

Avaliação da degradação fotocatalítica do metronidazol em solução aquosa utilizando espectrofotometria**Evaluation of metronidazole photocatalytic degradation in aqueous solution using spectrophotometry**

DOI:10.34117/bjdv6n8-189

Recebimento dos originais: 13/07/2020

Aceitação para publicação: 13/08/2020

Luiza Barbosa Petersen Mendes

Mestre em Eng. Química

Instituição: Universidade Federal Fluminense

Endereço: Rua Passo da Pátria, 156, São Domingos- Niterói, RJ

E-mail: luizabpm@yahoo.com.br

Luciane Pimentel Costa Monteiro

Doutorado em Eng. Civil

Instituição: Universidade Federal Fluminense;

Endereço; Rua Passo da Pátria, 156, São Domingos, Niterói, RJ;

E-mail: lucianemonteiro@predialnet.com.br

Leandro Vahia Pontual

Mestre em Eng. Civil

Instituição: Universidade Federal Fluminense

Endereço; Rua Passo da Pátria, 156, São Domingos, Niterói, RJ

E-mail: leandrovahiapontual@gmail.com

RESUMO

A qualidade das águas para abastecimento humano tem se mostrado uma preocupação crescente, já que estas são utilizadas como fonte de abastecimento para população. É sabido que as técnicas convencionais de tratamento de efluente e água não são eficientes na remoção de contaminantes conhecidos como micropoluentes emergentes, tais como os fármacos. Neste sentido, este trabalho avaliou o processo de fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 e ZnO como catalisadores, na degradação do antibiótico metronidazol (MTZ) em solução aquosa. Os experimentos foram realizados em foto-reatores de escala laboratorial, com controle de temperatura. Como fonte de irradiação foram usadas duas lâmpadas de luz UV de 6 W durante 120 minutos. A degradação do metronidazol foi estudada a partir de soluções padrões, considerando as concentrações de 6 mg L⁻¹ e 24 mg L⁻¹. A avaliação da presença e concentração do MTZ, assim como os resultados obtidos após a fotocatalise, foram feitos a partir da espectrofotometria UV/Visível. A atividade catalítica de ambos os catalisadores indica que o ZnO apresenta maiores taxas de oxidação que o TiO_2 quando ambos os catalisadores foram comparados nas mesmas condições.

Palavras-chave: Antibióticos, Metronidazol, Fotocatalise heterogênea, Espectrofotometria UV/visível.

ABSTRACT

Water quality has been an increasing concern, since these are used as a source of supply for the population. It is known that conventional effluent and water treatment techniques are not efficient in the removal of contaminants known as emerging micropollutants, such as drugs. Thus, this study evaluated the effectiveness of the heterogeneous photocatalysis process, using TiO₂ and ZnO as catalysts, in the degradation of the antibiotic metronidazole in aqueous solution. The experiments were carried out in a laboratory-scale flow reactor with temperature control. Two UV lamps of 6 W were used as source of irradiation for 120 minutes. The degradation of metronidazole was performed from standard antibiotic solutions, considering the concentration of 6 mg L⁻¹ and 24 mg L⁻¹. An evaluation of the presence and concentration of metronidazole, as well as the results after photocatalysis, was performed through the UV-vis spectrophotometry technique. The catalytic activity of both catalysts indicates that ZnO presents higher oxidation rates than TiO₂ when both catalysts were compared under the same conditions.

Keywords: Antibiotics, Metronidazole, Heterogeneous photocatalysis, UV-vis spectrophotometry.

1 INTRODUÇÃO

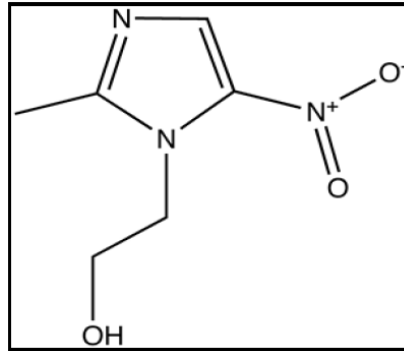
De acordo com ARIAS [1], muitas pesquisas tem sido feitas em relação aos compostos farmacêuticos, já que os mesmos são considerados como uma classe emergente de contaminantes aquáticos. Tais compostos foram detectados em águas subterrâneas e superficiais. A periculosidade ou a toxicidade no ambiente dá-se justamente pelas substâncias que geralmente são desenvolvidas com o objetivo de combater determinadas doenças em seres humanos, mas que também podem afetar outros organismos vivos de uma forma ainda pouco estudada.

