

I-063 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA NA DEGRADAÇÃO DE ERITROMICINA

Laura Franzen Ramos⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da UFRGS.

Salatiel Wohlmuth da Silva⁽²⁾

Engenheiro de Bioprocessos e Biotecnologia pela Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. Mestre em Engenharia pelo PPGE3M-UFRGS. Doutorando em Engenharia pelo PPGE3M-UFRGS.

Andrea Moura Bernardes⁽³⁾

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, mestre em Engenharia pelo PPGE3M-UFRGS e doutora em Engenharia de Materiais pela Technische Universität Berlin na Alemanha. Professora da UFRGS.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Campus do Vale, Escola de Engenharia, Departamento de Materiais, LACOR. Av. Bento Gonçalves, 9500, Setor IV, Prédio 74, Sala 103 - Agronomia - Porto Alegre, RS - CEP: 91501-970 - Brasil - Tel: (51) 33089430 - e-mail: lfranz Ramos@gmail.com

RESUMO

Os antibióticos possivelmente contribuem para o desenvolvimento e disseminação de resistência bacteriana. A eritromicina é um antibiótico encontrado em águas superficiais e efluentes, tendo sido incluída na lista de substâncias prioritárias para monitoramento na União Europeia. Considerando que métodos convencionais de tratamento de efluentes não removem totalmente esses poluentes, o presente estudo analisou o processo oxidativo avançado fotocatalise heterogênea (FH) na remoção de eritromicina. Além disso, foi avaliada a influência do fluxo de fótons emitido por lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W (configuração FH 1) e de 250 W (FH 2) que atingem os catalisadores Ti/TiO₂ e Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. Os resultados mostraram que a lâmpada de 125 W apresentou um menor fluxo de fótons chegando à superfície do catalisador e uma menor absorção pela solução inicial, quando comparado com os resultados obtidos para a lâmpada de 250 W, e essa diferença influencia na remoção e na rota de degradação da eritromicina. A redução da demanda química de oxigênio (DQO) ao final do tempo de tratamento (240 min) foi de 10% e 19%, enquanto o carbono orgânico total (COT) apresentou redução de 3% e 27% para as configurações FH 1 e FH 2, respectivamente. As configurações apresentaram uma cinética de primeira ordem com valores de constantes de reação de 0,0002/min e 0,0013/min, respectivamente. Os melhores resultados apresentados por FH 2 quando comparados com FH 1 podem ser explicados pela maior geração de radicais hidroxila (maior fluxo de fótons atingindo a superfície do catalisador) e pela maior fototransformação (maior absorção de fótons da solução inicial). Observou-se ainda uma redução de pH durante os experimentos, mais acentuada em FH 2, que pode ser explicada pelo consumo de HO[•] e geração de H⁺ durante o processo de FH. Essa redução pode também ser indicativa da formação de subprodutos ácidos ou da formação de ácido carbônico a partir do CO₂ liberado durante a mineralização da eritromicina.

PALAVRAS-CHAVE: Eritromicina, Fotocatálise Heterogênea, Processo Oxidativo Avançado.

INTRODUÇÃO

Diversos produtos químicos ainda não são monitorados no ambiente nem estão sujeitos à legislação. Esse é o caso de muitos contaminantes de preocupação emergente (CPEs), que têm sido identificados em diferentes nichos do ambiente. Devido à sua persistência ou toxicidade, esses contaminantes podem alterar o metabolismo de seres vivos, podendo, por exemplo, afetar os níveis e o funcionamento de hormônios e prejudicar a reprodução. Os CPEs, muitos dos quais são de uso generalizado, incluem classes como pesticidas, plastificantes, retardantes de chama, produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (1,2). Os antibióticos são produtos farmacêuticos empregados no tratamento e prevenção de infecções na medicina e medicina veterinária. Esses compostos podem ser introduzidos no ambiente por diversas vias, sendo uma das mais significativas a sua liberação em excrementos animais e humanos após sua ingestão. Tendo em vista que esses compostos são apenas parcialmente metabolizados, tanto o fármaco original quanto seus metabólitos são liberados e chegam às estações de tratamento de esgoto. Parte dos compostos atingem então os corpos hídricos

receptores, já que, ainda que remova em parte alguns dos fármacos e seus metabólitos, o tratamento convencional de efluentes foi projetado para remover sólidos, contaminantes particulados, nutrientes e matéria orgânica dissolvida (3,4).

