



Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes

doi: 10.4136/ambi-agua.1176

Received: 28 Aug. 2013; Accepted: 03 Oct. 2013

Ainhoa Rubio Clemente^{1*}; Edwin Lenin Chica Arrieta²;
Gustavo Antonio Peñuela Mesa¹

¹Universidad de Antioquia - Medellín, Colombia
Facultad de Ingeniería. Sede de Investigaciones Universitarias (SIU)
Grupo de Diagnóstico y Control de la Contaminación – GDCON

²Universidad de Antioquia - Medellín, Colombia
Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Mecánica

*Autor correspondente: e-mail: ainhoarubioclem@gmail.com,
echica@udea.edu.co, gpenuela@udea.edu.co

RESUMEN

Los contaminantes orgánicos emergentes conforman un grupo de sustancias muy heterogéneas, cuya característica en común es que causan efectos negativos sobre los organismos acuáticos, por lo que deben de ser eliminados del ambiente. Lamentablemente, los procesos convencionales con los que operan las plantas de tratamiento de aguas residuales, especialmente los de tipo biológico, son ineficientes en la remoción de estas sustancias. Por este motivo, se hace necesaria la evaluación y optimización de tratamientos más eficaces, entre los que se encuentran los procesos de oxidación avanzada y de filtración por membranas. Sin embargo, ambas técnicas presentan inconvenientes que pueden limitar la aplicación individual de las mismas, de modo que podría proponerse la combinación de dichas tecnologías con procesos biológicos como mejor solución para tratar las aguas residuales contaminadas con contaminantes orgánicos emergentes.

Palabras clave: contaminación acuática, biodegradación, procesos de oxidación avanzada.

Processos de tratamento de águas residuárias para a remoção de contaminantes orgânicos emergentes

RESUMO

Os contaminantes orgânicos emergentes formam um grupo de substâncias bastante heterogêneas cuja característica comum é que causam efeitos negativos em organismos aquáticos, por isso, devem ser removidas do meio. Lamentavelmente, os processos convencionais que operam nas plantas de tratamento de águas residuárias, principalmente do tipo biológico, são ineficientes na degradação destas substâncias. Por esta razão, é necessária a avaliação e a otimização dos tratamentos para torná-los mais eficientes, incluindo os processos oxidativos avançados e de filtração por membranas. No entanto, ambas as técnicas têm desvantagens que podem limitar a aplicação isolada delas, de modo que é proposta a combinação dessas tecnologias com processos biológicos como a melhor solução para o tratamento de águas residuárias contaminadas com contaminantes emergentes.

Palavras-chave: poluição da água, biodegradação, processos oxidativos avançados.

Wastewater treatment processes for the removal of emerging organic pollutants

ABSTRACT

Emerging organic pollutants form a very heterogeneous group of substances that have negative effects on aquatic organisms, so they should be removed from the environment. Unfortunately, conventional processes in wastewater treatment plants, especially biological ones, are inefficient in the degradation of these substances. It is therefore necessary to evaluate and optimize the effectiveness of the treatments, including advanced oxidation and membrane filtration processes. However, both techniques have drawbacks that may limit their stand-alone application, so it is proposed that the best solution may be to combine these technologies with biological processes to treat wastewater contaminated with emerging organic pollutants.

Keywords: water pollution, biodegradation, advanced oxidation processes.

1. INTRODUCCIÓN

Se denominan contaminantes orgánicos emergentes (COEs), o nuevos contaminantes, a aquellas sustancias cuya presencia en el ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma, dado el factor de riesgo que presentan para los seres vivos (Barceló, 2003).

Algunos de estos contaminantes aún no están incluidos en la legislación de ningún país a nivel mundial, o no existe una regulación legal que determine las concentraciones máximas admisibles de los mismos en el ambiente. Sin embargo, en los últimos 10 años han empezado a ser cuantificados en aguas y en otras matrices ambientales, reconociéndose como contaminantes potencialmente peligrosos que pueden producir daños a la población humana y a los ecosistemas, por lo que podrían ser candidatos a ser incluidos en normativas específicas (Barceló, 2003; Kitamura et al., 2005).

