

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS)
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

LEONARDO ZANOELO DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
ESGOTOS SANITÁRIOS DA UNISINOS NO DECRÉSCIMO DE IBUPROFENO,
DICLOFENACO SÓDICO E METOPROLOL**

SÃO LEOPOLDO

2025

LEONARDO ZANOELO DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
ESGOTOS SANITÁRIOS DA UNISINOS NO DECRÉSCIMO DE IBUPROFENO,
DICLOFENACO SÓDICO E METOPROLOL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Caetano
Coorientadora: Profa. Dra. Amanda Gonçalves Kieling

São Leopoldo
2025

S237a Santos, Leonardo Zanoelo dos.

Avaliação do desempenho da estação de tratamento de esgotos sanitários da Unisinos no decréscimo de ibuprofeno, diclofenaco sódio e metoprolol / Leonardo Zanoelo dos Santos. – 2025.

102 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2025.

“Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Caetano

Coorientadora: Profa. Dra. Amanda Gonçalves Kieling”.

1. Diclofenaco. 2. Esgoto. 3. ETE. 4. Fármacos. 5. Ibuprofeno. 6. Metobrolol. 7. Micropoluentes. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Silvana Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

AGRADECIMENTOS À CAPES

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha profunda gratidão aos meus pais, minha namorada e minha família, pelo incentivo aos estudos e apoio durante toda minha trajetória.

Ao professor Marcelo Caetano meus sinceros agradecimentos pela oportunidade e confiança, por todos ensinamentos e suporte durante todo o processo da minha formação acadêmica, desde a graduação, durante a especialização e agora no mestrado.

A minha coorientadora professora Amanda meus sinceros agradecimentos pela ajuda com os resultados, principalmente na análise química, sem teu conhecimento não seriam possíveis as análises do trabalho.

Ao grupo de Saneamento Ambiental da Unisinos em completo, para mim é uma honra fazer parte de um grupo tão qualificado de profissionais e colegas.

Ninguém faz nada sozinho, dessa forma, um agradecimento especial para aqueles colegas que fizeram tudo acontecer comigo: Ana, Carlos Alexandre, Brenda, Sheila, Laboratorista Jalir, Laboratorista Luíza, Luise e Aline, sem vocês não teria sido possível.

RESUMO

Além dos poluentes convencionais, os contaminantes emergentes (CE), como os fármacos — detectados em níveis traço ($\mu\text{g/L}$ a ng/L) e ainda não regulamentados pela legislação ambiental brasileira — têm recebido crescente atenção. Devido à sua persistência e especificidade farmacológica, impõem desafios significativos às ETAs e ETEs, projetadas sem foco na sua remoção. Com base nesse cenário, esta pesquisa avaliou, em seis campanhas e quatro pontos de monitoramento na ETE Unisinos do Campus São Leopoldo/RS, a eficiência do tratamento no decréscimo dos fármacos como Diclofenaco Sódico, Metoprolol e Ibuprofeno. A pesquisa ainda avaliou os parâmetros DQO, COT, pH e ozônio residual; além de realizar uma comparação entre duas técnicas analíticas de detecção de micropoluentes: UV_{254} e Cromatografia Líquida. A ETE Unisinos apresentou bom desempenho frente ao atendimento da Resolução CONSEMA nº 355 (2017), considerando os parâmetros pH e DQO, sendo este último apresentando eficiência média de remoção superior a 75%. Com relação aos fármacos, as concentrações de Ibuprofeno e Diclofenaco de Sódio no Esgoto Bruto variaram entre 21,10 – 950,66 ng/L e 24,58 – 4464,99 ng/L , respectivamente. O Ibuprofeno mostrou-se mais suscetível aos tratamentos aplicados, com 51,43% de remoção já no reator UASB, chegando a 65,03% após ozonização. O Diclofenaco de Sódio, por outro lado, apresentou maior persistência: apenas 4,83% de remoção no UASB e 35,47% após a etapa com ozônio. O Metoprolol foi identificado em apenas uma coleta, evidenciando a baixa concentração desse fármaco no esgoto da ETE Unisinos. Esses resultados permitem concluir que os processos biológicos utilizados na ETE da Universidade possuem boa eficiência para o decréscimo do Ibuprofeno, justificado por sua biodegradabilidade, porém parece carecer de melhorias para o tratamento do Diclofenaco de Sódio. A aplicação de ozônio demonstrou baixa eficiência na remoção dos fármacos, sugerindo que a concentração atualmente usada é insuficiente. As análises estatísticas indicaram uma forte correlação negativa entre diclofenaco e COT, o que significa que a remoção do fármaco ocorre junto com a diminuição da carga orgânica. O COT também apresentou correlação positiva com a DQO e com a absorbância em UV_{254} , reforçando seu papel como indicador da matéria orgânica presente. O ibuprofeno mostrou correlação moderada com o UV_{254} , sugerindo que sua presença influencia essa medida. Já o diclofenaco teve baixa correlação com o UV_{254} , o que pode estar relacionado à sua maior resistência à degradação. Esses resultados sugerem que a medição em UV_{254} pode ser útil no monitoramento indireto de alguns micropoluentes, como o ibuprofeno. Esses resultados indicam que a ETE Unisinos atende aos parâmetros convencionais, mas apresenta limitações no tratamento de fármacos persistentes. O estudo destaca a relevância do monitoramento contínuo e de tecnologias avançadas no contexto do saneamento ambiental.

Palavras-chave: Micropoluentes, Fármacos, Esgoto Sanitário, ETE, Ibuprofeno, Metoprolol e Diclofenaco.

ABSTRACT

In addition to conventional pollutants, emerging contaminants (ECs) such as pharmaceuticals—detected at trace levels ($\mu\text{g/L}$ to ng/L) and not yet regulated by Brazilian environmental legislation—have received increasing scientific and regulatory attention. Due to their persistence and pharmacological specificity, they pose significant challenges to Water and Wastewater Treatment Plants (WTPs and WWTPs), which were not originally designed for their removal. In this context, the present study evaluated, over six sampling campaigns and four monitoring points at the Unisinos WWTP (São Leopoldo Campus, RS, Brazil), the treatment efficiency in reducing the concentrations of pharmaceuticals such as Diclofenac Sodium, Metoprolol, and Ibuprofen. The study also assessed parameters such as COD, TOC, pH, and residual ozone, and compared two analytical techniques for micropollutant detection: UV_{254} absorbance and Liquid Chromatography. The Unisinos WWTP showed good performance in meeting the standards established by CONSEMA Resolution No. 355 (2017) for pH and COD, with the latter presenting an average removal efficiency above 75%. Regarding pharmaceuticals, influent concentrations of Ibuprofen and Diclofenac Sodium ranged from 21.10 to 987.46 ng/L and 24.58 to 4464.99 ng/L , respectively. Ibuprofen was more susceptible to the applied treatments, with 51.43% removal in the UASB reactor and 65.03% after ozonation. Diclofenac Sodium, on the other hand, showed greater persistence, with only 4.83% removal in the UASB reactor and 35.47% following the ozonation step. Metoprolol was detected in only one sampling event, indicating a low concentration of this compound in the wastewater at the Unisinos WWTP. These findings indicate that the biological processes employed at the University's WWTP are effective in reducing Ibuprofen concentrations, likely due to its higher biodegradability, but appear to be less effective in treating Diclofenac Sodium. The ozonation step showed low efficiency in pharmaceutical removal, suggesting that the current ozone dosage is insufficient. Statistical analyses revealed a strong negative correlation between Diclofenac and TOC, indicating that the pharmaceutical's removal is associated with the reduction of organic load. TOC also showed a positive correlation with COD and UV_{254} absorbance, reinforcing its role as an indicator of organic matter. Ibuprofen exhibited a moderate correlation with UV_{254} , suggesting that its presence influences absorbance in this spectral range. In contrast, Diclofenac had a weak correlation with UV_{254} , which may be related to its higher resistance to degradation. These results suggest that UV_{254} monitoring can be useful for the indirect assessment of certain micropollutants, such as Ibuprofen. Overall, the study indicates that while the Unisinos WWTP meets conventional treatment standards, it presents limitations in the removal of persistent pharmaceuticals. The findings highlight the importance of continuous monitoring and the adoption of advanced technologies in the context of environmental sanitation.

Keywords: Micropollutants, Pharmaceuticals, Domestic Wastewater, WWTP, Ibuprofen, Metoprolol, and Diclofenac.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Método de produção de ozônio pelo efeito Corona.....	36
Figura 2 – Esquema da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Unisinos, com indicação dos pontos de coleta de amostras utilizados no estudo	41
Figura 3 - Imagem aérea da ETE Unisinos mostrando os pontos de coleta de efluente realizadas nesta pesquisa	47

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 - Estação de Tratamento de Esgoto – ETE Unisinos onde o estudo foi desenvolvido	42
Fotografia 2 - Sistema de geração de Ozônio da ETE Unisinos	43
Fotografia 3 – Coleta de amostras de efluente na ETE nos respectivos pontos: P1, P2, P3 e P4.	48
Fotografia 4 - Filtragem das amostras.....	50
Fotografia 5 – Vórtex – MA-162 – Marconi utilizado no ensaio de DQO	51
Fotografia 6 - - Termoreator – TR300 – Merck utilizado no ensaio de DQO	51
Fotografia 7 - Espectrofotômetro UV1600 Pro-tools utilizado no ensaio de DQO	52
Fotografia 8 - pHmetro – PHB-550 – Incoterm	54
Fotografia 9 – Bomba de vácuo – TE-58 - TECNAL	55

LISTA DE GRÁFICOS

Quadro 1 – Estratégia de Busca e Seleção das Referências Bibliográficas Utilizadas na Pesquisa.....	20
Gráfico 2 – Decréscimo Médio de Ibuprofeno	76
Gráfico 3 – Decréscimo Médio de Diclofenaco Sódico.....	79
Gráfico 4 – Decréscimo de Fármacos x UV_{254} em Relação ao P1	87

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Dados de Pesquisa Inicial	Erro! Indicador não definido.
Quadro 2 - Resultado da Inclusão ou Exclusão de Pesquisas	18
Quadro 3 - Classes e fontes majoritárias de entrada no meio ambiente	22
Quadro 4 - Estudos realizados acerca do tema micropoluentes	30
Quadro 5 - Fluxograma do Método Nantaba (2024).....	46
Quadro 6 - Comparação Absorbância UV254 x UHPLC/MS	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Indicadores de saneamento e saúde nas regiões brasileiras em 2021, segundo dados do DATASUS	22
Tabela 2 - Principais características físico-químicas dos esgotos domésticos.....	24
Tabela 3 – Geração de ozônio do equipamento.....	44
Tabela 4 - Caracterização do esgoto da ETE Unisinos no período de 2023 a 2024 ..	45
Tabela 5 - Valores típicos de parâmetros de carga orgânica (mg/L) no esgoto	46
Tabela 6 - Cronograma de coleta de amostras realizadas nesta pesquisa	47
Tabela 7 - Parâmetros e Métodos de ensaio.....	49
Tabela 8: Concentrações de ibuprofeno obtidas nas amostras coletadas	58
Tabela 9 – Resultado da aplicação Método IQR – Concentração Ibuprofeno	59
Tabela 10 - Concentrações de diclofenaco obtidas nas amostras coletadas	60
Tabela 11 – Resultado da aplicação Método IQR – Concentração Diclofenaco	60
Tabela 12 – Resumo dos resultados obtidos (Fármacos)	63
Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos (DQO, COT, UV 254nm e pH).....	64
Tabela 14 – Resultados do parâmetro DQO	65
Tabela 15 – Decréscimo de DQO em estudos	66
Tabela 16 – Monitoramento do pH	68
Tabela 17 – Resultado do Ozônio Residual	69
Tabela 18 - Concentração e decréscimo (em relação ao P1) de COT	70
Tabela 19 – Dados de avaliação dos resultados obtidos (ibuprofeno)	72
Tabela 20 – Concentrações de Ibuprofeno em outras Pesquisas	73
Tabela 21 – Decréscimo de Ibuprofeno: Comparativo	76
Tabela 22 – Dados de avaliação dos resultados obtidos (diclofenaco)	78
Tabela 23 – Valores de Absorbância	81
Tabela 24 - Comparativo Concentrações Fármacos x UV254	83
Tabela 25 – Comparativo de Decréscimo Fármacos x UV254 em Relação a P1	84
Tabela 26 – Correlação entre Parâmetros e Fármacos	86

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AINE	Anti-inflamatório não esteroide
ANA	Agência Nacional de Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CBR	Contator biológico rotatório
CE	Contaminantes emergentes
CFF	Conselho Federal de Farmácia
CLAE	Cromatografia Líquida de alta eficiência
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio-Ambiente
COT	Carbono orgânico total
COXs	Ciclooxigenase
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DE	Desreguladores endócrinos
DQO	Demanda química de oxigênio
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FOEN	Escritório Federal do Meio Ambiente (Suíça)
IO	Instrução de operação
LO	Licença de operação
MPOs	Micropoluentes orgânicos
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
PFHP	Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal
POA	Processos oxidativos avançados
RSL	Revisão Sistemática de Literatura
UHPLC	Ultra High Performance Liquid Chromatography
SEMMAM	Secretária Municipal do Meio Ambiente
SGA	Sistema de Gestão Ambiental
SM	Standart Methods
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Problema	16
1.2 Objetivos	17
1.2.1 Objetivo geral	17
1.2.2 Objetivos específicos.....	17
1.3 Justificativa.....	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 Revisão Sistemática da Literatura (RSL).....	19
2.2 Saneamento básico.....	21
2.3 Esgoto sanitário	22
2.4 Micropoluentes	24
2.4.1 Micropoluentes orgânicos.....	25
2.4.2 Métodos de detecção de micropoluentes	26
2.5 Fármacos	27
2.5.1 Detecção de fármacos em efluentes domésticos	28
2.5.2 Diclofenaco e Ibuprofeno - Anti-inflamatório não esteroide (AINE)	29
2.5.3 Metoprolol - Betabloqueadores	31
2.6 Tratamento de esgoto sanitário	32
2.6.1 Processos Biológicos de Tratamento de Esgotos Sanitários	33
2.6.1.1 Reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)	33
2.6.1.2 Reator CBR (Cyclic Biological Reactor)	34
2.6.2 Processos Oxidativos Avançados	34
2.6.3 Ozônio e Ozonização	35
2.7 Legislação e padrões de lançamento	36
2.8 Pesquisas relacionadas ao tema de estudo	37
3 METODOLOGIA	40
3.1 Estudo de caso	40
3.1.1 Estação de Tratamento de Esgoto (ETE Unisinos)	40
3.1.2 Composição atual do sistema de tratamento da ETE Unisinos	41
3.1.3 Caracterização do esgoto da ETE Unisinos	44
3.2 Coleta de amostras	46
3.3 Metodologias analíticas	49

3.3.1 Filtração das amostras	49
3.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	50
3.3.2.1 Curva de calibração: DQO	52
3.3.3 Ensaio de Carbono Orgânico Total (COT)	53
3.3.4 Potencial Hidrogeniônico (pH)	53
3.3.5 Determinação de Diclofenaco, Ibuprofeno e Metoprolol	54
3.3.6 Medição de Micropoluentes Orgânicos utilizando UV254	56
3.3.7 Ozônio Residual	56
3.4 Análise Estatística	57
3.4.1 Tratamento dos dados	57
3.4.2 Análise dos dados	61
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	62
4.1 Apresentação dos Resultados do Monitoramento	62
4.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	65
4.3 Monitoramento do pH	67
4.5 Detecção do Ozônio Residual	69
4.6 Análise e Influência da matéria orgânica presente (Avaliação de COT)	70
4.7 Presença e Decréscimo de Ibuprofeno	71
4.7.1 Presença de Ibuprofeno	71
4.7.2 Decréscimo de Ibuprofeno	74
4.8 Presença de Metoprolol	76
4.9 Presença e Decréscimo de Diclofenaco Sódico	77
4.9.1 Presença de Diclofenaco Sódico	77
4.9.2 Decréscimo de Diclofenaco Sódico	79
4.10 Decréscimo de Micropoluentes Orgânicos, análise utilizando UV254	81
4.11 Correlações entre Parâmetros	85
4.11.1 Correlação de Pearson	86
4.11.2 Correlação de Kendall (tau-b)	87
4.11.3 Correlação de Spearman	87
4.11.4 Comparação entre métodos de Correlação (Pearson, Kendall e Spearman)	88
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	90
5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

1 INTRODUÇÃO

A qualidade de vida humana está intrinsecamente relacionada à qualidade da água disponível em seu ambiente, influenciando desde o atendimento às necessidades básicas e à saúde pública até o desenvolvimento socioeconômico de comunidades, sejam elas urbanas ou rurais (BRASIL, 2007). Nesse contexto, os sistemas de abastecimento e de tratamento de água e esgoto surgem como instrumentos essenciais para garantir o fornecimento de água em quantidade e qualidade adequadas ao desenvolvimento regional.

Com a expansão desordenada das áreas urbanas, observa-se um aumento significativo na geração de efluentes sanitários, muitas vezes sem o devido planejamento e infraestrutura para o tratamento adequado. Contudo, com a promulgação da Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020 — que atualiza a Lei nº 9.984 e institui o novo marco legal do saneamento básico —, projeta-se que, até 2033, 99% da população brasileira tenha acesso à água potável e 90% à coleta e tratamento de esgotos (BRASIL, 2020).

O tratamento de esgotos teve início por volta de 1874, e desde então tem passado por importantes avanços tecnológicos e científicos, não apenas quanto às técnicas aplicadas, mas também no aprofundamento do conhecimento sobre novos contaminantes presentes nos efluentes. A partir do final da década de 1970, intensificou-se o interesse da comunidade científica na identificação, monitoramento e avaliação dos efeitos ambientais e toxicológicos dos chamados micropoluentes, que incluem fármacos, hormônios, pesticidas, entre outros compostos detectados em concentrações traço.

Apesar dos avanços, dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2019) indicam que apenas 52% da população brasileira possui acesso à coleta de esgotos, e grande parte dos municípios ainda carece de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) adequadas.

A crescente detecção de micropoluentes em esgotos evidencia lacunas significativas no conhecimento sobre seus efeitos ambientais, destino e comportamento nos sistemas de tratamento. As ETEs convencionais, em sua maioria, não foram projetadas para remover esses compostos, e o Brasil ainda carece de regulamentações específicas que estabeleçam limites e parâmetros para sua análise e controle. Esse cenário reforça a necessidade urgente de investimento

em tecnologias avançadas de tratamento e em políticas públicas que contemplem os contaminantes emergentes no escopo do saneamento ambiental.

Segundo Schoenell (2020), tratar o efluente sanitário é de grande importância para melhorar a qualidade dos corpos hídricos receptores e da água para o ecossistema como um todo. É cada vez maior a necessidade de buscar novas técnicas de tratamento de água e de esgoto sanitário devido ao aumento de poluente promovido pelo uso de substâncias mais resistentes e pela maior diversidade de produtos.

Desta forma, as pesquisas sobre os fármacos presentes em esgoto são de extrema importância, necessitando de investimentos para que haja o tratamento adequado e eficiente, visto que, para que haja uma legislação, há necessidade de pesquisas visando: identificar, quantificar e apresentar meio viáveis de tratamento para esses micropoluentes.

A lista de contaminantes emergentes encontrados em matrizes hídricas é ampla: pesticidas, hormônios, fármacos, entre outros. Segundo Kummerer (2010), estes contaminantes possuem elevada importância, visto que, foram concebidos para terem uma ação no corpo humano.

Segundo Oneby et al. (2010), o uso do ozônio têm se apresentado como uma excelente alternativa ao tratamento de esgotos, voltados a eliminação de micropoluentes.

Este trabalho busca avaliar a eficiência do uso do ozônio na remoção de micropoluentes (fármacos: diclofenaco, ibuprofeno e metoprolol) presentes no esgoto sanitário da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos, São Leopoldo/RS.

O Grupo de Pesquisa em Saneamento Ambiental da Unisinos (GPSAMB), tem estudado a utilização do ozônio como método de tratamento há mais de 10 anos, com as pesquisas de Seewald (2013), Schoenell (2013), Schons (2017) e Silva (2024).

1.1 Problema

A problemática é a falta de uma legislação que apresente parâmetros para análise da presença de contaminantes emergentes em efluentes sanitários. Visando essa necessidade de pesquisas para identificar, quantificar e tratar esse

micropoluentes, a questão a ser respondida é: O ozônio se apresenta eficaz no decréscimo dos fármacos (diclofenaco, ibuprofeno e metoprolol) presentes em efluentes sanitários?

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho das diferentes operações utilizadas na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos) – Campus São Leopoldo/RS, no decréscimo das concentrações dos fármacos Ibuprofeno, Diclofenaco Sódico e Metoprolol.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Quantificar a concentração de fármacos (Diclofenaco Sódico, Ibuprofeno e Metoprolol) presentes no esgoto bruto da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos, São Leopoldo/RS;
- b) Analisar a eficiência de decréscimo dos micropoluentes estudados nesta pesquisa, presentes nesse esgoto após o tratamento biológico, composto por reator UASB e CBR;
- c) Avaliar o desempenho do sistema de tratamento por ozônio da ETE Unisinos, no decréscimo Diclofenaco de Sódio, Ibuprofeno e Metoprolol;
- d) Correlacionar as concentrações de fármacos estudados por este trabalho, com os parâmetros DQO e COT.
- e) Comparar as técnicas analíticas (Cromatografia Líquida e UV₂₅₄) para identificação de diclofenaco sódico, ibuprofeno e metoprolol presentes no esgoto sanitário.

1.3 Justificativa

A crescente preocupação com a presença de micropoluentes em corpos d'água e o impacto ambiental gerado por esses compostos tem motivado a busca por tecnologias de tratamento eficientes. Micropoluentes, como fármacos, hormônios e produtos químicos industriais, frequentemente não são removidos de maneira eficaz pelos sistemas convencionais de tratamento de esgoto doméstico, resultando em sua persistência no meio ambiente e, em muitos casos, na contaminação da água potável.

Nesse contexto, a ozonização tem se destacado como uma alternativa promissora devido à sua alta capacidade de degradação de substâncias orgânicas, incluindo os micropoluentes de difícil remoção. O ozônio, como agente oxidante poderoso, é capaz de gerar radicais livres que atacam e quebram moléculas complexas, tornando o processo eficiente na eliminação de uma ampla gama de contaminantes. A avaliação do desempenho do ozônio na remoção desses micropoluentes é fundamental para entender a viabilidade e a eficácia dessa tecnologia no contexto do tratamento de esgoto doméstico.

Este estudo se justifica pela necessidade urgente de tecnologias que possam tratar eficientemente águas residuais, garantindo a proteção dos recursos hídricos e a saúde pública, além de contribuir para a sustentabilidade ambiental.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo do trabalho será apresentado uma revisão bibliográfica a respeito de temas relevantes ao assunto desta pesquisa. O objetivo é apresentar uma fundamentação teórica a partir de referências nessa área de estudo, visando a concepção de conhecimento em relação ao tema de estudo.

Os conceitos que serão apresentados neste capítulo são: Revisão sistemática da literatura, saneamento básico, efluente doméstico, micropoluentes, fármacos, tratamento de esgoto sanitário e legislação e padrões de lançamento.