A presença de antibióticos no ambiente é de especial preocupação, pois, além de causar efeitos tóxicos, essas substâncias possivelmente contribuam para o desenvolvimento e disseminação de bactérias resistentes (5). Entre os antibióticos que têm sido identificados em efluentes de estações de tratamento e águas superficiais de diferentes países, está a eritromicina (ERY), geralmente em concentrações de ng/L a µg/L (3,6–10). Esse macrolídeo foi incluído em 2015 na lista de substâncias prioritárias para monitoramento no ambiente aquático da União Europeia (11), o que evidencia sua grande relevância.

Conforme exposto acima, o tratamento convencional de efluentes não é eficiente na total remoção de fármacos, de modo que tecnologias alternativas têm sido estudadas para essa finalidade. Entre elas, estão os processos oxidativos avançados (POAs), que constituem-se da geração de espécies reativas, principalmente o radical hidroxila (HO^\bullet), para degradação de compostos orgânicos (12). A fotocatalise heterogênea (FH) é um POA baseado na irradiação de catalisadores sólidos para formar em sua superfície um par elétron/lacuna (e^-/h^+). Na lacuna podem ocorrer reações diretamente com o composto orgânico, levando à sua oxidação, ou com moléculas de solvente (H_2O e HO^-), gerando os radicais HO^\bullet . Esses radicais também podem ser formados a partir da reação do elétron com H_2O_2 , formado a partir da dismutação do ânion superóxido (O_2^\bullet), gerado pela reação de oxigênio com o elétron (13).

Diversos semicondutores podem ser utilizados como fotocatalisadores, sendo o TiO_2 muito utilizado por seu baixo custo, alta estabilidade química, insolubilidade em água e não toxicidade (14). Também podem ser empregados dopantes como o RuO_2 , de forma a reduzir a recombinação do par e^-/h^+ , aumentando a geração de HO^\bullet (15). Os catalisadores podem ser utilizados tanto em suspensão, como imobilizados sobre um substrato, mas a utilização de catalisadores imobilizados oferece a vantagem de não necessitar uma etapa de recuperação, permitindo economia de custo e de tempo, ainda que possa levar a limitações quanto à área superficial e à transferência de massa (16).

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea (FH) na degradação da eritromicina. Além disto, a influência do fluxo de fótons que chega a superfície dos catalisadores e da quantidade de fótons que a solução inicial absorve foi avaliada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Solução de trabalho

Uma solução mãe foi preparada diluindo 1 g de ERY (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) em 1 L de água destilada e deionizada. A partir dela, foram preparados para cada ensaio uma solução de trabalho de 4 L e pH $7\pm 0,2$, contendo 50 mg/L de ERY em água destilada e deionizada. Apesar de as concentrações de antibióticos em efluentes de estações de tratamento e em águas superficiais estarem na ordem de µg/L ou ng/L, uma concentração mais alta foi utilizada para facilitar a avaliação do processo de degradação da ERY com os métodos analíticos utilizados neste estudo.

Sistema Experimental

A solução de trabalho foi armazenada em um reservatório fora do alcance da radiação ultravioleta (UV) e recirculada utilizando uma bomba peristáltica com uma vazão média de 1 L/min para um reator fotocatalítico. O reator era de vidro borossilicato, com capacidade de 2 L, anelar e acoplado a um banho ultratermostato para controle de temperatura. As fontes de radiação UV utilizadas foram uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HPL-N) de 125 W e uma de 250 W. Em cada ensaio, uma das lâmpadas, sem o bulbo de vidro, foi posicionada no centro do reator, no interior de um bulbo de quartzo. Em torno do bulbo, posicionaram-se os catalisadores com um espaçamento de 0,5 cm. Um dos catalisadores era composto de Ti/TiO_2 , com área superficial geométrica de 118 cm^2 , e o outro de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, com área superficial geométrica de 475,2 cm^2 . A figura 1 mostra o esquema do reator fotocatalítico.