Após a sua ingestão e subsequente excreção sob a forma de compostos não metabolizados ou não modificados estes compostos podem contaminar os ambientes aquáticos ainda que tenham passado por tratamentos primários. Diversas pesquisas demonstraram que alguns compostos farmacêuticos não são eliminados durante os tratamentos de águas residuais e também não são biodegradados no ambiente [9,14]. Efetivamente, muitos compostos farmacêuticos são frequentemente encontrados em estações de tratamento de esgoto erios em baixas concentrações. [6,7]. Outras fontes de poluição por compostos farmacêuticos são as emissões diretas de locais de produção e disposição inadequada de medicamentos. Por isso, também se faz necessário tratar adequadamente os efluentes que contêm produtos farmacêuticos antes de serem lançados ou tratar águas de admissão para estações de tratamento de água.

O metronidazol (MTZ), de nome químico 1- (β- hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol (Figura 1), pertence à família dos nitroimidazóis e tem propriedades antimicrobianas (antibacteriana e antiprotozoário), sendo utilizado no tratamento contra agentes gram-negativos anaeróbios, bacilos gram-positivos e contra cocos anaeróbios. O principal uso relatado para o metronidazol é no

tratamento contra *Trichomonas vaginalis* e *Giardia lamblia* [7]. Esse composto é o principal fármaco do grupo do nitroimidazóis, possuindo atividade tóxica contra microorganismos, atacando a molécula de DNA dos mesmos [8].

Figura1: Fórmula estrutural do metronidazol



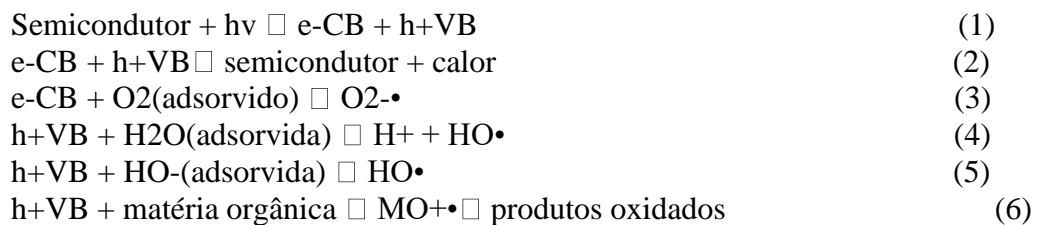
Os métodos empregados, tais como processos físicos, químicos e biológicos, atualmente nas estações de tratamento de esgoto (ETE) e de água (ETA) não são suficientes para remover totalmente estas substâncias[2]. De acordo com BUTH [8], a análise de águas tratadas, provenientes de estações municipais na Alemanha, mostra concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ de antibióticos, hormônios, agentes antimicrobianos e esteróides. No Brasil, assim como em diversos países em desenvolvimento, existe uma expectativa maior de aparecimento de moléculas orgânicas complexas nas águas naturais por consequência da falta de sistemas públicos de coleta de esgoto. Segundo os dados mais recentes do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), divulgados em janeiro de 2017 e referentes a 2015, apenas 50,3% dos brasileiros têm acesso à coleta de esgoto, o que significa que mais de 100 milhões de pessoas utilizam medidas alternativas para lidar com os dejetos – seja através de uma fossa, seja jogando o esgoto diretamente em rios.

Uma das alternativas disponíveis, com grande potencial de aplicabilidade para contornar os problemas ambientais provenientes da poluição causada por compostos farmacêuticos, são os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes processos se baseiam na geração de radicais livres (radical hidroxila – $\text{OH}\cdot$) que possuem elevado potencial de oxidação e rápida cinética de reação que acarretam grande capacidade de mineralizar completamente os microcontaminantes e não somente a sua transferência de fase.

Diante dos POAs possíveis, a fotocatalise heterogênea pode ser usada para eliminar compostos orgânicos e inorgânicos de águas residuais na presença de semicondutores. O método tem se mostrado eficaz na mineralização dos medicamentos e dos seus metabólitos na fase aquosa. Embora o TiO_2 seja o semicondutor mais empregado na fotocatalise, recentemente o ZnO tem

recebido maior atenção devido seu baixo custo e elevada atividade em vários processos fotoquímicos, apresentando energia de “band gap” similar à do TiO₂ (3,2 eV). De forma complementar, alguns trabalhos publicados mostraram que o ZnO apresenta maior eficiência que o TiO₂ na degradação de alguns contaminantes [11].