2.1 Revisão Sistemática da Literatura (RSL)

A premissa inicial da Revisão Sistemática da Literatura focou na pesquisa sobre o uso do ozônio no tratamento de águas residuárias motivada pela expectativa de que esse método apresentasse melhor desempenho na remoção de micropoluentes, especialmente fármacos como o diclofenaco, que são resistentes aos tratamentos convencionais. O ozônio é um agente oxidante poderoso e amplamente estudado por sua capacidade de degradar compostos orgânicos complexos, tornando-se uma alternativa promissora no contexto dos contaminantes emergentes. Além disso, a aplicação do ozônio, isoladamente ou em combinação com outros processos (como o uso de Ultra Violeta ou peróxidos), tem demonstrado bons resultados na literatura científica, reforçando seu potencial como tecnologia de ponta no tratamento avançado de efluentes.

Segundo Dresch *et al.* (2020), o termo "sistemática" diz respeito à abordagem da pesquisa, que segue um ciclo de etapas estabelecidas. Dessa forma, possibilita ao autor realizar uma revisão da literatura de maneira planejada e sequencial. Os Quadros 1 e 2, apresentam as pesquisas iniciais realizadas pelo autor para elaboração da fundamentação teórica.

Quadro 1 – Estratégia de Busca e Seleção das Referências Bibliográficas Utilizadas na Pesquisa

Palavras chave
Micropoluentes e Contaminantes Emergentes (Micropollutants OR Emerging Contaminants)
Fármacos (Pharmaceutical OR Pharmaceutical Residues)
Ozônio e Ozonização (Ozone OR Ozonation)
Águas Residuais (Wastewater OR Wastewater Treatment)
Período
2010 a 2023
Fontes de Pesquisa
EBSCOhost
ScienceDirect
ICE Virtual Library
SciELO
Elsevier
Web of Science
Tipo de publicação
Artigos, Dissertações, Revista, Trabalho de Conclusão de Curso

Fonte: O autor (2024).

Quadro 2 – Etapas de Triagem e Refinamento das Publicações Seleccionadas na Revisão Bibliográfica

Combinações de palavras-chave
Micropollutants OR emerging contaminants AND pharmaceutical
Micropollutants OR emerging contaminants AND pharmaceutical AND ozonation
Micropollutants OR emerging contaminants AND pharmaceutical AND wastewater
Micropollutants OR emerging contaminants AND wastewater AND ozonation
Micropollutants OR emerging contaminants AND ozonation OR ozone
Resultados da busca nas bases de dados
14.082 de pesquisas relacionadas aos termos
Após eliminação de duplicatas
7.896 de pesquisas relacionadas aos termos
Após eliminação por: (Incongruências do título ou resumo ao tema estudado, falta de arquivo completo)
27 pesquisas relacionadas aos termos

Fonte: O autor (2024).

O resultado final da RSL contabilizou 27 trabalhos (entre artigos, dissertações, entre outros) como contribuintes iniciais ao referencial teórico a ser apresentado neste capítulo. Os trabalhos mais relevantes e contribuintes com a pesquisa serão apresentados posteriormente.

2.2 Saneamento básico

A falta de saneamento básico é considerada uma das grandes causadoras de doenças em nosso país, geralmente causadas por microrganismos patogênicos de origem entérica, humana ou animal. Segundo a Lei Federal do Saneamento Básico nº 11.445/2007, atualizada pela Lei nº 14.026/2020) os quatros componentes do setor definidos são: Abastecimento de água, esgotamento sanitário, limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos e drenagem e manejo das águas pluviais urbanas.

Se tratando de abastecimento de água, o índice do atendimento total de água no Brasil, em 2022, foi correspondente a aproximadamente 85%. Neste ano o volume produzido de água, ou seja, a água que foi tratada pelas Estações de Tratamento de Água (ETA's), foi de 17,9 bilhões de m³, porém o volume consumido foi de apenas 11,7 bilhões de m³. Esses números apresentam ainda a quantidade de perdas de água que existe no sistema, que hoje estão em torno de 37% (SNIS, 2023).

Segundo Brasil (2022), aproximadamente 80% de toda a água que é disponibilizada para o consumo humano se transforma em esgoto após o uso doméstico, e essa água deve ser tratada conforme as legislações vigentes antes de ser novamente lançada nos corpos hídricos.

Segundo Jordão e Pessoa (2017), a contaminação da água pela presença de patógenos como: organismos, bactérias, vermes, vírus, são os responsáveis pela maior incidência de doenças e aumentos de custos hospitalares. Dados disponíveis pelo DATASUS (Departamento de Informática do Sistema Único de Saúde), apontam que em 2021, houve quase 130 mil hospitalizações em decorrência de doenças de veiculação hídrica, o que gerou um gasto de aproximadamente R\$ 55 milhões aos cofres públicos, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Indicadores de saneamento e saúde nas regiões brasileiras em 2021, segundo dados do DATASUS

Localidade	Internações por doenças de veiculação hídrica (Nº de internações 2021)	Incidência de internações por doenças de veiculação hídrica (por 10 mil habitantes) (2021)	Despesas com internações por doenças de veiculação hídrica (R\$) (2021)	Óbitos por doenças de veiculação hídrica (Número de óbitos) (2021)
Brasil	128.912	6,04	54.791.900,15	1.493
Região Norte	25.026	13,24	9.398.215,47	163
Região Nordeste	59.002	10,23	23.304.042,68	583
Região Sudeste	20.813	2,32	11.327.722,35	397
Região Sul	12.719	4,18	5.960.959,63	222
Região Centro-Oeste	11.352	6,8	4.800.960,02	128

Fonte: Adaptado de DATASUS 2021 / Painel Saneamento Brasil.

Analizando os dados do DATASUS (2021), a Tabela 1 apresenta dados de 2021 sobre internações, incidência, despesas e óbitos relacionados a doenças de veiculação hídrica no Brasil e suas regiões. Observa-se que, embora a Região Sudeste tenha registrado o menor índice de incidência (2,32 internações por 10 mil habitantes), a Região Norte apresenta o maior (13,24), evidenciando desigualdades regionais no acesso ao saneamento básico. O Nordeste lidera em número absoluto de internações (59.002) e em óbitos (583), enquanto o Brasil, como um todo, contabilizou 128.912 internações, resultando em um gasto superior a R\$ 54 milhões. Esses dados reforçam a importância de investimentos em infraestrutura sanitária para a redução de doenças relacionadas à água contaminada.

2.3 Esgoto sanitário

De acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011, os esgotos sanitários ou efluentes domésticos são definidos como os resíduos líquidos provenientes de atividades residenciais, comerciais e das águas de infiltração na rede coletora, podendo ainda conter frações de efluentes industriais e outros não domésticos.

Conforme dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2023), o índice de atendimento total com esgotamento sanitário no Brasil, em 2021, era de aproximadamente 56%, o que corresponde a cerca de 112,8 milhões de pessoas. Na Região Sul, entretanto, apenas 47% do volume de esgoto gerado, em relação à água consumida, é efetivamente tratado antes de ser lançado em corpos hídricos. Essa baixa eficiência evidencia fragilidades estruturais no sistema de saneamento da região, com consequências diretas para a saúde pública, a preservação ambiental e a qualidade de vida da população.

Segundo Von Sperling (2014), os efluentes sanitários são compostos majoritariamente por água (99,9%), contendo apenas 0,1% de sólidos – orgânicos e inorgânicos, dissolvidos ou em suspensão – além de microrganismos patogênicos e não patogênicos. Embora essa fração sólida seja pequena em volume, ela é altamente significativa do ponto de vista ambiental e sanitário, pois é justamente nela que se concentram os agentes poluentes e os riscos à saúde humana.

Diante desse cenário, torna-se evidente a urgência de investimentos em infraestrutura de coleta e tratamento de esgoto, bem como a implementação de políticas públicas que garantam a universalização dos serviços de saneamento. Além disso, o aprimoramento dos processos de monitoramento e controle dos efluentes lançados nos corpos receptores é fundamental para assegurar a qualidade dos recursos hídricos e a sustentabilidade dos ecossistemas aquáticos.

A Tabela 2 a seguir apresenta os principais parâmetros utilizados para a caracterização do esgoto bruto, abrangendo aspectos físicos, químicos e organolépticos relevantes para o entendimento de sua composição e comportamento nos processos de tratamento. Esses parâmetros incluem a concentração de sólidos (totais, em suspensão, dissolvidos e sedimentáveis), matéria orgânica, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), pH e cor. Cada um deles fornece informações essenciais sobre a carga poluente e a natureza dos compostos presentes, influenciando diretamente na escolha e eficiência das etapas de tratamento em estações de esgoto. Além disso, são indicadas as faixas típicas de concentração para o esgoto bruto, permitindo uma avaliação comparativa com os valores observados em campo.

Tabela 2 - Principais características físico-químicas dos esgotos domésticos

Parâmetro	Descrição	Faixa típica para esgoto bruto
Sólidos totais	Inclui sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos e sedimentáveis.	700 - 1350 mg L ⁻¹
Em suspensão	Fração dos sólidos orgânicos e inorgânicos que são retidos em filtros de papel com aberturas de dimensões padronizadas (0,45 a 2,00 µm).	200 - 450 mg L ⁻¹
→ Fixos	Componentes minerais, não incineráveis, inertes, dos sólidos em suspensão.	40 - 100 mg L ⁻¹
→ Voláteis	Componente orgânicos dos sólidos em suspensão.	165 - 350 mg L ⁻¹
Dissolvidos	Fração dos sólidos orgânicos e inorgânicos que não são retidos nos filtros de papel descritos acima. No teste laboratorial, englobam também os sólidos coloidais.	500 - 900 mg L ⁻¹
→ Fixos	Componentes minerais dos sólidos dissolvidos.	300 - 550 mg L ⁻¹
→ Voláteis	Componentes orgânicos dos sólidos dissolvidos.	200 - 350 mg L ⁻¹
Sedimentáveis	Fração dos sólidos orgânicos e inorgânicos que sedimenta em uma hora no cone Imhoff. Indicação aproximada da sedimentação em um tanque de decantação.	10 - 20 ml L ⁻¹
Matéria orgânica	Mistura heterogênea de diversos compostos orgânicos. Principais componentes: proteínas, carboidratos e lipídeos.	-
DQO	Demanda química de oxigênio. Representa a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar quimicamente a matéria orgânica carbonácea. Utiliza fortes oxidantes em condições ácidas.	450 - 800 mg L ⁻¹
COT	Carbono orgânico total. É uma medida direta da matéria orgânica carbonácea. É determinado através da conversão de carbono orgânico a gás carbônico.	-
pH	Indicador das características ácidas ou básicas do esgoto. Os processos de oxidação biológica tendem a reduzir o pH.	6,7 - 8,0
Cor	Esgoto fresco: ligeiramente cinza. Esgoto séptico: cinza escuro ou preto.	-

Fonte: Adaptado de von Sperling (2014).

De acordo com a Funasa (2004), as principais origens dos esgotos domésticos são os prédios residenciais, comércio, entre outras edificações que possuem cozinhas, banheiros e lavanderias. As principais características físicas químicas e biológicas que os esgotos domésticos apresentam são:

- Características Físicas: Matéria sólida, temperatura, odor, cor e turbidez e variação de vazão;
- Características Químicas: Matéria orgânica e matéria inorgânica;
- Características Biológicas: Microrganismos de águas residuais e indicadores de poluição.

2.4 Micropoluentes

Os termos micropoluentes ou microcontaminantes referem-se também aos contaminantes emergentes, que são compostos presentes no meio ambiente em concentrações muito baixas, geralmente da ordem de microgramas por litro (µg·L⁻¹) ou ainda menores. Esses produtos químicos têm como principal fonte de contaminação o lançamento de esgoto in natura e de esgotos tratados por métodos

convencionais, que não conseguem eliminar completamente esses compostos (AQUINO, BRANDT, CHERNICHARO, 2013).

Segundo LUO *et al.* (2014), devido à grande diversidade dos micropoluentes e a baixa concentração, os processos de detecção e tratamento são dificultados. Aliado a isso, o conhecimento a respeito das ações a médio e longo prazo para a saúde humana e meio ambiente. Os autores destacam que os micropoluentes são substâncias tóxicas que podem ser de origem orgânica ou inorgânica.

- Micropoluentes orgânicos (MPOs): Cosméticos, produtos de limpeza, produtos de higiene pessoal e remédios;
- Micropoluentes inorgânicos: Metais tóxicos (arsênico, chumbo, cádmio, mercúrio, urânio, entre outros).

De modo geral, os micropoluentes orgânicos se dividem em dois grupos principais: produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP) e desreguladores endócrinos (GOGOI *et al.*, 2018).

2.4.1 Micropoluentes orgânicos

Os micropoluentes orgânicos (MPOs) são uma variedade de substâncias, tanto de origem humana (fármacos, pesticidas, entre outros) quanto natural (compostos fenólicos naturais, entre outros). Essa classe inclui principalmente fármacos (analgésicos, antibióticos, anti-inflamatórios), produtos de higiene pessoal, pesticidas, desreguladores endócrinos, drogas ilegais e produtos industriais, como retardantes de chama e plastificantes (LUO *et al.*, 2014). O Quadro 3 apresenta as principais classes de micropoluentes emergentes de origem humana, suas subclasses e as fontes majoritárias de emissão. Esses compostos, frequentemente detectados em esgotos sanitários e industriais, incluem fármacos, produtos de higiene pessoal, disruptores endócrinos, surfactantes, aditivos industriais e pesticidas. Apesar de presentes em concentrações muito baixas, podem causar efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde, tornando essencial seu monitoramento e tratamento adequado

Quadro 3: Principais classes de micropoluentes emergentes de origem humana

Classe	Subclasses	Fontes Majoritárias
Fármacos	Anti-inflamatórios, reguladores lipídicos, anticonvulsantes, antibióticos, antidrepressivos, estimulantes, analgésicos, diuréticos, etc.	Efluentes sanitários e efluentes hospitalares
Produtos higiene pessoal	Fragrâncias, desinfetantes, filtros solares e repelentes	Efluentes sanitários, piscinas, efluentes hospitalares
Disruptores endócrinos	Estrógenos	Efluentes sanitários
Surfactantes	Surfactantes não-iônicos	Efluentes sanitários
Produtos Industriais	Plastificantes e retardantes de chama	Efluentes industriais e sanitários
Pesticidas	Inseticidas, fungicidas e herbicidas	Efluentes sanitários

Fonte: Adaptado de LUO *et al.* (2014).

O Quadro 3 mostra de forma simplificada as fontes majoritárias de cada micropoluente orgânico. Segundo Santos *et al.* (2013), as ETE's convencionais, em sua grande maioria, não foram projetadas com tecnologias avançadas para que seja possível uma análise adequada de micropoluentes, dificultando a aplicação e criação de procedimentos analíticos de quantificação, que sejam eficientes, confiáveis e consolidados.

Os estudos a respeito dos micropoluentes no Brasil tiveram início no ano de 1995, nos estados do Rio de Janeiro e São Paulo, com pesquisas voltadas para a presença de pesticidas em corpos hídricos. Segundo Farto *et al.* (2021), devido às baixas concentrações, a detecção e quantificação desses compostos só se tornaram possíveis nos últimos anos, graças ao desenvolvimento de técnicas analíticas mais sensíveis e complexas, como a Cromatografia Gasosa ou a Cromatografia Líquida acoplada a um Espectrômetro de Massas (UHPLC-MS).

2.4.2 Métodos de detecção de micropoluentes

O progresso nos estudos sobre micropoluentes foi impulsionado pelo surgimento de instrumentação analítica altamente sensível, que possibilitou a

identificação e quantificação de micropoluentes até então desconhecidos em matrizes ambientais (OVIEDO; AGA, 2016; FARTO *et al.*, 2021).

Liu *et al.* (2009), explicam que devido à sua baixa concentração no meio ambiente, na ordem de μgL^{-1} e ngL^{-1} , alguns métodos mais específicos são necessários para que seja possível detectar os micropoluentes presentes em efluentes sanitários. As técnicas frequentemente utilizadas são a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrômetro de Massas (CG-MS), a Cromatografia Líquida acoplada a um Espectrômetro de Massas em Tandem (HPLC-MS) e a Cromatografia Líquida de Ultra Alta Eficiência (UHPLC).

Devido às concentrações extremamente baixas dos micropoluentes em amostras ambientais, como águas superficiais e efluentes sanitários, a pré-concentração é um passo fundamental para viabilizar a detecção dos contaminantes. Sem essa etapa, a análise dos analitos torna-se inviável, pois eles estão presentes em níveis abaixo do limite de detecção dos instrumentos analíticos. Entre os métodos de pré-concentração mais utilizados estão a Extração em Fase Sólida (Solid Phase Extraction - SPE), Extração Líquido-Líquido (Liquid-Liquid Extraction - LLE) e Microextração em Fase Sólida (Solid Phase Microextraction - SPM). Desses, o SPE é a técnica mais comumente empregada para amostras aquosas, como águas superficiais e efluentes sanitários, devido à sua eficiência e versatilidade (DA SILVA; COLLINS, 2011).

2.5 Fármacos

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2020), fármaco é o componente farmacologicamente ativo destinado ao uso em medicamentos, que são produtos farmacêuticos com finalidades profiláticas, curativas, paliativas ou diagnósticas. Embora desenvolvidos para agir em organismos-alvo, como os seres humanos, os fármacos podem causar efeitos adversos em organismos não-alvo quando liberados no ambiente. Por exemplo, medicamentos lipofílicos atravessam facilmente as membranas celulares, atingindo células específicas, mas também podem penetrar em células de organismos não-alvo, provocando impactos prejudiciais. Além disso, medicamentos persistentes mantêm sua atividade terapêutica por longos períodos, porém não se degradam rapidamente no ambiente,

aumentando o risco de efeitos negativos (HALLING-SORENSEN et al., 1998 apud UNEP, 2017).

Grande parte desses fármacos, após serem administrados, é excretada pelo organismo humano, total ou parcialmente inalterada, via urina ou fezes. Essa excreção representa a principal via pela qual esses compostos alcançam o sistema de esgotamento sanitário e, conseqüentemente, os corpos d'água receptores, contribuindo para a poluição hídrica. A presença e concentração desses micropoluentes nos efluentes sanitários variam sazonalmente, influenciadas por fatores ambientais como temperatura, radiação solar e precipitação (DEBLONDE et al., 2011).

2.5.1 Detecção de fármacos em efluentes domésticos

Segundo Oehmen *et al.* (2022), os efluentes domésticos são uma das principais fontes de fármacos no meio ambiente, a identificação e caracterização de fármacos em ambientes aquáticos é fundamental para estudar seu comportamento e desenvolver estratégias de remoção durante o tratamento de efluentes. Contudo, a medição desses compostos é desafiadora devido às concentrações muito baixas em que estão presentes. Para realizar essa detecção de maneira eficaz, pode ser necessário utilizar técnicas que não são economicamente acessíveis e que requerem profissionais com treinamento especializado, como por exemplo as técnicas de Cromatografia.

Para Filho *et al.* (2010), uma abordagem mais simples para detectar fármacos dissolvidos em água é o uso do espectrofotômetro. A Espectrofotometria é uma técnica analítica que possibilita a medição de substâncias químicas conhecidas em uma solução. Cada composto químico absorve ou transmite luz em determinados comprimentos de onda, e o espectrofotômetro avalia a absorção de radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta à medida que o feixe passa pela solução.

Essa técnica foi aplicada por Altmann *et al.* (2016), que avaliaram a possibilidade de usar a absorção de radiação eletromagnética na faixa ultravioleta (UV) a 254nm como um critério para acompanhar e gerenciar a remoção de micropoluentes orgânicos em efluentes domésticos, adotando o carvão ativado em pó como metodologia de tratamento. Os testes revelaram uma correlação linear

significativa ($R^2 > 0,8$) entre a remoção de micropoluentes orgânicos e a diminuição da absorbância medida nas análises. Os micropoluentes analisados no estudo foram o Benzotriazol (utilizado como inibidor de corrosão), Bezafibrato (fármaco), Carbamazepina (fármaco), *Diclofenaco* (fármaco), 4-Formilaminoantipirina (metabólito inativo da dipirona), lomeprol (fármaco), Iopromida (fármaco utilizado para contraste em exames), Metilbenzotriazol (composto químico utilizado como um agente anticorrosivo), *Metoprolol* (fármaco), Primidona (fármaco), Sulfametoxazol (fármaco) e Valsartana (fármaco).

O uso do método Espectrofotometria UV254 para monitorar a eficiência das ETEs na Alemanha e na Suíça foi constatado no contexto do projeto internacional de pesquisa em parceria com a Universidade de Stuttgart, através do programa CAPES/DAAD – PROBRAL (EDITAL Nº 6/2021). Esse método tem sido aplicado para avaliar a remoção de fármacos em condições reais nessas estações de tratamento de esgoto.

2.5.2 Diclofenaco e Ibuprofeno - Anti-inflamatório não esteroide (AINE)

Segundo o Conselho Federal de Farmácia (CFF), o diclofenaco é um medicamento pertencente ao grupo do anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), e é amplamente utilizado no tratamento de várias condições de saúde. É indicado em casos de dores graves, por possuir uma rápida ação. Pode ser encontrado em forma de comprimidos, gotas, pomadas, entre outros.

Segundo o mesmo órgão, o ibuprofeno é um medicamento pertencente ao grupo de anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), e é recomendado para alívio de dores, febres e inflamações.

Segundo Corcoran et al. (2010), os analgésicos constituem uma classe de medicamentos terapêuticos amplamente utilizados para o alívio da dor e da inflamação. Entre os principais representantes estão os anti-inflamatórios não esteroides (AINEs), o paracetamol, a morfina e a oxicodona. Dentre esses, os AINEs — como o diclofenaco e o ibuprofeno — são particularmente comuns e atuam por meio da inibição das enzimas ciclooxigenase (COX-1 e COX-2), responsáveis pela síntese de prostaglandinas. As prostaglandinas são substâncias que participam da resposta inflamatória do organismo, promovendo dor, febre e inflamação no local de uma lesão. No entanto, a produção excessiva dessas substâncias pode contribuir

para condições de dor crônica, o que leva muitas pessoas a recorrerem ao uso frequente de AINEs.

A maioria dos AINEs apresenta ação inespecífica, ou seja, inibe tanto a COX-1 quanto a COX-2. Isso pode gerar efeitos colaterais indesejados, inclusive em organismos não-alvo quando esses compostos são lançados no ambiente, pois o mesmo mecanismo de ação que atua em humanos pode interferir em processos biológicos semelhantes em outras espécies, causando impactos ecotoxicológicos.

Do ponto de vista estrutural, o diclofenaco ($C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$) é derivado do ácido fenilacético e apresenta dois anéis aromáticos ligados por um grupo amina, com dois átomos de cloro na posição orto do anel diclorofenil. Esses substituintes halogenados conferem à molécula alta estabilidade térmica e resistência à degradação por processos biológicos convencionais, dificultando sua remoção em estações de tratamento de esgoto. Além disso, seu caráter hidrofóbico e o alto coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow} \approx 4,5$) indicam forte afinidade por fases sólidas, o que favorece processos de adsorção, mas também implica em bioacumulação potencial no ambiente (JELIC et al., 2011; SANTOS et al., 2010; VON SPERLING, 2014).