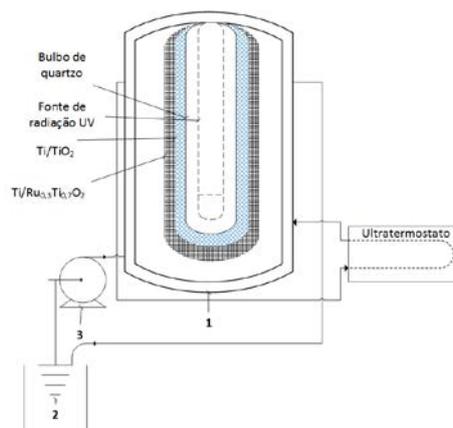


Figura 1. Reator fotocatalítico, onde 1 é o reator, 2 é o reservatório e 3 é a bomba peristáltica.

Ensaio de oxidação

Para estudar a influência do fluxo de fótons na degradação da ERY pelo processo de fotocatalise heterogênea, foram realizados ensaios utilizando duas configurações: FH 1 com a lâmpada HPL-N de 125 W e FH 2 com a lâmpada HPL-N de 250 W. Os ensaios foram realizados em triplicata, coletando-se amostras a cada 60 min até um tempo final de tratamento de 240 min.

Análises

As intensidades de radiação UV-C (E , em W/cm^2 ; $\lambda = 254$ nm) emitidas pelas lâmpadas HPL-N de 125 W e 250 W que chegam à superfície do catalisador foram medidas em dois diferentes meios (solução de trabalho e água destilada e deionizada) utilizando um aparelho UV *light meter* da Instrutherm MRUR-203. Com os valores de E medidos foi possível calcular o fluxo de fótons (E_{qf} , em mol/m^2s) a partir da equação (1).

$$E_{qf} = (E \times \lambda) / (h \times c \times N_A) \quad \text{equação (1)}$$

onde h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s), c a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m/s), λ o comprimento de onda (m) e N_A é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}/mol$).

As amostras coletadas ao longo dos tempos de tratamento foram analisadas com relação ao carbono orgânico total (COT), utilizando o método do carbono orgânico não purgável em um aparelho TOC-L CPH Shimadzu, demanda química de oxigênio (DQO), através do método colorimétrico de refluxo fechado (17), e potencial de Hidrogênio (pH), utilizando um aparelho *Kasvi* de bolso.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Intensidade de radiação UV e fluxo de fótons

O fluxo de fótons que o catalisador absorve e efetivamente usa para as suas reações químicas de geração de radicais hidroxila é um parâmetro importante nos processos foto-mediados (18). Para avaliar esse parâmetro, a intensidade da radiação UV-C foi medida para as duas lâmpadas nos meios líquidos água destilada e deionizada e solução contendo 50 mg/L de ERY, e o fluxo de fótons que chega à superfície do catalisador foi calculado usando a equação (1). Os resultados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Medidas das intensidades de radiação UV.

Potência da lâmpada	Condição líquida	Intensidade de radiação (W/m^2)	Fluxo de fótons (mol/m^2s)
125 W	Água destilada e deionizada	$30 \pm 0,5$	$0,64 \times 10^{-4}$
	Solução de trabalho	$29,5 \pm 1,0$	$0,63 \times 10^{-4}$
250 W	Água destilada e deionizada	$68,5 \pm 2,1$	$1,45 \times 10^{-4}$
	Solução de trabalho	$66 \pm 1,0$	$1,40 \times 10^{-4}$

O fluxo de fótons que chega à superfície do catalisador através da água destilada e deionizada é maior para a lâmpada de 250 W do que para a lâmpada de 125 W. Comparando-se os valores de fluxo de fótons que chega ao catalisador através da água e através da solução de trabalho, não se observa diferença significativa para a lâmpada de 125 W. Isso significa que a solução de trabalho absorve um fluxo de fótons desprezível e espera-se que a fotólise direta não seja uma rota preferencial de degradação da ERY, que deve ocorrer principalmente por fotocatalise heterogênea.

Já, para a lâmpada de 250 W, observa-se uma diferença do fluxo de fótons entre a água e a solução, ou seja, há absorção de fótons pela solução de trabalho ($0,05 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$) que pode levar à fototransformação da ERY. No entanto, o fluxo de fótons que atinge o catalisador é muito mais alto ($1,40 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$) favorecendo o processo de FH. Assim, para as duas lâmpadas, espera-se que a fototransformação não seja uma rota preferencial, mas sim que a degradação da ERY ocorra através dos radicais hidroxila gerados pelo processo de fotocatalise heterogênea. Este resultado está de acordo com aqueles encontrados por da Silva et al. (18), que também encontraram uma maior atenuação do fluxo de fótons para uma lâmpada de 250W do que para uma lâmpada de 125W, quando analisando uma solução contendo um surfactante.

