

II-580 - FOTODEGRADAÇÃO DO HORMÔNIO 17-ALFA ETINILESTRADIOL (EE2) COM USO DO REATOR SOLAR TIPO CPC EM ESCALA PILOTO

Deivisson Lopes Cunha⁽¹⁾

Pós-Doutorando vinculado ao Doutorado em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (DEAMB/UERJ). Engenheiro Ambiental pelo Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), Mestre em Engenharia Química e Doutor em Meio Ambiente pela UERJ.

Marina Meloni Gorla Pastre⁽¹⁾

Doutoranda em Engenharia Ambiental pelo DEAMB/UERJ. Engenheira Agrônoma pela Universidade de São Paulo e Mestre em Agronomia pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

Rodrigo Coutinho da Silva⁽¹⁾

Mestrando em Engenharia Ambiental pelo PEAMB/UERJ e Químico pela Universidade do Grande Rio (Unigranrio).

Marcia Marques Gomes⁽¹⁾

Professora Titular do Departamento de Engenharia Sanitária e Meio Ambiente da UERJ. Bióloga pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Mestre em Ciências Biológicas (UFRJ) e PhD em Engenharia Química pela Royal Institute of Technology, KTH, Suécia.

Endereço⁽¹⁾: Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ – CEP:20551-040- Brasil - Tel: (21) 2334-0959 - e-mail: deivisson_cunha@uerj.br

RESUMO

Observa-se um interesse crescente por novas tecnologias sustentáveis aplicadas à purificação de água e ao tratamento de efluentes. No ambiente aquático natural, a fotólise é um dos principais mecanismos de remoção de muitos micropoluentes. O uso de reatores em escala piloto, que proporcionam boa captação da incidência de radiação solar disponível (uma fonte natural, limpa e inesgotável de radiação), torna-se uma boa estratégia para avaliar a fotodegradação de micropoluentes em água, e polimento final de efluentes de esgoto sanitário. Em relação à fotodegradação do hormônio 17-alfa etinil estradiol (EE2), investigações com reatores em escala de bancada e uso de lâmpadas de simulação do espectro de radiação solar são observados com frequência, ao contrário da aplicação de reatores em escala piloto e aproveitamento da radiação solar. Desta forma, o objetivo do presente estudo é investigar o potencial de fotodegradação do hormônio EE2 em água ultrapura e água superficial, utilizando reator solar tipo coletor parabólico composto (CPC) em escala de laboratório e piloto, instalado na Universidade do Estado do Rio de Janeiro-Campus Maracanã. Os resultados evidenciaram que após 8 h, em um reator CPC em escala de laboratório, o hormônio EE2 presente em água ultrapura foi fotodegradado em aproximadamente 98%, enquanto que a degradação do mesmo hormônio em água superficial foi muito mais lenta, ou seja, 48%. Para o reator tipo CPC em escala piloto a fotodegradação do EE2 foi similar independente da matriz utilizada (água ultrapura ou superficial), representando reduções de 53% e 50%, respectivamente. Além da ausência de efeito de matriz na fotodegradação de EE2 no reator em escala piloto com luz solar, os resultados de fotodegradação foram similares ao do reator em escala de laboratório utilizando água superficial. Os resultados de fotodegradação do hormônio EE2 em meio aquoso sob luz solar com reator tipo CPC em escala piloto foram superiores ao obtido em um estudo previamente publicado. Assim, o uso deste reator pode ser considerado uma tecnologia ambiental sustentável, simples, versátil e de baixo custo, devido ao aproveitamento da radiação solar para remoção de micropoluentes orgânicos em água e podendo ser utilizado em futuras aplicações para polimento final de efluentes e como parte integrante de diferentes processos oxidativos avançados.

PALAVRAS-CHAVE: Fotólise, 17-alfa etinil estradiol, Água superficial, Reator tipo CPC piloto, Luz solar.

