebimento dos originais: 15/11/2023

Aceitação para publicação: 18/12/2023

António Armando Lima Sampaio Duarte

Doutor em Engenharia Civil

Instituição: Universidade do Minho – Departamento de Engenharia Civil

Endereço: Campus de Gualtar, 4710-057, Braga, Portugal

E-mail: aduarte@civil.uminho.pt

Mónica Sofia Torres Gonçalves Pereira

Mestre em Engenharia Civil

Instituição: Universidade do Minho – Departamento de Engenharia Civil

Endereço: Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

E-mail: monicastgp@hotmail.com

RESUMO

A prestação de cuidados de saúde em unidades hospitalares implica um consumo elevado de quantidades de água e medicamentos, produzindo efluentes líquidos com características específicas, que são descarregados para a rede pública de águas residuais, na maioria dos casos sem um pré-tratamento adequado, contribuindo para a persistência de micropoluentes orgânicos emergentes (e.g., fármacos, disruptores endócrinos, substâncias tóxicas e radioativas) quer nos efluentes das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) urbanas, quer nos meios hídricos recetores, dada a inexistência de tecnologias avançadas para a destoxificação das águas residuais afluentes aos sistemas de tratamento existentes. Numa abordagem holística deste problema ambiental, o trabalho de investigação efetuado iniciou-se com uma caracterização da situação relativa aos sistemas de pré-tratamento existentes nos hospitais portugueses, através de um inquérito às respetivas entidades gestoras, e com uma pesquisa detalhada sobre a eficiência de processos avançados de remoção de antibióticos em ETAR urbanas. Verificando-se que apenas 38% das unidades hospitalares (que responderam ao inquérito) dispõe de um sistema de pré-tratamento, entendeu-se ser pertinente desenvolver um estudo experimental, à escala laboratorial, visando avaliar as potencialidades da aplicação de processos de oxidação avançada (POA) na fotodegradação de fármacos. Para o efeito, utilizou-se o antibiótico oxitetraciclina (OTC), por pertencer a um dos grupos mais utilizados em clínicas veterinárias e hospitais. Os resultados revelaram uma elevada eficiência de remoção da OTC (96%), obtida em ensaios de fotocatalise (com nanopartículas de TiO₂), com radiação UV e um tempo de exposição de uma hora, confirmando as potencialidades deste processo de tratamento na mitigação do risco ambiental associado à crescente ocorrência produtos farmacêuticos nos sistemas fluviais.



Palavras-chave: efluentes hospitalares, antibióticos, fotodegradação, dióxido de titânio, oxitetraciclina.

ABSTRACT

The provision of healthcare in hospital units involves a high consumption of water and medicines, producing liquid effluents with specific characteristics, which are discharged into the public wastewater network, in most cases without adequate pre-treatment, contributing to the persistence of emerging organic micropollutants both in the effluents of urban WWTPs and in the receiving waters, given the lack of advanced technologies for the detoxification of wastewater flowing into existing treatment systems. In a holistic approach to this environmental problem, the research work carried out began with a characterization of the situation regarding pre-treatment systems existing in Portuguese hospitals, through a survey of the respective management entities, and with research about advanced processes efficiencies for antibiotics removal in urban WWTP. Noting that only 38% of hospital units have a pre-treatment system, it was considered pertinent to develop an experimental study, at a lab-scale, aiming to assess the potential of advanced oxidation processes (AOP) in the antibiotics removal by photodegradation. For this purpose, the antibiotic oxytetracycline (OTC) was used, as it belongs to one of the groups most used in veterinary clinics and hospitals. The results obtained revealed a high OTC removal efficiency (96%), obtained in photocatalysis tests (using TiO₂ nanoparticles), with UV radiation and an exposure time of one hour, confirming the potential of this treatment process to mitigate the environmental risk associated with the increasing occurrence of pharmaceuticals in river systems.

Keywords: hospital effluents, antibiotics, photodegradation, titanium dioxide, oxytetracycline.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o consumo mundial de produtos farmacêuticos tem aumentado, bem como a sua detecção em águas residuais e superficiais, representando um risco acrescido para a saúde humana e para o ambiente (SANTOS et al., 2013). A presença de micropoluentes no meio ambiente pode resultar em efeitos negativos sobre o balanço biológico dos ecossistemas aquáticos, causando desequilíbrios em diferentes níveis tróficos e até representarem risco para a saúde pública, se existirem linhagens multirresistentes de antibióticos (LE CORRE et al., 2012; KÜMMERER, 2001).

As águas residuais têm sido apontadas como a principal via de entrada de produtos farmacêuticos no ambiente, pelo que houve um aumento do estudo e monitorização dos compostos mais consumidos e presentes em águas residuais urbanas. Nesses estudos, as unidades hospitalares foram identificadas como as



principais fontes deste tipo de poluição, face à descarga nas redes públicas de drenagem de águas residuais de elevadas cargas mássicas de fármacos e outros micropoluentes, que os sistemas de tratamento das ETAR urbanas existentes não dispõe, em geral, de processos de remoção suficientemente eficazes, comprometendo a preservação da qualidade da água nos meios hídricos receptores (SANTOS et al., 2013; VERLICCHI et al., 2012a; JEAN et al., 2012; CHEN et al., 2012; PENA et al., 2012; DIWAN et al., 2010).

Após utilização profilática e/ou terapêutica, os produtos farmacêuticos são excretados, principalmente através da urina (cerca 55-80%) e das fezes, sob a forma do composto original ou de metabólitos (SANTOS et al., 2010). Assim, os efluentes hospitalares (EH) são caracterizados por apresentarem produtos farmacêuticos pertencentes a várias classes terapêuticas (e.g., analgésicos, antibióticos, agentes de contraste de raios-X, desinfetantes) (VERLICCHI et al., 2012a).

Geralmente, não é feita nenhuma distinção em termos de drenagem de efluentes urbanos e hospitalares, sendo estes, muitas vezes, descarregados diretamente para a rede pública de saneamento, sem qualquer pré-tratamento (ou com esquemas inadequados), e tratados, em conjunto, nas ETAR urbanas (VERLICCHI et al., 2010). Vários autores (VERLICCHI et al., 2012a; PAUWELS & VERSTRAETE, 2006) preconizam a adoção de um pré-tratamento específico destes efluentes dado que a maioria das ETAR existentes foi projetada com o principal objetivo de remover macropoluentes e microrganismos e não micropoluentes presentes nas águas residuais com concentrações bastante inferiores (na gama dos ppb e ppt).

Estes níveis de concentração e as suas propriedades físico-químicas são fatores que limitam a eficácia de remoção destes micropoluentes nas ETAR urbanas. Com efeito, vários estudos comprovam que o tratamento biológico nas ETAR convencionais apenas promove uma degradação parcial destes compostos (VERLICCHI et al., 2012b; BEHERA et al., 2011; KOSMA et al., 2010), fazendo com que estes micropoluentes surjam cada vez mais nos respetivos meios receptores (hídricos ou terrestres) (KLAVARIOTI et al., 2009; PÉREZ E BARCELÓ, 2007).



