

Avaliação de uma membrana de nanofiltração para a remoção de antibióticos da água: um estudo de caso com Sulfametoxazol, Norfloxacin e Tetraciclina

Alexandre Giacobbo (alexandre_giacobbo@yahoo.com.br)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Luis Guillermo Hammes Varela (lghvarela5@gmail.com)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Andréa Moura Bernardes (amb@ufrgs.br)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

DOI: 10.18226/25253824.v8.n13.01

Submetido em: 10/11/2023 Revisado em: 08/01/2024 Aceito em: 18/01/2024

Resumo: Os métodos convencionais usualmente empregados em estações de tratamento de água e efluentes têm demonstrado uma baixa efetividade na remoção de antibióticos e outros contaminantes de preocupação emergente (CPE). Portanto, face à problemática associada a esses contaminantes (toxicidade, potencial carcinogênico, desenvolvimento de bactérias super-resistentes a antibióticos e desregulação endócrina) faz-se necessário o estudo de novas tecnologias para tratamento de águas e efluentes. Nesse contexto, o presente estudo avalia a nanofiltração, uma tecnologia de membranas filtrantes, na remoção de três antibióticos largamente consumidos (Tetraciclina, Norfloxacin e Sulfametoxazol) da água. Foi empregada a membrana NF270 (DOW – FilmTec), uma membrana de poliamida com massa molecular de corte de 400 Da que foi avaliada em termos de produtividade e capacidade de remoção dos antibióticos. Foram selecionados antibióticos com massas moleculares inferiores e superiores à massa molecular de corte da membrana e avaliada a influência da pressão de operação nas interações eletrostáticas soluto/membrana e suas consequências na remoção dos antibióticos. Obteve-se uma elevada produtividade, com fluxos de permeado em torno de $100 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ na pressão de 8 bar, e remoção de antibióticos de até 95%, demonstrando a eficácia da nanofiltração na remoção destes contaminantes. Também foi constatada a influência de interações eletrostáticas na remoção dos antibióticos, sendo esse fenômeno mais intenso para o Sulfametoxazol. Como esse antibiótico possui massa molecular (253 Da) menor que a massa molecular de corte da membrana (400 Da) e ambos (Sulfametoxazol e membrana) estavam com carga negativa nas condições estudadas as remoções de Sulfametoxazol de até 83% podem ser atribuídas às interações de repulsão eletrostática soluto/membrana. Importante ressaltar que nas condições avaliadas não foi observada incrustação da membrana, um fato muito importante pois isso possibilita uma maior vida útil das membranas, reduzindo custos de operação e manutenção.

Palavras-Chave: Contaminantes de Preocupação Emergente; Processos de Separação por Membranas; Tratamento de Água.

Abstract: Conventional methods usually employed in water and wastewater treatment plants have presented low effectiveness in removing antibiotics and other contaminants of emerging concern (CEC). Therefore, in view of the problems associated with these contaminants (toxicity, carcinogenic potential, development of bacteria that are super resistant to antibiotics, and endocrine disruption), it is necessary to study new technologies for treating water and wastewater. In this context, the present study evaluates nanofiltration, a membrane technology, for removing three widely consumed antibiotics (Tetracycline, Norfloxacin and Sulfamethoxazole) from water. The NF270 membrane (DOW – FilmTec), a polyamide membrane with a molecular weight cut-off of 400 Da, was used and evaluated in terms of productivity and ability to remove antibiotics. Antibiotics with molecular weight lower and higher than the membrane molecular weight cutoff were selected, and the influence of operating pressure on electrostatic solute/membrane interactions and their consequences on the removal of antibiotics were assessed. High productivity was obtained, with permeate fluxes around $100 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ at a pressure of 8 bar, and antibiotic removals of up to 95%, demonstrating the effectiveness of nanofiltration in removing these contaminants. The influence of electrostatic interactions on removing antibiotics was also noted, this phenomenon being more marked for Sulfamethoxazole. As this antibiotic has a lower molecular weight (253 Da) than the molecular weight cutoff of the membrane (400 Da) and both (Sulfamethoxazole and membrane) were negatively charged under the conditions studied, Sulfamethoxazole removals of up to 83% can be attributed to solute/membrane electrostatic repulsion interactions. It is important to point out that under the evaluated conditions, no fouling of the membrane was observed, a very important fact as it allows for a longer useful life of the membranes, reducing operation and maintenance costs.

Keywords: Contaminants of Emerging Concern; Membrane Separation Processes; Water Treatment.