O processo fotocatalítico é iniciado quando um semicondutor absorve fótons com uma energia igual ou superior ao seu gap, promovendo os elétrons da banda de valência para o nível de energia da banda de condução (Eq. (1)). Os elétrons na banda de condução (e-CB) pode recombinar com as vacâncias fotogeradas (buracos, h+VB), diminuindo a eficiência do processo fotocatalítico (Eq. (2)). Por outro lado, os elétrons podem migrar para a superfície da partícula do catalisador sendo aprisionadas por moléculas de oxigênio adsorvidas, formando o ânion superóxido (O₂-•) e aumentando a eficiência do processo (Eq. (3)). Paralelamente, as vacâncias geradas na banda de valência (h+VB) podem ser presas na superfície do catalisador promovendo a divisão das moléculas de água adsorvidas ou geração de radical hidroxila (HO•) a partir do ânion hidróxido (Eqs. (4) e (5)). Os radicais hidroxila foram considerados os responsáveis pela oxidação de matéria orgânica devido à sua alta capacidade de oxidação. Finalmente, os buracos podem oxidar diretamente a matéria orgânica adsorvida conduzindo para intermediários oxidados (Eq. (6)) [12]:



Neste contexto, o principal objetivo desse trabalho foi avaliar a degradação do antibiótico metronidazol pelo processo de fotocatalise heterogênea a partir da técnica de espectrofotometria UV/Visível. Os experimentos fotocatalíticos foram realizados, utilizando o TiO₂ e ZnO como catalisadores, em um sistema contínuo com recirculação total. Os percentuais de degradação foram comparados e discutidos, com base no tempo, entre as duas concentrações definidas do MTZ (6 e 24 mg L⁻¹) e dos catalisadores (1,0 e 1,5 g L⁻¹).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

O metronidazol (100% de pureza) foi fornecido por uma empresa farmacêutica. Óxido de zinco P.A. (pureza mínima 99%) e dióxido de titânio (com grau de pureza de 99,4%, coloração

branca e na forma de pó) foram adquiridos da Synth e utilizados sem mais purificação. NaOH 1 M e H₂SO₄ 1 M foram obtidos da Merck e usados para ajustar o pH. A solubilização e as diferentes concentrações foram preparadas em água deionizada (DI).

2.2 REATOR FOTOCATALÍTICO

Para os experimentos fotocatalíticos foi utilizado um reator de fluxo em escala laboratorial de 200 mL, o qual não concentra irradiação UV e baseia-se na irradiação de uma lâmina de solução. O composto alvo passa em fluxo dentro de mangueiras de silicone e tubos de vidro delgado. Esse processo ocorreu dentro de uma incubadora para garantir a temperatura do processo em 20° C a fim de eliminar mais uma variável no estudo, ou seja, para que o experimento ocorresse sem a interferência da temperatura, e também evitar o caimento da taxa global de reação. E foi equipado com duas fontes de UV que possuem 2 lâmpadas de emissão de radiação UV, uma de onda curta (254nm) e a outra de onda longa (365nm), ambas de 6W de potência. Elas foram colocadas uma em cada lado dos tubos delgados onde estava passando a solução de MTZ.

Figura 2: Esquema do reator fotocatalítico



A solução foi mantida no escuro por 30 minutos com o intuito de alcançar o equilíbrio de adsorção. Após o período de equilíbrio, as lanternas e o agitador foram ligados. Uma amostra de 10 mL foi retirada a cada 30 minutos e conservada em recipiente escuro para posterior análise. Durante os experimentos, a solução do reator foi constantemente agitada e mantida a uma temperatura de 20°C por 120 minutos no máximo. A amostra foi filtrada usando membrana de filtração de 0,2 µm para eliminação do catalisador.

2.3 PARÂMETROS OPERACIONAIS

A concentração da solução do MTZ foi definida a partir de dados da literatura, onde a dose excretada de MTZ não modificado é considerada de 6-18% [12], e também a partir de estudos feitos em laboratório a fim de definir os melhores parâmetros a serem utilizados no estudo em questão.

As concentrações dos catalisadores TiO₂ e ZnO foram definidas a partir de dados da literatura [12,15] e de estudos feitos a fim de definir os valores ideais para o estudo. SHEMER [15] e PALOMINOS [12] concluíram que o aumento da concentração do catalisador acima de 0,5 g L⁻¹ produz uma melhoria na degradação do antibiótico. Desta forma, para uma solução de metronidazol de 6 e 24mg L⁻¹, as concentrações estudadas dos catalisadores foram 1,0 g L⁻¹ e 1,5 g L⁻¹.