La lista de nuevos contaminantes incluye sustancias bioacumulables, persistentes y tóxicas; tales como productos de higiene y cuidado personal, productos farmacéuticos, drogas de abuso, surfactantes, aditivos industriales, y una gran variedad de compuestos químicos. La incidencia y la contribución de riesgo no están aún disponibles para la mayoría de estos contaminantes debido, principalmente, al desafío analítico que impone el gran número de sustancias a monitorear. De ahí, la dificultad de predecir sus efectos sobre la salud del ser humano y del resto de seres vivos (Barceló, 2003; Oller et al., 2011). No obstante, se ha probado que un gran número de COEs son capaces de alterar el sistema endocrino, bloqueando o perturbando las funciones hormonales de los organismos, provocando la feminización y hermafroditismo de los mismos, disminución de la fertilidad y de la eficacia del apareamiento, e incluso pueden incrementar la incidencia de diferentes tipos de cáncer. La Tabla 1 recoge un resumen de los principales efectos que producen algunas de estas sustancias sobre los seres vivos, incluido el ser humano.

Una de las principales fuentes de entrada de estas sustancias al medio son principalmente las aguas residuales no tratadas y los efluentes procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales, las cuales no están actualmente diseñadas para tratar este tipo de sustancias (Petrovic et al., 2003; Andreozzi et al., 2003). Por lo tanto, una alta proporción de estos compuestos entran con una gran toxicidad al medio acuático, alterando acuíferos y sistemas fluviales y marinos entre otros (Dougherty et al., 2010).

Tabla 1. Efectos sobre los seres vivos de los principales grupos de COEs.

COEs	Aplicaciones	Efectos sobre la salud
Fármacos y drogas de abuso	Esteroides y anticonceptivos	Feminización en machos ^a .
	Antibióticos (sulfonamidas, penicilina, tetraciclinas, etc.)	Resistencia microbiana. Alteración de la cadena trófica ^a .
Aditivos industriales	Bisfenol-A (fabricación de plásticos)	Actividad estrogénica en ratas y hormonal en seres humanos. Aumento del riesgo de cáncer de mama ^a . Agente anti-andrógeno. Provoca feminización en machos ^a .
	Ftalatos (fabricación de plásticos, juguetes para bebés y suelos)	Alteraciones en el embarazo y abortos involuntarios ^a .
	Alquilfenoles (fabricación de detergentes)	Alteraciones en el desarrollo del proceso reproductivo ^a .
Productos de higiene y cuidado personal	Fragancias con almizcle	Poder cancerígeno en roedores ^a .
	Parabenos (agentes bactericidas y antifúngicos en comidas y cosméticos)	Actividad estrogénica ^a .
	Desinfectantes y antisépticos (fabricación de pastas de dientes, jabón de manos y cremas para el acné; ej. triclosan)	Resistencia microbiana y biocida ^a .
Surfactantes	Compuestos perfluorados (ej ácido perfluorooctanoico)	Cancerígeno ^b .

Fuente: ^aBolong et al., 2009; ^bFarré et al., 2008

Aunque estas sustancias están presentes en las aguas en bajas concentraciones, pueden llegar a tener un importante impacto en los ecosistemas. Por ello, es necesario evaluar tratamientos que en lo posible sean económicamente viables, fáciles de emplear, y principalmente eficientes en la remoción de estos contaminantes. Actualmente, los procesos de oxidación avanzada y de filtración por membranas, así como la combinación de estas tecnologías con sistemas biológicos, como es el caso de los bioreactores de membrana, se encuentran entre los tratamientos que están siendo evaluados para la eliminación de COEs (Oller et al., 2011).

A continuación, se presenta una breve descripción de los tratamientos biológicos convencionales, así como de la aplicabilidad de los mismos y de su combinación con procesos de oxidación avanzada y de filtración por membranas para la eliminación y/o reducción de COEs de las aguas residuales.

2. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE COEs

Los procesos para la remoción de contaminantes de las aguas pueden ser de tipo físico, químico o biológico. Los tratamientos biológicos emplean microorganismos (bacterias, hongos, protozoos y algas) para llevar a cabo la eliminación de aquellos componentes indeseables del agua, aprovechando su actividad metabólica, y obtener, así, un efluente final que pueda ser vertido al medio (Oller et al., 2011).