Por outro lado, o ibuprofeno ($C_{13}H_{18}O_2$) possui uma estrutura química menos complexa, composta por um anel aromático substituído por um grupo isobutil e um grupo carboxílico, sendo este último fundamental para sua atividade farmacológica. Com um $\log K_{ow}$ menor ($\approx 3,5$) e maior solubilidade em água, o ibuprofeno apresenta uma biodegradabilidade mais favorável em relação ao diclofenaco. No entanto, mesmo o ibuprofeno pode apresentar efeitos adversos ao ambiente aquático, como alterações comportamentais e fisiológicas em peixes e invertebrados, quando presente em concentrações crônicas (JELIC et al., 2011; SANTOS et al., 2010; VON SPERLING, 2014).

Ambos os compostos podem apresentar resistência à remoção por alguns processos convencionais de tratamento de esgoto, o que justifica a necessidade de aplicação de tratamentos terciários mais avançados. O ibuprofeno, devido à sua estrutura química relativamente simples e maior biodegradabilidade, é geralmente mais suscetível à remoção em processos biológicos convencionais, como lodos ativados. Já o diclofenaco, em particular, tem sido amplamente estudado como composto modelo para avaliar a eficiência de tecnologias como a ozonização, fotocatalise, processos oxidativos avançados e adsorção em carvão ativado. A

ozonização, por exemplo, tem se mostrado eficaz na degradação de compostos aromáticos substituídos, promovendo a quebra das ligações químicas estáveis através da geração de radicais hidroxila. Já a adsorção em carvão ativado destaca-se pela capacidade de remover compostos hidrofóbicos como o diclofenaco por meio de interações de Van der Waals e forças π - π com a superfície carbonácea (JELIC et al., 2011; SANTOS et al., 2010; VON SPERLING, 2014).

2.5.3 Metoprolol - Betabloqueadores

Segundo o Conselho Federal de Farmácia (CFF), o Metoprolol é classificado como um bloqueador beta 1-adrenérgico (ou betabloqueador), porque age por meio de bloqueio dos receptores beta-adrenérgicos localizados no coração e nas vasculatura periférica. Integra o grupo de medicamentos com função antiarrítmica, ou seja, que atuam na condução de impulso elétrico no coração. Utilizado no manejo da hipertensão, da angina, da arritmia cardíaca, enfarte do miocárdio e da insuficiência cardíaca, além de ser indicado no tratamento da enxaqueca e como auxiliar no manejo do hipertireoidismo.

Segundo Corcoran *et al.* (2010), os betabloqueadores são uma classe de medicamentos utilizados para diminuir a pressão arterial ao bloquear os efeitos do hormônio epinefrina (adrenalina). Eles são frequentemente prescritos para pacientes com angina, infartos, arritmias e diversas outras condições. Diferentes betabloqueadores possuem variadas potências e eficácias em relação a diferentes receptores.

A estrutura química do Metoprolol ($C_{15}H_{25}NO_3$) apresenta um anel benzênico ligado a uma cadeia lateral contendo um grupo éter, uma hidroxila e uma amina secundária, que conferem à molécula sua atividade farmacológica. Por ser relativamente estável, apresenta remoção parcial em estações de tratamento de esgotos convencionais, como lagoas de estabilização e sistemas biológicos de lodos ativados. Processos de tratamento avançados, incluindo oxidação avançada (como ozonização), adsorção em carvão ativado e tratamento por membranas, demonstram maior eficiência na remoção do metoprolol. A biodegradabilidade limitada e a presença de metabólitos ativos exigem monitoramento contínuo, já que resíduos podem persistir no ambiente aquático, representando risco ecotoxicológico (KÜMMERER, 2009; MICHAEL et al., 2013).

2.6 Tratamento de esgoto sanitário

Segundo o SNIS (2023), o tratamento de esgoto, de maneira geral, acontece em três etapas. O tratamento preliminar, que consiste na remoção de sólidos grosseiros em suspensão, através do uso de gradeamento e caixa de areia (desarenadores). O tratamento secundário, que consiste na degradação da matéria orgânica por processos aeróbios e/ou anaeróbios em tanques sépticos, sistemas de lodos ativados, lagoas de estabilização, entre outras opções de tratamento.

O tratamento terciário de esgoto não é sempre implementado, pois é direcionado à remoção de poluentes específicos, como substâncias tóxicas, microrganismos patogênicos, nutrientes e elementos não biodegradáveis (SNIS, 2023). Um exemplo de tratamento terciário é a ozonização, aplicada para a redução de micropoluentes (AQUINO, BRANDT, CHERNICHARO; 2013).

Para Luo *et al.* (2014), as ETEs são projetadas e executadas para controlar um conjunto de substâncias, e embora essas substâncias sejam eliminadas de forma eficiente e consistente, muitas vezes se revela insuficiente em relação aos micropoluentes.

Após a administração dos medicamentos, uma parte significativa dos fármacos é excretada no esgoto doméstico por meio da urina e das fezes, resultando na chegada dessas substâncias ao meio aquático. Além disso, a maioria delas não pode ser removida pelos métodos convencionais de tratamento em ETEs (BILA; DEZOTTI, 2007).

Diversos estudos e pesquisas (Aquino, Brandt e Chernicharo 2013; Richardson e Kimura 2017; Starling, Amorim e Leão 2019) encontraram micropoluentes orgânicos após o tratamento convencional de efluentes, o que indica a baixa eficiência ou ineficácia desse tratamento para remover esses compostos.

Grupos de pesquisas contemporâneos, como o Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg (KOMS) em 2018, sugerem a avaliação de compostos indicadores como candesartana, carbamazepina, diclofenaco, hidroclorotiazida, ibuprofeno, irbesartana, metoprolol, entre outros. Os micropoluentes orgânicos escolhidos para este estudo – diclofenaco, ibuprofeno e metoprolol, são micropoluentes citados como presentes nos esgotos municipais na Suíça (Escritório Federal do Meio Ambiente – FOEN 2010), que está entre as

primeiras legislações globais voltadas à remoção de micropoluentes orgânicos em Estações de Tratamento de Esgoto (SCHOENELL, 2021).

2.6.1 Processos Biológicos de Tratamento de Esgotos Sanitários

Segundo von Sperling (2014), os processos biológicos são amplamente utilizados no tratamento de águas residuárias domésticas e industriais devido à sua eficácia na remoção de matéria orgânica biodegradável. Esses sistemas baseiam-se na atividade metabólica de microrganismos, principalmente bactérias, que convertem a matéria orgânica em formas mais simples e menos poluentes, como dióxido de carbono, água e, em ambientes anaeróbios, metano.

Esses processos podem ser classificados, de forma geral, em aeróbios e anaeróbios. Os aeróbios dependem da presença de oxigênio dissolvido para promover a oxidação da matéria orgânica, enquanto os anaeróbios ocorrem na ausência de oxigênio e são vantajosos por produzirem menores volumes de lodo e biogás como subproduto energético. A escolha entre um sistema ou outro depende de fatores como carga orgânica do esgoto, temperatura ambiente, disponibilidade de espaço, custo energético e necessidade de remoção de nutrientes.

Dois exemplos representativos desses processos são os reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), amplamente utilizados no Brasil em estações de tratamento de esgotos municipais por sua eficiência e simplicidade operacional, e os reatores CBR (Cyclic Biological Reactor), uma adaptação dos sistemas sequenciais em batelada (SBR), que combinam fases aeróbias e anóxicas, mostrando-se promissores na remoção de nutrientes e contaminantes emergentes (VON SPERLING, 2014).

2.6.1.1 Reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)

O reator UASB é um sistema de tratamento anaeróbio de fluxo ascendente, amplamente utilizado no Brasil, especialmente no tratamento de esgotos domésticos em regiões tropicais. Segundo von Sperling (2014), o UASB opera com o esgoto bruto entrando pela parte inferior do reator e ascendendo através de uma manta de lodo composta por microrganismos anaeróbios. Essa manta realiza a digestão da

matéria orgânica, resultando na produção de biogás), que é separado por dispositivos internos de três fases (líquido-sólido-gás).

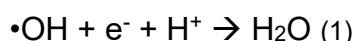
2.6.1.2 Reator CBR (Cyclic Biological Reactor)

O CBR é uma variação moderna dos reatores SBR (Sequencing Batch Reactor), os quais, conforme Von Sperling (2014), operam em ciclos descontínuos que combinam diferentes fases em um único tanque: enchimento, reação (aeróbia/anóxica), decantação e descarga. A principal vantagem do CBR é permitir a alternância de condições aeróbias e anóxicas de forma controlada, otimizando a remoção simultânea de matéria orgânica e nutrientes, especialmente nitrogênio.

2.6.2 Processos Oxidativos Avançados

Segundo Fioreze *et al.* (2014), os processos oxidativos avançados (POA's) são técnicas que se fundamentam na geração de radicais livres, com destaque para o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possui um alto poder oxidativo e é capaz de degradar eficazmente substâncias de diversas naturezas químicas. O ozônio pode ser utilizado como parte de um processo oxidativo avançado (POA), durante o qual se geram radicais livres, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possuem um elevado potencial oxidante, permitindo a degradação eficiente de diversos compostos conforme já citados.

Os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são altamente reativos e não seletivos, capazes de oxidar a maioria das substâncias orgânicas encontradas em água e efluentes. Essa oxidação ocorre através da adição a ligações duplas ou pela remoção de átomos de hidrogênio em moléculas alifáticas. Como resultado, formam-se radicais orgânicos que reagem com o oxigênio, desencadeando uma série de reações de degradação que podem levar à formação de produtos inócuos, como CO_2 e H_2O (Equação 1) (AMIRI *et al.*, 1997 *apud* SILVA, 2023).



Segundo Altmann (2016), a utilização de processos oxidativos avançados tem demonstrado eficácia, sendo reconhecida como uma estratégia viável para diminuir a entrada de micropoluentes nos ecossistemas aquáticos.

2.6.3 Ozônio e Ozonização

O ozônio (O_3) é um gás incolor com um cheiro forte e um elevado potencial oxidante. Seu potencial de oxidação é $E_0 = 2,07$ V, superior ao do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que possui $E_0 = 1,78$ V. Essa característica permite que o ozônio reaja com uma ampla gama de substâncias. Composto por três átomos de oxigênio, ele se decompõe rapidamente em oxigênio na fase aquosa (KUNZ, *et al.*, 2002).

O ozônio foi descoberto em 1840 por Schönbein, que percebeu um odor peculiar durante seus experimentos com eletrólises e descargas elétricas. Ele nomeou a nova substância de ozônio, originando-se da palavra grega “ozein”, que significa cheiro. Após essa descoberta, Von Siemens fabricou o primeiro gerador de ozônio em Berlim e publicou um livro sobre sua aplicação na purificação da água. Em 1897, o químico francês Marius Paul Otto fundou a “Compagnie des Eaux et de l’Ozone”, a primeira empresa dedicada à fabricação de instalações de ozônio. A primeira unidade de tratamento de água que utilizou ozônio para desinfecção foi construída em 1893 na cidade de Oudshoorn, na Holanda, seguida por outra em Nice, França, em 1906, onde foi adotado o sistema de ozonização para redução de contaminantes de preocupação emergentes (micropoluentes). Embora o cloro continue a ser a escolha preferida para desinfecção de água, o uso de ozônio começou a crescer novamente a partir de 1970 na Europa e nos Estados Unidos. Esse aumento foi impulsionado pela descoberta, em 1973, dos trihalometanos, subprodutos tóxicos resultantes das reações de desinfecção com cloro (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991; RIZZO *et al.* 2019).

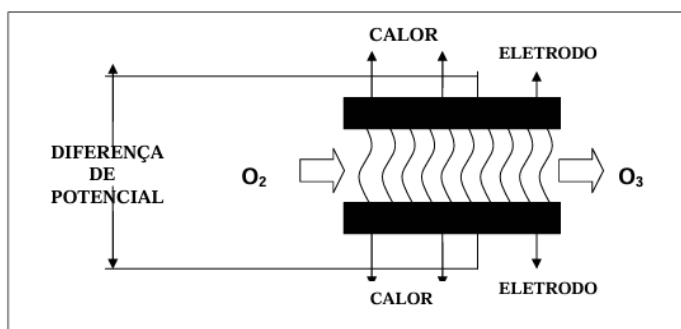
Segundo GOGOI *et al.* (2018), o ozônio tem uma ação seletiva, focando principalmente em micropoluentes que possuem alta densidade de elétrons, como os sulfametoxazol e as aminas desprotonadas, sendo mais eficaz em condições de pH baixo. Em contraste, os radicais hidroxila ($\bullet OH$) atuam de forma rápida e não seletiva, o que lhes permite interagir com uma gama extensa de micropoluentes, incluindo aqueles que resistem ao ozônio e que estão em ambientes de pH mais alto.

Segundo Schons (2017), a instabilidade do ozônio é uma propriedade vantajosa para seu uso no tratamento de efluentes, pois assegura que não haja resíduos do oxidante quando o efluente tratado for descartado no meio ambiente. No

entanto, devido à sua baixa estabilidade, o transporte e o armazenamento de ozônio não são recomendados; ele deve ser gerado no local de aplicação.

Um método de produção do gás ozônio (O_3) ocorre a partir do oxigênio puro através de uma descarga elétrica, processo chamado de efeito Corona. Nesse método, o oxigênio flui entre dois eletrodos separados, onde é aplicada uma tensão que varia de 8 a 20 kV. A Figura 1 ilustra como o ozônio é gerado utilizando o método corona.

Figura 1 – Método de produção de ozônio pelo efeito Corona



Fonte: Moraes, 2005.

Segundo Rizzo *et al.* (2019), a ozonização é muito eficaz na eliminação de micropoluentes orgânicos em efluentes sanitários, contribuindo dessa forma, para a melhoria da qualidade da água. Segundo Nilsson (2017), quando o ozônio é adicionado a águas residuais complexas, podem ocorrer reações planejadas e imprevistas. Isso leva à diminuição das concentrações de ozônio e radicais hidroxila ($\bullet OH$), que desempenham um papel crucial na oxidação de produtos farmacêuticos.

2.7 Legislação e padrões de lançamento

No Brasil, a regulamentação do lançamento de efluentes líquidos no meio ambiente é feita pela Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Essa normativa estabelece condições e padrões para parâmetros orgânicos e inorgânicos, mas não menciona micropoluentes. No estado do Rio Grande do Sul, os padrões de emissão de efluentes líquidos são determinados pela Resolução nº 355/2017 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA). Assim como a resolução do CONAMA, essa normativa também aborda apenas parâmetros orgânicos e inorgânicos, sem incluir micropoluentes.

Segundo Long *et al.* (2023), a atualização dos bancos de dados de produtos químicos é crucial, especialmente para os contaminantes emergentes (CE) que já foram detectados no ambiente, mas ainda não possuem regulamentação. Embora os bancos de dados de ecotoxicologia sejam periodicamente atualizados para incluir esses contaminantes emergentes, ainda falta uma visão abrangente sobre sua distribuição no meio ambiente. Sem informações sobre as concentrações desses contaminantes, torna-se inviável realizar uma avaliação de riscos adequada, o que, por sua vez, complica o processo de regulamentação.

2.8 Pesquisas relacionadas ao tema de estudo

Atualmente, diversas pesquisas vêm sendo conduzidas com o objetivo de detectar e quantificar micropoluentes em diferentes matrizes ambientais, devido à crescente preocupação com os impactos desses compostos no meio ambiente e na saúde pública. Micropoluentes, que incluem principalmente fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas e outros contaminantes emergentes, têm sido alvo de estudos aprofundados em razão de sua persistência, toxicidade e capacidade de bioacumulação.

No Quadro 4, são apresentados exemplos representativos de trabalhos realizados pelo Grupo de Pesquisa em Saneamento Ambiental, vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos. Esses estudos destacam o desenvolvimento e a aplicação de metodologias avançadas para a análise e monitoramento de micropoluentes, assim como estratégias inovadoras para a sua remoção em diferentes sistemas ambientais.

Além disso, o quadro também contempla pesquisas relevantes realizadas tanto em âmbito nacional quanto internacional, que abordam temáticas relacionadas à remoção de fármacos em diversas matrizes ambientais, o uso da ozonização como uma técnica promissora e eficiente para o tratamento desses contaminantes.

Quadro 4 - Estudos realizados acerca dos temas: Ozonização e Micropoluentes

Título	Referência
Aplicação de ozônio e ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários.	Schoenell (2013)
Uma revisão sobre a ocorrência de micropoluentes no ambiente aquático e seu destino e remoção durante o tratamento de águas residuais.	Luo (2014)
Absorvância UV254 como parâmetro de monitoramento e controle em tempo real para remoção de micropoluentes em tratamento avançado de águas residuais com carvão ativado em pó.	Altmann (2016)
Remoção de produtos farmacêuticos com ozônio em 10 estações de tratamento de águas residuais na Suécia	Nillson (2017)
Ocorrência e destino de contaminantes emergentes no ambiente aquático: Uma revisão	Gogoi (2018)
Remoção de micropoluentes orgânicos de águas residuais municipais tratadas por O ₃ /UV/H ₂ O ₂ em Reator UVA LED.	Schoenell (2021)
Avaliação do desempenho do ozônio na remoção de bisfenol-A: Um estudo de caso na ETE Unisinos.	Silva (2023)
Eficiência da ozonização e do processo O ₃ /H ₂ O ₂ como tratamentos avançados de águas residuais para a remoção de micropoluentes e desinfecção com mínima formação de subprodutos.	Lee (2023)
Determinação de diclofenaco, ibuprofeno, sulfametazol e trimetropina no esgoto bruto da cidade de Sumaré, SP, BR.	Pasquini (2023)
Remoção de micropoluentes farmacêuticos de matrizes reais de águas residuais por meio de processos avançados de oxidação fotoquímica.	Kulistaková (2023)
Tendências espaciais e avaliação de risco ecotoxicológico de fármacos selecionados em sedimentos do Lago Vitória, Uganda, África Oriental.	Nantaba (2024)

Fonte: O autor (2025).

Estas pesquisas, presentes no Quadro 4, possuem metodologias e resultados que auxiliaram na elaboração do referencial teórico e nas comparações de resultados encontradas nesta pesquisa.

Esta pesquisa avança em relação aos trabalhos anteriormente desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Saneamento Ambiental da Unisinos ao focar na detecção e quantificação de fármacos específicos — diclofenaco sódico, ibuprofeno

e metoprolol — em esgoto doméstico tratado. Diferente de investigações anteriores, que se concentraram sobretudo na eficiência geral do sistema de tratamento ou na remoção de carga orgânica, este estudo utiliza campanhas sistemáticas de amostragem em diferentes etapas da ETE Unisinos e aplica métodos analíticos validados, com destaque para o uso da cromatografia líquida (UHPLC-MS/MS), oferecendo dados detalhados sobre a presença residual desses compostos.

Em nível internacional, ainda que existam experiências mais consolidadas na Europa — especialmente em países como Suíça, Alemanha e Holanda — no que se refere à inclusão de fármacos no monitoramento de estações de tratamento, no contexto brasileiro essas práticas ainda são incipientes. Assim, os resultados apresentados nesta dissertação contribuem com dados inéditos e aplicáveis à realidade operacional de estações nacionais, colaborando para a discussão sobre os desafios analíticos e operacionais da gestão de contaminantes emergentes em esgotos domésticos.

3 METODOLOGIA

A seguir as etapas metodológicas da pesquisa. O estudo de caso foi realizado na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) da Unisinos no Campus de São Leopoldo/RS e as análises foram executadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da Unisinos e no Laboratório de Nutriproteômica do Instituto Tecnológico Nutrifer da Unisinos.

3.1 Estudo de caso

Este capítulo começa com a apresentação da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) - Unisinos como estudo de caso, fornecendo informações sobre o sistema de tratamento e a caracterização do esgoto sanitário gerado pela universidade. São detalhadas a metodologia de amostragem e os parâmetros de monitoramento que foram utilizados para alcançar os objetivos desta dissertação.

3.1.1 Estação de Tratamento de Esgoto (ETE Unisinos)

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), localizada no campus de São Leopoldo – RS, é responsável por tratar todo o efluente sanitário gerado na instituição, com uma capacidade de 600 m³/dia. Essa operação é regulamentada pela Licença de Operação (LO) nº 154/2024-DLA, emitida pela Secretaria Municipal do Meio Ambiente (SEMMAM) da Prefeitura de São Leopoldo/RS. Conforme detalhado na Instrução Operacional (IO) nº 019, a gestão dos efluentes é supervisionada pela Unidade de Apoio Operações e Serviços da universidade, enquanto a empresa terceirizada Centro Saneamento e Serviços Avançados S.A (ONET) é encarregada da operação da ETE (SGA Unisinos, 2023).

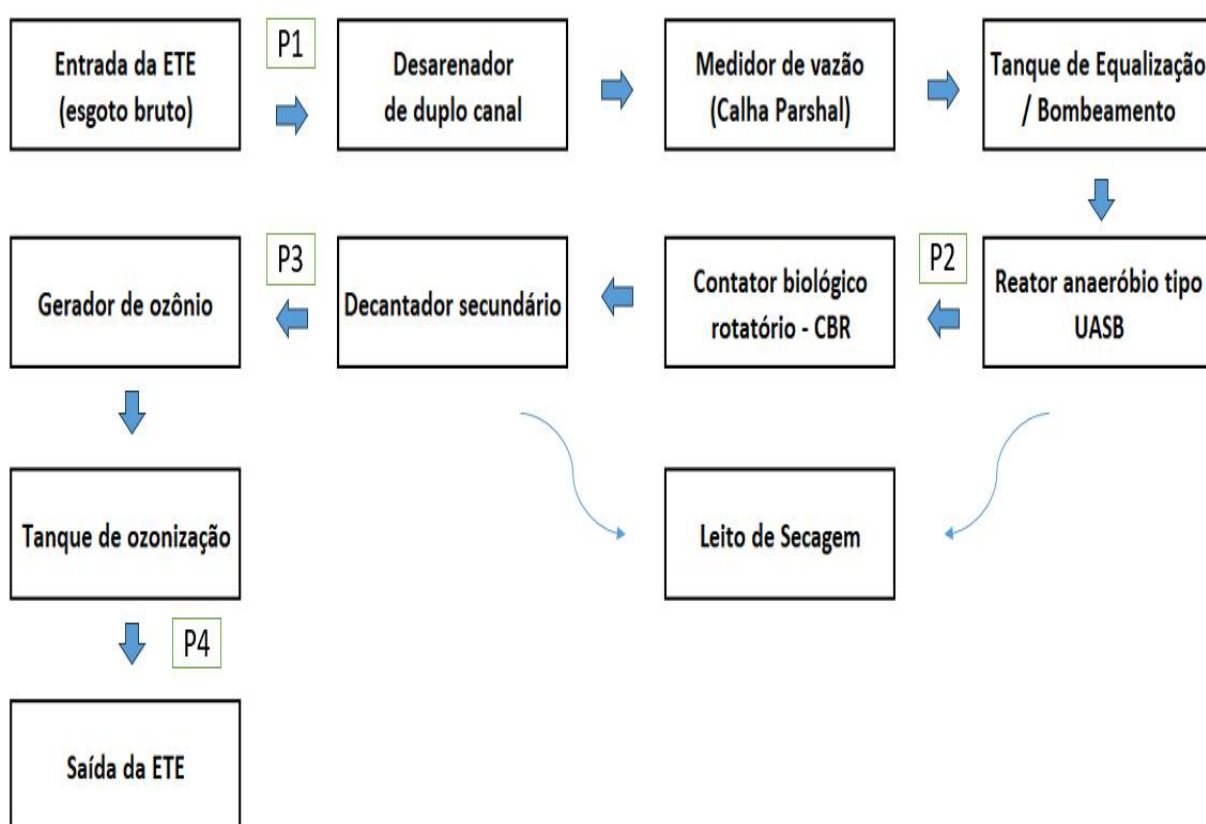
A estação de tratamento de esgoto foi instalada em 1986 para atender uma população de 18.000 pessoas. O sistema original incluía uma rede coletora, um sistema de entrada com by-pass, gradeamento, desarenador e medidor Parshal, além de um reator anaeróbio do tipo UASB. Em 2009, a ETE foi ampliada para acomodar uma população de 27.000 habitantes, sendo então adicionado

tratamentos posteriores ao UASB, como CBR (contator biológico rotatório), decantadores e ozonização (ver item 3.1.2 a seguir).