O pH é considerado um fator importante, pois influencia a propriedade de carga da superfície do semicondutor. A partir dos dados da literatura [12, 3, 17] e, considerando o cenário da Estação de Tratamento de Esgoto, o pH estudo foi definido entre 6,5 e 7,0 para os dois catalisadores.

2.4 MÉTODO ANALÍTICO

Com a finalidade de se obter informações sobre absorção na região do visível da solução de MTZ, foram testadas algumas condições de análise, variando a concentração do MTZ no meio. As determinações espectrofotométricas foram efetuadas, à temperatura ambiente, usando um espectrofotômetro e cubetas de 10 mm.

A partir da leitura do branco e dos padrões preparados, foi confeccionada uma curva analítica e obtida a equação da reta correspondente.

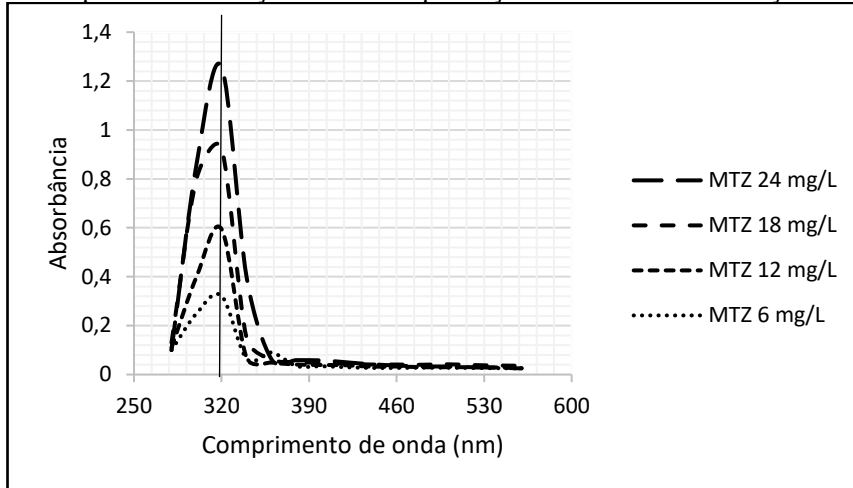
A avaliação foi realizada para acompanhar a degradação do metronidazol usando a técnica de espectrofotometria de absorção no UV/visível através do equipamento Espectrofotômetro Shimadzu UV 1800, caminho óptico de 10 mm, varredura em comprimentos de onda de 190 a 1100 nm. As análises foram realizadas a 25° C ± 2° C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

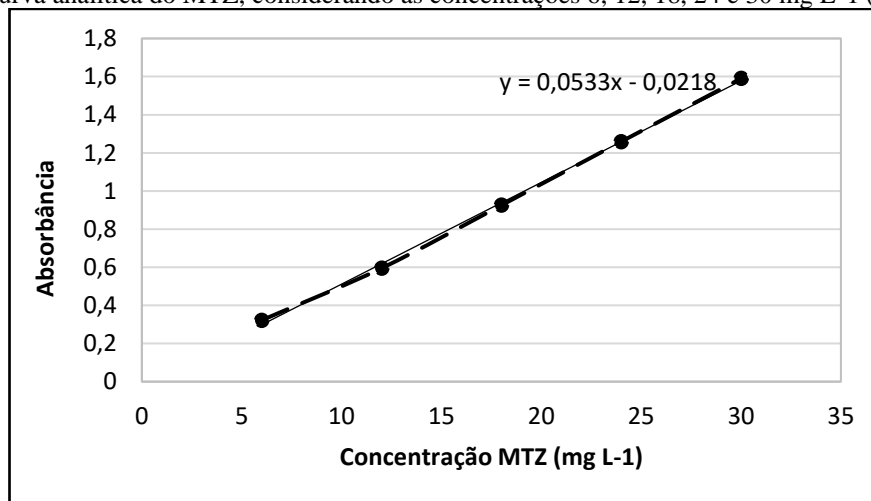
3.1 ESPECTRO DO MTZ

Os resultados obtidos para o comportamento espectrométrico do MTZ com o objetivo de elucidar melhor o mecanismo de absorção desse analito em diferentes concentrações. Os testes demonstraram que o composto apresenta máxima absorbância em 320 nm e que o espectro não se modifica em diferentes meios, conforme observado na Figura 3.

Figura3: Espectros de absorção UV-Vis na presença de diferentes concentrações de MTZ



Foi possível verificar que o composto sofreu aumentos da absorbância quando as concentrações foram aumentando e que não houve modificação significativa no perfil espectral. Não foram identificadas mudanças como o deslocamento do lambda máximo, ou aumento da linha base.