Introdução

Os contaminantes de preocupação emergente (CPE) são substâncias químicas ou biológicas, que abrangem fármacos, produtos de cuidados pessoais, retardantes de chama, surfactantes, nanopartículas, microplásticos e genes de resistência a antibióticos, dentre outras substâncias [1,2]. Nos últimos anos esses contaminantes vêm despertando uma crescente preocupação global pois podem acarretar sérios problemas ambientais e de saúde devido à sua toxicidade e efeitos potencialmente nocivos (efeitos cancerígenos e mutagênicos, proliferação de bactérias

super-resistentes, entre outros) sobre os organismos vivos, inclusive sobre os seres humanos [3].

Dentre os CPE, os antibióticos correspondem a uma classe com grandes liberações no meio ambiente, episódio que está associado ao seu alto consumo, estimado em 42 bilhões de doses diárias definidas em 2015 e, se os padrões de consumo global não mudarem, projeta-se um aumento de 200 % para 2030 [4]. De fato, uma grande preocupação em relação aos antibióticos e demais fármacos está associada ao fato de eles serem apenas parcialmente absorvidos pelo organismo do paciente, sendo o restante excretado na urina ou nas fezes [5], chegando à rede

de esgoto sanitário [6]. Dessa forma, os antibióticos, bem como outros fármacos e CPE, estão presentes em águas residuárias urbanas, industriais e agrícolas, em concentrações nas faixas de nanogramas por litro ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) e microgramas por litro ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ou, no caso de efluentes de indústrias farmacêuticas, até miligramas por litro ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [7].

As águas residuárias e efluentes são geralmente direcionadas a estações de tratamento convencionais que, por sua vez, têm se mostrado ineficazes na remoção desses contaminantes; sendo posteriormente descartadas em corpos hídricos, resultando, assim, na poluição das águas [8,9]. Nesse contexto, Li et al. [10] reportaram remoções médias de 38 % para o antibiótico oxitetraciclina e seus derivados em uma estação de tratamento de efluentes sanitários convencional com lodos ativados. Adams et al. [11] avaliaram os principais métodos convencionais utilizados em estações de tratamento de efluentes (ETE) e de água (ETA) na remoção de sete fármacos (carbadox, sulfacolorpiridazina, sulfamerazina, sulfadimetoxina, sulfametazina, sulfatiazol e trimetoprima). Os autores constataram que a coagulação/floculação/sedimentação com sais de ferro e alumínio e a radiação ultravioleta em dosagens de desinfecção ($30 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) são relativamente ineficazes na remoção destes contaminantes, com remoções inferiores a 20 %. Além disso, uma importante parcela dos efluentes é descartada no ambiente sem qualquer tratamento. No Brasil, apenas cerca de 50 % das águas residuárias urbanas geradas passam por algum sistema de tratamento [12]. Em termos globais esse cenário é ainda mais alarmante. Na edição de 2023 do relatório das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento Mundial da Água, consta que mais de 80 % das águas residuárias do planeta retornam ao meio ambiente sem serem tratadas ou reutilizadas [13].

Em um estudo sobre a ocorrência de antibióticos em ETE, Wang, Zhuan e Chu [14] apontaram o sulfametoxazol (SMX), a claritromicina, a amoxicilina, a ciprofloxacina, a ofloxacina e a norfloxacina (NOR) como os seis antibióticos encontrados em concentrações mais elevadas. Um estudo abrangendo 708 amostras de água potável, superficial e subterrânea e esgoto do Estado de São Paulo reportou amoxicilina, trimetoprima, cefalexina, ciprofloxacina, sulfametoxazol, norfloxacina e ampicilina como os antibióticos detectados com maior frequência [15]. As tetraciclina (TET) também estão entre os antibióticos mais encontrados em águas e efluentes, pois são largamente consumidas tanto na medicina humana quanto na veterinária, representando cerca de 40 % das prescrições de antibióticos no setor veterinário [8].

De fato, o vasto consumo de antibióticos tem resultado em um constante aumento na concentração e quantidade que estes contaminantes vêm sendo encontrados nas águas, acarretando em um cenário preocupante face aos níveis em que eles são encontrados no ambiente aquático e aos riscos associados ao seu potencial efeito toxicológico à fauna e aos seres humanos [16]. A situação torna-se ainda mais dramática à medida que os

métodos convencionais empregados em ETAs não são eficazes na remoção desses contaminantes, sujeitando à população a ingestão diária de pequenas quantidades dessas substâncias, uma vez que elas podem estar presentes na água potável [17].