Los procesos de biodegradación se llevan a cabo en reactores biológicos. El diseño y las condiciones de operación de los mismos (pH, temperatura y carácter aerobio o anaerobio del

sistema) buscan mantener en cada momento las condiciones óptimas para el crecimiento microbiano. Considerando estos aspectos, existen múltiples formas de operar dependiendo de las características del agua y de la carga orgánica a tratar (Oller et al., 2011). Dentro de las distintas modalidades de tratamiento se encuentran los procesos biológicos aerobios y anaerobios. Los sistemas aerobios, a su vez, presentan distintas posibilidades de operación, tales como: (1) procesos de lodos activos, con diferentes variantes: aireación prolongada, contacto-estabilización y reactor discontinuo secuencial, entre otros; (2) cultivos fijos, en los que los microorganismos se inmovilizan en la superficie de materiales sólidos (biomasa soportada), destacándose los filtros percoladores, también conocidos como lechos bacterianos o filtros biológicos (Kitamura et al., 2005). Por su parte, los procesos biológicos anaerobios, como los UASBs, son complejos. En ellos intervienen bacterias, tanto anaerobias estrictas como facultativas; las cuales, a través de una serie de etapas (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis) y en ausencia de oxígeno, degradan los compuestos orgánicos, produciendo metano y dióxido de carbono, principalmente (Kitamura et al., 2005).

A pesar de que en la actualidad los tratamientos biológicos se han catalogado como la tecnología más viable en el tratamiento de aguas residuales domésticas y de algunas industriales, de la revisión de la literatura actual se deduce que estos sistemas sólo generan una eliminación parcial de los COEs; siendo la mayoría de los mismos descargados al medio receptor. Por ejemplo, Johnson y Sumpter (2001) revelaron que los lodos activos y los filtros percoladores, a pesar de que pueden convertir rápidamente compuestos orgánicos en biomasa, solamente son capaces de eliminar una parte de dichos contaminantes. Por su parte, Urase y Kikuta (2005), utilizaron el proceso de lodos activos para la eliminación de fármacos como el diclofenaco y el ibuprofeno, transformándose en especies iónicas y permaneciendo en la línea de aguas. Para su eliminación, se requirió el empleo de condiciones ácidas, condiciones en las que no es posible llevar a cabo procesos de degradación biológica. De igual modo, Mastrup et al. (2001) concluyeron que los procesos de biodegradación eliminan menos del 10% de los estrógenos naturales y sintéticos del afluente y, aunque se absorbe una cantidad considerable de los mismos en la línea de fangos, la mayor parte de ellos siguen siendo solubles en el efluente.

Estudios realizados en Canadá (Servos et al., 2005) y Brasil (Ternes et al., 1999) relativos a la utilización de filtros biológicos, revelaron la incapacidad de dichos procesos de retener COEs debido al bajo tiempo de retención de lodos (TRL) y de retención hidráulica (TRH) con los que operan. Un aumento de ambos tiempos de retención, se traduce en un aumento de la eficacia de eliminación de tales sustancias. Asimismo, Clara et al. (2005), señalaron que podrían conseguirse efluentes con bajos niveles de concentración de los COEs operando con un TRL mayor a 10 días a una temperatura de 10 °C. Servos et al. (2005) observaron que plantas con un TRH mayor a 27 días y un TRL mayor a 35 días tienen, aparentemente, mayores tasas de eliminación de sustancias con actividad estrogénica. De este hecho se deduce que operar con grandes tiempos de retención contribuye a mejorar la remoción de este tipo de sustancias; si bien, deberá evaluarse la aplicabilidad efectiva de grandes tiempos de retención a escala industrial.

Por otro lado, se ha demostrado que el grado de nitrificación afecta a los sistemas de tratamiento biológico e influye en la eliminación de COEs (Servos et al., 2005). Este hecho es indicativo de que la nitrificación contribuye a la mejora de la diversidad microbiana y de sus condiciones de crecimiento, mejorando la eficacia de los procesos de transformación biológica. De hecho, previamente, Layton et al. (2000) encontraron que aquellos fangos con bajo grado de nitrificación presentaban bajo poder de degradación del etinilestradiol. Además, ese mismo año, Vader et al. (2000) analizaron fangos con bajo y alto grado de nitrificación, demostrando que aquellos fangos con bajo grado no eran capaces de degradar esta sustancia.

De este modo, los sistemas biológicos convencionales, al igual que sucede con los tratamientos físico-químicos tradicionales, como la coagulación y floculación, no son capaces de remover y degradar completamente COEs (Bolong, 2009).