Figura4: Curva analítica do MTZ, considerando as concentrações 6, 12, 18, 24 e 30 mg L⁻¹ (R² = 0,9986)

A lei fundamental da espectrofotometria é a Lei de Beer-Lambert, comumente chamada de Lei de Beer. Esta lei relaciona a absorbância (A) com a concentração (c) da espécie absorvente, de acordo com a expressão: $A = \epsilon I c$, sendo ϵ a absorvidade e I a distância pela qual a luz se desloca. Sabendo que $I = 1$ cm, a equação fica: $A = \epsilon c$.

Com ajuste da curva da Figura 4 é possível determinar a absorvidade do MTZ a partir do coeficiente angular ($K=0,0533$) resultante do ajuste, como demonstrado abaixo:

$$\epsilon = K/I = 0,0533/1 = 0,0533 \text{ L/mg.cm} = 53,3 \text{ L/g.cm} \quad (7)$$

A partir do valor da absorvidade, pode-se calcular a absorvidade molar multiplicando pela massa molar do MTZ, como demonstrado a seguir:

$$\varepsilon = 53,3 \times 171 = 9114,3 \text{ L/mol.cm} \quad (8)$$

Estas informações são importantes para verificar a capacidade ou não do MTZ absorver a radiação UV, pois pode afetar negativamente o desempenho do fotocatalisador nas reações fotocatalíticas, visto que o MTZ se tornaria um concorrente para o fotocatalisador na captação da radiação.

Portanto, este resultado mostra que grande parte da radiação UV será absorvida pelo MTZ nas reações de fotocatalise, já que a sua absorvidade molar é elevada e isso implica diretamente na eficácia da absorção de luz pela substância. Dessa forma, pode-se concluir que a técnica é adequada para a determinação da degradação do MTZ e que baixas concentrações de substâncias podem facilmente ser detectadas.

3.2 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO MTZ

A avaliação da degradação foi realizada com base na redução da absorbância em um comprimento de onda de 320 nm. A amostra foi coletada no momento inicial (tempo 0), antes do processo de fotocatalise, e a cada 30 minutos até completar 120 minutos de reação.

A partir dos resultados da concentração e absorbância dos ensaios realizados com o ZnO foi possível verificar que houve alteração na concentração do MTZ no decorrer do tempo. Como a intensidade do pico de absorção é diretamente proporcional à concentração do MTZ, pode-se afirmar que do tempo 0 até o tempo de 120 minutos a concentração do MTZ diminuiu, visto que a absorbância também diminuiu neste período.

Considerando a avaliação do efeito da concentração do MTZ versus absorbância foi possível construir duas curvas analíticas (Figura 5) para os experimentos considerando $[\text{MTZ}] = 24 \text{ mg L}^{-1}$, duas curvas analíticas (Figura 6) para os experimentos com $[\text{MTZ}] = 6 \text{ mg L}^{-1}$ e também determinar o percentual de MTZ degradado no período de 120 minutos para os resultados apresentados.