Consoante à problemática apresentada, é premente a necessidade do desenvolvimento de pesquisas com tecnologias avançadas que possibilitem um tratamento mais eficaz na remoção de antibióticos e outros CPE de águas e efluentes, garantindo assim maior segurança na produção de água potável bem como à biota aquática. Nesse sentido, uma possibilidade está na utilização da nanofiltração (NF) para a remoção de antibióticos de águas e efluentes. A nanofiltração é uma tecnologia que emprega membranas filtrantes, com poros na escala nanométrica, de 1 – 10 nm [18], sendo capaz de remover compostos com massa molecular (MM) na faixa de 200 – 1000 Da, ou maiores [19]. Esse fator torna-se importante à medida que a maioria dos antibióticos possui massa molecular entre 250 – 500 Da [20], coincidindo com a faixa de tamanho dos contaminantes removidos pela nanofiltração. Avaliando membranas de NF com massa molecular de corte (MMC) de 200 – 400 Da na remoção de norfloxacina, de Souza et al. [20] relataram que o pH influencia na dissociação da NOR e nos grupos ativos das membranas, levando a interações eletrostáticas de repulsão ou atração e, juntamente com a polarização da concentração, pode diminuir o fluxo de permeado e aumentar ou diminuir a rejeição. Em outro estudo, de Souza et al. [6] usaram membranas com MMC de 200 – 400 Da na remoção dos antibióticos NOR e SMX de efluentes sanitários secundários. Os autores reportaram remoções de 63 – 99 % aos antibióticos estudados e informaram que a MMC das membranas e a massa molecular dos antibióticos, bem como a matéria orgânica remanescente no efluente secundário influenciaram no processo.

Cristóvão et al. [21] utilizaram a membrana de NF Desal-5-DK (MMC: 200 Da) em escala piloto, a 6 bar, na remoção de dois antibióticos (ciprofloxacina e levofloxacina) e de genes de resistência a antibióticos de efluente sanitário secundário. Os autores reportaram remoções superiores a 99 % a genes de resistência às (fluoro)quinolonas e aos antibióticos avaliados, apontando a NF como uma solução promissora como tratamento terciário para aumentar a qualidade dos efluentes sanitários descartados.

Em um estudo mais recente, Yang et al. [22] investigaram a remoção de antibióticos com massas moleculares entre 250 – 284 Da e outros fármacos por NF e osmose reversa (OR) à baixa pressão (6,89 bar). Os autores reportaram maiores rejeições com as membranas mais densas, ou seja, membranas com MMC ≤ 200 Da. Eles apontaram a exclusão por tamanho como o principal mecanismo de rejeição dos antibióticos pelas membranas densas e indicaram também a influência de interações eletrostáticas nas rejeições com as membranas de NF com MMC mais elevada (400 Da). Além disso, os autores destacaram a necessidade da intensificação e aprofundamento de pesquisas nesses temas

para aumentar a aplicação prática da NF e OR na remoção de antibióticos e outros CPE de águas e efluentes.

Com base no cenário apresentado, o presente estudo tem por objetivo avaliar o desempenho de uma membrana de nanofiltração, em termos de produtividade (fluxo de permeado) e seletividade (índice de rejeição), na remoção de diferentes antibióticos da água. Foram selecionados antibióticos com massas moleculares inferiores e superiores à MMC da membrana avaliada e estudado a influência da pressão de operação nas interações eletrostáticas soluto/membrana e suas consequências na rejeição aos antibióticos. Dessa forma, espera-se contribuir para o avanço do conhecimento sobre os mecanismos de rejeição de antibióticos por nanofiltração e também para o desenvolvimento e difusão de uma tecnologia ainda incipiente no Brasil.

2. Material e métodos

No presente estudo foi avaliada a nanofiltração para a remoção de antibióticos da água, sob diferentes condições operacionais. Para tal, foi utilizada a membrana NF270, uma membrana de poliamida, com MMC de 400 Da, fabricada pela DOW – FilmTec (EUA) [7].

Os experimentos foram conduzidos em uma unidade de filtração piloto para membranas planas, modelo Lab Unit M20 (Alfa Laval, Dinamarca), usando $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ de área útil de membrana. Em um primeiro momento as membranas foram lavadas com uma solução de hidróxido de sódio (pH 9), por 30 minutos, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, para remover os produtos químicos de conservação das membranas. Posteriormente, a membrana foi pré-condicionada com circulação de água deionizada pressurizada a 8 bar, por 2 h, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme descrito em estudos anteriores [23]. A membrana foi então caracterizada quanto à permeabilidade hidráulica [24] com pressões na faixa de 2 – 8 bar.