O projeto de investigação desenvolvido teve como principais objetivos: uma caracterização geral da situação dos sistemas de pré-tratamento existentes nos hospitais portugueses, a fim de obter um conhecimento mais detalhado desta realidade visando obter uma melhor percepção do potencial risco ambiental destas descargas; uma síntese das principais tecnologias (existentes e emergentes) de tratamento avançado para destoxificação das águas em ETAR urbanas, incluindo as respetivas eficiências de remoção para as várias classes de antibióticos; e avaliar as potencialidades da fotocatalise heterogénea (FH), com nanopartículas de TiO_2 na degradação de antibióticos.

Neste trabalho, apresenta-se a metodologia e os resultados obtidos nos ensaios experimentais relativos à avaliação das eficiências de remoção de um antibiótico por fotocatalise com nanopartículas de TiO_2 suspenso. Nesses ensaios, utilizou-se como antibiótico a oxitetraciclina (OTC), por pertencer a um dos grupos mais utilizados em clínicas veterinárias e hospitais.

Nos cenários de análise definidos neste estudo experimental, foram adoptados diferentes valores para a concentração inicial de TiO_2 , duas fontes de radiação UV (solar e por lâmpadas) e vários tempos de exposição (duração do ensaio). Os resultados obtidos foram bastante promissores, ao revelar uma eficiência máxima de remoção da OTC de 96%, obtida em ensaios com radiação de lâmpada UV e um tempo de exposição de uma hora.

2 REMOÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM ETAR URBANAS

Os atuais sistemas de tratamento biológico de águas residuais urbanas (e.g., lamas ativadas, leitos percoladores, biodiscos) não foram, em geral, projetados para providenciar a eliminação de micropoluentes emergentes, como é o caso dos compostos farmacêuticos (e.g., antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos), pelo que há uma necessidade urgente de desenvolver tecnologias inovadoras e, desejavelmente, de baixo custo para não comprometer a sustentabilidade económica das entidades gestoras de sistemas de tratamento de águas.

Mesmo em ETAR com nível de tratamento terciário e com uma adequada otimização das condições operacionais, verifica-se, em muitos casos, a ineficácia desses sistemas de tratamento na redução de concentrações mais elevadas de



antibióticos na água residual bruta a níveis aceitáveis no efluente tratado, que mitiguem os seus impactos no meio hídrico receptor.

Em termos de saúde pública, assume particular relevo o desenvolvimento, nos ecossistemas aquáticos, de condições ambientais que favoreçam ou potenciem o desenvolvimento de bactérias multirresistentes. Daí a pertinência e importância de incrementar o desempenho das ETAR com a instalação, a jusante do tratamento biológico, de sistemas complementares adequados à remoção de antibióticos e outros micropoluentes emergentes.

Face a este grande desafio ambiental, diferentes tipos de tecnologias e processos avançados de remoção de antibióticos têm vindo a ser desenvolvidos e testados nas últimas duas décadas, a várias escalas (real, piloto e laboratorial) visando uma destoxificação das águas compatível com a sensibilidade e capacidade dos meios hídricos receptores e/ou requisitos para a sua reutilização.

A concepção de tecnologias inovadoras para remoção de antibióticos nas águas tem incidido, essencialmente, no desenvolvimento e incorporação de processos avançados de:

- adsorção, utilizando, além do carvão ativado, novos materiais adsorventes;
- oxidação, utilizando e associando agentes oxidantes e/ou fotocatalíticos;
- separação, utilizando membranas ou filtros reativos (meios granulares funcionalizados).

Da análise dos resultados reportados em estudos recentes (QUESADA et al., 2019; WANG et al., 2018; YE et al., 2019; LEE & KIM, 2018), verifica-se que a adsorção é um processo muito promissor na remoção de antibióticos, sendo o carvão ativado granular (CAG), os nanotubos de carbono (NTC) de parede múltipla e os biochar os adsorventes com melhores eficiências de remoção, atingindo valores entre 85 e 100%.

No entanto, os elevados custos operacionais e a dificuldade de regeneração desses materiais, para o prolongamento da sua vida útil, constituem ainda importantes constrangimentos à sua aplicação à escala industrial, num futuro próximo.



A utilização de carvão ativado em pó (CAP), após o tratamento biológico, permite reduzir as concentrações de vários antibióticos nas águas residuais, com eficiências entre 49 a 99%, constatando-se, que a eficiência remoção de macrolídeos e fluoroquinolonas é, em geral, superior à das sulfonamidas (ADAMS et al., 2002).

No futuro, considerando os diferentes processos de tratamento e as vantagens da tecnologia de adsorção, será necessário prosseguir com o estudo da sua integração, de forma eficiente e sustentável, nos sistemas de tratamento de águas residuais existentes (PURNELL et al., 2015; QUIST-JENSEN et al., 2015; RONDON et al., 2015), combinando os processos adsorptivos com outras tecnologias (convencionais ou avançadas), tais como as lamas ativadas, os biorreatores de membrana (LUO et al., 2014), a filtração (convencional e avançada) e a oxidação avançada (e.g., a fotocatalise e a fotoelectrocatalise).

Os sistemas de membranas mais eficazes na remoção de antibióticos são, como expectável, os de nanofiltração (NF) e de osmose inversa (OI), que permitem a remoção de vários antibióticos (quinolonas, sulfonamidas, tetraciclina) com eficiências a atingir os 90% (KIMURA et al., 2004) e até a remoção total no caso das sulfonamidas.

Como alternativa à tecnologia de membranas, que apresentam custos de exploração demasiado dispendiosos e problemas operacionais complexos (colmatação e baixas taxas de recuperação do permeado), têm vindo a ser desenvolvidos diferentes tipos de sistemas de filtração reativa, em que o meio poroso se encontra funcionalizado. Alguns processos de nano-remediação, baseados na aplicação de nanopartículas e nanotubos, estão ainda numa fase muito embrionária, pelo que não é expectável a sua aplicação à escala industrial, num futuro próximo (HAMZA et al., 2016).

Os processos de oxidação avançada (POA) têm despertado um interesse crescente da comunidade científica, por constituírem alternativa eficaz, viável e sustentável aos métodos convencionais de oxidação. Estes processos são baseados, essencialmente, na formação de compostos altamente reativos (e.g., radicais hidroxilo, ozono, superóxido, peróxido de hidrogénio) que oxidam rapidamente uma vasta gama de micropoluentes orgânicos, incluindo os compostos farmacêuticos. A eficiência dos processos onde o radical hidroxilo



intervém pode ser significativamente aumentada através da combinação com agentes catalisadores, radiação UV ou solar, facto que potencia a sua capacidade de remoção de antibióticos.

Vários estudos reportam elevadas eficiências da radiação UV na remoção de antibióticos em águas residuais (ADAMS et al., 2002; DALRYMPLE et al., 2007; FERREIRA, 2014; GUERRA, 2018), incluindo a remoção quase total de Ciprofloxacina (CIP) para altas doses de radiação (YUAN et al., 2011), indiciando que a sua eficiência depende de fatores como a dose de radiação UV, a duração dessa exposição, a quantidade de matéria orgânica no efluente e a estrutura química do composto.