Figura5: Curva analítica de MTZ 24 mg L-1 com ZnO 1,0 g L-1 e 1,5 g L-1

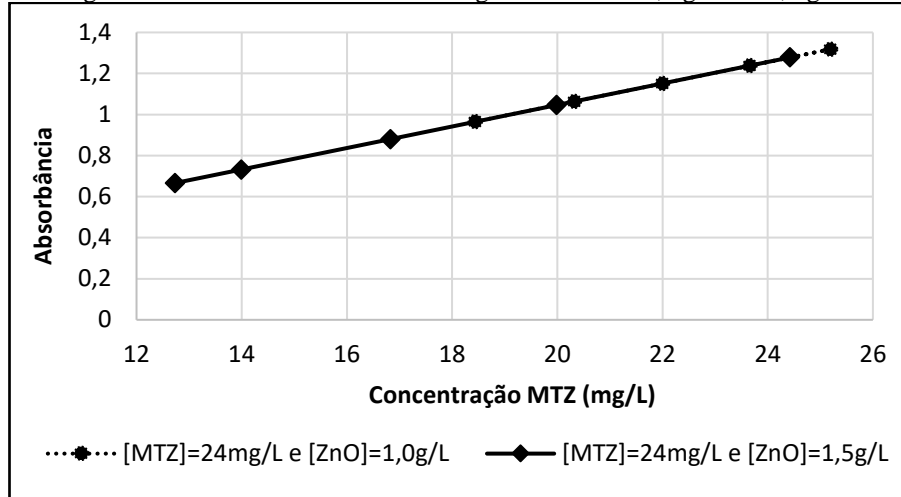
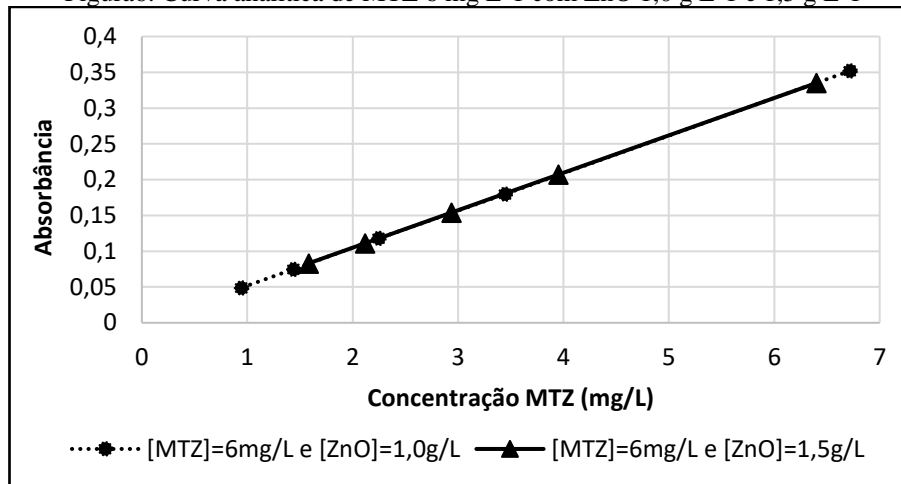


Figura6: Curva analítica de MTZ 6 mg L-1 com ZnO 1,0 g L-1 e 1,5 g L-1



A partir da concentração e absorvância dos ensaios realizados com o TiO₂ foi possível verificar que não houve alteração significativa na concentração do MTZ no decorrer do tempo.

O fator determinante que impossibilitou a leitura correta das concentrações foi a presença de TiO₂ nas amostras após a filtração. Por esse catalisador também apresentar absorvância no comprimento de onda utilizado para leitura no espectrofotômetro, os valores observados ficaram maiores que as concentrações reais das amostras. Desta maneira, mesmo com todo o cuidado experimental, observou-se que a purificação completa das amostras não poderia ser alcançada com a utilização dos equipamentos de separação disponíveis no laboratório. Assim, com os resultados experimentais apresentando variações significativas, não foi possível tirar conclusões confiáveis sobre os experimentos com o TiO₂ em suspensão.

Considerando o efeito da concentração do MTZ versus absorvância foi possível construir duas curvas analíticas (Figura 7) para os experimentos considerando [MTZ] = 24 mg L⁻¹, duas

curvas analíticas (Figura 8) para os experimentos considerando $[MTZ] = 6 \text{ mg L}^{-1}$ e também determinar o percentual de MTZ degradado no período de 120 minutos para os resultados apresentados.

Figura7: Curva analítica de MTZ 24 mg L^{-1} e TiO_2 $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g L}^{-1}$