3.1.2 Composição atual do sistema de tratamento da ETE Unisinos

A composição atual do sistema de tratamento de esgoto da ETE Unisinos, está apresentando na Figura 2.

Figura 2 – Esquema da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Unisinos, com indicação dos pontos de coleta de amostras utilizados no estudo



Legenda:

- Os pontos P1, P2, P3 e P4 são os locais das amostragens que serão abordados no item 3.2.

Fonte: O autor (2024).

A fotografia 1 a seguir apresenta a ETE Unisinos atualmente em operação.

Fotografia 1 - Estação de Tratamento de Esgoto – ETE Unisinos onde o estudo foi desenvolvido



Fonte: O autor (2024).

O sistema de tratamento da ETE Unisinos tem início com o gradeamento primário, cuja finalidade é a remoção de materiais volumosos. Em seguida, o efluente passa pela desarenação, etapa onde são eliminadas partículas superiores a 0,2 mm. Depois, o efluente é direcionado para tanques de equalização de vazões, que visam uniformizar o fluxo. O próximo passo envolve um reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), onde o lodo gerado é periodicamente removido e seco em leitos apropriados. O lodo seco é então combinado com resíduos de poda para a produção de adubo, que é reaproveitado pela Universidade.

A carga orgânica residual e os nutrientes são retiradas no CBR (contator biológico rotatório). Esse equipamento utiliza um processo biológico aeróbio em leito fixo, permitindo a degradação natural da matéria orgânica presente no efluente.

Após o tratamento no CBR, o efluente é enviado para dois decantadores e, em seguida, para o ozonizador, onde é mantido em uma vazão constante. O ozônio (O_3) é gerado por meio do método corona, na qual o oxigênio do ar foi concentrado e submetido a uma descarga elétrica, resultando na formação do ozônio, conforme apresentado no item 2.6.2 desta dissertação.

A ETE Unisinos está equipada com o Sistema de Geração e Transferência de Ozônio BRO3-Plus1, fornecido pela empresa Brasil (Fotografia 13). São 03 conjuntos de equipamentos, e cada conjunto de equipamentos é formado por: 01

concentrador de oxigênio (8 litros AirSep), 01 gerador de ozônio e 01 quadro de comando.

Fotografia 2 - Sistema de geração de Ozônio da ETE Unisinos



Legenda:

- 01 – Gerador de O₃;
- 02 – Quadro de comando;
- 03 – Concentrador de oxigênio.

Fonte: O autor (2024).

A Estação de Tratamento de Esgoto - ETE Unisinos foi projetada para operar com três conjuntos simultaneamente, mantendo uma vazão constante de 8 a 10 L/min de O₃. Cada conjunto possui um by-pass, um Venturi, uma bomba e reatores de mistura. A manutenção dos equipamentos é realizada pela empresa OzonAr.

O Gerador de ozônio, possui as seguintes configurações:

- Dimensões: 30 cm (largura) x 60 cm (altura) x 15 cm (profundidade);
- Peso: 12 kg;
- Alimentação elétrica: 220 V;
- Potência: 150 W.

Segundo a OzonAr (empresa responsável pela manutenção dos equipamentos), cada equipamento tem capacidade de produção de ozônio de 5g/h, com uma concentração de ozônio de 12 mg/L e a vazão regulada em 8 l/min. Dessa

forma, resultando em uma concentração de 96 mg/min de ozônio, ou seja, uma concentração de 5.760 mg/h ou 5,7 g/h de ozônio.

A Tabela 3 apresenta a capacidade de geração de ozônio do equipamento.

Tabela 3 – Geração de ozônio do equipamento

BRO3-PLUS1 (bobina Bosch cinza)					
Concentrador 8 litros AirSep					
Vazão		BMT			
LPM	%	g/Nm ³	%wt/wt	ppm	g/h
5	95	17	1,17	8000	5.1
4	95	21	1,48	9900	5.0
3	95	26,5	1,85	12400	4.8
2	95	37	2,55	17200	4.4
1	95	45	3,12	20900	2.7

Autor: Brasil Ozônio (2025).

É importante ressaltar que dos três sistemas (concentradores/geradores) projetados para atender à demanda da ETE Unisinos, no momento da realização desta pesquisa, apenas um estava plenamente operacional. Assim sendo, o volume de oxônio injetado no tratamento foi de 0,27 g/h, conforme medido por Silva (2024). Conforme a autoria, esse valor é inferior ao esperado e projetado pela empresa Brasil Ozônio, que deveria ser de 5 g/h. A discrepância observada pode estar relacionada a perdas no sistema de borbulhamento, degradação do ozônio antes da absorção ou condições operacionais distintas daquelas consideradas pelo fabricante em testes controlados.

3.1.3 Caracterização do esgoto da ETE Unisinos

Na tabela 4 estão relacionadas as informações que descrevem as características do esgoto bruto e do esgoto tratado na Estação de Tratamento de Esgotos da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (ETE Unisinos), localizada no Campus São Leopoldo/RS, durante o período de 2023 a 2024, além do padrão da Resolução do CONSEMA 355 (CONSEMA, 2017).

Tabela 4 - Caracterização do esgoto da ETE Unisinos no período de 2023 a 2024

Parâmetros	Unid.	2023				2024				Padrão de emissão CONSEMA 355/17
		Bruto	Bruto	Tratado	Tratado	Bruto	Bruto	Tratado	Tratado	
		Mínim o	Máxim o	Mínim o	Máxim o	Mínim o	Máxim o	Mínim o	Máxim o	
Alumínio Total	mg/L	0,102	0,536	0,050	0,237	0,431	2,831	0,113	0,233	10
Arsênio Total	mg/L	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,1
Bário Total	mg/L	0,040	0,048	0,026	0,037	0,030	0,036	0,017	0,036	5,0
Boro Total	mg/L	0,050	0,086	0,050	0,076	0,050	0,074	0,050	0,075	5,0
Cádmio Total	mg/L	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,1
Chumbo Total	mg/L	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,023	0,010	0,010	0,2
Cianeto	mg/L	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001	0,003	0,2
Cobalto Total	mg/L	0,005	0,005	0,005	0,005	0,001	0,005	0,001	0,005	0,5
Cobre Total	mg/L	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,036	0,009	0,016	0,5
Cromo Total	mg/L	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,1
Cromo Hexavalente	mg/L	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,5
DBO	mg/L	5,0	22,0	2,0	12,0	15,0	34,0	3,0	32,0	100
Estanho Total	mg/L	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	4,0
Fenol	mg/L	0,003	0,170	0,003	0,070	0,003	0,180	0,003	0,010	0,1
Ferro Total	mg/L	2,407	7,457	1,537	2,524	2,411	4,410	1,134	2,717	10
Fluoreto	mg/L	0,100	0,244	0,100	0,578	0,260	0,450	0,240	0,580	10
Fósforo Total	mg/L	0,352	2,469	0,423	5,253	0,645	2,087	0,704	3,396	não consta
Lítio Total	mg/L	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,140	10
Manganês Total	mg/L	0,171	0,445	0,148	0,300	0,114	0,180	0,010	0,200	1,0
Mercúrio Total	mg/L	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,01
Molibdênio Total	mg/L	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,5
Níquel Total	mg/L	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	1,0
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	5,0	27,9	5,0	30,1	9,9	22,1	5,9	40,6	20
Nitrogênio Total Kjeldahl	mg/L	5,0	26,0	5,0	58,1	14,2	28,3	7,2	56,5	não consta
Coliiformes Termotoleraantes	NMP/100m L	10 ⁴	10 ⁶	10 ²	10 ⁵	10 ⁴	10 ⁶	10 ³	10 ⁶	10 ⁴
Sólidos sedimentáveis	mg/L	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,200	0,100	1,800	1,0
pH		5,81	7,46	6,31	7,97	6,62	7,96	7,21	8,45	6,0 - 9,0
DQO	mg/L	24,0	484,0	18,4	86,2	24,2	580,8	17,4	137,9	330

Legenda:

- Análises realizadas nos meses de janeiro, abril, julho e outubro de cada ano.

Padrão conforme a vazão média do local durante o período de análise: Vazão da ETE em 2023: 285,7 m³/d e Vazão da ETE em 2024: 382,0 m³/d.

Fonte: Adaptado do Sistema de Gestão Ambiental da Unisinos (SGA Unisinos, 2024).

Cada esgoto possui suas próprias características, e essas diferenças nas concentrações dos parâmetros analisados são atribuídas aos padrões de consumo, costumes culturais e à diversidade nos métodos de tratamento de esgoto (AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013).

Na Tabela 5, Jordão e Pessoa (2017), classificam os esgotos de acordo com a carga orgânica que contêm. Essa tabela apresenta os valores dos parâmetros para cada tipo de esgoto, categorizados como forte, médio e fraco.

Tabela 5 - Valores típicos de parâmetros de carga orgânica (mg/L) no esgoto

Parâmetro	Esgoto forte	Esgoto médio	Esgoto fraco
DQO	800	400	200
DBO	400	200	100
O. D	0	0	0
Nitrogênio total	85	40	20
Nitrogênio orgânico	35	20	10
Amônia livre	50	20	10
Nitrito	0,1	0,05	0
Nitratos	0,4	0,2	0,1
Fósforo total	20	10	5
Fósforo orgânico	7	4	2
Fósforo inorgânico	13	6	3

Fonte: Adaptado e Jordão e Pessoa (2017).

Conforme apresentado na Tabela 5, analisando o parâmetro DQO e DBO podemos considerar o esgoto da ETE Unisinos como um esgoto fraco. Conforme apresentado na Tabela 4, o parâmetro pH se encontra dentro do padrão de emissão conforme o CONSEMA 355/17.

3.2 Coleta de amostras

A Figura 3, apresenta o fluxograma com a representação dos pontos de coletas de amostras. O ponto P1 é o ponto de coleta na entrada do esgoto na ETE Unisinos, logo após o gradeamento, sendo considerado como esgoto bruto. O ponto P2 está localizado na saída do reator anaeróbio de fluxo ascendente em manta de lodo (UASB). O ponto P3 corresponde ao ponto final do tratamento biológico (após o CBR e os dois decantadores) e o ponto P4 localiza-se na saída do tanque de ozonização, que corresponde à saída de esgoto da ETE Unisinos.

Figura 3 - Imagem aérea da ETE Unisinos mostrando os pontos de coleta de efluente realizadas nesta pesquisa



Fonte: Adaptado de Google Maps, Silva (2024) e Pilar (2024).

Para a realização desta pesquisa foram realizadas 06 campanhas, compreendendo em quatro meses de monitoramento da ETE Unisinos. As coletas ocorreram conforme a Tabela 6:

Tabela 6 - Cronograma de coleta de amostras realizadas nesta pesquisa

Campanha	Data	Vazão da ETE (l/s)
1	07/10/2024	6,1
2	21/10/2024	3,9
3	04/11/2024	5,8
4	18/11/2024	4,3
5	09/12/2024	7,3
6	23/01/2025	6,6

Fonte: O autor (2024).

Os Ensaios preliminares serviram para definição dos pontos de amostragens, forma de coleta e preservação de amostras, tempo necessário entre a amostragem

e execução das análises laboratoriais e treino das técnicas analíticas, em especial, a preparação das amostras para leitura por UHPLC.

Em todas as campanhas foram coletados os pontos P1, P2, P3 e P4. As amostras foram coletadas em frascos âmbar de 1L para reduzir a exposição à luz, utilizando um béquer plástico para facilitar o processo. O período de coleta foi entre 11h30 e 13h. Antes da coleta, foi realizado um processo de ambientação do amostrador. Essa etapa ajuda a preparar o ambiente, diminuindo o risco de contaminação, estabilizando as condições internas e aumentando a precisão da análise. Os frascos foram armazenados em caixas de isopor para transporte até o laboratório.

Os ensaios dos parâmetros DQO, pH, COT, ozônio residual e leitura no Espectrofotômetro, foram executados no mesmo dia da coleta, imediatamente na chegada das amostras no laboratório. Para os Micropoluentes (Diclofenaco de Sódio, Metoprolol e Ibuprofeno), no mesmo dia foi realizada extração em fase sólida (SPE), preparando as amostras para leitura no UHPLC, ver etapa metodológica 3.3.

A fotografia 3 apresenta o processo de coleta nos respectivos pontos de análise (P1, P2, P3 e P4).

Fotografia 3 – Coleta de amostras de efluente na ETE nos respectivos pontos: P1, P2, P3 e P4.



Fonte: O autor (2024).

3.3 Metodologias analíticas

Os métodos de ensaios para cada parâmetro físico-químico monitorado por esta dissertação de mestrado, estão apresentados na Tabela 7:

Tabela 7 - Parâmetros e Métodos de ensaio

Parâmetro	Método	Unidade
DQO	SM 5220	mgO ₂ .L ⁻¹
pH	SM 4500	-
COT*	Oxidação Catalítica	mg/L
Ibuprofeno, Metoprolol e Diclofenaco Sódico	SPE + UHPLC	ng/L
Micropoluentes Orgânicos	UV 254nm	-
Ozônio residual**	SM 4500-03 B	mgO ₃ .L ⁻¹

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

Legenda:

- * Não executado para as Campanhas 1, 4, 5 e 6;
- ** Não executado para a Campanha 1.

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A preparação para a amostragem, extração em fase sólida (SPE) e os ensaios de COT, DQO, pH, ozônio residual e medições UV₂₅₄, foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da Unisinos. A determinação dos fármacos em estudo neste trabalho, foram analisados no Instituto Tecnológico Nutrifer da Unisinos.

3.3.1 Filtração das amostras

Ao chegar no laboratório, foram separadas amostras para ensaio de DQO, COT e Ozônio Residual, o restante das amostras passou pelo processo de dupla filtragem, para garantir maior eficiência na remoção de partículas em suspensão e preservar a integridade da membrana final, primeiramente com pré-filtro de fibra de vidro 0,47 mm e após com membrana de fibra de vidro de 0,47 mm, conforme fotografia 4:

Fotografia 4 - Filtragem das amostras



Fonte: O autor (2024).

3.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Segundo Romero (2009), a DQO refere-se à quantidade de oxigênio (O_2) necessária para oxidar a matéria orgânica contida na água ou efluente, em condições controladas de temperatura, acidez e tempo de reação. Esse processo utiliza o dicromato de potássio como agente oxidante, resultando na conversão da matéria carbonácea em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). O resultado do consumo de O_2 é expresso em mg/L.

Para a análise da DQO todas as amostras foram realizadas em duplicatas, conforme normativa do Laboratório de Saneamento Ambiental da Unisinos. O ensaio da DQO utilizado neste trabalho foi o método do refluxo fechado através do método colorimétrico. Esse método se baseia na análise colorimétrica da amostra, adotando faixa de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) de 10 a 150mg/L.

A amostra para o ensaio de DQO foi preservada imediatamente após a coleta, em temperatura $\leq 6^\circ C$, e adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) até obter o pH ≤ 2 . Após a adição das soluções de digestão, as amostras foram agitadas no agitador de tubos tipo Vórtex, modelo MA-162, da marca Marconi (Fotografia 5), e mantidas no Termoreator, modelo TR 300, da marca Merck, (Fotografia 6), durante um período de duas horas a uma temperatura de $148^\circ C$, sendo agitadas a cada trinta minutos. Após o tempo de reação, as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente e

então foi realizada a leitura da absorbância no equipamento Espectrofotômetro, da marca Pro-tools, modelo UV-1600 (Fotografia 7), com o comprimento de onda de 446nm.

Fotografia 5 – Vórtex – MA-162 – Marconi utilizado no ensaio de DQO



Fonte: O autor (2024).

Fotografia 6 - - Termoreator – TR300 – Merck utilizado no ensaio de DQO



Fonte: O autor (2024).

Fotografia 7 - Espectrofotômetro – UV1600 – Pro-tools utilizado no ensaio de DQO

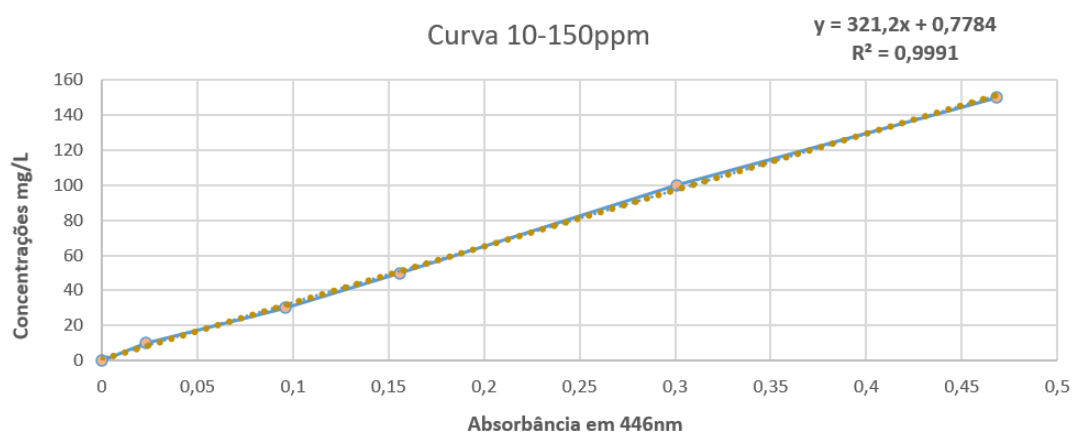


Fonte: O autor (2024).

3.3.2.1 Curva de calibração: DQO

A Curva de calibração foi obtida a partir do método de refluxo fechado através do método colorimétrico, adotando uma faixa de dicromato de potássio de 10 a 150 mg/L, obtendo um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9991$, conforme o gráfico 1.

Gráfico 1 – Curva de DQO



Fonte: Laboratório de SAmb – Unisinos, adaptado pelo autor (2025).

3.3.3 Ensaio de Carbono Orgânico Total (COT)

O ensaio de Carbono Orgânico Total é o parâmetro de maior relevância para quantificar a matéria orgânica presente em amostras de águas e efluentes aquosos. A técnica de determinação de COT é baseada na oxidação catalítica de matéria orgânica, e irá ocorrer com a medição da quantidade de Carbono Inorgânico Total e de Carbono Total da amostra. Diminuindo-se a quantidade de Carbono Inorgânico Total da quantidade Total de Carbono, se obtém o valor de Carbono Orgânico Total. Conforme a Equação 2:

$$\bullet \text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (2)$$

Neste trabalho a determinação de COT foi realizado através do Analisador Multi N/C 2100S e do Software Multiwin.

3.3.4 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Segundo Romero (2009), potencial Hidrogeniônico é uma escala logarítmica que mede o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução (água, bebidas, esgoto, entre outros), ele varia de 0 a 14 unidades: pH 7 é considerado neutro, menor que 7 é ácido e maior que 7 é básico ou alcalino. Para realizar a sua leitura utiliza-se um eletrodo de vidro e um potenciômetro (pHmetro). Nesta pesquisa para leitura do pH foi utilizado o equipamento pHmetro digital de bancada PHB-550, da marca Incoterm, que tem faixa de medição de pH de 0 a 14 unidades (Fotografia 8).

Fotografia 8 - pHmetro – PHB-550 – Incoterm utilizado para as medidas do parâmetro pH



Fonte: O autor (2024).

3.3.5 Determinação de Diclofenaco, Ibuprofeno e Metoprolol

A identificação e quantificação dos fármacos foi realizada utilizando técnicas de Cromatografia Líquida de Ultra Alta Eficiência (UHPLC) da marca Shimadzu (Quioto, Japão), equipada com bombas quaternárias (LC-30AD), degaseificador on-line (DGU-20A₃R), injetor automático (SIL-30 AC) e um detector DAD (Shimadzu SPD-M20A) conectado em série a um espectrômetro de massas com fonte de ionização por eletrospray (ESI) e analisador do tipo quadrupolo-tempo de voo (QTOF) – (Impact HD, Bruker Daltonics, Bremen – Alemanha).

Inicialmente, as amostras foram concentradas utilizando o método de Extração em Fase Sólida - *Solid Phase Extraction* - (SPE). Segundo Caldas *et al.* (2011), o SPE é uma técnica de separação líquido-sólido, e tem sido utilizada para isolar e concentrar analitos, dessa forma eliminando interferentes ou impurezas da amostra. Quando uma matriz aquosa é filtrada através de um cartucho de extração com material sorvente, os analitos nela contidos ficam retidos.

As extrações em fase sólida (SPE) foram realizadas utilizando uma bomba de vácuo modelo TE-58, da marca Tecnal, conforme Fotografia 9, por meio da fixação dos cartuchos em um sistema extrator manifold à vácuo com 12 portas da marca

Macherey-Nagel. Em todas as extrações foram utilizadas o cartucho C18-E 500 mg/3 mL.

Fotografia 9 – Bomba de vácuo – TE-58 - TECNAL



Fonte: O autor (2024).

O Quadro 5 apresenta o fluxograma do método de extração aplicado e utilizado nesta pesquisa.

Quadro 5 - Fluxograma do Método de Extração

1ª Etapa	Ativação do cartucho	▪ 9mL de Metanol
		▪ 9mL de água MilliQ
2ª Etapa	Extração da amostra	▪ Filtragem da amostra (200mL)
		▪ 6mL de água MilliQ
3ª Etapa	Secagem	▪ 30 min. de vácuo
4ª Etapa	Eluição	▪ 6mL de Metanol
		▪ 3mL de Metanol
		▪ 3mL de Metanol com 1% de ácido fórmico (v/v)
5ª Etapa	Evaporação do solvente	▪ Evaporar o solvente no vácuo até 500µL
6ª Etapa	Resuspensão do analito	▪ Adicionar 500µL de metanol acidificado com 0,1% de ácido fórmico
		▪ Agitar no vórtex por 30s

Fonte: itt Nutrifer - Unisinos, adaptado de Nantaba (2024).