INTRODUÇÃO

Micropoluentes tais como pesticidas, substâncias plastificantes, surfactantes, fármacos e produtos de cuidados pessoais são utilizados em quantidades que vem aumentando acentuadamente com o desenvolvimento econômico e são cada vez mais detectados em diferentes matrizes aquosas, tais como: esgotos urbanos, águas residuais industriais e ecossistemas aquáticos (SCOTT et al. 2018). A contaminação de corpos hídricos receptores dos efluentes lançados resultam em contaminação da água destinada para consumo humano (GOGOI et al. 2018).

A literatura científica tem alertado para o fato de que os sistemas convencionais de tratamento de esgotos via de regra não removem ou removem apenas parcialmente tais substâncias (CUNHA; ARAUJO; MARQUES, 2017; TRAN et al. 2018). Em relação à maioria de micropoluentes, os mesmos apresentam características recalcitrantes, geralmente em decorrência de suas estruturas químicas complexas (CUNHA; ARAUJO; MARQUES, 2017; RICHARDSON; TERNES, 2018).

A constatação de que muitos dos micropoluentes apresentam efeitos tóxicos adversos aos humanos e demais espécies animais, mesmo quando presentes em baixas concentrações, aumenta a relevância do tema (RICHARDSON; KIMURA 2017). Neste contexto, destaca-se o efeito comprovado de desregulação endócrina do hormônio 17α Etinilestradiol (EE2) (SALOMÃO; MARQUES 2015). Faz-se, necessário, portanto, o desenvolvimento e a aplicação de tecnologias de tratamento capazes de eliminar tais poluentes em diferentes matrizes aquosas considerando questões de sustentabilidade.

No ambiente aquático natural, a fotólise (direta ou indireta) é um dos principais mecanismos de remoção de muitos micropoluentes (OLIVEIRA et al., 2019). Na fotólise direta, a luz é absorvida diretamente pela própria substância química. Na fotólise indireta, os fotossensibilizadores absorvem fótons e radicais altamente reativos podem ser gerados, tais como: hidroxila ($\cdot\text{OH}$), superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) e até mesmo carbonato ($\cdot\text{CO}_3^-$), que desempenham um papel importante na fotodegradação indireta de diversos micropoluentes. Uma revisão apresenta de forma detalhada o processo de fotólise direta e indireta aplicada à fotodegradação de alguns micropoluentes em meio aquoso (CHALLIS et al., 2014).

No caso específico da avaliação da fotodegradação do hormônio EE2, a maioria dos estudos investigou a fotólise desta substância utilizando reatores em escala de bancada e o uso de lâmpadas de simulação do espectro de radiação solar (NEJEDLY; KLIMES 2017). Logo, o uso de reatores eficientes, em escala piloto, que proporcionam boa captação da incidência de radiação solar disponível (uma fonte natural, limpa e inesgotável de radiação), é requerido para avaliação da fotodegradação do EE2 em meio aquoso.

O reator tipo coletor parabólico composto (CPC) é considerado um dos reatores mais eficientes com base em estudos de tratamento de água, podendo ser aplicado em ensaios de fotodegradação ou em alguns processos oxidativos avançados, como fotocatalise heterogênea e o processo Foto-Fenton. Embora não concentrem a radiação solar incidente, tais reatores sobressaem-se pelo baixo custo, fácil instalação e manutenção, bom desempenho em radiação solar incidente e difusa, e perda por evaporação de líquido quase nula se comparada a outros tipos de reatores (CUNHA et al. 2018; TANVEER; GUYER, 2013).

Neste cenário o estudo enquadra-se perfeitamente com as prioridades recentemente identificadas através da aplicação de fotodegradação para a remoção de micropoluentes emergentes, que representa uma tecnologia de impactos benéficos no meio ambiente, saúde pública e economia limpa.