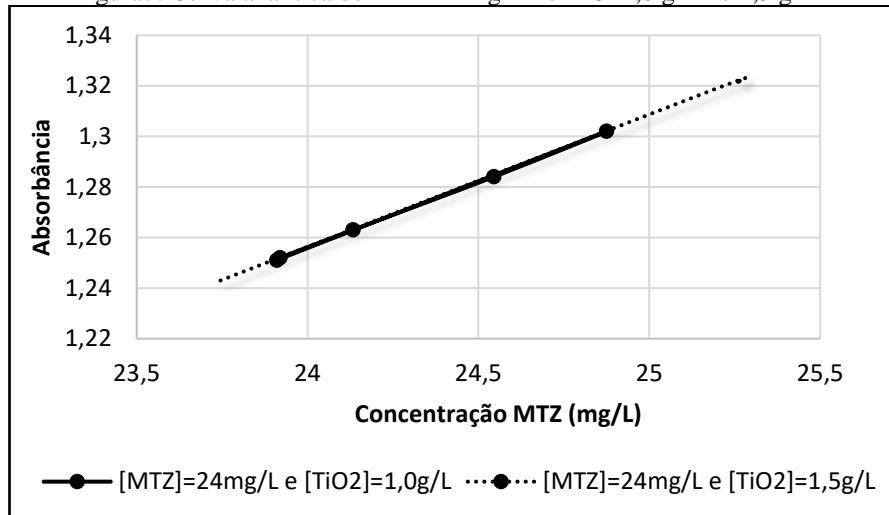
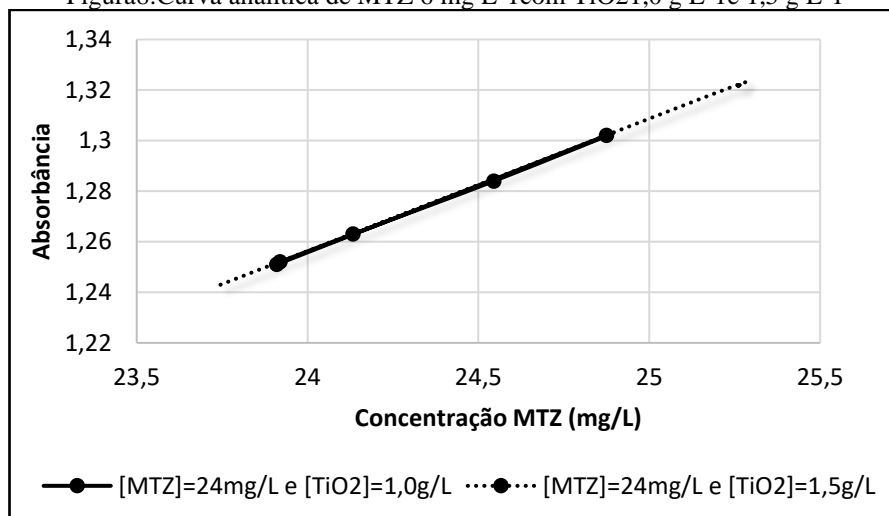


Figura8: Curva analítica de MTZ 6 mg L^{-1} com TiO_2 $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g L}^{-1}$



As reações com ZnO apresentaram bons resultados, visto que a redução do MTZ chegou a quase 86% no experimento com o $[MTZ] = 6 \text{ mg L}^{-1}$ e $[ZnO] = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, sendo o pior resultado com redução de 22% para o experimento com $[MTZ] = 24 \text{ mg L}^{-1}$ e $[ZnO] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$. Já as reações com TiO_2 não apresentaram bons resultados, a redução chegou a apenas 6% aproximadamente e no caso do MTZ 24 mg L^{-1} não houve redução significativa.

Os resultados obtidos nesses experimentos não tiveram uma reprodutibilidade confiável, pois os valores obtidos tiveram uma grande discrepância entre si. O fator determinante que

impossibilita a leitura correta das concentrações foi a presença de TiO_2 nas amostras após a filtração. Por esse catalisador também apresentar absorvância no comprimento de onda utilizado para leitura no espectrofotômetro, alguns valores observados ficaram maiores ou bem próximos das concentrações reais da amostra. Desta maneira, mesmo com todo o cuidado experimental, observou-se que a purificação completa das amostras não poderia ser alcançada com a utilização dos equipamentos de separação disponíveis no laboratório utilizado para esse estudo. Assim, com os resultados experimentais apresentando variações significativas, não foi possível tirar conclusões confiáveis sobre os experimentos com o TiO_2 em suspensão.

Além disso, como pode ser observado a partir dos resultados acima, quanto menor for a concentração inicial do MTZ no meio reacional, maior será a taxa de degradação. Resultados similares foram apresentados para a degradação de outros compostos orgânicos, tais como VIDAL et al [17], CHEN e RAY [5], PEIRÓ et al [13] e TAFFAREL [16]. Uma das justificativas apresentadas é decorrente do número fixo de sítios ativos na superfície do catalisador, que em baixas concentrações do poluente, um maior número de moléculas de água é adsorvido nos sítios ativos do catalisador. Dessa forma, é produzido um número maior de radicais hidroxilas, favorecendo o caminho da degradação indireta das moléculas do fármaco, gerando um aumento significativo no processo fotocatalítico.

O aumento da concentração inicial no processo também pode ocasionar outras consequências capazes de diminuir a fotodegradação do poluente. Quando em concentrações mais altas, o excesso de moléculas na superfície do catalisador tende a bloquear de maneira significativa a superfície do catalisador, impedindo que a luz incidente atinja os sítios ativos, diminuindo a eficiência da fotodegradação dos compostos orgânicos, além de proporcionar a perda energética do processo. Portanto, acima de uma quantidade ótima, a adsorção pode se tornar tão elevada que pode interferir no processo fotocatalítico posterior, pois os fótons gerados podem não conseguir atingir a superfície catalítica devido ao bloqueio promovido pela substância orgânica.