Posteriormente, foram efetuados os ensaios de permeação com soluções aquosas contendo $5,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de antibiótico: SMX, NOR ou TET. Estes ensaios foram feitos em modo de recirculação total, em que o permeado e o retido retornam ao tanque de alimentação para manter a concentração constante no tanque de alimentação. Os ensaios foram realizados nas pressões de 2 bar, 4 bar, 6 bar e 8 bar, à temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e vazão de alimentação ($480 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) constantes. Transcorrido um tempo de estabilização de 20 minutos em cada condição operacional, uma amostra de permeado foi coletada, afim de calcular o fluxo de permeado (equação 1), a permeabilidade à solução (equação 2) e a rejeição aos antibióticos estudados (equação 3).

$$J_P = \frac{m_f - m_i}{t A_m} \quad \text{Equação 1}$$

$$L_P = \frac{J_P}{\Delta P} \quad \text{Equação 2}$$

$$R = \frac{C_A - C_P}{C_A} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

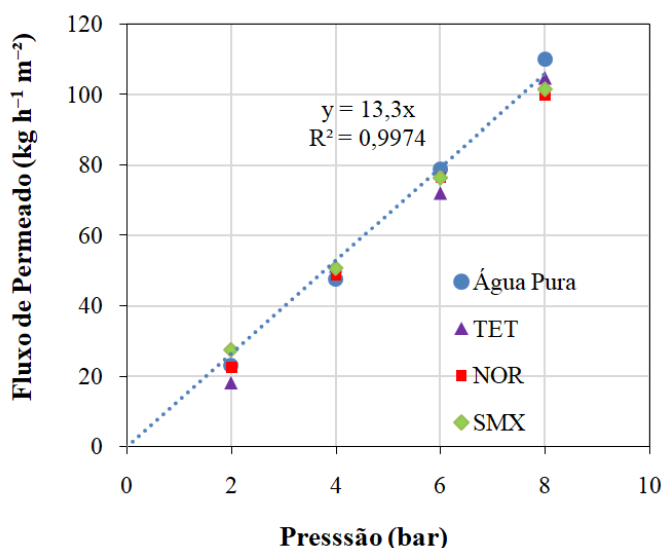
J_p é o fluxo mássico de permeado ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), m_i e m_f são as massas (kg) do frasco de amostra sem e com permeado, respectivamente, A_m é a área útil de membrana (m^2), t é o tempo de coleta de permeado (h), L_p é a permeabilidade à solução ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$), ΔP é a pressão de operação (bar), R é a rejeição percentual aos antibióticos estudados, e C_p e C_A são as concentrações de antibiótico no permeado e na alimentação, respectivamente. A concentração dos antibióticos foi determinada por análises em um espectrofotômetro UV-Vis (PG Instruments, Reino Unido) nos comprimentos de onda de máxima absorção de cada substância (SMX = 265 nm, NOR = 272 nm e TET = 365 nm), por meio de curvas de calibração (concentração de antibiótico *versus* absorbância).

3. Resultados e discussão

Na Figura 1 são apresentados os resultados da permeabilidade hidráulica (fluxo à água pura) e de permeação às soluções de SMX, NOR e TET para a membrana NF270. A membrana apresentou uma permeabilidade hidráulica de $13,3 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$, cujo valor está de acordo com dados de outros estudos [24,25]. Para todas as soluções contendo antibióticos observou-se um aumento linear do fluxo de permeado com o aumento da pressão de operação, indicando a ausência de incrustação (*fouling*) na membrana sob as condições avaliadas. Também se observaram fluxos de permeado com as soluções contendo antibióticos ligeiramente menores que aqueles obtidos com água pura, o que pode ser atribuído à ocorrência da polarização de concentração [7]. Esse fenômeno é inerente às tecnologias de membranas e caracteriza-se como o desenvolvimento de um perfil de concentração desde a superfície da membrana até o seio da solução de alimentação, atuando como uma resistência à transferência de massa (água) através da membrana, reduzindo a produtividade, ou seja, diminuindo o fluxo de permeado [19]. A polarização de concentração é considerada precursora da incrustação, porém, é um processo reversível e uma vez cessada a operação e realizada uma limpeza das membranas a permeabilidade é restaurada [26]. A incrustação, também conhecida por colmatação ou *fouling* é um fenômeno indesejável que, a depender de sua magnitude, pode comprometer a viabilidade técnico-econômica de processos de separação por membranas [27]. De um modo geral, a incrustação caracteriza-se pela precipitação ou adsorção de solutos ou partículas na superfície ou no interior dos poros da membrana, podendo formar uma camada de gel ou torta, inclusive com a proliferação de microrganismos (*biofouling*). Nesse sentido, a incrustação pode ser: I) reversível, ser removida com uma limpeza física (com