Análise da demanda química de oxigênio

A Figura 2 apresenta a evolução da DQO em função do tempo de tratamento. Tanto a configuração FH 1, quanto a configuração FH2 apresentam diminuição da DQO em função do tempo de tratamento, indicando que está ocorrendo a oxidação da ERY. Comparando-se as duas configurações, FH 2 resulta em uma maior redução da DQO (19%) do que FH 1 (10%). Esses resultados são compatíveis com os resultados apresentados acima: para a configuração FH 2, há um maior fluxo de fótons chegando à superfície do catalisador ($1,40 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$), bem como um maior fluxo de fótons absorvidos pela solução ($0,05 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$), quando comparados aos resultados de FH 1 ($0,63 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$ e $0,01 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$, respectivamente). Um maior fluxo de fótons chegando à superfície do catalisador leva a uma maior formação de pares elétron/lacuna (e^-/h^+) e, dessa forma, a uma maior ocorrência de reações de oxidação/redução junto à superfície do catalisador, aumentando a formação de radicais hidroxila (HO^\bullet) e favorecendo o processo de FH. Além disso, pode ocorrer fototransformação devido à absorção de fótons pela solução de trabalho (18).

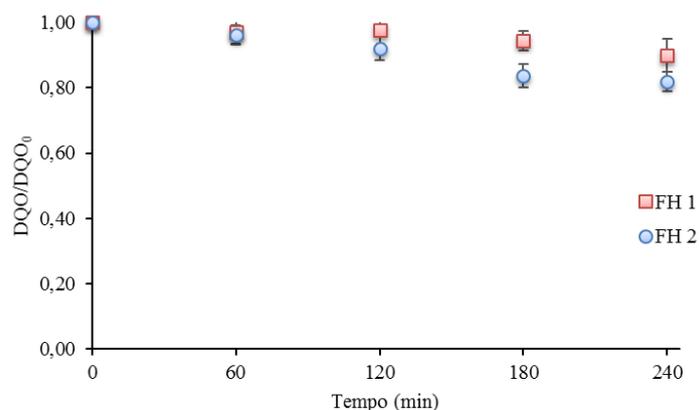


Figura 2. Redução da DQO para as configurações FH 1 (125 W e $0,63 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$) e FH 2 (250 W e $1,40 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$)

Análise do carbono orgânico total

A figura 3 mostra a remoção de COT com o tempo de tratamento para a configuração FH 2, para a qual obteve-se uma redução de 27% ao final de 240 min de tratamento. Por outro lado, não houve uma remoção significativa de COT para a configuração FH 1 (3%). O maior fluxo de fótons absorvidos pela solução na configuração FH2 ($0,05 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$), permite que a fotólise direta colabore para a degradação da ERY. Por outro lado, o maior fluxo de fótons atingindo o catalisador contribui para a intensificação do processo de fotocatalise heterogênea. Dessa forma, há duas rotas de degradação da ERY no processo de FH 2, o que explica a maior mineralização para essa configuração. Deve-se notar que diferentes rotas de degradação resultam em diferentes produtos de reação. Silva et. al (18), estudando a fotoeletrooxidação de um surfactante,

identificaram que a formação de subprodutos de reação pode ser favorecida tanto quando se utiliza um fluxo de fótons muito baixo, quanto quando se emprega um fluxo muito alto, devido, nesse caso, à maior recombinação de e^- e h^+ , reduzindo a taxa das reações fotocatalíticas. No entanto, ainda que seja necessária uma maior investigação dos caminhos de reação, esse não parece o caso do presente trabalho.