3. ALTERNATIVAS AL EMPLEO DE PROCESOS BIOLÓGICOS CONVENCIONALES

En los últimos años, se ha estudiado el empleo tanto de procesos de oxidación avanzada como de filtración por membranas, como alternativas al uso de tratamientos biológicos convencionales para el tratamiento de COEs.

3.1. Procesos de filtración por membranas

Los procesos de filtración por membranas consisten en el empleo de membranas con distintos tamaños de poro (microfiltración (MF), 1-0.1 μm ; ultrafiltración (UF), 0.1-0.01 μm ; nanofiltración (NF), 0.01-0.001 μm), así como de membranas selectivas semipermeables (ósmosis inversa (OI), tamaño de poro $< 0.001 \mu\text{m}$).

En los últimos tiempos, la aplicación de membranas para el tratamiento de aguas ha aumentado considerablemente. Una de las grandes ventajas que presentan estos sistemas de filtración es que son capaces de retener un gran número de sustancias contaminantes en las aguas, entre ellos los COEs; sin embargo, no permiten la degradación de las mismas, por lo que dichos contaminantes se concentran en forma de residuos sólidos, requiriendo de un tratamiento adicional posterior, y, por tanto, encareciendo los costos del proceso (Homem y Santos, 2011).

En este sentido, y con el fin de superar estas limitaciones, los bioreactores de membrana se posicionan como una de las tecnologías más competitivas capaces de degradar contaminantes como los COEs.

3.1.1. Bioreactores de membrana (BRMs)

Los BRMs pueden definirse como aquellos sistemas en los que se combina la filtración por membranas con la degradación biológica, usando fangos activos (Mutamim et al., 2012), consiguiendo tanto la retención física de los contaminantes como su biodegradación.

En un BRM, el proceso de filtración puede estar situado en el exterior o en el interior del reactor biológico; por tanto, existen dos configuraciones posibles: (1) bioreactores con membrana externa (BRMEs) y (2) bioreactores con membrana sumergida (BRMSs). De éstos, los BRMSs, podrían considerarse como sistemas más asequibles para el tratamiento de contaminantes de las aguas residuales (Mutamin et al., 2012). Por otro lado, los BRMs, al igual que los procesos biológicos convencionales, pueden ser anaerobios o aerobios, siendo los primeros menos eficientes en la degradación de contaminantes (Mutamin et al., 2012).

Se ha probado que los BRMs tienen muchas ventajas en comparación con los procesos biológicos convencionales, entre las que se encuentran: (1) la unidad de tratamiento es de pequeño tamaño; (2) la producción de fangos es reducida y la calidad del efluente es alta, con posibilidades de reutilización; (3) son sistemas que presentan flexibilidad de operación; (4) son capaces de resistir altas cargas orgánicas; y (5) presentan gran capacidad para retener y degradar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos (Mutamim et al., 2012).

En la actualidad, existen bastantes artículos que reportan el uso de los BRMs para el tratamiento de aguas residuales tanto urbanas como industriales; no obstante, hay pocos trabajos que describan cómo es el comportamiento de los COEs en el interior de un bioreactor de membrana. Si bien, diversos autores han probado la eficiencia de estos sistemas en la remoción de ciclofosfamida y ciprofloxacina, mediante el empleo de un BRM con MF y UF (Zaviska et al., 2013); de antibióticos del grupo de las quinolonas, utilizando un BRM aerobio

(Dorival-García, 2013); o de bisfenol-A, a partir de un BRMS con UF, consiguiendo en este caso remociones del orden del 99% (Seyhi et al., 2013); entre otros COEs.

Como sucede con los procesos biológicos convencionales, además del pH, temperatura y comunidad microbiana que opera en el reactor, el TRL es uno de los parámetros de mayor relevancia en el funcionamiento de estas tecnologías. Mayores TRLs consiguen mayores tasas de degradación de COEs, como demostraron Tambosi et al. (2010) en sus estudios con diversos tipos de fármacos y antibióticos.