água); II) irreversível, ser removida por limpeza química; ou III) irreversível, não pode ser removida, exigindo a substituição da membrana [28]. Portanto, a incrustação deve ser evitada ou minimizada a fim de proporcionar uma menor frequência de limpezas e uma maior vida útil das membranas.

Figura 1 – Fluxo de permeado em função da pressão de operação para a membrana NF270 (MMC = 400 Da), com concentração de antibiótico de 5,0 mg·L⁻¹.



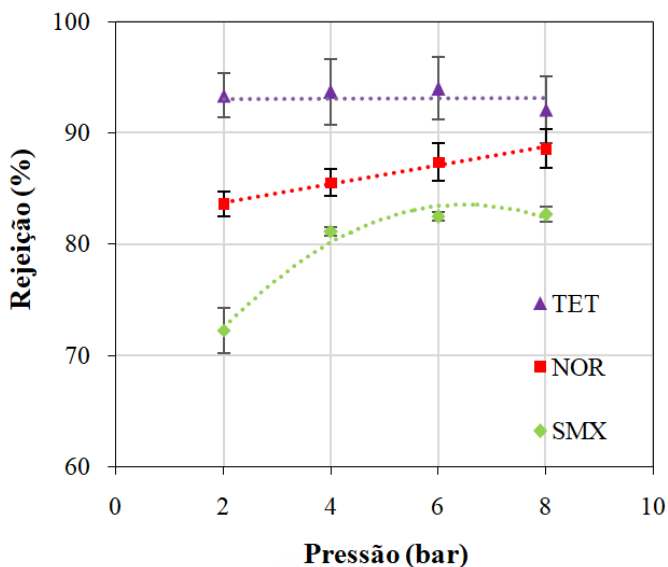
O índice de rejeição aos antibióticos SMX, NOR e TET em função da pressão de operação para a membrana NF270 é mostrado na Figura 2. Via de regra, observa-se uma relação entre a rejeição e a massa molecular do antibiótico, de modo que, quanto maior a massa molecular do antibiótico maior sua rejeição. Nesse sentido, observou-se rejeições médias de 79,6±4,8 %, 86,3±2,9 % e 93,3±3,2 % para SMX, NOR e TET, que, por sua vez, possuem massas moleculares de 253 Da, 319 Da e 444 Da, respectivamente.

As altas rejeições à TET eram esperadas, pois esse antibiótico possui MM (444 Da) maior que a MMC (400 Da) da membrana avaliada; isto é, seu tamanho é maior que o tamanho dos poros da membrana, sendo, portanto, o impedimento estérico (exclusão por tamanho) o mecanismo predominantemente atuante na remoção de tetraciclina pela membrana NF270. Por outro lado, como SMX e NOR possuem MM menor que a MMC da membrana esperava-se obter pequenas rejeições a esses antibióticos. No entanto, rejeições superiores a 80 % foram atingidas para esses dois antibióticos, o que pode estar associado a fatores como: i) ocorrência de interações eletrostáticas de repulsão entre os fármacos e a membrana, pois ambos apresentavam cargas negativas nas condições do estudo (vide diagramas de especiação dos antibióticos reportados na literatura [6,20]); e ii) variabilidade na distribuição do tamanho dos poros da membrana [29]. Os experimentos foram conduzidos com soluções em pH neutro e, conforme observado em estudos anteriores, a membrana NF270 assume cargas negativas quando exposta a valores de pH superiores a 3,5, devido à desprotonação de grupos carboxila