Esse método de extração foi validado em pesquisas recentes realizadas pelo Laboratório de Nutriproteômica do Instituto Tecnológico Nutrifer da Unisinos.

3.3.6 Medição de Micropoluentes Orgânicos utilizando UV₂₅₄

A determinação da porcentagem de remoção dos micropoluentes orgânicos (que inclui os fármacos) foi realizada segundo o método proposto por Altmann et al. (2016) e Knopp *et al.* (2016).

Altmann et al. (2016) observaram uma forte correlação entre a redução da absorbância em 254 nm e a remoção de compostos orgânicos, como diclofenaco e metoprolol, em sistemas com carvão ativado em pó, tanto em escala laboratorial quanto piloto, o que possibilitou prever a eficiência do tratamento com base nessa medida. De forma semelhante, Knopp et al. (2016) avaliaram a aplicação de sistemas piloto de ozonização seguidos por diferentes tipos de filtros, incluindo carvão ativado e filtros biológicos, também utilizando a absorbância UV₂₅₄ como ferramenta de monitoramento em tempo real.

. Antes de realizar as medições, as amostras foram pré-filtradas e filtradas com membrana de fibra de vidro de 0,47mm. As análises foram conduzidas em um espectrofotômetro da marca Pro-tools, modelo UV-1600, ajustado para um comprimento de onda de 254nm, usando cubetas de vidro óptico.

3.3.7 Ozônio Residual

A análise do ozônio residual nas amostras foi realizada exclusivamente no Ponto P4, que representa o efluente já tratado, após a aplicação do processo de ozonização. Esta análise emprega o método SM 4500-03 B, baseado em uma abordagem colorimétrica com o corante índigo. Esse método indica que o Cloro e o Manganês podem interferir nos resultados.

Visto que o Manganês foi detectado durante todas as análises realizadas pelo SGA da Unisinos nos últimos 03 anos, conforme dados do SGA da Universidade, e a Tabela 4, ele é suscetível à oxidação pelo ozônio, resultando na descoloração do reagente. Dessa forma, foi adicionado glicina para retardar a oxidação do manganês, evitando que a coloração do reagente seja afetada.

Para a verificação do Cloro, foi utilizado o método 4500-Cl B. Conforme a tabela 3, nos últimos 03 anos não houve a detecção de Cloro no esgoto da Unisinos, porém caso fosse diagnosticado, seria necessário adicionar ácido malônico no ensaio.

Em todas as amostras, a absorvância empregada segue as diretrizes do método, sendo o comprimento de onda igual a 600nm no espectrofotômetro.

3.4 Análise Estatística

3.4.1 Tratamento dos dados

A fim de garantir a consistência e a representatividade dos dados utilizados nas análises, para seleção dos dados para análise dos resultados, adotou-se o método do Intervalo Interquartilico (IQR) para a identificação e exclusão de valores atípicos (outliers).

O intervalo interquartilico (IQR), do inglês *Interquartile Range*, é uma medida estatística de dispersão que representa a faixa central de 50% dos dados em um conjunto ordenado. Ele é calculado como a diferença entre o terceiro quartil (Q3) — valor abaixo do qual estão 75% dos dados — e o primeiro quartil (Q1) — que delimita os 25% inferiores. A fórmula do IQR é disposta na equação 4 a seguir:

$$\bullet \text{IQR} = \text{Q3} - \text{Q1} \quad (4)$$

Essa medida é especialmente útil para identificar a variação típica dos dados e é amplamente empregada na detecção de valores atípicos (outliers), pois permite definir limites além dos quais os dados podem ser considerados extremos. Como o IQR se baseia em percentis, ele é resistente a valores extremos (muito altos ou muito baixos), sendo, portanto, uma medida robusta de dispersão, ideal para distribuições assimétricas ou com presença de outliers.

Com base no intervalo interquartilico (IQR), é possível estabelecer limites que ajudam a identificar valores atípicos (outliers) em um conjunto de dados. Esses limites são definidos a partir dos quartis e calculados da seguinte forma, conforme equações 5 e 6:

$$\bullet \text{Limite Inferior} = \text{Q1} - 1,5 \times \text{IQR} \quad (5)$$

$$\bullet \text{Limite Superior} = \text{Q3} + 1,5 \times \text{IQR} \quad (6)$$

Qualquer valor que esteja abaixo do limite inferior ou acima do limite superior é considerado um possível outlier. Esse critério é amplamente utilizado por ser simples, eficaz e baseado em uma medida robusta como o IQR. Ele permite identificar valores extremos que podem distorcer a análise estatística sem depender de pressupostos sobre a distribuição dos dados (adaptado de Moore *et al.*, 2014).

Esta abordagem foi aplicada aos resultados de concentração dos fármacos nos quatro pontos de amostragem definidos na ETE Unisinos — P1 (esgoto bruto), P2 (após reator UASB), P3 (após CBR) e P4 (após aplicação de ozônio) — ao longo de cada campanha de monitoramento realizada.

A Tabela 8, apresentada a seguir, exhibe as concentrações de ibuprofeno obtidas nas amostras coletadas nos diferentes pontos de monitoramento (P1, P2, P3 e P4) e utilizadas na aplicação do método do Intervalo Interquartil (IQR). Esses dados foram organizados com o objetivo de identificar possíveis valores atípicos que pudessem comprometer a representatividade estatística do conjunto.

Tabela 8: Concentrações de ibuprofeno obtidas nas amostras coletadas

Concentração de Ibuprofeno (ng/L)					
P1	P2	P3		P4	
222,243	23,333	21,096	241,403	35,642	184,117
232,83	39,713	31,477	246,024	44,927	190,985
247,869	63,117	53,147	254,24	64,41	198,431
270,335	72,039	57,239	262,969	68,203	221,634
279,61	198,543	83,422	325,952	69,094	224,348
340,554	234,439	84,607	446,193	69,508	234,182
359,97	235,482	86,096	-	70,952	239,066
374,332	239,317	90,956	-	99,422	256,358
714,276	272,517	100,377	-	100,135	-
950,657	272,742	100,414	-	102,683	-
981,916	482,132	108,846	-	139,25	-
-	882,854	121,479	-	159,149	-
-	987,46	209,551	-	159,805	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A Tabela 9 a seguir apresenta o resultado da aplicação do Método IQR – nas concentrações encontradas de ibuprofeno.

Tabela 9 – Resultado da aplicação Método IQR – Concentração Ibuprofeno

Parâmetros	Concentração de Ibuprofeno (ng/L)			
	P1	P2	P3	P4
Mediana	340,55	235,48	100,41	139,25
1º Quartil	259,10	72,04	84,01	69,51
3º Quartil	544,30	272,74	243,71	198,43
IQR	285,20	200,70	159,70	128,92
Limite 01	-168,70	-229,02	-155,53	-123,88
Limite 02	972,11	573,80	483,26	391,82

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Após a aplicação do método do Intervalo Interquartil (IQR), foram identificados três valores considerados outliers nos dados de concentração dos fármacos analisados. Especificamente, foi detectado um valor atípico no ponto de amostragem P1 (981,916 ng/L) e dois valores no ponto P2 (882,854 e 987,46 ng/L). Esses valores foram excluídos das análises subsequentes a fim de evitar distorções estatísticas e garantir maior precisão na avaliação da eficiência dos processos de tratamento da ETE Unisinos, bem como nas correlações investigadas entre os parâmetros monitorados.

A Tabela 10, apresentada a seguir, exibe as concentrações de diclofenaco obtidas nas amostras coletadas nos diferentes pontos de monitoramento (P1, P2, P3 e P4) e utilizadas na aplicação do método do Intervalo Interquartil (IQR). Esses dados foram organizados com o objetivo de identificar possíveis valores atípicos que pudessem comprometer a representatividade estatística do conjunto.

Tabela 10 - Concentrações de diclofenaco obtidas nas amostras coletadas

Concentração de Ibuprofeno (ng/L)			
P1	P2	P3	P4
1032,51	434,44	395,18	24,58
1718,68	747,68	441,98	578,27
2024,69	1540,94	705,06	580,57
2170,73	1559,31	734,72	621,09
2214,78	1786,33	1000,17	624,77
2410,46	1941,89	1016,03	689,16
2578,67	2539,69	1403,71	689,48
2681,24	2614,22	1641,08	1808,62
2896,47	2991,99	1751,37	1887,65
2940,92	3210,31	2596,97	2428,80
3086,61	4403,88	2628,7	2477,03
	4464,99	3944,73	4119,48
		4128,38	4211,71

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A Tabela 11 a seguir apresenta o resultado da aplicação do Método IQR – nas concentrações encontradas de ibuprofeno.

Tabela 11 – Resultado da aplicação Método IQR – Concentração Diclofenaco

Parâmetros	Concentração de Diclofenaco Sódico (ng/L)			
	P1	P2	P3	P4
Mediana	2410,46	2240,79	1403,71	689,48
1º Quartil	2097,71	1554,72	734,72	621,09
3º Quartil	2788,86	3046,57	2596,97	2428,80
IQR	691,15	1491,85	1862,25	1807,71
Limite 01	1060,99	-683,06	-2058,66	-2090,48
Limite 02	3825,57	5284,35	5390,35	5140,37

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Após a aplicação do método do Intervalo Interquartilico (IQR), foi identificado um valor considerado outlier nos dados de concentração dos fármacos analisados. Especificamente, foi detectado um valor atípico no ponto de amostragem P1 (1032,51 ng/L). Esse valor foi excluído das análises subsequentes a fim de evitar distorções estatísticas e garantir maior precisão na avaliação da eficiência dos processos de tratamento da ETE Unisinos, bem como nas correlações investigadas entre os parâmetros monitorados.

Assim, do total de dados coletados, fez-se a exclusão de 03 valores para o parâmetro Ibuprofeno (4,7% do total) e 01 valor para Diclofenaco de Sódio (2,0% do total).

3.4.2 Análise dos dados

Os dados foram analisados quanto à presença e concentração dos parâmetros estudados, considerando as diferentes etapas de tratamento da ETE Unisinos: esgoto bruto, esgoto tratado após o reator UASB, após o CBR e após a aplicação de ozônio. Para cada etapa, foi calculada a eficiência de remoção dos compostos com base em estatísticas descritivas, como média, desvio padrão, valores máximos e mínimos.

A verificação de diferenças significativas entre as etapas de tratamento, para cada parâmetro físico-químico avaliado, foi precedida de teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk. Os testes mostraram resultados significativos ($p < 0.05$) para os parâmetros DQO, COT, UV, Ibuprofeno; ou seja, sugere não normalidade dos dados. Para Diclofenaco de Sódio e pH, os dados foram considerados normalmente distribuídos ($p > 0.05$).

A partir disso, para dados não normalmente distribuídos, fez-se utilizou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis ($p < 0.05$) para o estudo estatístico dos resultados, já que este estudo apresenta mais de 2 grupos a serem avaliados. Para dados com distribuição normal, aplicou-se ANOVA e Tuckey, adotando-se um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Adicionalmente, foram testadas correlações estatísticas ($p < 0.05$) entre os parâmetros convencionais de monitoramento da ETE Unisinos e as concentrações dos micropoluentes analisados. As análises estatísticas aqui desenvolvidas, foram realizadas com o auxílio dos softwares Excel e SPSS.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos em cada etapa do desenvolvimento deste estudo. Primeiramente apresenta-se o resumo dos resultados do monitoramento de todos os parâmetros físico-químico estudados. Posteriormente, faz-se a análise de cada um dos parâmetros estudados. Por fim, apresenta-se uma correlação estatística, considerando as variáveis deste estudo.

4.1 Apresentação dos Resultados do Monitoramento

A Tabela 12 a seguir apresenta os resultados das análises de concentração de três fármacos — ibuprofeno, diclofenaco e metoprolol — em diferentes pontos de coleta ao longo de seis campanhas amostrais. O diclofenaco foi o composto mais frequentemente detectado, aparecendo na maioria das amostras analisadas, o que indica sua persistência no ambiente. O ibuprofeno teve presença moderada, com detecções em diversos pontos e campanhas, mas com frequência inferior à do diclofenaco. Já o metoprolol foi o composto menos detectado, aparecendo apenas em uma amostra, o que sugere uma ocorrência mais pontual ou menor estabilidade ambiental. De modo geral, os dados indicam variações espaciais e temporais nas concentrações dos fármacos, com destaque para a ampla distribuição do diclofenaco e a menor frequência de metoprolol nas amostras analisadas.

Tabela 12 – Resumo dos resultados obtidos (Fármacos)

Campanha Amostral	Ibuprofeno (ng/L)				Diclofenaco (ng/L)				Metoprolol (ng/L)			
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
1	247,869	234,439	ND	234,182	2024,69	4464,99	3944,73	4211,71	94,495	ND	ND	ND
1	270,335	239,317	ND	224,348	ND	4403,88	4128,38	4119,48	ND	ND	ND	ND
1	ND	235,482	ND	239,066	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1	ND	63,117	ND	68,203	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1	ND	72,039	ND	70,952	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1	ND	ND	ND	44,927	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	272,517	446,193	100,135	ND	1941,89	1751,37	1887,65	ND	ND	ND	ND
2	ND	198,543	ND	99,422	1718,68	1559,31	1641,08	1808,62	ND	ND	ND	ND
2	ND	272,742	ND	102,683			1403,71		ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	100,414	184,117	2896,47	2614,22	1016,03	580,57	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	83,422	190,985	3086,61	2539,69	1000,17	689,48	ND	ND	ND	ND
3	ND	39,713	90,956	221,634	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND	23,333	31,477	35,642	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND		21,096	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	279,61	482,132	262,969	256,358	2214,78	434,44	705,06	578,27	ND	ND	ND	ND
4	222,243	ND	254,24	69,508	2578,67	747,68	734,72	624,77	ND	ND	ND	ND
4	232,83	ND	246,024	64,41	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	950,657	ND	84,607	198,431	2410,46	1540,94	395,18	2477,03	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	108,846	139,25	2170,73	1786,33	441,98	2428,8	ND	ND	ND	ND
5	714,276	ND	121,479	69,094	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	86,096	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	53,147	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	359,97	ND	241,403	159,805	2681,24	2991,99	2628,7	689,16	ND	ND	ND	ND
6	340,554	ND	325,952	159,149	2940,92	3210,31	2596,97	621,09	ND	ND	ND	ND
6	374,332	ND	209,551	ND	ND	ND	ND	24,58	ND	ND	ND	ND
6	ND	ND	100,377	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	ND	ND	57,239	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Frequência	10	11	19	21	10	12	13	13	0	0	0	0
Média	399,268	193,943	153,973	139,633	2472,33	2352,97	1722,16	1595,48	-	-	-	-
Desvio Padrão	240,78	136,291	114,381	72,4257	442,374	1277,44	1253,49	1380,94	-	-	-	-
Mínimo	222,243	23,333	21,096	35,642	1718,68	434,44	395,18	24,58	-	-	-	-
Máximo	950,657	482,132	446,193	256,358	3086,61	4464,99	4128,38	4211,71	-	-	-	-

Legenda: ND – Não detectado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A Tabela 13 apresenta os resultados das análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), absorvância em UV 254nm e pH, realizadas em quatro pontos amostrais ao longo de seis campanhas.

Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos (DQO, COT, UV 254nm e pH)

Campanha Amostrai	DQO (mg/L)				COT (mg/L)				UV (254nm)				pH			
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
1	131,19	16,84	20,05	29,36	-	-	-	-	0,442	0,249	0,151	0,155	7,66	7,45	7,25	7,24
2	137,93	41,25	25,19	27,12	50,86	1,86	3,9	2,76	0,425	0,242	0,223	0,203	7,66	7,36	7,34	7,39
2	-	-	-	-	52,87	0,43	2,77	2,75	-	-	-	-	-	-	-	-
3	161,7	52,49	29,69	12,02	54,38	2,46	1,89	2,83	0,398	0,231	0,175	0,175	7,01	6,91	7,29	7,76
3	-	-	-	-	57,45	2,42	2,01	2,78	-	-	-	-	-	-	-	-
4	318,44	115,79	141,14	128,62	-	-	-	-	0,428	0,242	0,176	0,201	7,54	6,95	7,14	7,46
5	86,22	12,66	24,87	43,82	-	-	-	-	0,412	0,244	0,275	0,289	7,24	7,06	7,26	7,46
6	54,16	7,59	22,36	11,12	-	-	-	-	0,406	0,252	0,246	0,236	7,46	7,29	7,42	7,53
Frequência	6	6	6	6	4	4	4	4	6	6	6	6	6	6	6	6
Média	148,27	41,103	43,883	42,01	53,89	1,79	2,64	2,78	0,419	0,243	0,208	0,21	7,43	7,17	7,28	7,47
Desvio Padrão	91,917	40,568	47,755	44,136	2,777	0,95	0,92	0,04	0,016	0,007	0,048	0,048	0,26	0,23	0,09	0,17
Mínimo	54,16	7,59	20,05	11,12	50,86	0,43	1,89	2,75	0,398	0,231	0,151	0,155	7,01	6,91	7,14	7,24
Máximo	318,44	115,79	141,14	128,62	57,45	2,46	3,9	2,83	0,442	0,252	0,275	0,289	7,66	7,45	7,42	7,76

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Tabela 14 apresenta as concentrações da demanda química de oxigênio (DQO) encontradas nos pontos P1 (esgoto bruto), P2 (esgoto após tratamento composto por UASB), P3 (esgoto após tratamento UASB, CBR e decantadores) e P4 (esgoto após tratamento UASB, CBR, decantadores e Ozônio) e porcentagens de remoção em relação ao P1 (esgoto bruto).

Tabela 14 – Resultados do parâmetro DQO

Data da amostragem	P1 - Esgoto Bruto	P2 (após UASB)		P3 (Após CBR)		P4 (Após Ozônio)	
	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)	Decréscimo (%)	DQO (mg/L)	Decréscimo (%)	DQO (mg/L)	Decréscimo (%)
07/10/2024	131,19	16,84	87	20,05	85	29,36	78
21/10/2024	137,93	41,25	70	25,19	82	27,12	80
04/11/2024	161,7	52,49	68	29,69	82	12,02	93
18/11/2024	318,44	115,79	64	141,14	56	128,62	60
09/12/2024	86,22	12,66	85	24,87	71	43,82	49
23/01/2025	54,16	7,59	86	22,36	59	11,12	79
MÉDIA	148,27	41,1	77	43,88	72	42,01	73
DESVIO PADRÃO	91,92	40,57	-	47,75	-	44,14	-
MÍNIMO	54,16	7,59	-	20,05	-	11,12	-
MÁXIMO	318,44	115,79	-	141,14	-	128,62	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Esta faixa de variação de DQO do esgoto sanitário da Unisinos, parece ser constante deste tipo de efluente. Confirma-se isto através dos resultados da caracterização apresentada no Capítulo 3.1 desta dissertação, obtido junto ao Sistema de Gestão Ambiental da Unisinos; e em conformidade com o trabalho de Silva (2024).

A tabela 15 a seguir apresenta resultados de estudos de caso realizados em diferentes regiões do Brasil, destacando o desempenho de sistemas como reatores UASB, filtros submersos aerados, wetlands e lodos ativados, evidenciando a eficácia de combinações tecnológicas no aprimoramento da qualidade do efluente tratado.

Tabela 15 – Decréscimo de DQO em estudos

Referência	Sistema de Tratamento	Eficiência de Decréscimo de DQO (%)	Observações
Freire <i>et al.</i> (2019) - Fortaleza	UASB + Filtro Submerso Aerado (FSA)	91%	Estudo de caso em ETE real
Oliveira (2010) - Amazonas	Sistema de Lodos Ativados	94% (2009) 95% (2010)	ETE da (UFAM) - campus Manaus
Costa (2003) - São Paulo	UASB + Ozonização	26 a 48%	Laboratório da USP
Vich <i>et al.</i> (2017) - Bahia	UASB UASB + Wetlands	71% 85%	Estudo de caso em ETE condominial

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

É possível perceber decréscimos similares de DQO nos sistemas de tratamento. O sistema UASB seguido de Filtro Submerso Aerado (FSA), avaliado por Freire *et al.* (2019) em uma ETE real em Fortaleza, alcançou 91% de decréscimo. Já Oliveira (2010), na ETE da UFAM em Manaus, registrou eficiências de 94% e 95% nos anos de 2009 e 2010, respectivamente, utilizando o sistema de lodos ativados. Por fim, Vich *et al.* (2017) analisaram um sistema UASB isolado e combinado com wetlands em uma ETE condominial na Bahia, com decréscimos de 71% e 85%, respectivamente.

Outro ponto de observação é que a média das Campanhas realizadas, apresenta valores de concentração de DQO encontrados nos pontos P2, P3 e P4 semelhantes (41,10 mg/L, 43,88 mg/L e 42,01 mg/L, respectivamente). Isto mostra que os processos de tratamento da ETE são complementares, porém parecem não impactar no aumento de decréscimo de DQO. Esta afirmação é confirmada através da análise estatística. O teste Kruskal-Wallis ($p < 0.05$), mostrou que somente há diferenças significativas entre as concentrações de DQO, entre o Ponto Bruto (P1) em relação ao restante dos pontos monitorados (P2, P3, P4). Entre as diferentes tecnologias de tratamento utilizadas na ETE Unisinos, não há diferenças significativas. Em alguns pontos a concentração de DQO apresentou um pequeno aumento, indicando uma provável recarga orgânica temporária como também mencionado no trabalho de Chernicharo (2007).

Com relação ao tratamento com ozônio, o estudo de Costa (2003) avaliou a aplicação da ozonização como pós-tratamento para efluente doméstico previamente tratado em reator anaeróbio UASB, visando a remoção adicional de matéria orgânica

medida pela DQO. Os resultados indicaram que a ozonização proporcionou decréscimos de DQO entre 26,3% e 48,3%. Na ETE Unisinos tinha-se expectativa de uma maior remoção de DQO através da ozonização, porém essa eficiência de remoção depende de vários fatores, um deles é a concentração de ozônio, que pode ser considerado ineficiência (ver item 3.3.1).

Por fim, uma análise de atendimento legal, deve-se atender a Resolução CONSEMA nº 355/2017, os efluentes lançados em corpos hídricos no Rio Grande do Sul devem atender a um limite máximo de 120 mg/L de Demanda Química de Oxigênio (DQO), ou, alternativamente, demonstrar uma eficiência mínima de remoção de 75% em relação à carga de DQO do esgoto bruto. Essa exigência visa garantir que a carga orgânica lançada no meio ambiente não comprometa a qualidade dos recursos hídricos, mesmo quando a concentração final ultrapasse esse valor, desde que a eficiência do tratamento seja comprovadamente elevada. A ETE Unisinos, atendeu parâmetro de limite máximo de lançamento <120mg/L em 5 das 6 amostras e obteve uma eficiência média próxima e/ou superior a 75%.

4.3 Monitoramento do pH

A Tabela 16 apresenta o monitoramento do pH nos pontos P1 (esgoto bruto), P2 (esgoto após tratamento composto por UASB), P3 (esgoto após tratamento UASB, CBR e decantadores) e P4 (esgoto após tratamento UASB, CBR, decantadores e Ozônio).