Em estudos, à escala piloto, utilizando a radiação UV num efluente secundário, verificou-se uma elevada remoção (85 a 100%) de sulfonamidas e quinolonas, enquanto para os macrolídeos (Claritromicina, Eritromicina e Azitromicina) a eficiência de remoção foi de apenas 24 a 35% (KIM et al., 2009; RIZZO et al., 2013). Na maioria desses estudos foram usados processos fotocatalíticos com incorporação de nanopartículas do catalisador (e.g., dióxido de titânio, óxido de zinco).

DUARTE & AMORIM (2017) reportam-se os resultados de um estudo (à escala piloto), relativo à remoção de OTC, através de um processo inovador de filtração fotocatalítica, utilizando colunas de filtração oxidativas, em que o meio poroso foi funcionalizado com nanopartículas de TiO₂ imobilizadas. Para velocidades de filtração semelhantes às taxas de aplicação habituais em filtros rápidos de ETA, verificou-se uma eficiência de remoção máxima da OTC de 98%, ao fim de um tempo de contacto de 4 horas. Além disso, verificou-se uma capacidade de auto-regeneração do meio poroso fotocatalítico pela simples exposição do mesmo à radiação solar, o que pode ser um fator decisivo para potenciar uma sua futura aplicação em sistemas de filtração à escala real.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INQUÉRITO ÀS ENTIDADES GESTORAS DE UNIDADES HOSPITALARES

A realização de inquérito, por questionário, às entidades gestoras de centros hospitalares (UH) e unidades locais de saúde, de todas as Administrações Regionais de Saúde (ARS), permitiu efetuar um levantamento, ainda que parcial,



da situação em Portugal quanto à existência e funcionamento de sistemas de pré-tratamento de efluentes hospitalares (EH), bem como dos procedimentos habituais no controlo da qualidade dos efluentes produzidos.

O universo de amostragem para este estudo foi de oitenta e oito unidades hospitalares (UH): trinta e duas pertencentes à ARS do Norte; dezoito à ARS do Centro; vinte e nove à ARS de Lisboa e Vale do Tejo; seis à ARS do Alentejo e três à ARS do Algarve, mas apenas trinta e nove responderam ao inquérito, representando 44,3% do universo de amostragem.

O questionário enviado às UH era composto por dezasseis questões (algumas com mais do que um item) visando a obtenção dos seguintes tipos de dados:

- informação geral relativa à localização e caracterização (tipo/modalidade, serviços e valências, ano de entrada em funcionamento, lotação e taxa de ocupação) das UH (questões 1 a 6);
- consumos de água e de várias classes de medicamentos, como forma de poder estimar as respetivas cargas poluentes (questões 7 e 8);
- características das redes prediais separativas de drenagem de efluentes, procedimento de medição caudal e à periodicidade com que são realizadas análises a alguns parâmetros físico-químicos e microbiológicos, de modo a garantir a qualidade mínima do efluente descarregado (questões 9 a 11);
- destino final dos efluentes e condições de descarga / ligação a redes públicas de saneamento (questão 12);
- sistema de pré-tratamento, incluindo esquema de tratamento, operacionalidade do sistema, obras de requalificação executadas (questões 13 a 16).

3.2 ENSAIOS DE FOTODEGRAFAÇÃO DO ANTIBIÓTICO

Os processos de oxidação avançada (POA) tem tido resultados muito promissores na remoção de antibióticos, sendo a fotocatalise heterogénea uma das tecnologias emergentes e sustentáveis que tem merecido especial atenção, pois utiliza uma fonte de energia renovável.



Neste estudo, procedeu-se à avaliação da eficiência de remoção do antibiótico oxitetraciclina (OTC), muito usada em clínicas veterinárias, pecuário e aquicultura, através de ensaios (à escala laboratorial) de fotólise e fotocatalise.

Como simulador do antibiótico oxitetraciclina (OTC) foi utilizado cloridrato de oxitetraciclina adquirido na Sigma-Aldrich (CAS #2058-46-0) e como catalisador o dióxido de titânio (TiO_2) do tipo Degussa P-25 (80% de anátase e 20% de rutilo).

De modo a avaliar a influência do tipo de radiação nos processos de fotodegradação da OTC (fotólise e fotocatalise) foram utilizados nestes ensaios laboratoriais reatores com exposições (fontes UV) distintas: lâmpada UV e solar. Nos ensaios de fotodegradação com exposição a lâmpada UV foi utilizado o reator UV modelo *Heraeus-Noblelight*. Este reator é constituído por uma lâmpada UV (TQ 150), um tubo de imersão, um tubo de refrigeração e um recipiente. A lâmpada UV é uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, com um espectro de emissão de UV acima da gama de 190 nm e com uma potência de 150 W. Nos ensaios por exposição solar utilizaram-se, como reator, garrafas incolores de poliéster, com 1,5 L de capacidade máxima, colocados na vertical e agitadas manualmente, a cada 10 minutos, de modo a não permitir a acumulação de TiO_2 no fundo do reator

A intensidade média de radiação (W/m^2) foi registada com o auxílio de um radiómetro (modelo OHM – HD 9021). Os dados obtidos da intensidade da radiação instantânea foram utilizados no cálculo da quantidade de energia solar (450-950 nm) acumulada incidente em qualquer ponto da superfície do foto-reator (garrafas de poliéster), num intervalo de tempo Δt e por unidade de volume.

A relação entre a absorvância (capacidade de absorção de radiação) e a concentração de OTC foi obtida experimentalmente através da definição de curvas de calibração. Para o traçado da curva de calibração foram realizadas leituras da absorvância para cinco diferentes concentrações de OTC (20; 15; 10; 5 e 2,5 mg/L).

De modo a verificar o comportamento e a estabilidade das diferentes concentrações de OTC, a leitura da absorvância foi efetuada em função dos comprimentos de onda, compreendidos entre os 190 e 500 nm, e do tempo de exposição à radiação (0,3 e 6 h), tendo-se conservado as amostras referentes às



várias concentrações em frascos de vidro de cor âmbar durante aqueles intervalos de tempo. A curva de calibração final foi obtida através de regressão linear, que resultou do intervalo de variação dos valores da absorvância lidos para cada concentração naqueles intervalos de tempo, em função dos comprimentos de onda onde se registaram picos de degradação.

Os ensaios de degradação (fotólise e fotocatalise) foram realizados de modo a analisar a influência da concentração inicial de TiO_2 suspenso, do tipo de radiação (lâmpada UV e solar) e de diferentes soluções aquosas (água destilada e de abastecimento) na degradação da OTC, visando avaliar o efeito da presença de outros constituintes da água na eficiência de remoção. A concentração inicial de OTC igual a 20 mg/L foi adotada por já ter sido utilizada em estudos anteriores semelhantes (PEREIRA et al., 2013; PEREIRA et al., 2011) e assim permitir uma comparabilidade dos resultados obtidos nesses estudos.