(COO⁻) presentes na matriz polimérica [20]; enquanto em pH 7 cerca de 87 % do SMX está ionizado negativamente, com carga (-1), devido à desprotonação de grupamentos amina e a NOR está em sua forma zwitteriônica, ou seja, com carga elétrica nula [6]. Nesse sentido, como o SMX e a membrana apresentam a mesma carga elétrica (negativa), ao interagirem ocorre a repulsão eletrostática do SMX pela membrana, o que impede a passagem do SMX através da membrana, resultando nas altas rejeições observadas a esse antibiótico mesmo ele possuindo uma MM menor que a MMC da membrana NF270. Além disso, o tamanho dos poros da membrana não é uniforme [29]. Isto implica que alguns poros são maiores e outros são menores que o tamanho médio, resultando assim na retenção de uma parcela de solutos com MM menor e na permeação de uma parcela de solutos com MM maior que a MMC da membrana. Portanto, a membrana avaliada em nosso estudo possivelmente apresenta uma parcela mais representativa de poros menores que seu tamanho médio, justificando as elevadas rejeições a NOR e também ao SMX. De forma similar, porém usando uma membrana de poliamida com MMC de 520 Da e avaliando NOR e outros fármacos neutros de menor MM, Wei et al. [30] observaram 93,3 % de rejeição a NOR a 4 bar. Os autores reportaram uma proporcionalidade entre as rejeições observadas e a MM dos fármacos, ou seja, quanto maior a MM maior a rejeição, e atribuíram essas rejeições ao mecanismo de impedimento estérico.

No que tange à influência da pressão no índice de rejeição aos antibióticos, dois comportamentos são observados. Para a TET, cuja MM é superior à MMC da membrana NF270, os valores de rejeição permaneceram constantes na faixa de pressão estudada, em torno de 93,3±3,2 %. Em estudos prévios [23] foi observado comportamento semelhante para a membrana NF270 na remoção do fármaco Rosuvastatina, cuja MM é 482 Da e carga elétrica é negativa (-1). Por outro lado, para SMX e NOR, que possuem MM inferior à MMC da membrana NF270, as rejeições foram inferiores às obtidas para TET e foram dependentes da pressão de operação. Para estes dois antibióticos, nota-se um ligeiro aumento na rejeição média à medida que a pressão de operação aumenta, passando de cerca de 72 % e 83 % de rejeição a 2 bar para cerca de 83 % e 89 % de rejeição a 8 bar para SMX e NOR, respectivamente (Figura 2). Outros estudos também observaram esse comportamento para membranas de nanofiltração. Os autores atribuíram esse comportamento ao fato de o aumento da pressão operacional fazer com que a força motriz do solvente aumente, enquanto a força motriz do soluto permaneça no mesmo nível, uma vez que a concentração no tanque de alimentação se mantém constante. Isso ocasiona um forte aumento da passagem de solvente (fluxo de permeado) e uma permeação praticamente constante de soluto, resultando no aumento das rejeições [31,32].

Figura 2 – Rejeição a antibióticos em função da pressão de operação para a membrana NF270 (MMC = 400 Da), com concentração de antibiótico de 5,0 mg·L⁻¹.



Conclusões

A membrana NF270 apresentou elevadas rejeições para os três antibióticos estudados (72 – 95 %), mesmo para aqueles cujo tamanho era menor que os poros da membrana, demonstrando o potencial dessa tecnologia para aplicação na remoção de antibióticos e possivelmente também de outros fármacos e CPE presentes em águas e efluentes. É importante destacar a elevada produtividade da membrana durante a filtragem das soluções com antibióticos, em que foram atingidos fluxos de permeado de 100 kg·h⁻¹·m⁻² a 8 bar. Além disso, não foram observados indícios de incrustação na membrana nas condições estudadas, o que proporciona uma maior vida útil das membranas. Por fim, recomenda-se o desenvolvimento de trabalhos futuros com membranas de outros materiais poliméricos ou cerâmicos e com uma faixa mais ampla de MMC (100 – 1500 Da), bem como com outros antibióticos ou CPE, a fim de abranger uma maior gama de contaminantes para possibilitar uma avaliação mais ampla da tecnologia.

Referências

[1] Sivaranjane, R. & Kumar, P. S. (2021). A review on remedial measures for effective separation of emerging contaminants from wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101741. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101741>

[2] Bodus, B., O'Malley, K., Dieter, G., Gunawardana, C. & McDonald, W. (2024). Review of Emerging Contaminants in Green Stormwater Infrastructure: Antibiotic Resistance Genes, Microplastics, Tire Wear Particles, PFAS, and Temperature. *Science of the Total Environment*, 906, 167195. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167195>