OBJETIVO

A partir da construção e operação de um reator solar tipo Coletor Parabólico Composto (CPC) instalado na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) Campus Maracanã, RJ, o presente projeto teve por objetivo investigar o potencial da fotodegradação do hormônio 17α etinilestradiol (EE2) em água ultrapura e água superficial, utilizando o reator tipo CPC em escala de laboratório e piloto, além de validar o reator em escala piloto para processos de tratamento com vista à utilização futura como tratamento terciário (polimento final) em estações descentralizadas que possam operar com baixo custo e relativa simplicidade operacional.

METODOLOGIA

MATERIAIS

Padrão de referência do hormônio 17α etinilestradiol (1,0 mg/mL) foi fornecido pela Sigma-Aldrich. Metanol (grau HPLC), ácido fórmico (99%) e hidróxido de amônio (28-30% em volume de NH_3 em solução aquosa) foram adquiridos pela J.T. Baker. Água ultrapura foi obtida através de um sistema purificação Milli-Q® (Merck-Millipore). Acetonitrila (grau LC-MS) foi adquirida pela Bio-grade.

COLETA DA ÁGUA SUPERFICIAL

Água superficial à jusante da Cachoeira das Almas, na Floresta da Tijuca, coordenadas: 22° 57' 47" S e 43° 14' 40" O, Rio de Janeiro, RJ, foi coletada com auxílio de recipiente fabricado em material inerte (PEAD), devidamente ambientado previamente à coleta (Figura 1). A água coletada foi transferida para frascos também de material inerte de 5 L. Foram coletados 2 frascos (10 L) de água superficial e os mesmos foram acondicionados em isopor contendo gelo, afim de assegurar uma temperatura próxima de 4°C, de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (ANA/CETESB, 2011), e em seguida enviados ao laboratório para acondicionamento em refrigerador, mantido a 4°C.

A sonda multiparâmetro Horiba modelo U-52 foi utilizada para medição dos parâmetros de qualidade da água superficial no ato da coleta, tais como: pH, oxigênio dissolvido (OD), potencial de oxirredução (ORP), sólidos dissolvidos totais (TDS), turbidez, condutividade elétrica e temperatura.



Figura 1: Coleta da água superficial.

REATOR SOLAR TIPO CPC

REATOR TIPO CPC EM ESCALA DE LABORATÓRIO

A avaliação da degradação do hormônio EE2 por fotólise foi realizada em um reator tipo coletor parabólico (CPC) em escala de laboratório, utilizando uma lâmpada Ultra-vitaluz OSRAM 300W, que simula a radiação do espectro solar incidente sobre a superfície terrestre refletor (CUNHA et al. 2018). A irradiação média foi ajustada em 30 W/m² de intensidade de luz ultravioleta UVA (365 nm), medida por um radiômetro Delta-Ohm modelo HD-2302. Este reator tipo CPC foi construído utilizando um tubo de vidro de borossilicato (diâmetro externo de 30 mm, espessura de parede de 2,0 mm e comprimento de 200 mm) e uma calha de alumínio anodizado de alto brilho, em forma involuta, foi utilizada como refletor (CUNHA et al. 2018). O desenho esquemático do experimento de fotodegradação em reator tipo CPC em escala de bancada é apresentado na Figura 2. A vazão utilizada nos experimentos de bancada foi de 1000 mL/min, utilizando-se uma bomba peristáltica (Watson-Marlon 502S) e um agitador magnético para recircular e homogeneizar 500 mL da solução contendo 20 µg/L do hormônio EE2.

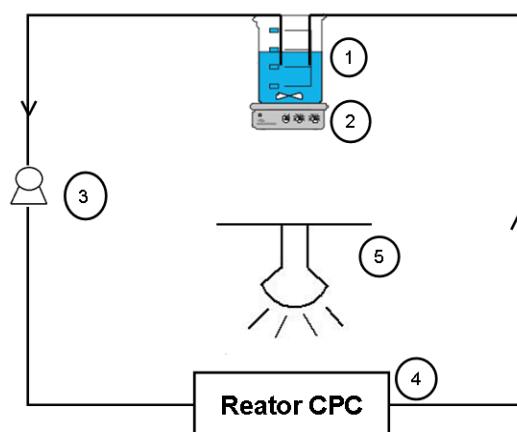


Figura 2: Desenho esquemático do experimento de fotodegradação em laboratório.