Nos ensaios de fotocatalise foram adotadas concentrações iniciais de TiO_2 iguais a 50 mg/L e 25 mg/L, de modo avaliar o efeito desta variação na eficiência de degradação da OTC, já a degradação da OTC é tanto mais rápida quanto maior for a concentração inicial do catalisador (PEREIRA et al., 2011).

O tempo de exposição definido para os ensaios sob radiação da lâmpada UV e radiação solar foi de 60 e 210 minutos, respectivamente. A estabilidade fotolítica e hidrolítica da OTC em água destilada é fortemente influenciada pelo valor do pH inicial da solução (LOFTIN et al., 2008). As soluções básicas permitem uma remoção mais rápida da OTC (10 min) do que as ácidas (45 min), mas prejudicam a mineralização do composto.

Os cenários de análise dos ensaios a efetuar no âmbito deste estudo foram definidos em função do valor adotado para as diferentes variáveis cuja influência na eficiência do processo de fotodegrafação da OTC se pretendeu avaliar (Quadro 1).

Quadro 1. Cenários de análise considerados nos ensaios fotodegrafação da OTC

Ensaio	[TiO_2] (mg/L)	Reator UV	Radiação Solar	Matriz aquosa	Tempo (min)
E1	50	-	-	Destilada	60
E2	25	Sim	-	Destilada	60
E3	50	Sim	-	Abastecimento	60
E4	50	Sim	-	Destilada	60
E5	25	Sim	-	Abastecimento	60
E6	50	-	Sim	Abastecimento	210
E7	25	-	Sim	Abastecimento	210



Ensaio	[TiO ₂] (mg/L)	Reator UV	Radiação Solar	Matriz aquosa	Tempo (min)
E8	50	-	Sim	Destilada	210
E9	25	-	Sim	Destilada	210
E10	-	Sim	-	Destilada	60
E11	-	-	Sim	Destilada	210
E12	-	-	Sim	Abastecimento	210
E13	-	Sim	-	Abastecimento	60

Fonte: Autores.

A maioria dos estudos efetuados sobre foto-oxidação com nanopartículas de TiO₂ permitiram constatar que a cinética subjacente à degradação de poluentes orgânicos pode ser representada pela Equação 1, que traduz um modelo proposto por *Langmuir-Hinshelwood* (RAO et al., 2003).

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k \times K \times C_0}{1 + K \times C_0} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que,

r_0 - taxa inicial de foto-oxidação (mg/L/min);
 C_0 - concentração inicial de OTC (mg/L);
 k - constante da velocidade de reação (mg/L/min);
 K - coeficiente de adsorção de matéria (L/mg).

Uma vez que a maioria dos fármacos estão presentes nos meios hídricos em concentrações vestigiais, geralmente abaixo de 1 µg/L ($K \times C_0 \ll 1$), a concentração final do fármaco pode ser descrita, de modo satisfatório, por uma cinética de decaimento de primeira ordem, traduzida pela Equação 2 (CHONG et al., 2010):

$$C_t = C_0 \times e^{-K_{aap} \times t} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde,

K_{aap} - constante de velocidade aparente de reação (min⁻¹).



Deste modo, a taxa inicial de foto-oxidação (r_0) pode ser calculada pela Equação 3, obtida a partir da Equação 1, considerando uma concentração reduzida do antibiótico (OTC) (GAYA & ABDULLA, 2008).

$$r_0 = K_{aap} \times C_0 \quad (\text{Eq. 3})$$

A influência do TiO_2 imobilizado na degradação de antibiótico foi estudada com o auxílio de alguns ensaios preliminares, realizados no escuro, com exposição solar e sob radiação de lâmpada UV, com introdução de membranas em soluções de antibiótico, verificando-se que em todas as membranas ocorreu adsorção de poluente e a sua degradação no caso das soluções que continham membrana com incorporação de TiO_2 .

4 RESULTADOS

4.1 INQUÉRITO ÀS ENTIDADES GESTORAS DE UNIDADES HOSPITALARES

Neste trabalho apresentam-se os resultados mais relevantes obtidos no inquérito efetuado às entidades gestoras de unidades hospitalares, nomeadamente os relativos ao tipo de redes drenagem, ao controlo da qualidade do efluente produzido e ao nível de tratamento a obter nos sistemas existentes nessas UH.

Em meio hospitalar, a implementação de sistemas de drenagem com redes separativas, isto é, sistemas de drenagem formados por redes de coletores distintas, permite a não mistura dos vários tipos água residual hospitalar – doméstica (sanitária), infetadas, radioativas – otimizando o custo-benefício do seu tratamento a jusante. Os resultados obtidos revelaram que 85% das UH dispõe de redes separativas para águas residuais e pluviais.

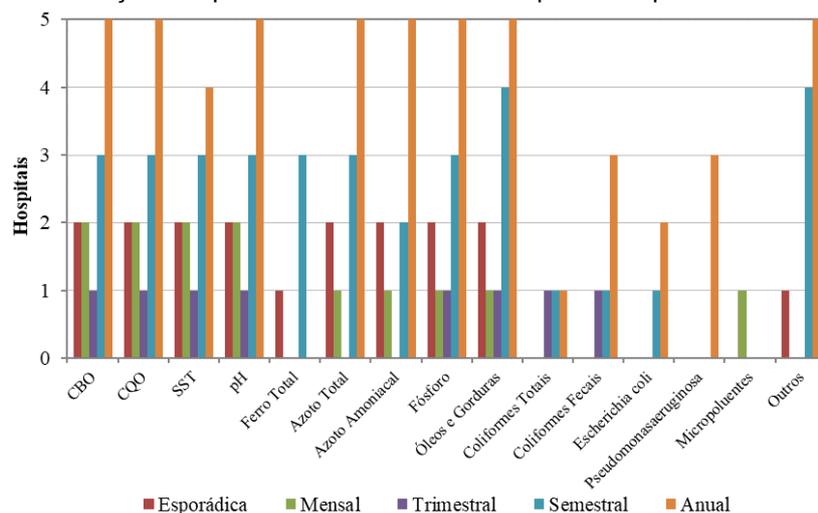
Os hospitais com redes separativas de águas residuais infetadas e radioativas são cerca de 28% e 13%, respetivamente, revelando um maior conhecimento e sensibilidade para os perigos e riscos ambientais associados à descarga deste tipo de efluentes nas redes públicas ou meios hídricos.

Relativamente ao controlo de qualidade das águas residuais, apenas treze UH (33%) realizam análises aos seus efluentes, sendo salientar que a periodicidade com que são realizadas essas análises varia em função do



parâmetro de qualidade, mas verifica-se que nem sempre o mesmo parâmetro é analisado com a mesma periodicidade pelas treze UH (Figura 1).