No monitoramento realizado nesta pesquisa, nota-se que o pH inicial das amostras variou entre 6,91 e 7,76, valores estes próximos ao pH neutro (7), sendo uma faixa comum e ideal para a maioria dos processos biológicos e químicos em ambientes naturais e industriais. Nessa faixa, a água ou solução não é nem ácida nem alcalina, o que favorece a estabilidade de organismos vivos e a eficiência de reações químicas, além de garantir condições seguras para o consumo humano e uso em diversas aplicações.

Tabela 16 – Monitoramento do pH

Data da amostragem	P1	P2	P3	P4
	Esgoto Bruto	Após UASB	Após CBR/Decantadores	Após O3
07/10/2024	7,66	7,45	7,25	7,24
21/10/2024	7,66	7,36	7,34	7,39
04/11/2024	7,01	6,91	7,29	7,76
18/11/2024	7,54	6,95	7,14	7,46
09/12/2024	7,24	7,06	7,26	7,46
23/01/2025	7,46	7,29	7,42	7,53
MÉDIA	7,43	7,17	7,28	7,47
DESVIO PADRÃO	0,257	0,227	0,094	0,172
MÍNIMO	7,01	6,91	7,14	7,24
MÁXIMO	7,66	7,45	7,42	7,76

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A análise de variância (ANOVA) aplicada aos dados de pH indicou que não há diferença estatisticamente significativa entre as etapas do tratamento ($p = 0,057$). Embora tenha havido variações sutis nas médias observadas — com redução do pH após o reator UASB e a etapa biológica, e aumento após a ozonização — essas mudanças não foram suficientes para caracterizar diferenças significativas ao nível de 95% de confiança. Assim, o processo pode ser considerado estável em relação ao pH ao longo das etapas avaliadas.

De acordo com a pesquisa desenvolvida por Cortez *et al.* (2010), o ideal seria um pH entre 9 e 11, visto que o pH tem grande influência na eficiência da remoção de poluentes através da ozonização. Miklos *et al.* (2018), mencionam o parâmetro pH como um fator que pode influenciar a eficiência dos POA's (Processos Oxidativos Avançados), porém comenta que essa influência é complexa e depende de múltiplos fatores, incluindo a matriz de água e os contaminantes específicos presentes.

No estudo realizado por Lindsey *et al.* (2010), o ajuste do pH de 5,0 para 7,0 favoreceu a remoção de antibióticos em misturas durante o tratamento UV (ultra-violeta). Já nos trabalhos de Sharma *et al.* (2020) e Garoma *et al.* (2020), o pH alcalino aumentou a formação de radicais hidroxila, mas apenas na pesquisa de Sharma houve maior eficiência nas remoções de micropoluentes.

Conforme os padrões de emissão CONSEMA 355/17, o valor de pH deverá estar entre 6,0 e 9,0. Nesta pesquisa todos os valores de pH se encontram dentro dessa faixa, atendendo a legislação vigente.

4.5 Detecção do Ozônio Residual

O ensaio de detecção de ozônio residual foi analisado no ponto de coleta P4, após a aplicação do ozônio, conforme a metodologia descrita no item 3.3.7 desta dissertação. Os valores detectados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Resultado do Ozônio Residual

Data da amostragem	P4
	Após O ₃ Ozônio Residual (mg O ₃ /L)
21/10/2024	0,016666667
04/11/2024	0,011904762
18/11/2024	0,019047619
09/12/2024	0,021428571
23/01/2025	0,011904762

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Conforme o método aplicado, os valores encontrados de ozônio residual podem ser considerados nulos, vistos que ficaram entre 0,00 e 0,02 mg/L ou próximos desses valores, indicando a ausência de ozônio residual nas amostras analisadas. Valores próximos ou abaixo desses limites são considerados dentro da margem de incerteza do método, e não apresentam presença mensurável de ozônio com confiança analítica. Essas incertezas estão presentes no tipo e modelo do Espectrofotômetro, preparo do reagente e condições experimentais.

Este mesmo resultado foi observado por Silva (2024) em sua dissertação de mestrado que avaliou o mesmo parâmetro na ETE Unisinos.

4.6 Análise e Influência da matéria orgânica presente (Avaliação de COT)

A tabela 18 apresenta as concentrações de carbono orgânico total (COT) encontradas nos pontos P1 (esgoto bruto), P2 (esgoto após tratamento composto por UASB), P3 (esgoto após tratamento UASB, CBR e decantadores) e P4 (esgoto após tratamento UASB, CBR, decantadores e Ozônio) e porcentagens de remoção em relação ao P1 (esgoto bruto).

Tabela 18 - Concentração e decréscimo (em relação ao P1) de COT

Data da amostragem	P1 - Esgoto Bruto	P2 (após UASB)		P3 (Após CBR)		P4 (Após Ozônio)	
	Concentração de COT (mg C/L)	Concentração de COT (mg C/L)	Decréscimo (%)	Concentração de COT (mg C/L)	Decréscimo (%)	Concentração de COT (mg C/L)	Decréscimo (%)
21/10/2024	51,865	1,145	98	3,34	94	2,755	95
04/11/2024	55,915	2,44	96	1,95	97	2,805	95
MÉDIA	53,89	1,7925	97	2,6425	95	2,78	95
DESVIO PADRÃO	2,864	0,916	-	0,979	-	0,035	-
MÍNIMO	51,865	1,145	-	1,95	-	2,755	-
MÁXIMO	55,915	2,44	-	3,34	-	2,805	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os resultados obtidos para a concentração de Carbono Orgânico Total (COT) ao longo do sistema de tratamento indicam que o reator UASB foi a etapa mais eficiente na remoção da carga orgânica, como esperado, por tratar-se de um reator anaeróbio eficiente na redução de matéria orgânica. Nas duas datas de amostragem (21/10/2024 e 04/11/2024), observou-se uma remoção superior a 95% do COT na transição do esgoto bruto para o efluente após o UASB, com valores de 98% e 96%, respectivamente, conforme apresentando na Tabela 18. Essa consistência e alta eficiência de remoção após o UASB demonstra a estabilidade operacional do reator anaeróbio e sua alta eficiência na remoção de matéria orgânica dissolvida.

Outro ponto de observação é que a média das Campanhas realizadas, apresenta valores de concentração de COT encontrados nos pontos P2, P3 e P4 semelhantes (1,79 mg.C/L, 2,64 mg.C/L e 2,78 mg.C/L, respectivamente). Isto mostra que os processos de tratamento da ETE são complementares, porém parecem não impactar no aumento de decréscimo de COT. Esta afirmação é

confirmada através da análise estatística. O teste Kruskal-Wallis ($p < 0.05$), mostrou que somente há diferenças significativas entre as concentrações de COT, entre o Ponto Bruto (P1) em relação ao restante dos pontos monitorados (P2, P3, P4). Entre as diferentes tecnologias de tratamento utilizadas na ETE Unisinos, não há diferenças significativas.

Foi observado que houve um aumento de COT durante o processo de tratamento, este aumento também foi observado no estudo de Brito (2022), o autor investigou a aplicação de processos oxidativos avançados, especificamente ozonização (O_3) e ozonização com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2), para a degradação de microplásticos de polietileno (PE) presentes em água e efluente secundário de estação de tratamento de esgoto. Os resultados demonstraram que o processo O_3/H_2O_2 , utilizando 100 mg/L de H_2O_2 e 52 mg/L de O_3 por 110 minutos, resultou em um aumento de 125,36% na concentração de Carbono Orgânico Total (COT), passando de 0,830 mg/L para 1,871 mg/L. No trabalho de Brito, esse aumento foi atribuído à degradação dos microplásticos, que liberaram subprodutos solúveis, contribuindo para o aumento do COT.

4.7 Presença e Decréscimo de Ibuprofeno

Neste tópico serão apresentadas as concentrações e decréscimo do fármaco Ibuprofeno, encontrados nos pontos P1, P2, P3 e P4 em cada campanha realizada.

4.7.1 Presença de Ibuprofeno

A Tabela 19 a seguir, apresenta os parâmetros: valor mínimo, valor máximo, média, desvio padrão e coeficiente de variação, detectadas nas seis campanhas de amostragem realizadas nos quatro pontos de monitoramento da ETE Unisinos apresentadas na Tabela 10 do item 4.1.

As variações observadas entre as campanhas refletem a dinâmica do sistema e as possíveis influências de fatores operacionais ou características do esgoto afluente.

Tabela 19 – Dados de avaliação dos resultados obtidos (ibuprofeno)

Data da amostragem	P1 - Esgoto Bruto	P2 - Após UASB	P3 - Após CBR/Decantadores	P4 - Após O3
	Concentração de Ibuprofeno	Concentração de Ibuprofeno	Concentração de Ibuprofeno	Concentração de Ibuprofeno
	(ng/L)	(ng/L)	(ng/L)	(ng/L)
Valor Mínimo	222,24	23,33	21,10	35,64
Valor Máximo	950,66	482,132	446,19	256,36
Média	399,27	193,94	153,97	139,63
Desvio Padrão	240,78	136,29	114,38	72,43
Coef. de Variação	0,60	0,70	0,74	0,52

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Observa-se que as concentrações de ibuprofeno ao longo das campanhas apresentaram variações significativas entre os pontos de amostragem, refletindo tanto a variabilidade das cargas afluentes quanto a eficiência variável dos processos de tratamento.

Analisando os resultados apresentados na tabela 19, constatou-se que o ibuprofeno no esgoto bruto (P1), foi identificado em 4 das 6 amostras coletadas, e apresentou uma variação entre 222,24 ng/L a 950,66 ng/L. Já após o tratamento com UASB (P2), foi identificado em 4 das 6 amostras estudadas e apresentou uma variação de 23,33 ng/L a 482,132 ng/L. Após o CBR e Decantadores (P3), foi identificado em 5 das 6 amostras e apresentou uma variação de 21,10 ng/L a 446,19 ng/L e o por fim, após o tratamento com ozônio (P4), foi identificado em todas as amostras e apresentou uma variação de 35,64 ng/L a 256,36 ng/L.

A não detecção do ibuprofeno nas amostras analisadas no UHPLC pode ser atribuída a diversos fatores: Concentração abaixo dos limites de detecção, ineficiência na extração ou preparo da amostra, degradação do composto, interferência da matriz, etc. Segundo Luo *et al.* (2014), o ibuprofeno é um dos fármacos mais frequentemente detectados em águas residuais e superficiais, e a remoção dos micropoluentes em ETEs varia significativamente.

O teste Kruskal-Wallis ($p < 0.05$), mostrou que somente há diferenças significativas entre as concentrações de ibuprofeno, entre o Ponto Bruto (P1) em relação ao restante dos pontos monitorados (P2, P3, P4). Entre as diferentes

tecnologias de tratamento utilizadas na ETE Unisinos, não há diferenças significativas.

Um estudo realizado por Buser *et al.* (1999), na Suíça, detectou a presença de Ibuprofeno em águas superficiais e efluentes urbanos. O Ibuprofeno foi detectado em concentrações de até 3.000 ng/L nas ETEs e de até 8 ng/L em águas superficiais. No Brasil, as pesquisas de Pais (2013) e Pasquini (2023) detectaram a presença de Ibuprofeno em concentrações de 180 ng/L no esgoto de bruto da ETE de Sumaré-SP e 147 ng/L após teste em laboratório, respectivamente. A tabela 20 ilustra as pesquisas acima citadas.

Tabela 20 – Concentrações de Ibuprofeno em outras Pesquisas

Referência	Concentração	Observações
Pasquini (2023) - São Paulo	180 ng/L	ETE Aclimação - Sumaré-SP
Pais (2013) - São Paulo	147 ng/L após tratamento	Testes em laboratório com Jar-test
Buser <i>et al.</i> (1999) - Suíça	3.000 ng/L em ETEs 8 ng/L águas superficiais	-

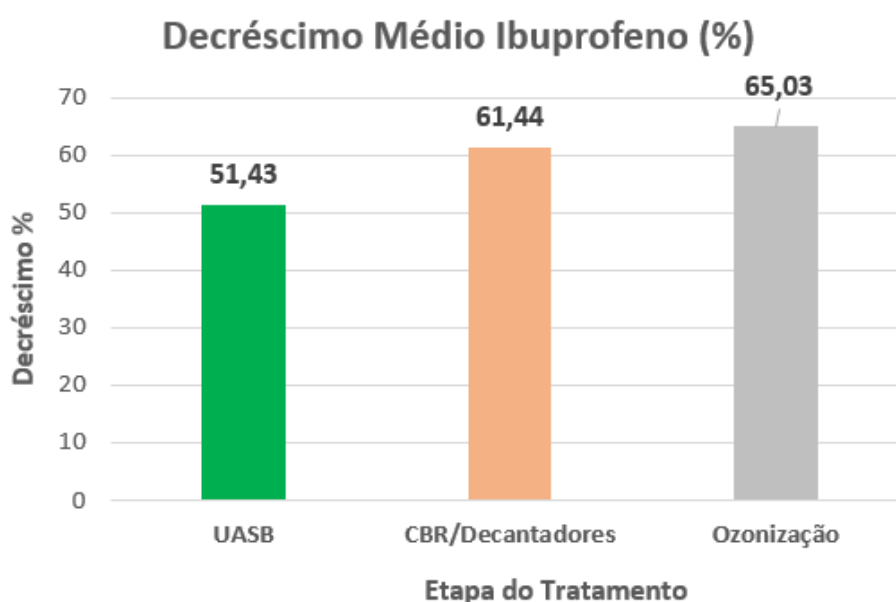
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A presença de ibuprofeno em diferentes matrizes aquáticas reflete a diversidade de fontes de contaminação e a variabilidade na eficiência dos processos de tratamento empregados. Em esgotos, especialmente no esgoto bruto, as concentrações tendem a ser mais elevadas devido à descarga direta de resíduos domésticos e hospitalares. Durante o tratamento, especialmente quando tecnologias avançadas, como reatores biológicos e ozonização, são empregadas, observa-se uma redução significativa desses níveis. Em águas superficiais, as concentrações geralmente são menores, porém ainda detectáveis, o que indica a persistência do composto mesmo após processos convencionais de tratamento. Essas diferenças evidenciam que a remoção de ibuprofeno depende fortemente do tipo de tratamento adotado, da eficiência na extração e análise, e das características da matriz aquosa, sendo necessário o uso de tecnologias complementares para garantir uma remoção mais eficaz desses micropoluentes (GROS; PETROVIC; BARCELÓ, 2006).

4.7.2 Decréscimo de Ibuprofeno

O presente estudo reporta uma eficiência média de decréscimo de ibuprofeno da ordem de 65% após os três tratamentos realizados em todo o sistema de tratamento da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da Unisinos, conforme o gráfico 2.

Gráfico 2 – Decréscimo Acumulado de Ibuprofeno em Relação ao P1



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Embora a maior porcentagem acumulada de decréscimo tenha sido observada após a etapa de ozonização, é importante destacar que, individualmente, o reator UASB apresentou a maior contribuição isolada no decréscimo do fármaco. Isso indica que, apesar do papel complementar da ozonização, o tratamento anaeróbico inicial foi o mais eficiente no decréscimo direto do ibuprofeno.

A análise das etapas individuais do processo revelou que o tratamento primário, realizado por meio de um reator UASB, foi responsável por uma remoção média de 51% do fármaco. Na sequência, o tratamento secundário, composto por reatores do tipo CBR associados a decantadores, contribuiu com uma remoção adicional média de 10%. Por fim, o tratamento terciário, baseado em processo de ozonização, proporcionou uma remoção média de 4%, totalizando, portanto, uma eficiência acumulada aproximada de 65% na remoção de ibuprofeno ao longo de todo o sistema.

Diversos estudos têm avaliado a eficiência de diferentes tecnologias de tratamento de esgoto no decréscimo de ibuprofeno, um fármaco amplamente detectado em águas residuais.

No município de Bauru-SP, Silva (2018) avaliou o decréscimo de ibuprofeno em duas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) que operam com tratamento primário e secundário. Os resultados apontaram eficiências de remoção da ordem de 60% e 64% respectivamente, indicando que, mesmo em configurações convencionais, pode haver redução significativa da carga desse micropoluente. No estudo realizado por Tadkaew (2011) na Austrália o decréscimo de ibuprofeno encontrado após o tratamento em sistemas de biorreatores com membrana (MBR) foi superior a 85%.

Em um estudo conduzido em São Carlos-SP, Granatto (2021) o decréscimo de ibuprofeno em um reator anaeróbio do tipo EGSB (Expanded Granular Sludge Bed), operado com esgoto sanitário real. A pesquisa foi dividida em três fases operacionais: nas Fases I e II, com diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH), as eficiências de decréscimo foram de 43% e 44%, respectivamente, demonstrando baixa sensibilidade do processo ao tempo de retenção. Já na Fase III, com a adição de etanol como co-substrato, foi observada uma melhora na remoção para 50%.

Avanços mais expressivos foram observados com o emprego de tecnologias de oxidação avançada. Em um estudo realizado na Coreia do Sul, Lee et al. (2023) avaliaram a remoção de 70 micropoluentes orgânicos, incluindo o ibuprofeno, comparando a ozonização simples com a combinação de ozônio e peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2). O ibuprofeno foi completamente eliminado com a aplicação da ozonização isolada, evidenciando a alta reatividade do composto frente ao ozônio.

Resultados semelhantes foram observados por Kulistaková (2023), que investigou processos fotocatalíticos de oxidação avançada (AOPs) aplicados a efluentes reais. Dentre os processos avaliados, destacaram-se a combinação de radiação ultravioleta com peróxido de hidrogênio, que resultou em eficiências de remoção superiores a 80%, e o processo Foto-Fenton, que combina peróxido de hidrogênio com íons férricos sob radiação UV, igualmente eficaz na degradação do ibuprofeno. A Tabela 21 apresenta esses resultados de forma resumida.

Tabela 21 – Decréscimo de Ibuprofeno: Comparativo

Estudo / Local	Tratamento Utilizado	Eficiência de Decréscimo de Ibuprofeno
Silva (2018) - Bauru/SP	Tratamento Primário	60%
	Tratamento Secundário	64%
Tadkaew (2011) – Austrália	Biorreatores com Membrana (MBR)	>85%
Granatto (2021) - São Carlos/SP	Reator EGSB	Fase I - 43%
		Fase II - 44%
		Fase III - 50%
Lee <i>et al.</i> (2023) - Coreia do Sul	Ozonização simples	100%
Kulistaková (2023) - Europa	UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton (AOPs)	>80%

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A facilidade de decréscimo do ibuprofeno por processos biológicos deve-se, em grande parte, às suas propriedades físico-químicas. Sua estrutura química relativamente simples e sua alta solubilidade em água favorecem a biodegradação aeróbia, que é o principal mecanismo de remoção nesses sistemas. Além disso, o ibuprofeno apresenta baixa afinidade por adsorção em sólidos, o que o mantém disponível na fase líquida para ser degradado por microrganismos. Tratamentos complementares como ozonização ou radiação ultravioleta, utilizados como processos terciários, também se apresentam como excelentes alternativas para aumentar a eficiência na remoção do ibuprofeno (GROS; PETROVIC; BARCELÓ, 2006).

4.8 Presença de Metoprolol

O Metoprolol foi detectado apenas no ponto P1 (esgoto bruto) na primeira amostra coletada na ETE Unisinos, na data 07/10/2024, com um valor de concentração de 94,495 ng/L. A não detecção do Metoprolol durante os ensaios pode ocorrer devido a diversos fatores, alguns deles são: Baixo uso local do

Metoprolol, concentração abaixo do limite de detecção ou degradação rápida no sistema.

O metoprolol é um fármaco indicado para o tratamento de hipertensão arterial, controle de frequência cardíaca, entre outros, doenças essas mais frequentes em pessoas com idades de 60 anos ou mais. Como a análise desta pesquisa foi executada em uma ETE de um Campus Universitário, este parâmetro pode não ter sido encontrado devido a circulação de pessoas com faixas de idade menores de 60 anos e/ou com menor consumo deste tipo de medicamento.

Em um estudo realizado na região da Escânia, na Suécia, onde foram analisadas oito Estações de Tratamento de Esgoto, o Metoprolol foi a substância com a maior concentração média entre as 21 analisadas, apresentando uma média de 946 ng/L, com intervalos entre 692 ng/L e 1.430 ng/L, mostrando o quanto pode variar conforme o tipo de esgoto local (BJÖRKLUND, 2022).

4.9 Presença e Decréscimo de Diclofenaco Sódico

Neste tópico serão apresentadas as concentrações e decréscimo do fármaco Diclofenaco Sódico, encontrados nos pontos P1, P2, P3 e P4 em cada campanha realizada.

4.9.1 Presença de Diclofenaco Sódico

A Tabela 22 a seguir, apresenta os parâmetros: valor mínimo, valor máximo, média, desvio padrão e coeficiente de variação, detectadas nas seis campanhas de amostragem realizadas nos quatro pontos de monitoramento da ETE Unisinos apresentadas na Tabela 10 do item 4.1.

As variações observadas entre as campanhas refletem a dinâmica do sistema e as possíveis influências de fatores operacionais ou características do esgoto afluente.

Tabela 22 – Dados de avaliação dos resultados obtidos (diclofenaco)

Data da amostragem	P1 - Esgoto Bruto	P2 - Após UASB	P3 - Após CBR/Decantadores	P4 - Após O3
	Concentração de Diclofenaco	Concentração de Diclofenaco	Concentração de Diclofenaco	Concentração de Diclofenaco
	(ng/L)	(ng/L)	(ng/L)	(ng/L)
Valor Mínimo	1718,68	434,44	395,18	24,58
Valor Máximo	3086,61	4464,99	4128,38	4211,71
Média	2472,33	2352,97	1722,16	1595,48
Desvio Padrão	442,37	1277,44	1253,49	1380,94
Coef. de Variação	0,18	0,54	0,73	0,87

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A avaliação dos resultados da Tabela 22 mostra que as concentrações de diclofenaco variaram consideravelmente entre as campanhas e entre os pontos de tratamento. Observa-se que algumas etapas apresentaram redução dos níveis do fármaco, enquanto outras demonstraram aumento ou pouca eficiência.

Analisando os resultados apresentados na tabela 22, constata-se que o Diclofenaco Sódico foi identificado em todas as amostras coletadas e em todos os pontos. No esgoto bruto (P1) apresentou uma variação entre 1.718,68 ng/L a 3.086,61 ng/L, já após o tratamento com UASB (P2) apresentou uma variação de 434,44 ng/L a 4.464,99 ng/L, após o CBR e Decantadores (P3) apresentou uma variação de 395,18 ng/L a 4.128,38 ng/L e o por fim, após o tratamento com ozônio (P4) apresentou uma variação de 24,58 ng/L a 4.211,71 ng/L.

A análise estatística dos dados de concentração de diclofenaco de sódio, por meio de ANOVA, demonstrou que não há diferenças estatisticamente significativas entre as etapas de tratamento ($p = 0,195$). Apesar das variações observadas nas concentrações ao longo do processo, estas não foram suficientes para indicar uma influência significativa das etapas sobre o decréscimo desse micropoluinte, ao nível de confiança de 95%.