Por otro lado, las propiedades físico-químicas de los COEs juegan un importante papel en la capacidad de adsorción de estas sustancias por parte de la biomasa de los BRMs para su posterior degradación. Los compuestos hidrofóbicos (ej. bisfenol-A y antibióticos del grupo de los macrólidos) tienen tendencia a ser adsorbidos en el fango, al igual que los compuestos cargados positivamente, pues la biomasa está cargada negativamente (Dolar et al., 2012; Seyhi et al., 2013). En cuanto a los COEs medianamente solubles en agua y con limitada biodegradabilidad (ej. sulfametoxazol), serán parcialmente removidos. Por su parte, aquellos compuestos hidrofílicos y rápidamente metabolizables (ej. metronidazol) serán fácilmente degradados (Dolar et al., 2012). Sin embargo, cuando los compuestos son altamente hidrofílicos y no metabolizables no serán retenidos ni degradados por un BRM. En este sentido, podría plantearse la posibilidad de acoplar un BRM como pre-tratamiento a un proceso de ósmosis inversa, donde la exclusión por tamaño y las fuerzas electrostáticas se encargarían de retener dichos contaminantes (Dolar et al., 2012). En este caso, dado que se trata de un proceso combinado, el volumen de fangos generados sería menor que si se tratara de un proceso de OI aislado; si bien, sigue sin solucionarse el problema de la contaminación, lo cual deberá ser tenido en cuenta en futuras aplicaciones a nivel industrial.

Además de la incapacidad de degradar sustancias muy solubles en agua y recalcitrantes, los BRMs, como el conjunto de procesos de filtración por membranas, presentan entre sus desventajas la colmatación de la membrana y los altos costos de operación y mantenimiento del equipo (Le-Clech, 2006). Con el fin de evitar que se lleve a cabo este fenómeno de colmatación, el empleo de procesos de oxidación avanzada como pre-tratamiento a los BRMs podría posicionarse como una de las alternativas más prometedoras para el tratamiento de efluentes con COEs.

3.2. Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Hoy en día, existen evidencias de que los POAs pueden ser uno de los sistemas más eficientes para la eliminación de contaminantes (Oller et al., 2011).

Los POAs fueron definidos por Glaze et al. (1987) como aquellos procesos químicos en los que se generan radicales hidroxilo (OH), los cuales actúan como fuertes oxidantes, capaces de degradar una gran cantidad de contaminantes orgánicos (Glaze et al., 1987; Munter, 2001).

En rasgos generales, los POAs consisten en la aplicación de un agente oxidante (O_3 , H_2O_2 , etc.) combinado con un agente catalítico (TiO_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc.) y la posibilidad de utilizar una fuente de energía (radiación UV, energía eléctrica y/o ultrasonidos), siendo los procesos más comunes: la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , el proceso Fenton y foto-Fenton, el sistema UV/ H_2O_2 , la ozonización, y la electro-oxidación.

Se han reportado diversos estudios que demuestran la eficacia de los POAs en el tratamiento de efluentes con COEs. Entre ellos, cabe citar los estudios realizados por Chiang et al. (2004), sobre la degradación del bisfenol-A a partir de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , encontrando su completa degradación y mineralización a pH 3 tras 120 minutos de reacción. En lo que se refiere al tratamiento de antibióticos, se ha investigado la aplicabilidad del proceso Fenton y foto-Fenton, entre otros sistemas, para la remoción de sulfonamidas, tetraciclinas, metronidazol y β -lactamasas (Arslan-Alaton et al., 2004; Shemer et al., 2006;

Bautitz y Nogueira, 2007). Los resultados de estos estudios muestran que el proceso foto-Fenton proporciona mejores grados de remoción de estas sustancias en comparación con el proceso Fenton, probablemente debido a la mayor cantidad de radicales hidroxilo libres generados (Pignatello et al., 2006).

Una de las ventajas más importante de estas tecnologías es su capacidad de oxidar contaminantes refractarios, resistentes a ser degradados por otros métodos convencionales. Sin embargo, estos sistemas presentan limitaciones en el tratamiento de aguas con altas cargas orgánicas y, aunque suelen operar a presión y temperaturas cercanas a las condiciones ambientales, su costo es elevado, en particular, por el consumo energético y por el costo de los reactivos a utilizar. Además, los subproductos formados durante los procesos de reacción pueden ser más tóxicos y resistentes a su completa degradación química que los compuestos de origen. Tal es el caso del uso de O_3 para la degradación de COEs, pues a pesar de que alcanza altos grados de remoción, el porcentaje de mineralización no es demasiado alto y se generan subproductos de degradación que pueden llegar a ser mucho más tóxicos que los compuestos de partida, como se recoge en el trabajo realizado por Homem y Santos (2011).