Figura 1. Monitorização da qualidade dos efluentes hospitalares: parâmetros e periodicidade



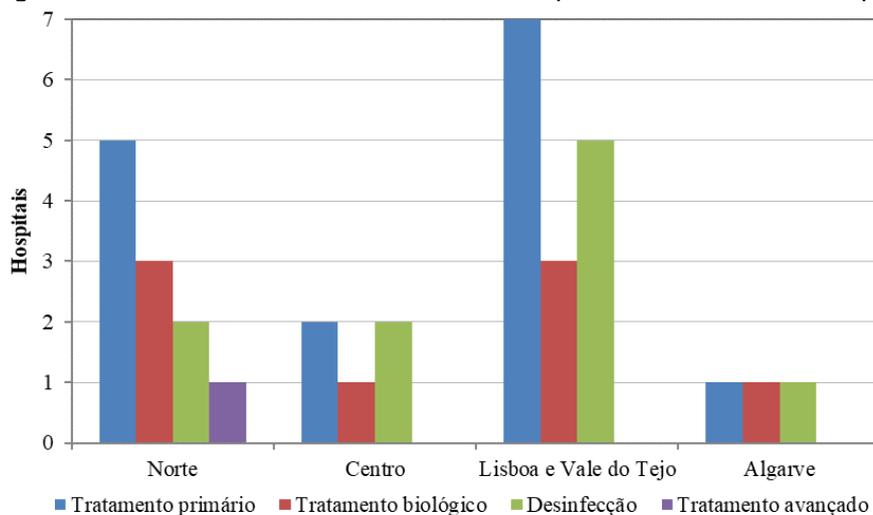
Fonte: Pereira, 2013.

De uma forma geral, observa-se que os parâmetros CBO₅, CQO, pH e óleos e gorduras são os mais frequentemente monitorizados (100%). No entanto, é de evidenciar que existe um hospital, na região Norte, que realizou análises com periodicidade mensal a micropoluentes no âmbito de um projeto pioneiro para o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de produtos farmacêuticos em águas residuais hospitalares. Neste hospital situado na região Norte, foi instalada uma ETAR-piloto com o objetivo de estudar e desenvolver novas técnicas para a remoção de produtos farmacêuticos em águas residuais hospitalares.

Todos os hospitais respondentes indicaram que a descarga do efluente é feita para a rede pública de drenagem de águas residuais e, daí, que a monitorização dos efluentes seja realizada em conformidade com as especificações estabelecidas em cada licença de descarga, que as unidades hospitalares estão obrigadas a cumprir. No entanto, apenas quinze hospitais (38%) informaram que dispõem de um sistema de pré-tratamento dos efluentes, dos quais oito realizam tratamento primário e desinfecção com hipoclorito de sódio ou cloro gasoso, três têm nível de tratamento secundário (tratamento primário e biológico), três têm nível de tratamento terciário (tratamento secundário e desinfecção) e um com nível de tratamento avançado (Figura 2).



Figura 2. Nível de tratamento dos efluentes hospitalares das unidades inquiridas



Fonte: Pereira, 2013.

Em relação às unidades hospitalares com sistema de pré-tratamento, antes da ligação dos seus efluentes à rede pública de saneamento, verifica-se que 100% dos hospitais possuem tratamento primário, 53% tratamento biológico, 67% desinfecção (com hipoclorito de sódio ou cloro gasoso) e apenas 7% realizam um tratamento avançado.

Saliente-se que os resultados apresentados, aliados à uma já demonstrada incapacidade das ETAR existentes em remover, com eficácia, poluentes emergentes como os descarregados pelas unidades hospitalares (e.g., produtos farmacêuticos), origina a ocorrência de crescentes concentrações de antibióticos em sistemas fluviais (recetores de descargas de ETAR e, muitas vezes, origens de água para abastecimento), como tem sido reportado em vários estudos internacionais (CARVALHO & SANTOS, 2016; LIN & TSAI, 2009; PAÍGA et al., 2012) (Quadro 2).

Este preocupante risco ambiental pode ser avaliado através do cálculo do coeficiente de risco (RQ), de acordo com as diretrizes da União Europeia, que implica a determinação do quociente entre a concentração ambiental medida (MEC) e a concentração de efeito nulo prevista (PNEC), considerando três níveis tróficos representativos do ecossistema aquático (algas, dáfnias e peixes). Se o valor de RQ for superior a 1, há um risco ambiental potencial a mitigar (GINEBREDA et al., 2010).



Quadro 2. Concentração de antibióticos em sistemas fluviais internacionais

País (rio)	Referência	Antibiótico (ng/L)						
		CIP	OFX	SFX	SFP/(SFM)	AZT	CLM	
Espanha								
(Ter)	Rodriguez-Mozaz, 2015	5 – 72	MDL– 138	MDL– 2	-	n.d.– 116	35 – 96	
(Ter)	Collado et al., 2014	6 – 36	n.d. – 33	n.d. - 16	-	5 – 43	MDL– 11	
(Ebro)	Gros et al., 2007,	-	n.d.–146	22 – 146	-	9 – 68	-	
(Lobregat)	Ginebreda et al., 2010	-	190–8770	20– 1920	-	-	-	
França								
(Arc)	Feitosa-Felizzola & Chiron, 2009	n.d.–1310	-	n.d.	-	n.d.	790–1730	
Itália								
(Olona)	Castiglioni et al., 2008	n.d.–588,5	n.d.–177,4	n.d.	-	-	n.d.–114,8	
(Lambro)		n.d.–128,4	19,3–306,1	n.d.	-	-	13,3–16,7	
(Pó)		n.d.– 24,5	n.d.– 36,9	n. d.	-	-	3,9– 6,9	
(Pó)		Zuccato et al., 2010	1,3 – 16,0	-	1,8 – 2,4	-	-	0,9 – 2,2
(Arno)			MDL – 37,5	-	1,8 –11,4	-	-	6,7 – 44,8
Alemanha								
(vários)	Hirsch et al., 1999	-	-	n.d.– 480	-	-	n.d. – 260	
USA								
(rios Iowa)	Kolpin et al., 2004	n.d. -30	-	n.d. -70	(n.d.-220)	(Eritromicina)	(n.d.–220)	
(rios-Denver)		Bai et al., 2018	-	-	10 – 772	-	-	
China								
(Pearl)	Xu et al., 2013	n.d.–16,0	12,2–66,3	6,2–28,6	2,1–22,3	(5,6 – 126)		
(Tanjiaang)		n.d.–22,5	2,6–72,3	n.d.–26,1	n.d.–15,2-	(n.d.– 12)		
(Xijiang)		n.d.–33,6	3,2–50,2	n.d.–13,6	n.d.–16,0	(n.d.– 112)		
(Laizhou)	Zhang et al., 2012	n.d.–346	n.d.–45,4	n.d.–21,8	n.d.–527	n.d.– 88	33 – 87	

Legenda: CIP-Ciprofloxacina; OFX-Ofloxacina; SFX-Sulfametoxazol; SFP-Sulfapiridina; AZT-Azitromicina; CLM- Claritromicina
Fonte: Autores.

O efeito da combinação de concentrações elevadas de antibióticos nos meios hídricos receptores pode ter um carácter sinérgico, cumulativo ou antagónico em função da sua especificidade (e.g., formação de metabólitos), distinto duma mera sobreposição dos seus efeitos individuais, sendo necessário avaliar quer as flutuações induzidas na cadeia alimentar microbiana ao longo do tempo, quer a forma como as interações entre antibióticos num meio hídrico são afetadas pela temperatura e outros fatores antropogénicos (DANNER et al., 2019).