Segundo Luo *et al.* (2014), assim como o Ibuprofeno, o Diclofenaco é um dos fármacos mais frequentemente detectados em águas residuais e superficiais, e a remoção dos micropoluentes em ETEs varia significativamente. No estudo realizado

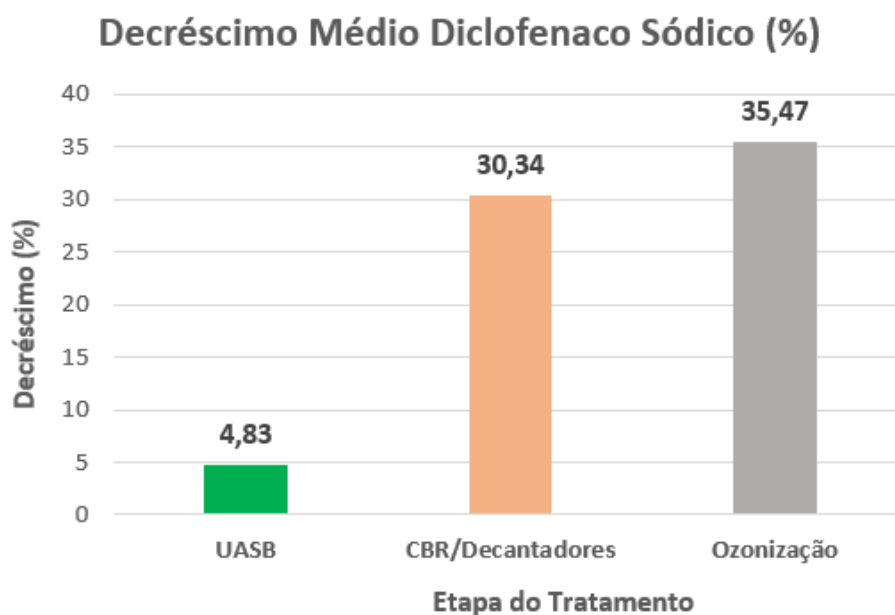
por Nantaba (2024), foram encontradas concentrações médias de até 3.210 ng/L nas Estações de Tratamento de Águas Residuais em Kampala, Uganda.

No trabalho publicado por Pasquini (2023), foram encontradas concentrações de até 323,75 ng/L de Diclofenaco presentes no esgoto bruto que chega na Estação de Tratamento Aclimação no município de Sumaré-SP, no Brasil, no período de janeiro a dezembro de 2014, valores esses inferiores aos encontrados por Letzel *et al.* (2009), nas Estações de Tratamento de Esgoto na região do rio Main, na Alemanha, que apresentaram concentrações de até 2.200 ng/L.

4.9.2 Decréscimo de Diclofenaco Sódico

O presente estudo reporta uma eficiência média de decréscimo de diclofenaco da ordem de 36% ao longo de todo o sistema de tratamento da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da Unisinos, conforme gráfico 3.

Gráfico 3 – Decréscimo Acumulado de Diclofenaco em Relação ao P1



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Embora a maior porcentagem acumulada de decréscimo tenha sido observada após a etapa de ozonização, é importante destacar que, individualmente, o tratamento secundário, composto por CBR e Decantadores, obteve a maior contribuição isolada no decréscimo do fármaco. Isso indica que, apesar do papel

complementar da ozonização, o tratamento secundário foi o mais eficiente na remoção direta do diclofenaco.

A análise das etapas individuais do processo revelou que o tratamento primário, realizado por meio de um reator UASB, foi responsável por um decréscimo médio de 5% do fármaco. Na sequência, o tratamento secundário, composto por reatores do tipo CBR associados a decantadores, contribuiu com um decréscimo adicional médio de 26%. Por fim, o tratamento terciário, baseado em processo de ozonização, proporcionou um decréscimo médio de 6%, totalizando, portanto, uma eficiência acumulada aproximada de 36% na remoção de diclofenaco ao longo de todo o sistema.

Alguns estudos têm avaliado a eficiência de diferentes tecnologias de tratamento de esgoto na remoção de diclofenaco, um fármaco amplamente detectado em águas residuais. O diclofenaco apresenta baixa biodegradabilidade em sistemas de tratamento biológico, como foi constatado neste trabalho. Estudos demonstram que, mesmo em reatores avançados como MBRs e UASBs, a taxa de remoção do diclofenaco raramente ultrapassa 30-40% (Verlicchi *et al.*, 2012; Joss *et al.*, 2006).

No trabalho realizado por Rojas *et al.* (2016) no Chile, onde foi avaliado a eficiência da ozonização contínua, utilizando um sistema Venturi para introduzir o ozônio no efluente contaminado com diclofenaco e outros fármacos, foi observado uma remoção total de aproximadamente 84% de decréscimo de diclofenaco. No estudo realizado por Ternes *et al.* (2003) na Suíça, foi avaliado a eficiência da ozonização na remoção de diclofenaco em efluentes de tratamento de águas residuais municipais, e obteve-se decréscimos superiores a 90%.

Devido à sua estrutura química complexa e baixa biodegradabilidade, os sistemas de tratamento de esgoto convencionais, como os baseados em lodos ativados, não são eficazes na remoção significativa desse composto. Diante dessas limitações, torna-se necessária a implementação de tratamentos terciários, que visam complementar os processos convencionais e promover a remoção de contaminantes recalcitrantes. Nesse contexto, tecnologias como a adsorção em carvão ativado e a ozonização têm se mostrado particularmente eficazes.

O estudo conduzido por Nascimento *et al.* (2022) reforça essa necessidade ao demonstrar que os tratamentos convencionais apresentam baixa eficiência na remoção do diclofenaco; por outro lado, quando aplicado o processo de adsorção

com carvão ativado, obteve-se uma taxa de decréscimo de até 97%. Além disso, a ozonização — um processo de oxidação avançada frequentemente empregado em etapas terciárias — também tem sido apontada na literatura como uma alternativa promissora, promovendo a degradação de compostos farmacêuticos por meio da geração de espécies reativas de oxigênio. Dessa forma, a integração de processos terciários, como adsorção e ozonização, representa uma estratégia viável e eficaz para o aprimoramento da remoção de diclofenaco e outros micropoluentes em estações de tratamento de efluentes.

4.10 Decréscimo de Micropoluentes Orgânicos, análise utilizando UV₂₅₄

A Tabela 23 apresenta os valores de absorbância em 254 nm obtidos ao longo das diferentes etapas do sistema de tratamento de esgoto analisado, abrangendo o esgoto bruto (P1) e as amostras coletadas após o reator UASB (P2), o reator CBR (P3) e o processo de ozonização (P4).

As amostragens foram realizadas em seis diferentes datas entre outubro de 2024 e janeiro de 2025, permitindo a avaliação da eficiência de cada etapa na remoção de matéria orgânica absorvente na faixa do UV₂₅₄, a qual está associada à presença de compostos orgânicos aromáticos e, potencialmente, de micropoluentes.

Tabela 23 – Valores de Absorbância

Data da amostragem	P1 - Esgoto Bruto	P2 (após UASB)		P3 (Após CBR)		P4 (Após Ozônio)	
	Absorbância	Absorbância	Decréscimo (%)	Absorbância	Decréscimo (%)	Absorbância	Decréscimo (%)
07/10/2024	0,442	0,249	44	0,151	66	0,155	65
21/10/2024	0,425	0,242	43	0,223	48	0,203	52
04/11/2024	0,398	0,231	42	0,175	56	0,175	56
18/11/2024	0,428	0,242	43	0,176	59	0,201	53
09/12/2024	0,412	0,244	41	0,275	33	0,289	30
23/01/2025	0,406	0,252	38	0,246	39	0,236	42
MÉDIA	0,419	0,243	42	0,208	50	0,210	50
DESVIO PADRÃO	0,016	0,007	-	0,048	-	0,048	-
MÍNIMO	0,398	0,231	-	0,151	-	0,155	-
MÁXIMO	0,442	0,252	-	0,275	-	0,289	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

É possível observar um decréscimo significativo na absorvância (UV_{254}) entre o efluente bruto (P1), na entrada da ETE Unisinos, e o efluente após o tratamento terciário (P4), na saída da ETE Unisinos.

Outro ponto de observação é que a média das Campanhas realizadas, apresenta valores de absorvância encontrados nos pontos P2, P3 e P4 semelhantes (0,243 nm, 0,208 nm e 0,210 nm L, respectivamente). Isto mostra que os processos de tratamento da ETE são complementares, porém parecem não impactar no aumento de decréscimo de absorvância.

No estudo realizado por Altmann *et al.* (2016) foram observadas uma forte correlação entre a redução da absorvância em 254nm e a remoção de micropoluentes orgânicos em sistemas de tratamento avançado de efluentes com carvão ativado em pó, tanto em escala laboratorial quanto em testes em escala piloto. Essa correlação possibilitou 'prever' a remoção de diversos compostos orgânicos com base na variação da absorvância. Entre os micropoluentes orgânicos analisados por Altmann estão o diclofenaco e o metoprolol, ambos objetos de estudo deste trabalho.

O mesmo ocorreu no estudo realizado por Knopp *et al.* (2016), em que foi avaliado a eficiência de um sistema piloto de ozonização seguido por diferentes filtros de carvão ativado e biológicos na remoção de micropoluentes. O estudo utilizou medições de absorvância UV 254nm como parâmetro de monitoramento em tempo real, observando uma correlação positiva entre a diminuição da absorvância e a remoção de micropoluentes.

O teste Kruskal-Wallis ($p < 0.05$), mostrou que somente há diferenças significativas entre as absorvâncias, entre o Ponto Bruto (P1) em relação ao restante dos pontos monitorados (P2, P3, P4). Entre as diferentes tecnologias de tratamento utilizadas na ETE Unisinos, não há diferenças significativas.

A análise da correlação entre a absorvância a 254nm (UV_{254}) e as concentrações dos fármacos ibuprofeno e diclofenaco tem como objetivo avaliar o potencial do uso da absorvância como um indicador indireto da presença desses contaminantes emergentes ao longo das etapas do tratamento de esgoto. A absorvância UV_{254} é comumente utilizada como um parâmetro representativo da matéria orgânica com estruturas aromáticas, característica presente em muitos compostos farmacêuticos. Neste contexto, investigou-se a relação entre os valores

médios de absorvância e as concentrações dos fármacos em cada ponto amostrado, de modo a identificar possíveis tendências e a eficiência relativa das unidades de tratamento. Essa abordagem visa contribuir para o aprimoramento de métodos de monitoramento mais rápidos e de menor custo, além de ampliar o entendimento sobre o comportamento dos micropoluentes nos processos de remoção aplicados.

A tabela 24, a seguir, apresenta o comparativo entre as médias de concentrações encontradas nas campanhas de Ibuprofeno e Diclofenaco e a média de absorvância (UV254 nm).

Tabela 24 - Comparativo Concentrações Fármacos x UV₂₅₄

Parâmetro	P1	P2	P3	P4
Absorvância UV₂₅₄ (nm)	0,419	0,243	0,208	0,210
Ibuprofeno (ng/L)	399,27	193,94	153,97	139,63
Diclofenaco (ng/L)	2472,33	2352,97	1722,16	1595,48

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

- Comparação Absorvância x Ibuprofeno
 - Os dois parâmetros apresentam tendência decrescente ao longo do tratamento;
 - A absorvância UV254nm reduz de 0,419 para 0,210, e o Ibuprofeno de 399,27 ng/L para 139,63 ng/L;
 - A correlação visual é positiva: Quando reduz a absorvância, a concentração de Ibuprofeno também reduz. Isso sugere que o UV 254 nm pode ser um indicador aceitável de decréscimo de Ibuprofeno, dessa forma sendo necessário um estudo mais aprofundado visando validar este parâmetro.
- Comparação Absorvância x Diclofenaco Sódico
 - Os dois parâmetros apresentam tendência decrescente ao longo do tratamento, porém a redução do Diclofenaco é menos proporcional, conforme Tabela 25 a seguir, em relação à queda na absorvância.

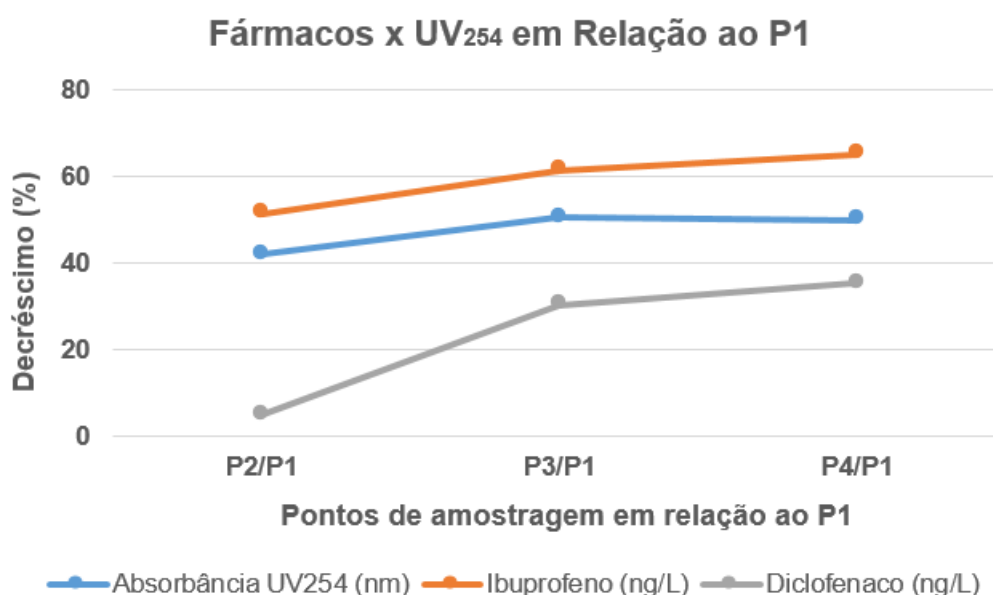
Tabela 25 – Comparativo de Decréscimo Fármacos x UV₂₅₄ em Relação a P1

Parâmetro	P2/P1 (%)	P3/P1 (%)	P4/P1 (%)
Absorbância UV₂₅₄	42,00	50,36	49,88
Ibuprofeno	51,43	61,44	65,03
Diclofenaco	4,83	30,34	35,47

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Analisando as Tabelas 24 e 25, constata-se que a absorbância UV₂₅₄ parece se correlacionar melhor com ibuprofeno, possivelmente porque esse fármaco apresenta picos de absorção no UV e responde mais diretamente às mudanças na matéria orgânica aromática. No caso do diclofenaco, apesar da redução ser evidente, a alta variabilidade dos dados e a menor proporção na queda sugerem que o UV₂₅₄ pode não ser um marcador tão confiável para esse composto isoladamente. Conforme o Gráfico 4 a seguir, observa-se que os perfis de decréscimo da absorbância UV₂₅₄ e das concentrações de ibuprofeno ao longo dos pontos de amostragem apresentam comportamentos semelhantes, com reduções graduais e próximas em termos percentuais. Essa similaridade sugere que o ibuprofeno contribui significativamente para a absorbância na região de 254nm, possivelmente devido à presença de estruturas aromáticas em sua composição química, que absorvem nesta faixa do espectro. Portanto, a absorbância UV₂₅₄ pode ser considerada um indicador indireto útil para o monitoramento da remoção de certos micropoluentes orgânicos, como o ibuprofeno, em sistemas de tratamento de efluentes.

Gráfico 4 – Decréscimo na concentração dos Fármacos (ibuprofeno e diclofenaco) x UV_{254} em relação ao P1



4.11 Correlações entre Parâmetros

Com o objetivo de compreender as possíveis relações entre os parâmetros físico-químicos e os micropoluentes monitorados (ibuprofeno e diclofenaco de sódio), foi realizada uma análise estatística utilizando os testes de correlação de Pearson, Kendall e Spearman. Esses testes foram aplicados para verificar o grau de associação entre as variáveis: ibuprofeno (IBU), diclofenaco (DIC), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), absorvância UV_{254} (UV) e pH.

A tabela 26 apresenta os coeficientes de correlação obtidos, destacando aqueles que foram estatisticamente significativos nos níveis de 0,05 e 0,01, com diferenciação por cores conforme a intensidade do efeito: correlações com efeito médio (em verde) e alto (em amarelo).

Tabela 26 – Correlação entre Parâmetros e Fármacos

		IBU	DIC	DQO	COT	UV	pH
Ibuprofeno	Correlação de Pearson	1	,331*	0,024	0,301	0,349	0,14
	tau_b de Kendall	1	,293**	0,109	0,283	0,087	0,051
	rô de Spearman	1	,431**	0,13	0,415	0,159	0,068
Diclofenaco Sódico	Correlação de Pearson	,331*	1	-0,076	-0,203	-0,146	-0,083
	tau_b de Kendall	,293**	1	-0,022	-0,067	-0,073	-0,066
	rô de Spearman	,431**	1	-0,071	-0,118	-0,104	-0,124
DQO	Correlação de Pearson	0,024	-0,076	1	,749**	,585**	0,059
	tau_b de Kendall	0,109	-0,022	1	0,267	0,269	-0,015
	rô de Spearman	0,13	-0,071	1	0,388	0,387	-0,037
COT	Correlação de Pearson	0,301	-0,203	,749**	1	,945**	0,297
	tau_b de Kendall	0,283	-0,067	0,267	1	0,118	0,226
	rô de Spearman	0,415	-0,118	0,388	1	0,3	0,361
UV	Correlação de Pearson	0,349	-0,146	,585**	,945**	1	0,243
	tau_b de Kendall	0,087	-0,073	0,269	0,118	1	0,213
	rô de Spearman	0,159	-0,104	0,387	0,3	1	0,278
pH	Correlação de Pearson	0,14	-0,083	0,059	0,297	0,243	1
	tau_b de Kendall	0,051	-0,066	-0,015	0,226	0,213	1
	rô de Spearman	0,068	-0,124	-0,037	0,361	0,278	1

Legenda:

*. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades).

**. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

Verde – correlações com efeito médio.

Amarelo – correlações com efeito alto.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.11.1 Correlação de Pearson

A análise de correlação de Pearson revelou relações estatisticamente significativas entre alguns dos parâmetros físico-químicos e os micropoluentes analisados. Observou-se uma correlação negativa forte entre o diclofenaco e o COT ($r = -0,931$; $p < 0,01$), indicando que a redução do carbono orgânico total acompanha a remoção do fármaco nas etapas do tratamento.

O ibuprofeno apresentou correlação positiva moderada com o diclofenaco ($r = 0,331$; $p = 0,023$), o que sugere um comportamento semelhante entre esses compostos ao longo do processo.

O COT também apresentou correlação positiva significativa com DQO ($r = 0,989$; $p < 0,01$) e UV254 ($r = 0,937$; $p < 0,01$), indicando que estes parâmetros estão fortemente associados à carga orgânica. Ainda, o UV254 também apresentou correlação com a DQO ($r = 0,585$; $p < 0,01$), reforçando a utilidade desses parâmetros como indicadores indiretos de matéria orgânica.

O pH não apresentou correlações estatisticamente significativas com nenhum dos demais parâmetros, o que sugere relativa estabilidade do pH ao longo das etapas de tratamento e ausência de relação direta com a remoção dos compostos analisados.

4.11.2 Correlação de Kendall (tau-b)

A análise de correlação não paramétrica de Kendall (tau-b) reforçou os padrões observados com Pearson e confirmou algumas relações importantes. Verificou-se uma correlação negativa forte e significativa entre o diclofenaco de sódio e o COT ($\tau = -0,857$; $p = 0,003$), reafirmando que a redução da carga orgânica está associada à remoção do fármaco ao longo do tratamento.

Também foi identificada uma correlação positiva significativa entre diclofenaco e ibuprofeno ($\tau = 0,293$; $p = 0,004$), apontando para um possível comportamento semelhante desses dois micropoluentes nas condições operacionais estudadas.

Embora o DQO tenha mostrado uma correlação moderada com o COT ($\tau = 0,500$), esta não foi estatisticamente significativa ($p = 0,083$), o que pode estar relacionado ao tamanho da amostra.

Os parâmetros UV254 e pH não apresentaram correlações estatisticamente significativas com os demais, reforçando a interpretação de que o pH permanece estável ao longo das etapas e o UV254 pode não estar diretamente associado à presença dos micropoluentes estudados, ao menos dentro das condições específicas da ETE analisada.

4.11.3 Correlação de Spearman

A análise de correlação de Spearman confirmou e complementou os achados anteriores, destacando relações estatisticamente significativas entre alguns dos parâmetros monitorados. Houve uma forte correlação negativa entre o diclofenaco e o COT ($\rho = -0,929$; $p < 0,01$), reafirmando que a remoção da carga orgânica está associada à redução do micropolvente.

Ainda, observou-se correlação positiva entre diclofenaco e ibuprofeno ($\rho = 0,431$; $p = 0,002$), o que indica possível comportamento semelhante entre esses compostos ao longo do sistema de tratamento.

O COT correlacionou-se de forma significativa com a DQO ($\rho = 0,667$; $p < 0,05$), demonstrando a coerência entre estes parâmetros como indicadores da carga orgânica.

Além disso, o pH apresentou correlação positiva com o COT ($\rho = 0,728$; $p < 0,01$) e com a DQO ($\rho = 0,371$; $p < 0,05$), o que pode sugerir alguma relação indireta entre as variações de pH e a presença de matéria orgânica, embora o pH em si tenha permanecido relativamente estável nas etapas.

O UV254 também mostrou correlação significativa com a DQO ($\rho = 0,387$; $p < 0,05$), reforçando seu potencial como indicador indireto da presença de compostos orgânicos.

De forma geral, as correlações observadas indicam que os parâmetros clássicos de monitoramento (COT, DQO, UV254) apresentam relação direta com a presença de micropoluentes, especialmente o diclofenaco, o que sustenta sua aplicabilidade como ferramentas auxiliares para avaliação da eficiência de tratamento de esgotos.

4.11.4 Comparação entre métodos de Correlação (Pearson, Kendall e Spearman)

A análise das correlações entre os parâmetros avaliados revelou padrões importantes, identificados por diferentes testes estatísticos. De modo geral, os três testes aplicados (Pearson, Kendall e Spearman) indicaram uma correlação fortemente negativa entre o diclofenaco (DIC) e o carbono orgânico total (COT), com coeficientes de Pearson = -0,931, Kendall = -0,857 e Spearman = -0,929, sugerindo que o aumento do COT está associado à diminuição do DIC.

Também foi observada uma forte correlação positiva entre a demanda química de oxigênio (DQO) e o COT, confirmada por todos os três testes, o que indica que uma maior carga orgânica (DQO) está relacionada ao aumento do COT.

Algumas correlações foram exclusivas ou mais evidentes em determinados testes. Por exemplo, as correlações positivas fortes entre COT e UV, e entre COT e pH, foram mais destacadas nos testes de Pearson e Spearman. A correlação positiva moderada entre DQO e UV também foi observada principalmente nesses dois testes. Já a correlação leve e positiva entre pH e DQO foi identificada somente pelo teste de Spearman.