Como consecuencia de estos inconvenientes, y con el fin de abaratar costos, se han reportado diversas investigaciones que combinan los POAs con procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales. La posición que puede ocupar el POA, actuando como post-tratamiento o pre-tratamiento del sistema biológico, va a depender de la naturaleza, concentración y toxicidad asociada al COE que se desee eliminar en cada caso. Por ejemplo, si el COE a eliminar es de alta toxicidad, el sistema biológico será posterior al POA; por el contrario, si el afluente a tratar presenta alta carga orgánica, con compuestos fácilmente biodegradables, pero con algunos recalcitrantes y no tóxicos, lo recomendable es utilizar en primer lugar el proceso biológico, para seguir con el POA. A modo de ejemplo, destaca el trabajo realizado por Arslan-Alaton et al. (2004), quienes utilizaron la ozonización y el sistema O_3/H_2O_2 a diferentes concentraciones antes de someter un efluente con penicilina a un tratamiento biológico de lodos activos. El resultado de esta investigación fue la eliminación del 83% de la DQO no biodegradable. Por su parte, Gunnarsson et al. (2009) realizaron el tratamiento de sustancias estrógenas en un proceso combinado de ozonización y reactor de lecho móvil después de haber sido sometido a un tratamiento convencional de lodos activos.

Así, la combinación de POAs con sistemas biológicos podría minimizar costos en las tareas de reducción del grado de contaminación del agua, al optimizar el costo de los reactivos utilizados por las tecnologías de oxidación y el tiempo empleado por parte de los distintos tratamientos biológicos. Incluso, cabe destacar que estas mismas ventajas se potencian cuando se combinan POAs con BRMs, ya que los BRMs son más eficientes que los sistemas biológicos convencionales.

4. CONCLUSIONES

La existencia de contaminantes emergentes en el ambiente es un hecho que no puede ser ignorado debido a los efectos adversos que presentan sobre el ser humano y el resto de seres vivos. Es por ello que se requiere de su continua monitorización, regulación y eliminación de los cuerpos de agua.

Como se ha visto, existen evidencias que demuestran que los sistemas convencionales de tratamiento biológico en la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes de los sistemas acuáticos es insuficiente. De modo que se hace necesaria la aplicación de técnicas eficientes en la eliminación de estas sustancias, tales como los POAs y los procesos de filtración por membranas.

La aplicación de estas alternativas permite obtener resultados satisfactorios en la remoción de contaminantes orgánicos. Sin embargo, cada una de ellas presenta

inconvenientes asociados. En el caso de los POAs, a pesar de que algunos de ellos son capaces de aprovechar la radiación solar, suelen ser tecnologías bastante costosas y en ocasiones generan subproductos más persistentes y tóxicos que los compuestos originales. Por su parte, los procesos de filtración por membranas pueden sufrir colmatación cuando se tratan efluentes con altas cargas orgánicas, y además, tienen el problema de la generación de un nuevo residuo sólido, el cual debe de seguir un tratamiento adicional posterior.

Por todo ello, la combinación de POAs y procesos de filtración por membranas con sistemas de tipo biológico se postula como una posible alternativa para la eliminación de COEs.

5. REFERENCIAS

- ANDREOZZI, R.; RAFFELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, n. 50, p. 1319–1330, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00769-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00769-5)
- ARSLAN-ALATON, I.; DOGRUEL, S.; BAYKAL, E.; GERONE, G. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. **Journal of Environment Manager**, v. 73, n. 2, p. 155-163, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.06.007>
- BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 14-16, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01106-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01106-3)
- BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process-solar irradiation and matrix effect. **Journal of Photochemistry and Photobiology A.**, v. 187, p. 33-39, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.09.009>
- BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, p. 229-246, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>
- CHIANG, K.; LIM, T. M.; TSEN, L.; LEE, C. C. Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂. **Applied Catalysis A: General**, 261, pp. 225-237, 2004.
- CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 39, p. 4797-4807, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.015>
- DOLAR, D.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; MORENO, J.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I. et al. Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR-RO. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239-240, p. 64-69, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.029>