Xekoukoulotakis et al. (19) investigaram a degradação fotocatalítica de ERY em suspensões de dez catalisadores de TiO_2 de cinco fornecedores, com diferentes formas cristalinas (proporção anatase/rutilo), diferentes áreas superficiais específicas e diferentes tamanhos de partícula. Utilizando 350 mL de solução contendo 10 mg/L de ERY e 250 mg/L de catalisador, os autores observaram remoções de COT geralmente superiores a 30% após 150 min de tratamento, chegando a quase 90% para dois dos catalisadores estudados. No entanto, também identificaram menor redução percentual de COT com o aumento da concentração de ERY (faixa de 2,5 a 30 mg/L). Uma maior concentração inicial do contaminante pode afetar sua remoção, já que altas concentrações podem fazer com que os sítios ativos do catalisador sejam cobertos pelo contaminante, diminuindo a geração de radicais HO^\bullet e prejudicando as taxas de mineralização (20). Dessa forma, a concentração utilizada no presente estudo pode ter afetado a mineralização da ERY durante o processo de fotocatalise heterogênea. Outro fator que poderia explicar a menor mineralização observada neste trabalho é a utilização de catalisadores imobilizados, que pode levar a limitações de transferência de massa, diminuindo a taxa de reação (16). Finalmente, a menor mineralização pode estar ligada ao maior volume utilizado (4 L), requerendo mais tempo para a remoção do poluente.

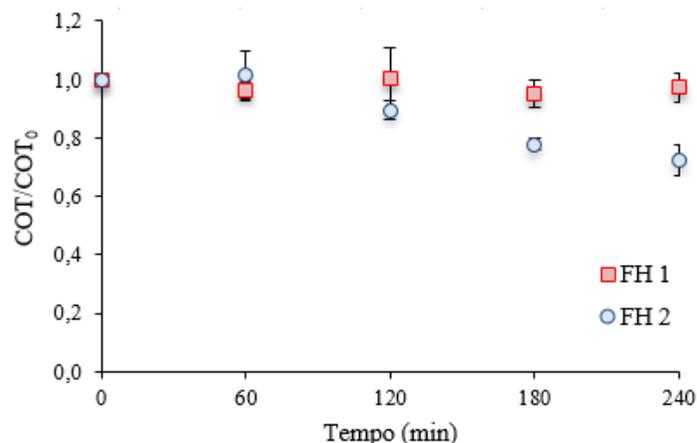


Figura 3. Mineralização da ERY para as configurações FH 1 (125 W e $0,63 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$) e FH 2 (250 W e $1,40 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$).

Comparação dos resultados de DQO e COT

Observa-se nas figuras 4a e 4b que a relação dos valores de DQO e COT com seus valores iniciais seguem a mesma tendência para cada uma das configurações. Isso indica que a oxidação do substrato está sendo acompanhada de mineralização. No entanto, devido ao erro analítico das técnicas utilizadas, é possível que esteja ocorrendo formação de produtos intermediários de reação. A possível formação desses produtos é um efeito importante a ser considerado, já que eles podem ser mais tóxicos do que o substrato original. Assim, tendo em vista que os subprodutos da reação de degradação da ERY poderiam ter um grande impacto se lançados no ambiente, é relevante uma análise detalhada avaliando se há ou não a formação de produtos intermediários de reação e se esses produtos são tóxicos ao ambiente.

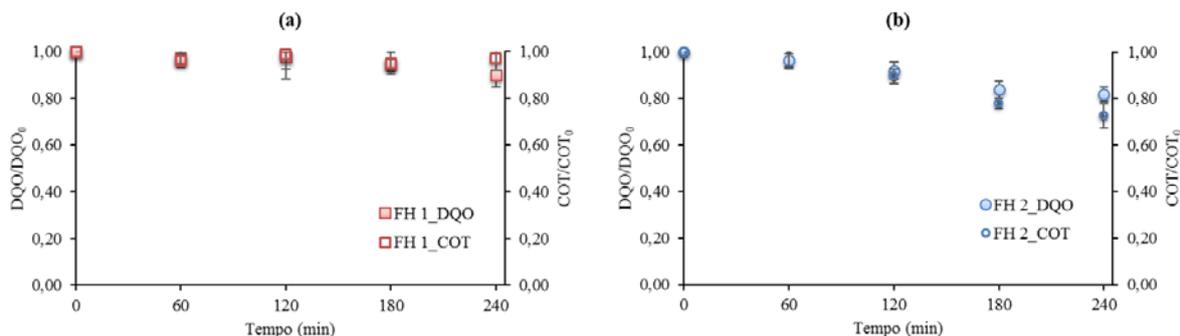


Figura 4. Comparação dos resultados de DQO e COT para (a) FH 1 (125 W e $0,63 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$) e (b) FH 2 (250 W e $1,40 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$).