4.2 ENSAIOS DE FOTODEGRAFAÇÃO DA OTC (FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE)

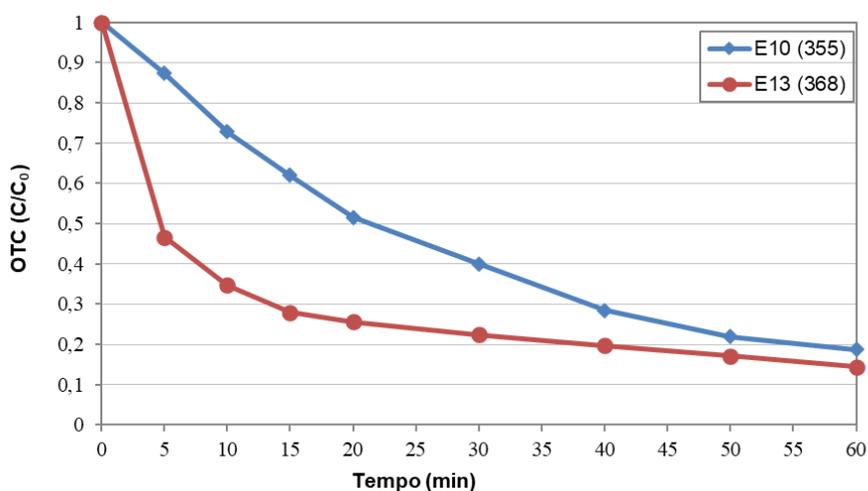
Nos ensaios laboratoriais cujas soluções foram preparadas com água destilada, verificou-se que a degradação da OTC foi observada em dois picos correspondentes a diferentes comprimentos de onda. O primeiro e segundo picos de degradação ficaram compreendidos entre os 275-277 nm e os 353-356 nm, respetivamente. Estes valores de comprimento de onda estão em consonância com os resultados de estudos anteriores (PEREIRA et al., 2013).



Já nas soluções preparadas com água de abastecimento, verificou-se que esses picos ocorreram em comprimentos de onda compreendidos entre os 269-272 nm e os 364-368 nm. Os resultados a seguir apresentados referem-se à degradação observada nos comprimentos de onda relativos ao segundo pico.

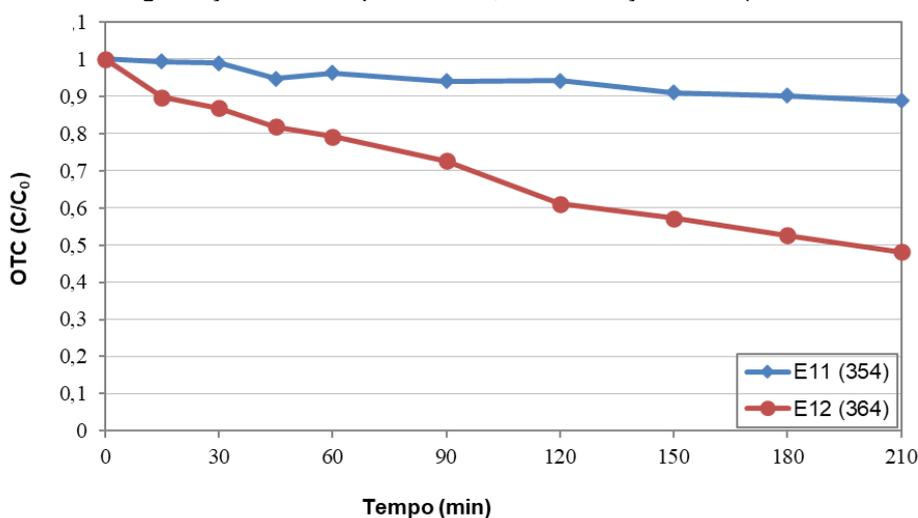
Nas Figuras 3 e 4 apresentam-se as cinéticas de degradação de OTC obtidas para a concentração inicial de 20 mg/L, nos ensaios de fotólise (ausência de catalisador) correspondentes aos cenários E10 e E13 (reator UV) e aos cenários E11 e E12 (exposição solar), respectivamente.

Figura 3. Fotodegradação de OTC por fotólise, no reator UV (cenários E10 e E13)



Fonte: Autores.

Figura 4. Fotodegradação de OTC por fotólise, com radiação solar (cenários E11 e E12)



Fonte: Autores.



Os resultados dos ensaios de degradação por fotólise permitem concluir que as eficiências de remoção de OTC no reator de lâmpada UV são bastante superiores às obtidas nos ensaios com exposição à radiação solar, dado que a concentração final de OTC no reator UV foi cerca de um terço da concentração final mínima obtida nos ensaios sujeitos à exposição solar. Também se verificou diferença sensível nos perfis de remoção de OTC das soluções preparadas com água destilada e de abastecimento, mais notória no caso da exposição solar.

A taxa de degradação e o pH inicial das soluções preparadas com água de abastecimento foram maiores do que nas preparadas com água destilada (Quadro 3).

Quadro 3. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e eficiências de remoção obtidos nos ensaios de degradação por fotólise no reator de lâmpada UV e exposição solar

Reator	lâmpada UV		exposição solar	
	destilada	abastecimento	destilada	abastecimento
k (min ⁻¹)	0,030	0,040	0,001	0,004
r ₀ (mg/L/min)	0,62	0,84	0,01	0,08
Eficiência de remoção (%)	81	85	11	51
pH inicial	4,3	7,3	4,4	7,0

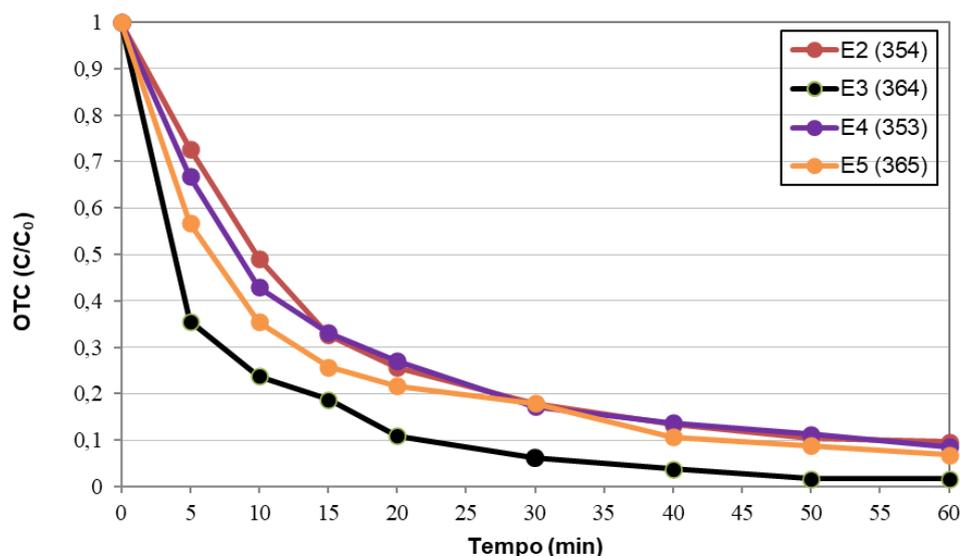
Fonte: Autores.