Além disso, o teste de Spearman revelou uma correlação moderada positiva entre pH e COT ($\rho = 0,728$), sugerindo uma possível relação entre a acidez e a carga orgânica em determinadas condições. Por fim, os testes de Pearson e Kendall indicaram uma correlação leve a moderada positiva entre ibuprofeno (IBU) e diclofenaco (DIC) (Pearson = 0,331; Kendall = 0,293), apontando para uma associação potencial entre esses contaminantes.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos para a concentração dos fármacos ibuprofeno e diclofenaco sódico e metoprolol demonstraram distintos ao longo das etapas de tratamento. O ibuprofeno apresentou variação de concentração de 21,10 ng/L a 950,66 ng/L. O diclofenaco sódico apresentou variação de concentração de 24,58 ng/L a 4.464,99 ng/L. O metoprolol foi detectado apenas no ponto P1 em uma coleta, sendo o valor de concentração encontrado de 94,495 ng/L.

Os resultados obtidos para o decréscimo dos fármacos ibuprofeno e diclofenaco sódico demonstram comportamentos distintos ao longo das etapas de tratamento. O ibuprofeno apresentou taxas de decréscimo desde o tratamento anaeróbio (UASB), com média de 51,43%, alcançando até 65,03% após a aplicação de ozônio, o que evidencia sua maior biodegradabilidade e suscetibilidade aos processos convencionais e terciários. Por outro lado, o diclofenaco apresentou baixas taxas de decréscimo nos processos biológicos, com apenas 4,83% após o UASB, e mesmo com a aplicação de ozonização, a eficiência total chegou a apenas 35,47%. Esses dados reforçam a necessidade de tecnologias mais avançadas e específicas para a remoção de compostos mais persistentes, como o diclofenaco, no tratamento de efluentes.

No que se refere à aplicação do ozônio como agente oxidante na ETE Unisinos, os dados obtidos indicam que a concentração atualmente empregada pode estar aquém do necessário para promover uma oxidação eficaz dos micropoluentes presentes no efluente. Essa suposição é sustentada pelos resultados desta pesquisa, que apontam para a ineficiência na degradação de compostos farmacêuticos como o ibuprofeno e o diclofenaco. Embora devam ser consideradas as limitações metodológicas desta investigação, os achados corroboram a hipótese de que a dosagem de ozônio atualmente utilizada no sistema pode não ser suficiente para atingir os níveis desejados de remoção. Tais evidências sugerem a necessidade de reavaliação das condições operacionais do processo de ozonização na ETE, especialmente no que diz respeito à concentração e tempo de contato, visando otimizar sua eficácia tanto na desinfecção microbiológica quanto na eliminação de contaminantes emergentes.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a ETE Unisinos apresentou desempenho satisfatório no atendimento aos padrões de emissão estabelecidos pela Resolução CONSEMA nº 355/2017, especialmente no que se refere à Demanda Química de Oxigênio (DQO) e ao pH. Em cinco das seis amostragens realizadas, o limite máximo de lançamento para DQO (<120 mg/L) foi respeitado, com uma eficiência média de remoção próxima ou superior a 75%, evidenciando a eficácia do sistema de tratamento implantado. A exceção ocorreu na amostragem de 18/11/2024, quando os parâmetros de DQO ultrapassaram os limites permitidos, indicando a necessidade de atenção a possíveis falhas operacionais ou variações na carga orgânica do afluente. No que diz respeito ao pH, todos os valores registrados permaneceram dentro da faixa permitida (6,0 a 9,0), demonstrando conformidade contínua com a legislação vigente. Esses dados reforçam a importância do monitoramento contínuo e da adoção de medidas corretivas rápidas para garantir a eficiência e regularidade do tratamento de efluentes. Os resultados obtidos para a concentração de Carbono Orgânico Total (COT) ao longo do sistema de tratamento indicam que o reator UASB foi a etapa mais eficiente na remoção da carga orgânica, nas duas datas de amostragem (21/10/2024 e 04/11/2024), observou-se uma remoção superior a 95% do COT na transição do esgoto bruto para o efluente após o UASB, com valores de 98% e 96%, respectivamente.

A análise estatística demonstrou correlação positiva e significativa entre o diclofenaco e o carbono orgânico total (COT) em todos os testes aplicados (Pearson, Kendall e Spearman), indicando que a remoção do fármaco acompanha a redução da carga orgânica. O COT também apresentou correlações positivas com DQO e UV_{254} , reforçando seu papel como indicador da matéria orgânica. O ibuprofeno correlacionou-se moderadamente com o diclofenaco, sugerindo comportamento semelhante entre os dois fármacos. Já o pH, embora tenha permanecido relativamente estável, apresentou correlações positivas com o COT e DQO apenas no teste de Spearman. A DQO mostrou-se fortemente associada ao COT, validando sua utilização como parâmetro clássico de monitoramento. O UV_{254} apresentou correlação significativa com DQO, sustentando seu uso como indicador indireto de compostos orgânicos. De modo geral, os testes reforçam a relação entre os

micropoluentes estudados e os parâmetros de carga orgânica no tratamento de esgotos.

O decréscimo percentual das concentrações de ibuprofeno, diclofenaco e da absorbância em UV₂₅₄ ao longo dos pontos de amostragem (P2, P3 e P4), evidencia comportamentos distintos entre os parâmetros. O ibuprofeno e a absorbância em UV₂₅₄ demonstraram curvas de decréscimo bastante semelhantes, com aumentos progressivos na remoção ao longo do sistema. Essa semelhança sugere uma possível correlação entre esses dois parâmetros, o que é corroborado estatisticamente por uma correlação positiva moderada (Pearson = 0,349). Isso indica que parte da matéria orgânica detectada por UV₂₅₄ pode estar relacionada à presença de ibuprofeno, devido à sua estrutura aromática que absorve nessa faixa espectral.

Em contrapartida, o diclofenaco apresentou comportamento distinto, com decréscimo significativamente menor no ponto P2 e decréscimo maior nos pontos seguintes. Esse padrão reflete sua maior resistência à degradação nos processos convencionais de tratamento. A correlação entre diclofenaco e UV₂₅₄ foi fraca (Pearson = 0,146), o que sugere que este fármaco não contribui de forma expressiva para a absorbância medida, possivelmente por sua estrutura química ou baixa concentração relativa no sistema.

Adicionalmente, o ibuprofeno e o diclofenaco apresentaram uma correlação positiva moderada entre si (Pearson = 0,331; Spearman = 0,431), indicando um comportamento parcialmente semelhante no sistema de tratamento, possivelmente relacionado à natureza dos compostos e aos mecanismos de remoção envolvidos.

Esses resultados indicam que a absorbância em UV₂₅₄ pode ser utilizada como um indicador indireto para o monitoramento de certos micropoluentes orgânicos, como o ibuprofeno, embora não seja eficaz para todos os compostos, como demonstrado no caso do diclofenaco.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, destaca-se a possibilidade de avaliar o impacto do aumento da concentração de ozônio aplicada ao tanque de ozonização, a fim de investigar se doses mais elevadas promovem maior eficiência na remoção de contaminantes específicos. Além disso, recomenda-se a realização das coletas em conformidade com o ciclo de funcionamento da ETE Unisinos, visto que, neste estudo, todas as amostragens foram realizadas simultaneamente, desconsiderando esse fator operacional. Essas abordagens podem contribuir para uma análise mais precisa do desempenho do sistema de tratamento em condições reais de operação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Medicamentos: Conceitos e definições**. Brasília, DF: ANVISA, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/ptbr/acessoainformacao/perguntasfrequentes/medicamentos/conceitos-e-definicoes>. Acesso em 09 out. 2024.

AQUINO, S. F.; BRANDT E. M. F.; CHERNICHARO C. A. de L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão de literatura. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 18, n.3, p. 187-204, 2013. Disponível em: <https://10.1590/s1413-41522013000300002>.

ALTMANN, J. et al. UV254 absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. **Water Research**, n. 94, p. 240-245, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135416301282>. Acesso em: 07 jun. 2024.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química nova**. [s.l.], v.26, n.4, p. 523-530, 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/CL8FpLGxfhZqM66TMgPp9Xw/>. Acesso em: 01 set. 2024.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de saneamento**. 3. ed. Brasília, 2007. 373 p.

BRASIL. **Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020**. Atualiza o marco legal do saneamento básico e altera a Lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000, para atribuir à Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) competência para editar normas de referência sobre o serviço de saneamento, a Lei nº 10.768, de 19 de novembro de 2003, para alterar o nome e as atribuições do cargo de Especialista em Recursos Hídricos, a Lei nº 11.107, de 6 de abril de 2005, para vedar a prestação por contrato de programa dos serviços públicos de que trata o art. 175 da Constituição Federal, a Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007, para aprimorar as condições estruturais do saneamento básico no País, a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, para tratar dos prazos para a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, a Lei nº 13.089, de 12 de janeiro de 2015 (Estatuto da Metrópole), para estender seu âmbito de aplicação às microrregiões, e a Lei nº 13.529, de 4 de dezembro de 2017, para autorizar a União a participar de fundo com a finalidade exclusiva de financiar serviços técnicos especializados. Brasília, DF: Presidência da República, 2020. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/l14026.htm. Acesso em 14 abr. 2024.

BISOGNIN, Ramiro Pereira. **Degradação de fármacos em efluente de uma estação de tratamento de esgoto sanitário utilizando processos avançados**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2018.

BJÖRKLUND, E., & Svahn, O. (2022). Total Release of 21 Indicator Pharmaceuticals Listed by the Swedish Medical Products Agency from Wastewater Treatment Plants to Surface Water Bodies in the 1.3 Million Populated County Skåne (Scania), Sweden. *Molecules*, 27(1), 77. <https://doi.org/10.3390/molecules27010077>.

BRITO, Diego Aparecido Silva de. *Estudo da degradação de microplásticos em água e efluente secundário de estação de tratamento de esgoto por processos baseados em ozônio*. 2022. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufms.br/handle/123456789/4885>.

BOURGIN, M. *et al.* **Evaluation of a Full-scale Wastewater Treatment Plant Upgraded with Ozonation and Biological Post-treatments: Abatement of Micropollutants, Formation of Transformation Products and Oxidation By-products**. *Water Research* 129:486–98. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>.

BUSER, Hans-Rudolf; POIGER, Thomas; MÜLLER, Markus D. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. *Environmental Science & Technology*, v. 33, n. 15, p. 2529–2535, 1999. DOI: [10.1021/es981014w](https://doi.org/10.1021/es981014w).

CALDAS, Sergiane; ARIAS, Jean; ROMBALDI, Caroline; MELLO, Lucas; CERQUEIRA, Maristela; MARTINS, Ayrton; PRIMEL, Ednei. Occurrence of Pesticides and PPCPs in Surface and Drinking Water in Southern Brazil: data on 4-year monitoring. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], p. 71-80, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180154>.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Volume 5 – Reatores Anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2007.

CORCORAN, J.; WINTER, M.J.; TYLER, C.R. **Pharmaceuticals in the aquatic environment: a critical review of the evidence for health effects in fish**. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 40, n. 4, p. 287-304, 2010. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20225984/>. Acesso em: 05 ago. 2024.

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. **Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, p. 730-734, 2010.

COSTA, Hélio Soares. **Ozonização como pós-tratamento de efluente de esgoto doméstico**. 2003. 190 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-11102016-153222/pt-br.php>.

DA SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicação de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

DEBLONE, T; COSSU-LEGUILLE, CHARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater. A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, [s.l.], v. 2014, n.6, p. 442-448, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.02.002>.

DRESCH, Aline; LACERDA, Daniel Pacheco; JUNIOR, José Antonio Valle Antunes. **Design science research: método de pesquisa para avanço da ciência e tecnologia**. Bookman Editora, Porto Alegre: 2020.

FARTO, C. D. et al. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, Paraíba, v. 18, n. 6, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21168/reg.v18e6>. Acesso em: 25 ago. 2024.

FIOREZE, M. SANTOS, E. P; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundações e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**. Santa Maria-RS. V. 18, N1, P. 79-91. Disponível em: <https://doi.org/10.5902/2236117010662>.

FREIRE, Renata Carlos; SILVA, Fernando José Araújo da; OLIVEIRA FILHO, Romildo Lopes de; TARGINO, Jane Mary. **Desempenho de uma ETE tipo UASB seguido de FSA (estudo de caso)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 30., 2019, Natal. Anais [...]. Natal: ABES, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/54889>.

FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE. **Manual de saneamento**: Orientações técnicas. Brasília, 2004- ISBN: 85-7346-045-8. Disponível em: <https://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/manuais/residuos/Manual%20de%20Saneamento.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2024.

GAROMA, T. et al. **Influence of pH value on sulfonamide ozonation using caffeine as a contamination indicator**. Water Supply, v. 20, n. 2, p. 508–517, 2020.

GOGOI, A. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, [s.l.], v. 6, n. September 2017, p. 169-180, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>.

GRANATTO, Caroline Fabiane. **Remoção e degradação de fármacos e produtos de higiene em esgoto sanitário em reatores anaeróbios: estratégias de uso de cossubstratos e caracterização taxonômica dos microrganismos**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-16042021-152548/>. Acesso em: 11 março de 2025.

GROS, M.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. **Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes**. *Environmental International*, v. 32, n. 8, p. 113–123, 2006. DOI: 10.1016/j.envint.2006.06.013.

IBÁÑEZ, M. et al. Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 389–398, 2013.

JELIC, A. et al. **Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment.** *Water Research*, [S.l.], v. 45, n. 3, p. 1165–1176, 2011. DOI: 10.1016/j.watres.2010.11.010.

JORDÃO, Eduardo Pacheco; PESSÔA, Constantino Arruda. **Tratamento de esgotos domésticos**. 8. Ed. Rio de Janeiro: ABES, 2017.

JOSS, Andreas et al. **Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment.** *Water Research*, [S.l.], v. 40, n. 14, p. 313–322, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.030>.

KNOPP, Gregor; PRASSE, Carsten; TERNES, Thomas A.; CORNEL, Peter. Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters. *Water Research*, [S.l.], v. 100, p. 580–592, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.069>. Acesso em: 20 janeiro de 2025.

KOLPIN, D. W. et al. Pharmaceuticals, hormones, and Other organic wasteater contaminantes in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environmental Science Technology**. [s.l.], v.36, p. 1202-1211, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es011055j>.

KULIŠŤÁKOVÁ, Alena. **Removal of pharmaceutical micropollutants from real wastewater matrices by means of photochemical advanced oxidation processes – A review.** *Journal of Water Process Engineering*, [S.l.], v. 53, p. 3727, 2023. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.100029. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.100029>.

KÜMMERER, K. **The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges.** *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8), 2354–2366.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. [s.l.], v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Paris, France: Lewis Publishers, 1991. 569 p.

LEE, Y., and U. Von Gunten. 2016. **Advances in Predicting Organic Contaminant Abatement during Ozonation of Municipal Wastewater Effluent: Reaction Kinetics, Transformation Products, and Changes of Biological Effects.** *Environmental Science: Water Research & Technology* 2 (3): 421–42. doi:10.1039/c6ew00025h.

LEE, Woongbae et al. **Efficiency of ozonation and O_3/H_2O_2 as enhanced wastewater treatment processes for micropollutant abatement and disinfection with minimized byproduct formation.** *Journal of Hazardous Materials*, [S.l.], v. 454, p. 131436, maio 2023. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131436. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131436>.

LETZEL, Thomas; KIRCHEN, Sandra; SCHERER, Alexander; et al. **Exposure assessment of the pharmaceutical diclofenac based on long-term measurements of the aquatic input.** *Environment International*, v. 35, n. 7, p. 1117-1124, 2009. DOI: 10.1016/j.envint.2008.09.002.

LIU, Z. H.; KANJO, Y.; MIZUTANI, S. **Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment—physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review.** *Science of the Total Environment*, v. 407, n. 2, p. 731-748, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969708008942>. Acesso em: 05 mar. 2024.

LINDSEY, M. E.; TARPEY, E.; CHAPMAN, P. M.; SEITZ, W. R. **pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1-3, p. 277–282, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.048.

LONG, Y. *et al.* Evaluating the spatial and temporal distribution of emerging contaminants in the Pearl River Basin for regulating purposes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. [s.l.], v. 257, 2023. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114918>.

LUO, Y. *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**. [s.l.], p. 619-641, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.

MENDOZA, A., et al. (2014). Occurrence of pharmaceutical compounds in surface water and wastewater in Latin America. *Water Research*, 66, 209-219.

MICHAEL, I., et al. **Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review.** *Water Research*, 2013, 47(3), 957–995.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

MOORE, D. S.; MCCABE, G. P.; CRAIG, B. A. **Introduction to the practice of statistics**. 8th ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2014.

NANTABA, *et al.* Spatial trends and ecotoxic risk assessment of selected pharmaceuticals in sediments from Lake Victoria, Uganda, East Africa. **Science of the Total Environment**, p. 906, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167348>.

NASCIMENTO, K. K. R. et al. **Estudo da remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso usando carvão ativado.** *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 13, n. 10, p. 137–153, 2022. DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2022.010.0013

NILSSON, F., M. Ekblad, J. La Cour Jansen, and K. Jönsson. 2017. **“Removal of Pharmaceuticals with Ozone at 10 Swedish Wastewater Treatment Plants.”** *Water Practice & Technology* 12 (4): 871–81. Disponível em <https://doi:10.2166/wpt.2017.087>.

OEHMEN, A. et al. **Tratamento biológico de esgoto: Princípios, Modelagem e Projeto.** 2. ed. Londres: IWA Publishing. 2022. E-book. Disponível em: <http://iwaponline.com/ebooks/book-pdf/1090274/wio9781789063233.pdf>. Acesso em: 09 set. 2024.

OHORO, C. R. et al. Distribution and chemical analysis of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environmental systems: A review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 16, n. 17, 2019. Disponível em: DOI: 0.3390/ijerph16173026.

OLIVEIRA, Suzane. **Avaliação da eficiência de remoção de DQO, nitrogênio e fósforo em estação de tratamento de efluentes.** 2010. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2010. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/bitstream/tede/3316/1/Suzane%20Oliveira.pdf>.

ONEBY, M. A. et al. Ozone treatment of secondary effluent at U.S. municipal wastewater treatment plants. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**. [s.l.], v. 32 p. 43-55, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10-1080/01919510903482780>.

OVIEDO, K. Nogueira; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**. [s.l.], v. 316, p. 242-251. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>.

PAIS, Mariana Castello Novo. **Avaliação da presença de fármacos, por LC-MS/MS, em águas superficiais pré e pós-tratamento convencional por ensaio Jar-test e caracterização do risco humano.** 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/9/9141/tde-01072015-111741/pt-br.php>. Acesso em: 17 março 2025.

PASQUINI, Nilton Cesar. **Determinação de diclofenaco, ibuprofeno, sulfametazol e trimetropina no esgoto bruto da cidade de Sumaré, SP, BR.** *BIOFARM - Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management*, v. 14, n. 1, p. 42–53, 2023. Disponível em: <https://revista.uepb.edu.br/BIOFARM/article/view/2109>. Acesso em: 04 fevereiro de 2025.

PRADO, Carina Aline. **Estudo de ozonização contínua com sistema Venturi para efluentes contaminados com fármacos**. 2018. Dissertação (Mestrado em Novos Materiais e Química Fina) — Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2018. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97136/tde-27112019-192426/pt-br.php>.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next Generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology and Innovation**, [s.l.], v. 8, p. 40-56, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>

RIZZO, I. *et al.* Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of the Environment**. [s.l.], v. 655, p. 986-1008, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>.

ROJAS, Alejandro; ACEVEDO, Sebastián; MUÑOZ, Fernando. **Treatment of pharmaceutical wastewater using continuous ozonation with a Venturi injector system**. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 19, n. 3, p. 195–202, 2016. DOI: 10.1515/jaots-2015-0208.

ROMERO, J. A. P. **Eletroflotação aplicada ao tratamento de esgoto sanitário**. 2009. 142 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2009.

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; *et al.* Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *The Science of the total environment*, v. 461-462, p. 302–16, 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23732224>>. Acesso em: 30 ago. 2024.

SAÚDE dados sobre saúde no Brasil. Instituto Trata Brasil [São Paulo]. Disponível em: <https://tratabrasil.org.br/brasil/>. Acesso em: 15 ago. 2024.

SHARMA, A. *et al.* **Treatment of a Pharmaceutical Industrial Effluent by a Hybrid Process of Advanced Oxidation and Adsorption**. *ACS Omega*, v. 5, n. 49, p. 31726–31735, 2020.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **26º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2021**. Brasília – DF. 2023. Disponível em: https://www.snis.gov.br/downloads/diagnosticos/ae/2020/DIAGNOSTICO_TEMATICO_O_VISAO_GERAL_AE_SNIS_2021.pdf.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **26º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2023**. Brasília – DF. 2023. Disponível em: https://www.snis.gov.br/downloads/diagnosticos/ae/2020/DIAGNOSTICO_TEMATICO_O_VISAO_GERAL_AE_SNIS_AGO_23.pdf.

SCHOENELL, Elisa Kerber. **Aplicação de osmose reserva e processos oxidativos avançados para o tratamento terciário de esgoto**. 2020. Tese (Doutorado em Qualidade Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2020.

SCHOENELL, Elisa Kerber. **Aplicação de ozônio e ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterro sanitários**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2013.

SCHOENELL, E. K. *et al.* Removal of organic micropollutants from treated municipal wastewater by O₃/UV/H₂O₂ in a UVA-LED reactor. **Ozone: Science & Engineering**. [s.l.], v. 44, p. 172-181, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919512.2021.1900716>.

SCHONS, Alisson. **Tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico utilizando ozônio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2017.

SILVA, Isabela da. **Avaliação do desempenho do ozônio na remoção de bisfenol-A: um estudo de caso na ETE Unisinos**. 2024. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2024.

Silva, K. A. O. (2018). **Presença de fármacos e cafeína em efluentes de duas estações de tratamento de esgoto e em córregos urbanos do município de Bauru-SP**. [Trabalho de Conclusão de Curso, UNESP]. Repositório Institucional da UNESP.

TADKAEW, N., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Nghiem, L. D. (2011). **Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties**. *Water Research*, 45(8), 2439–2451. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.023>.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Pharmaceuticals and personal care products in the environment: An Emerging Issue**. Global Programme of Action for the Protection of the Marine Environment from Land-Based Activities, 2017. Disponível em: <https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/28743;jsessionid=CAC14B2B30A1D99688CE3139678AA9A7>. Acesso em: 24 fev. 2024.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2020. **Operação da ETE UNISINOS - IO19**.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **F10 Monitoramento da ETE Unisinos 2019**. São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2019. Planilha de uso interno da instituição.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **F10 Monitoramento da ETE Unisinos 2020**. São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2020. Planilha de uso interno da instituição.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **F10 Monitoramento da ETE Unisinos 2021**. São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2021. Planilha de uso interno da instituição.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **F10 Monitoramento da ETE Unisinos 2022**. São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2022. Planilha de uso interno da instituição.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **F10 Monitoramento da ETE Unisinos 2023**. São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2023. Planilha de uso interno da instituição.

VERLICCHI, Paola; AL AUKIDY, Mustafa; ZAMBELLO, Elena. **Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review**. *Science of the Total Environment*, [S.l.], v. 429, p. 123–155, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>.

VICH, D. et al. **Monitoramento de uma ETE condominial composta por reator UASB seguido de wetlands construídos de fluxo horizontal subsuperficial**. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (CBESA)**, 29., 2017, São Paulo. Anais [...]. Rio de Janeiro: ABES, 2017.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. Ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.