Cinética de reação

O gráfico do logaritmo natural de COT/COT_0 em função do tempo de tratamento (figura 5) apresenta uma tendência linear para as configurações FH 1 e FH 2, de modo que o modelo de Langmuir-Hinshelwood (21) foi aplicado considerando uma cinética de primeira ordem. A configuração FH 2 obteve uma maior taxa de reação ($0,0013/\text{min}$) do que a configuração FH 1 ($0,0002/\text{min}$), ou seja, a constante de reação para a mineralização da ERY foi maior quando se utilizou um maior fluxo de fótons. Dessa forma, o aumento do fluxo de fótons contribui para o aumento da taxa de mineralização da ERY quando utilizado o processo de fotocatalise heterogênea.

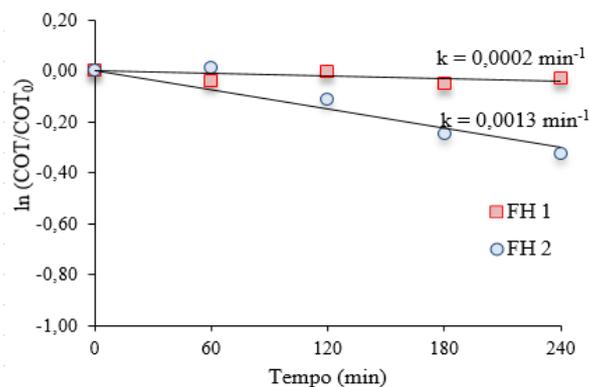


Figura 5. Estudo da cinética de reação para FH 1 (125 W e $0,63 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$) e FH 2 (250 W e $1,40 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$).

pH

Como apresentado na figura 5, o pH apresentou um pequeno decréscimo para a configuração FH 1, e um decréscimo mais acentuado na configuração FH 2.

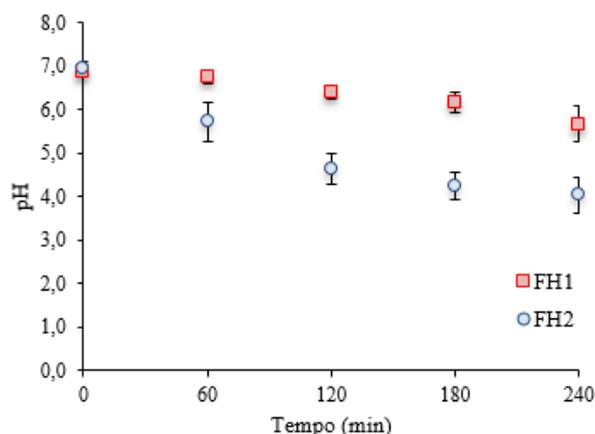


Figura 5. Resultado das análises de pH para FH 1 (125 W e $0,63 \times 10^{-4}$ mol/m²s) e FH 2 (250 W e $1,40 \times 10^{-4}$ mol/m²s).

Considerando que um maior fluxo de fótons chega à superfície do catalisador na configuração FH 2 do que na FH 1, mais lacunas serão fotogeradas. Conforme as equações (2) e (3), íons H⁺ são liberados para a solução, e íons HO⁻ são consumidos na lacuna para a geração de radicais hidroxila (13). Ainda, a degradação da ERY pode estar gerando ácidos orgânicos de cadeia curta, como sugerido para a degradação de outros contaminantes (22). Finalmente, com a mineralização da ERY, CO₂ é liberado em solução, podendo formar ácido carbônico, que pode dissociar-se conforme as equações (4) e (5) (23). Assim, tendo em vista a maior degradação da ERY observada para a configuração FH 2, esses processos poderiam explicar a maior acidificação para essa configuração do que para FH 1.



CONCLUSÕES

O presente trabalho analisou a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea na degradação de eritromicina em uma solução aquosa. Foi observada uma maior remoção de DQO e COT quando empregada uma lâmpada HPL-N de 250 W (fluxo de fótons de $1,40 \times 10^{-4}$ mol/m²s atingindo o catalisador) do que quando utilizada uma lâmpada de 125 W (fluxo de fótons de $0,63 \times 10^{-4}$ mol/m²s). Conclui-se que o maior fluxo de fótons contribui para a geração de radicais hidroxila, aumentando as taxas das reações de fotocatalise heterogênea. Ainda, considerando a maior absorção de fótons pela solução de trabalho quando utilizada a lâmpada de 250W, é provável que ocorram duas rotas de degradação para essa configuração: uma por fotocatalise heterogênea e outra por fotólise direta.