4 CONCLUSÃO

Considerando todos os resultados obtidos, observou-se que o melhor resultado em relação a fotocatalise do MTZ foi a amostra contendo $[\text{MTZ}] = 6 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{ZnO}] = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, que apresentou uma redução da concentração do MTZ de aproximadamente 86 %. Já os ensaios realizados com o TiO_2 não apresentaram um bom resultado para degradação, pois não houve uma redução significativa na concentração do MTZ.

A não degradação das amostras contendo TiO₂ pode ter ocorrido devido ao depósito do catalisador nos tubos de vidro delgados, diminuindo assim a eficiência do processo, e a concentração dos catalisadores acima do ideal após a filtração. Sistemas reacionais fotocatalíticos operados com o catalisador em suspensão podem gerar maiores taxas de degradação do fármaco, de acordo com a literatura, porém a separação do catalisador ao final do processo se torna mais trabalhosa e na maioria das vezes não é satisfatória, pois muitas partículas finas do catalisador permanecem na solução final.

Além disso, a concentração inicial do medicamento no meio reacional influencia fortemente o resultado final. Quanto menor a quantidade inicial do MTZ em solução, maiores as taxas alcançadas. O principal fator determinante deste resultado é o favorecimento do mecanismo de fotocatalise indireto.

Portanto, é preciso avaliar outras maneiras para que não haja interferência e iniciar estudos mais aprofundados considerando todas as possíveis interferências. Esses estudos posteriores podem ser feitos através: da utilização de HPLC para avaliar as interferências que podem estar acontecendo no meio; troca dos tubos delgados por tubos de quartzo; do aumento da vazão da bomba, a fim de diminuir a perda do catalisador; utilização de concentrações mais baixas dos catalisadores e da utilização de um sistema laminar.

REFERÊNCIAS

- [1] ARIAS, D. G. “Contaminantes emergentes, seus efeitos no meio ambiente e desafios para novos mecanismos de purificação de água”, *Revista Ciência do Ambiente*, UNICAMP, 2013
- [2] BENDESKY, A.; MENÉNDEZ, D.; OSTROSKY-WEGMAN, P, “Is metronidazole carcinogenic?”, *Mutation Research*, 511, 133-144, 2002.
- [3] BRITO, C. R. F., MELO, I. P., NETO, J. C. “Tratabilidade química e biológica de efluente farmacêutico contendo ciprofloxacino”, *Revista de estudos ambientais (online)*, v. 14, n. 3, p. 6-16, 2012.
- [4] BUTH, D. F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado, Tese de M. Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [5] CHEN, D.; RAY, A.K. “Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension”, *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3223-3234, 1998.
- [6] FATTA, D., ACHILLEOS, A., NIKOLAOU, A., MERIÇ, S., “Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(6): p. 515-533, 2007.
- [7] FERNANDES, C.E. ET AL, “ Saneamento Ambiental: os desafios da estação de tratamento de esgoto do DAIA em Anápolis(GO), *Brazilian Journal of Development*, 6(7): p.42426-42436.
- [8] HUA, W., BENNETT, E.R., LETCHER, R.J., “Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada”, *Water Research*, 40(12): p. 2259-2266, 2006.
- [9] KUMMERER, K. “The presence of pharmaceutical in the environment due to human use-present knowledge and future challenge”, *Journal of Environmental Management*, 90, 8, 2354-2366, 2009.
- [10] LANZKY, P.F., HALLING-SORENSEN, B. “The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms”, *Chemosphere*, v. 35, n. 11, p. 2553-2561, 1997.
- [11] MACHADO, T.C. Degradação fotocatalítica de rosuvastina em solução aquosa empregando ZnO em suspensão. Cinética, subprodutos e toxicidade, Tese de M. SC., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [12] PALOMINOS, R., et al. “Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspension”, *Catalysis Today*, v. 144, p. 100-105, 2009.
- [13] PEIRÓ, A. M., et al. “TiO₂ photocatalysed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 30, p. 359-373, 2001.
- [14] ROQUE, A. L. R. R., Remoção de compostos farmacêuticos persistentes das águas efeitos no ambiente e na saúde humana, Tese de M. Sc., Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

[15] SHEMER, H. KUNUKCU, Y. K, LINDEN, K. G. “Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes”, *Chemosphere*, v. 63, p. 269-276, 2006.

[16] TAFFAREL, S. R. Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa, Tese de M. Sc, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

[17] VIDAL, A. J., et al. “Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO₂ aqueous suspensions”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 79, p. 213-219, 1994.