[3] Santos, M. C., Antonin, V. S., Souza, F. M., Aveiro, L. R., Pinheiro, V. S., Gentil, T. C., Lima, T. S., Moura, J. P. C., Silva, C. R., Lucchetti, L. E. B., Codognoto, L., Robles, I. & Lanza, M. R. V. (2022). Decontamination of wastewater containing contaminants of emerging concern by electrooxidation and Fenton-based processes – A review on the relevance of materials and methods. *Chemosphere*, 307, 135763. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135763>

[4] Klein, E. Y., Van Boeckel, T. P., Martinez, E. M., Pant, S., Gandra, S., Levin, S. A. Goossens, H. & Laxminarayan, R. (2018). Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(15), p. 3463-3470 <https://doi.org/10.1073/pnas.1717295115>

[5] Senta, I., Terzic, S. & Ahel, M. (2013). Occurrence and fate of dissolved and particulate antimicrobials in municipal wastewater treatment. *Water Research*, 47(2), 705–714. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.041>

[6] De Souza, D. I., Giacobbo, A., Da Silva Fernandes, E., Rodrigues, M. A. S., De Pinho, M. N. & Bernardes, A. M. (2020). Experimental Design as a Tool for Optimizing and Predicting the Nanofiltration Performance by Treating Antibiotic-Containing Wastewater. *Membranes*, 10(7), 156. <https://doi.org/10.3390/membranes10070156>

[7] Giacobbo, A., Soares, E. V., Bernardes, A. M., Rosa, M. J. & De Pinho, M. N. (2020). Atenolol removal by nanofiltration: A case-specific mass transfer correlation. *Water Science and Technology*, 81(2), 210–216. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.073>

[8] QuocTuc, D., Moreau-Guigon, E., Labadie, P., Alliot, F., Teil, M.-J., Blanchard, M., Eurin, J. & Chevreuil, M. (2017). Fate of Antibiotics from Hospital and Domestic Sources in a Sewage Network. *Science of The Total Environment*, 575, 758–766. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.118>

[9] Machado, K. C., Grassi, M. T., Vidal, C., Pescara, I. C., Jardim, W. F., Fernandes, A. N., Sodr , F. F., Almeida, F. V., Santana, J. S.; Canela, M. C., Nunes, C. R. O., Bichinho, K. M. & Severo, Flaviana J. R. (2016). A Preliminary Nationwide Survey of the Presence of Emerging Contaminants in Drinking and Source Waters in Brazil. *Science of The Total Environment*, 572, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>

[10] Li, D., Yang, M., Hu, J., Ren, L., Zhang, Y. & Li, K. (2008). Determination and Fate of Oxytetracycline and Related Compounds in Oxytetracycline Production Wastewater and the Receiving River. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 80–86. <https://doi.org/10.1897/07-080.1>