- DORIVAL-GARCÍA, N.; ZAFRA-GÓMEZ, A.; NAVALÓN, A.; GONZÁLEZ, J., VILCHEZ, J. L. Removal of quinolone antibiotics from wastewaters by sorption and biological degradation in laboratory-scale membrane bioreactors. **Science of the Total Environment**, v. 442, p. 217-328, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.026>
- DOUGHERTY, J.; SWARZENSKI, P.; DINICOLA, R.; REINHARD, M. Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. **Journal of Environmental Quality**, v. 39, p. 1173-1180, 2010. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2009.0189>
- FARRÉ, La M.; PÉREZ, S.; LANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 991-1007, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>
- GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 9, n. 4, p. 335-352, 1987. <http://dx.doi.org/10.1080/01919518708552148>
- GUNNARSSON, L.; ADOLFSSON-ERICI, M.; BJÖRLENIUS, B.; RUTGERSSON, C.; FÖRLIN, L.; LARSSON, D. Comparison of six different sewage treatment processes reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. **Science Total Environmental**, v. 407, n. 19, p. 5235-5242, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.018>
- HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics form aqueous matrices – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 2304-2347, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>
- JOHNSON, A. C.; SUMPTER, J. P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 24, p. 4697-4703, 2001. <http://dx.doi.org/10.1021/es010171j>
- KITAMURA, S.; SUZUKI, T.; SANO, S.; KOHTA, R.; JINNO, N.; SUGIHARA, K. et al. Comparative Study of the Endocrine-Disrupting Activity of Bisphenol A and 19 Related Compounds. **Toxicological Sciences**, v. 84, n. 2, p. 249-259, 2005. <http://dx.doi.org/10.1093/toxsci/kfi074>
- LAYTON, A.; GREGORY, B.; SEWARD, J.; SCHULTZ, T.; SAYLER, G. Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment system in Tennessee USA. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 3925-3931, 2000. <http://dx.doi.org/10.1021/es9914487>
- LE-CLECH, P.; CHEM, V.; FANE, T. A. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 284, p. 17-53, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019>
- MASTRUP, M.; JENSEN, R. L.; SCHAFER, A. I.; KHAN, S. Modelling an important tool water recycling technologies. In: SCHÄFER, A. I.; WAITE T. D.; SHERMAN, P. **Recent advances in water recycling technologies**. Brisbane: [s.n.], 2001. p. 103-112.

- MUNTER, R. Advanced oxidation processes—current status and prospects. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 59–80, 2001.
- MUTAMIM, N. S. A.; NOOR, Z. Z.; HASSAN, M. A. A.; OLSSON G. Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review. **Desalination**, v. 305, p. 1–11, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.033>
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. **The Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
- PETROVIC, M.; DÍAZ, A.; VENTURA, F.; BARCELÓ, D. Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compound and their halogenated derivatives during drinking water production. **Environmental Science & Technology**, v. 27, p. 4442–4448, 2003. <http://dx.doi.org/10.1021/es034139w>
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380500326564>
- SERVOS, M. R.; BENNIE, D. T.; BURNISON, B. K.; JURKOVIC, A.; MCLNNIS, R.; NEHELI, T. et al. Distribution of estrogens, 17- β estradiol and estrone in Canadian municipal wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 336, p. 155–170, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.025>
- SEYHI, B.; DROGUI, P.; BUELNA, G.; AZAIS, A.; HERAN, M. Contribution of a submerged membrane bioreactor in the treatment of synthetic effluent contaminated by Bisphenol-A: Mechanism of BPA removal and membrane fouling. **Environmental Pollution**, v. 180, p. 229–235, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.028>
- SHEMER, H.; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 63, n. 2, p. 269–276, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.029>
- TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; FAVIER, M.; GEBHARDT, W.; JOSÉ, H. J.; SCHRÖDER, H. F.; PERALTA MUNIZ, R. F. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. **Desalination**, v. 261, p. 148–156, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.014>
- TERNES, T.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—II. Aerobic batch experiments with activated sludge. **Science of the Total Environment**, v. 225, p. 91–99, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00335-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00335-0)
- URASE, T.; KIKUTA, T. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the environment in the activated sludge process. **Water Research**, v. 39, p. 1289–1300, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.015>

-
- VADER, J.; VAN GINKEL, C.; SPERLING, F.; DE FONG, F.; DE BOER, W.; DE GRAAF, J. Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge. **Chemosphere**, v. 41, p. 1239–1243, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00556-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00556-1)
- ZAVISKA, F.; DROGUI, P.; GRASMICK, A.; AZAIS, Z.; HERÁN, M. Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds. **Journal of Membrane Science**, v. 429, p. 121-129, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.022>