A remoção de cerca de 11% e 51% de OTC, nas soluções preparadas com água destilada e água de abastecimento, respetivamente, foi obtida através da incidência de uma energia solar acumulada de aproximadamente 171 kJ/L. Testes auxiliares de controlo de parâmetros de qualidade de água avaliaram a presença de ferro na ordem dos 0,08 – 0,1 mg/L, nas soluções preparadas com água de abastecimento, o que poderá ajudar a explicar o aumento da taxa de degradação de OTC nestas soluções.

Nas Figuras 5 e 6 apresentam-se as cinéticas de degradação de OTC obtidas para a concentração inicial de 20 mg/L, nos ensaios de fotocatalise com diferentes concentrações de nanopartículas de TiO₂ suspensas, correspondentes aos cenários E2 a E5 (reator UV) e aos cenários E6 e E9 (exposição solar), respetivamente.

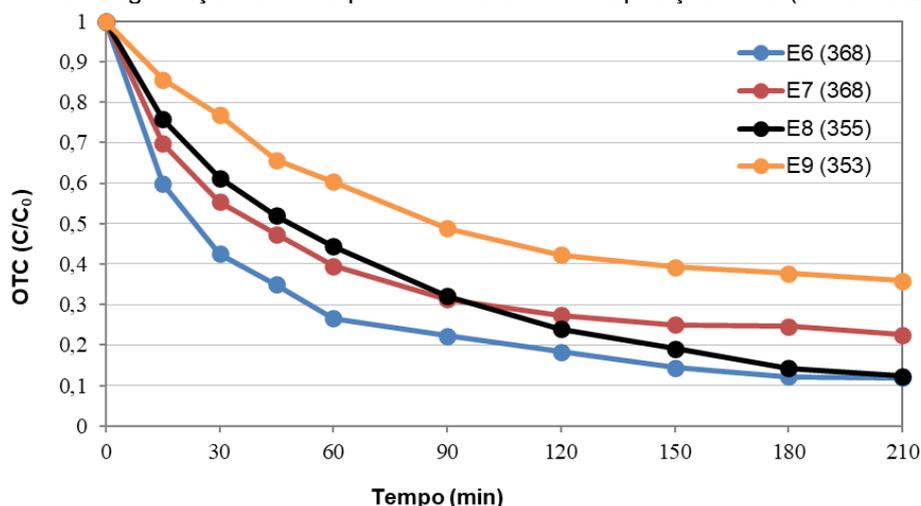


Figura 5. Fotodegradação de OTC por fotocatalise, no reator UV (cenários E2 a E5)



Fonte: Autores.

Figura 6. Fotodegradação de OTC por fotocatalise com exposição solar (cenários E6 a E9)



Fonte: Autores.

A análise dos resultados permite constatar que as soluções com 50 mg/L de TiO_2 (E3, E4, E6, E8) foram mais eficazes na degradação de OTC em comparação com as soluções preparadas com 25 g/L de TiO_2 (E2, E5, E7, E9), ocorrendo velocidades de degradação superiores. Durante a primeira hora de contacto ($t=60$ min) o decaimento do valor do rácio C/C_0 foi mais acentuado para as soluções dos ensaios E6 e E7 do que para as dos ensaios E8 e E9, por aqueles serem preparadas com água de abastecimento, à semelhança do que aconteceu nas soluções dos ensaios E3 e E5.



Por sua vez, as soluções de OTC ensaiadas no reator de lâmpada UV atingiram rácios mais baixos do que as soluções expostas à radiação solar, obtendo maiores eficiências de remoção, com um máximo de 96 % (Quadro 4).

Quadro 4. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e eficiências de remoção obtidos nos ensaios de degradação por fotocatalise, no reator de lâmpada UV e exposição solar

Reator	lâmpada UV				exposição solar			
	destilada		abastecimento		destilada		abastecimento	
[TiO ₂] ₀ (mg/L)	50	25	50	25	50	25	50	25
k (min ⁻¹)	0,061	0,047	0,078	0,052	0,011	0,006	0,013	0,009
r ₀ (mg/L/min)	1,19	0,97	0,95	0,94	0,21	0,12	0,25	0,19
Eficiência de remoção (%)	96	90	96	92	87	64	87	77
pH inicial	4,89	4,35	6,64	6,62	4,87	4,74	6,97	6,98

Fonte: Autores.

As cinéticas de degradação das soluções preparadas com água de abastecimento são mais pronunciadas nos primeiros minutos de degradação. Para se atingir 87% de remoção de OTC, em ambas as soluções com concentração máxima de TiO₂, foi necessária uma energia solar acumulada de 113 kJ/L.

5 CONCLUSÕES

A presença de micropoluentes em efluentes hospitalares constitui um alerta para a necessidade de se regulamentar e aprofundar a sua monitorização periódica, de modo a permitir uma avaliação mais fundamentada do impacto causado por esses compostos no funcionamento das ETAR, nomeadamente na eficiência dos tratamentos biológicos, no sentido de mitigar os potenciais riscos associados à sua presença dos ecossistemas.

Os resultados obtidos no inquérito efetuado permitiram um levantamento preliminar sobre a existência de sistemas de pré-tratamento de efluentes nos hospitais portugueses. Verificou-se que dos trinta e nove hospitais que responderam ao questionário, apenas quinze dispõem de um sistema de pré-tratamento. O nível de tratamento primário seguido de desinfecção com hipoclorito de sódio ou cloro gasoso é o mais frequente.

Os ensaios de fotocatalise mostraram-se mais eficientes na remoção de OTC do que os ensaios de fotólise, o que confirma o elevado poder catalisante das partículas de TiO₂. Por outro lado, as soluções expostas à radiação de



lâmpada UV atingiram eficiências de remoção mais elevadas do que as dos ensaios expostos diretamente à radiação solar.

A melhor eficiência de remoção de OTC foi de 96%, obtida nos ensaios de fotocatalise (com $[TiO_2]_0 = 50$ mg/L) expostos à radiação da lâmpada UV e para um tempo de exposição de 60 minutos. Na presença de ferro e na fase inicial, as cinéticas de decaimento de todas as soluções preparadas com água de abastecimento apresentaram taxas de reação superiores às das soluções preparadas com água destilada, pelo que na detoxificação dos efluentes tratados será expectável que ocorram interferências significativas com outros constituintes.

Os resultados obtidos para os ensaios de fotocatalise heterogénea com TiO_2 em suspensão e radiação UV, permitiram, à escla laboratorial, obter eficiências de remoção de OTC muito relevantes, sugerindo que os futuros trabalhos de investigação, neste domínio, deverão incidir também no desenvolvimento desta inovadora e promissora e técnica de remoção de antibióticos em diferentes matrizes aquosas e incorporados em sistemas de filtração reativa (DUARTE & AMORIM, 2017), com as nanopartículas do catalizador aderentes às partículas de meios porosos criteriosamente seleccionados.