- [11] Adams, C., Wang, Y., Loftin, K. & Meyer, M. (2002). Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes. *Journal of Environmental Engineering*, 128(3), 253–260. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:3\(253\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(253))
- [12] Brasil (2023). Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. Diagnóstico Temático Dos Serviços de Água e Esgoto: Gestão Técnica de Esgoto; Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS: Brasília, DF. Recuperado de https://www.gov.br/cidades/pt-br/acao-a-informacao/acoes-e-programas/saneamento/snis/produtos-do-snis/diagnosticos/diagnosticos_snis
- [13] United Nations (2023). *The United Nations World Water Development Report 2023: Partnerships and Cooperation for Water*. UNESCO: Paris. ISBN 9789231005763
- [14] Wang, J., Zhuan, R. & Chu, L. (2019). The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: An overview. *Science of The Total Environment*, 646, 1385–1397. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.415>
- [15] Montagner, C. C., Sodr , F. F., Acayaba, R. D., Vidal, C., Campestrini, I., Locatelli, M. A., Pescara, I. C., Albuquerque, A. F., Umbuzeiro, G. A. & Jardim, W. F. (2019). Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from S o Paulo State, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(3), 614–632. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180232>
- [16] DIRECTIVE 39/EU, E. P. (2013, 12 de agosto). Official Journal of the European Union. Luxembourg.
- [17] Pulicharla, R., Proulx, F., Behmel, S., S rodes, J.-B. & Rodriguez, M. J. (2021). Occurrence and seasonality of raw and drinking water contaminants of emerging interest in five water facilities. *Science of The Total Environment*, 751, 141748. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141748>
- [18] Hung, D. C., Nguyen, N. C., Uan, D. K. & Son, L. T. (2017). Membrane processes and their potential applications for fresh water provision in Vietnam. *Vietnam Journal of Chemistry*, 55(5), 533. <https://doi.org/10.15625/2525-2321.2017-00504>
- [19] Giacobbo, A., Bernardes, A. M. & De Pinho, M. N. (2022). The role of pressure-driven membrane processes on the recovery of value-added compounds and valorization of lees and wastewaters in the wine industry. In: COSTA, J. M. et al. (Eds.). *Improving Sustainable Viticulture and Winemaking Practices*. (p. 305–326.) [s.l.]. Londres: Elsevier/Academic Press.
- [20] De Souza, D. I., Dottein, E. M., Giacobbo, A., Rodrigues, M. A. S., De Pinho, M. N. & Bernardes, A. M. (2018). Nanofiltration for the removal of norfloxacin from pharmaceutical effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6147–6153. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.034>
- [21] Crist v o, M. B., Tela, S., Silva, A. F., Oliveira, M., Bento-Silva, A., Bronze, M. R., Crespo, M. T. B., Crespo, J. G., Nunes, M. & Pereira, V. J. (2021). Occurrence of Antibiotics, Antibiotic Resistance Genes and Viral Genomes in Wastewater Effluents and Their Treatment by a Pilot Scale Nanofiltration Unit. *Membranes (Basel)*, 11(1), 9. <https://doi.org/10.3390/membranes11010009>
- [22] Yang, L., Xia, C., Jiang, J., Chen, X., Zhou, Y., Yuan, C., Bai, L., Meng, S. & Cao, G. (2024). Removal of Antibiotics and Estrogens by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 461, 132628. <https://doi.org/j.jhazmat.2023.132628>
- [23] Giacobbo, A., Sapuda, G. P. O., Rodrigues, M. A. S., Ferreira, J. Z. & Bernardes, A. M. (2021). Processos de separa o por membranas para remo o de f rmacos da  gua: um estudo sobre a rosuvastatina. *Anais do 31  Congresso Brasileiro de Engenharia Sanit ria e Ambiental*, Curitiba, Paran .
- [24] Da Trindade, C. D. M., Giacobbo, A., Ferreira, V. G., Rodrigues, M. A. S. & Bernardes, A. M. (2015). Membrane separation processes applied to the treatment of effluents from nanoceramic coating operations. *Desalination and Water Treatment*, 55(1), 28–38. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.911703>
- [25] Cabrera-Gonz lez, M., Ahmed, A., Maamo, K., Salem, M., Jordan, C. & Harasek, M. (2022). Evaluation of Nanofiltration Membranes for Pure Lactic Acid Permeability. *Membranes (Basel)*, 12(3), 302. <https://doi.org/10.3390/membranes12030302>
- [26] Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology and Applications*. 2. ed. John Wiley & Sons: West Sussex. ISBN 0470854456
- [27] Fabro, L. F. (2017). *Floco-Sedimenta o Seguida de Processos de Separa o Por Membranas Para Tratamento de Efluentes de Lagos de Estabiliza o Visando o Re uso*. (Disserta o de Mestrado, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo). Recuperado de <http://tede.upf.br:8080/jspui/handle/tede/1358>
- [28] Da Silva, M. S. (2023). *Desenvolvimento de Algoritmo de Sele o de Filtros Microbiol gicos Aplicados Em Processo Produtivo de Solu es L quidas*. (Disserta o de Mestrado,



Universidade Federal de São Paulo, Diadema). Recuperado de <https://repositorio.unifesp.br/11600/69435>

[29] Zhu, H., Hu, B. & Yang, F. (2021). Removal of Sulfadiazine by Polyamide Nanofiltration Membranes: Measurement, Modeling. *Membranes*, 11, 104. <https://doi.org/10.3390/membranes11020104>

[30] Wei, X., Bao, X., Wu, J., Li, C., Shi, Y., Chen, J. Lv, B. & Zhu, B. (2018). Typical pharmaceutical molecule removal behavior from water by positively and negatively charged composite hollow fiber nanofiltration membranes. *RSC Advances*, 8, 10396. <https://doi.org/10.1039/C8RA00519B>

[31] Cheng, X. Q., Liu, Y., Guo, Z. & Shao, L. (2015) Nanofiltration Membrane Achieving Dual Resistance to Fouling and Chlorine for “Green” Separation of Antibiotics. *Journal of Membrane Science*, 493, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.06.048>

[32] Wijmans, J. G. & Baker, R. W. (1995). The Solution-Diffusion Model: A Review. *Journal of Membrane Science*, 107, 1–21. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00102-I](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00102-I)