Observou-se mineralização menor da eritromicina quando comparada a resultados da literatura para catalisadores em suspensão. Isso pode ser devido a limitações na transferência de massa relacionado ao emprego de catalisadores imobilizados ou, especialmente, a uma possível influência da concentração utilizada, que pode ter coberto os sítios ativos do catalisador e diminuído a geração de radicais hidroxila.

Ainda que a degradação da eritromicina pareça ter sido acompanhada de mineralização, faz-se necessário investigar melhor o processo de fotocatalise heterogênea (maior tempo de retenção, menor concentração de ERY etc) e os caminhos de degradação do composto. Além disso, é essencial avaliar se a amostra final possui toxicidade antes que o processo de FH possa ser considerado uma alternativa para a remoção de eritromicina e antes de sua utilização em efluentes reais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). *Contaminants of emerging concern including pharmaceuticals and personal care products*. Disponível em: <<https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>>. Acesso em: 5 set. 2016.
2. SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, v. 8, Article 15, 2014.
3. HIRSCH, R. et al. *Occurrence of antibiotics in the aquatic environment*. *Science of The Total Environment*, v. 225, p. 109–118, 1999.
4. NAKADA, N. et al. *Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant*. *Water Research*, v. 41, p. 4373–4382, 2007.
5. BENGTTSSON-PALME, J.; LARSSON, D. G. J. *Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: proposed limits for environmental regulation*. *Environment International*, v. 86, p. 140–149, 2016.
6. MCARDELL, C. S. et al. *Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley watershed, Switzerland*. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 24, p. 5479–5486, 2003.
7. MIAO, X. S. et al. *Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada*. *Environmental Science and Technology*, v. 38, n. 13, p. 3533–3541, 2004.
8. WATKINSON, A. J. et al. *The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water*. *Science of the Total Environment*, v. 407, n. 8, p. 2711–2723, 2009.
9. GAO, P. et al. *Impacts of coexisting antibiotics, antibacterial residues, and heavy metals on the occurrence of erythromycin resistance genes in urban wastewater*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 99, n. 9, p. 3971–3980, 2015.
10. FAIRBAIRN, D. J. et al. *Sources and transport of contaminants of emerging concern: a two-year study of occurrence and spatiotemporal variation in a mixed land use watershed*. *Science of the Total Environment*, v. 551/552, p. 605–613, 2016.
11. EUROPEAN COMMISSION. *Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council*. *Official Journal of the European Union*, n. L 78, p. 40–42, 2015. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015D0495&qid=1495999950500&from=en>.
12. KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*. *Environment International*, v. 35, p. 402–417, 2009.
13. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. *Photochemical processes for water treatment*. *Chemical Reviews*, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.
14. FREIRE, R. S. et al. *Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas*. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.
15. AMAMA, P. B.; ITOH, K.; MURABAYASHI, M. *Effect of RuO₂ deposition on the activity of TiO₂: Photocatalytic oxidation of trichloroethylene in aqueous phase*. *Journal of Materials Science*, v. 39, p. 4349–4351, 2004.
16. RACHEL, A.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P. *Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids*. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, n. 4, p. 301–308, 2002.
17. APHA/AWWA/WEF (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2012.
18. DA SILVA, S. W. et al. *The effect of the UV photon flux on the photoelectrocatalytic degradation of endocrine-disrupting alkylphenolic chemicals*. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, p. 19237–19245, 2016.
19. XEKOKOULOTAKIS, N. P. et al. *UV-A/TiO₂ photocatalytic decomposition of erythromycin in water: factors affecting mineralization and antibiotic activity*. *Catalysis Today*, v. 151, n. 1, p. 29–33, 2010.
20. KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review*. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, p. 1–14, 2004.
21. KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. *Langmuir-Hinshelwood kinetics: a theoretical study*. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 82–84, 2008.

22. DA SILVA, S. W. et al. *Treatment of solutions containing nonylphenol ethoxylate by photoelectrooxidation*. *Chemosphere*, v. 119, p. S101–S108, 2015.
23. BIALKOWSKI, S. E. *Carbon Dioxide - Carbonic Acid Equilibrium*. Disponível em: <<http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/Carbonate/CO2.html>>. Acesso em: 11 nov. 2016.