REFERÊNCIAS

- ADAMS C., WANG Y., LOFTIN K., MEYER M., 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.*, 128(3), 253-260.
- BEHERA S.K., KIM H.W., OH J.E., PARK H.-S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones, and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, 409, 4351-4360.
- CARVALHO I. & SANTOS L. (2016). Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. *Environmental International*, 94, 736-757.
- CHEN H., LI X., ZHU S. (2012). Occurrence and distribution of selected pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments: a comparative study of regions in China with different urbanization levels. *Environment Science and Pollution Research*, 19(6), 2381-2389.
- CHONG, M. N., JIN, B., CHOW, C. W., SAINT, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Reserach*, 44 (10), 2997-3027.
- DALRYMPLE O.K., YE H D.H., TROTZ M.A. (2007). Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *J. of Chem Tech & Biotech.*, 82 (2), 121-134.
- DANNER M.C, ROBERTSON A, BEHREND S V., REISS J. (2019). Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects. *Science of the Total Environment*, 664, 793-804.
- DIWAN V., TAMHANKAR A.J.; KHANDAL R.K.; SEN S., et al. (2010). Antibiotics and antibiotic-resistant bacteria in waters associated with a hospital in Ujjain, India. *BMC Public Health*, 10, 414.
- DUARTE A.A.L.S. & AMORIM M.T.P. (2017). Photocatalytic Treatment Techniques using Titanium Dioxide Nanoparticles for Antibiotic Removal from Water. In: *Application of Titanium Dioxide* (Chap. 7), 125-146.
- FERREIRA S.M.N. (2014). *Fotodegradação de micropoluentes orgânicos emergentes*. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Braga, Portugal.
- GAYA, U. I. & ABDULLA, A. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress, and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (1), 1-12.
- GUERRA A.F.B. (2016). Remoção fotocatalítica de micropoluentes em meios porosos funcionalizados. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Braga, Portugal.



- GINEBRED A, MUNOZ I, LOPEZ M, et al. (2010). Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment International*, 36, 153-162.
- HAMZA R.A., IORHEMEN O.T., TAY J.H. (2016). Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 5, 161-175.
- JEAN J., PERRODIN Y., PIVOT C., TREPO D., et. al (2012). Identification and prioritization of bioaccumulable pharmaceutical substances discharged in hospital effluents. *Journal of Environment*, 103, 113-121.
- KIM I & TANAKA H., 2019 Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment International*, 35(5), 793-802.
- KIMURA K., YAMATO N., YAMAMURA H., WATANABE Y., 2005. Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater. *Envir. Sci. Technol.*, 39(16), 6293-6299.
- KLAVARIOTI M., MANTZAVINOS D., KASSINOS D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.*, 35(2), 402-417.
- KOSMA C., LAMBROPOULOU D.A., ALBANIS T.A. (2010). Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *J Hazard Mater.*, 179(1-3), 804-17.
- KÜMMERER K., (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chesmophere*, 45(6), 957-969.
- LE CORRE, K. S., ORT, C., KATELEY, et al., (2012). Consumption-based approach for assessing the contribution of hospitals towards the load of pharmaceutical residues in municipal wastewater. *Environ. Int.*, 45, 99-111.
- LEE H & KIM I. S. (2018). Nanofibers: emerging progress on fabrication using mechanical force and recent applications. *Polym. Rev.*, 58, 688-716.
- LIN A. C. & TSAI Y. T. (2009). Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface water: Impact of waste from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Sci. Tot. Environ.* 407, 3793-3802.
- LOFTIN, K.A, ADAMS, C., MEYER, M., SURAMPALLI, R., (2008). Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics. *J. Environ. Qual.*, 37 (2), 378–386.
- LUO W., HAI F.I., PRICE W.E., et al. (2014). High retention membrane bioreactors: challenges and opportunities. *Bioresour. Technol.*, 167, 539–546.



PAÍGA P, SANTOS L, RAMOS S, et al. (2016). Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): sources, fate and seasonal variation. *Sci. Tot. Environ.*, 573,167-177.

PAUWELS B. & VERSTRAETE W. (2006). The treatment of hospital wastewater: an appraisal. *J Water & Health*, 4, 405–16.

PENA A., PAULO M., SILVA L.J.G., et al.. (2010). Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: a pilot study in Portugal. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(8), 2929-2936.

PEREIRA J.H.O.S., REIS A.C., QUEIRÓS D., et al. (2013). Insights into solar TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline. *Sci. of the Total Environment*, 463-464, 274-283.

PEREIRA J.H., VILAR V.J., BORGES M.T., GONZÁLEZ O., et al. (2011). Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy*, 85, 2732-2740.

PÉREZ S.& BARCELÓ D. (2007). Application of advanced MS techniques to analysis and identification of human and microbial metabolites of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Trends Anal. Chemistry*, 26(6), 494–514.

Purnell S., Ebdon J., Buck A., Tupper M., Taylor H., 2015. Bacteriophage removal in a full-scale membrane bioreactor (MBR) - implications for wastewater reuse. *Water Research*, 73, 109–117.

QUESADA H.B., AAPTISTA A.T.A., CUSIOLI L.F., et al.. (2019). Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. *Chemosphere*, 222, 766-780.

QUIST-JENSEN C., MACEDONIO F., DRIOLI E., 2015. Membrane technology for water production in agriculture: desalination and wastewater reuse. *Desalination*, 364, 17–32.

RAO, N., DUBEY, A., MOHANTY, S., et. al (2003). Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol: a study of kinetics and biodegradability. *J. Haz. Mater.*, 101 (3), 301-314.

RIZZO L., FIORENTINO A., ANSELMO A. 2013. Advanced treatment of urban wastewater by UV radiation: effect on antibiotics and antibiotic-resistance E. Coli strains. *Chemosphere*, 92, 171-176.

RONDON H., EL-CHEIKH W., BOLUARTE I.A.R., et al. (2015.) Application of enhanced membrane bioreactor to treat dye wastewater. *Bioresour. Technol.*, 183, 78–85.

SANTOS L.H.M.L.M., GROS M., RODRIGUEZ-MOZAZ S., DELERUE-MATOS C., et al. (2013). Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in



urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, 461-4562, 302-316.

VERLICCHI P., AL AUKIDY M., GALLETI A., et al. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389, 416-428.

VERLICCHI P., AL AUKIDY M., GALLETI A., PETROVICM., BARCELÓ D. (2012a). Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 430, 109-118.

VERLICCHI P., AUKIDY M.A., ZAMBELLO E. (2012b). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of the Total Environment*, 429, 123-155.

WANG W., XU Z., ZHANG X, WIMMER A., SHI E., QIN Y, et al. (2018). Rapid and efficient removal of organic micropollutants from environmental water using a magnetic nanoparticles-attached fluorographene-based sorbent. *Chem. Eng. J.*, 343, 61-68.

YE S., YAN M., TAN X., LIANG J., et al. (2019). Facile assembled biochar-based nanocomposite with improved graphitization for efficient photocatalytic activity driven by visible light. *Applied Catalysis B-Environmental*, 250, 78-88.

YUAN X., FLOWERS R.C., WEINBERG H.S., SINGER P.C. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Research*, 45, 5218–5228.