1) Beaker; 2) Agitador magnético; 3) Bomba peristáltica; 4) Reator CPC (calha coletora e tubo de vidro de borossilicato); e 5) lâmpada de simulação da radiação do espectro solar.

REATOR SOLAR TIPO CPC EM ESCALA PILOTO

O reator está instalado no campus Maracanã, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), cidade do Rio de Janeiro (RJ). A estrutura foi construída em ferro chato na forma de cantoneira. A base para a superfície refletora foi montada com uma inclinação de 23° referente à latitude da cidade do Rio de Janeiro, com a finalidade de garantir o melhor aproveitamento da radiação incidente. A calha refletora foi construída utilizando-se chapa de alumínio anodizado de alto brilho com 0,5 mm de espessura, 330 mm de comprimento e 100 mm de largura, confeccionadas no formato de involutas. As calhas foram fixadas sobre a estrutura metálica. Sobre essas, foram suportados os tubos de vidro de borossilicato Duran Schott com diâmetro externo de 32 mm, diâmetro interno de 29,2 mm e comprimento de 350 mm foram conectados em série, contendo 5 tubos de vidro. A vazão utilizada nos experimentos em escala piloto foi de 1000 mL/min, utilizando-se uma mini-bomba de água/pulverização de 12V modelo RS-385, e um agitador magnético para recircular e homogeneizar 5000 mL da solução contendo 20 µg/L do hormônio EE2 em cada experimento. A Figura 3 apresenta a imagem frontal (a) e lateral (b) do reator tipo CPC instalado na UERJ/Campus Maracanã, RJ.



Figura 3: Vista frontal (a) e lateral (b) do reator tipo CPC em escala piloto instalado na UERJ.

ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO

Os ensaios de fotodegradação com uma solução de EE2 (20 µg/L) foram conduzidos ao longo de 8 h para todos os experimentos.

A Tabela 1 apresenta a identificação e descrição de todos os experimentos realizados no reator tipo CPC em escala de laboratório e piloto.

Tabela 1. Ensaios com reator tipo CPC em escala de laboratório e piloto e controles pertinentes.

Identificação	Descrição
AU-CPC Lab – Com Luz	Fotodegradação de EE2 em água ultrapura no reator CPC de bancada em presença de radiação fornecida por lâmpada de simulação do espectro solar.
AU-CPC Lab – Sem Luz	Remoção (adsorção) de EE2 pelo sistema. Experimento controle com água ultrapura no reator CPC de bancada sem presença luz.
AS-CPC Lab – Com Luz	Fotodegradação de EE2 em água superficial no reator CPC de bancada em presença de radiação fornecida por lâmpada de simulação do espectro solar.
AU-CPC Piloto	Fotodegradação de EE2 em água ultrapura no reator CPC piloto em presença de luz solar.
AS-CPC Piloto	Fotodegradação de EE2 em água superficial no reator CPC piloto em presença de luz solar.

Amostras de 2 mL foram coletadas em diferentes tempos ao longo dos experimentos e filtradas utilizando filtro seringa de 0,20 µm confeccionado em PTFE hidrofílico (Millex®-LG Merck). Posteriormente foram injetadas na cromatografia e a eficiência de remoção do hormônio EE2 foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$E(\%) = (1 - C_n/C_o) \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

sendo: C_n a concentração de EE2 no tempo t e C_o a concentração inicial de EE2 na solução.

A constante cinética de pseudo-primeira-ordem (k , h^{-1}) relacionada à fotodegradação do EE2 foi determinada a partir da curva da regressão $\ln(C_n/C_o)$ vs tempo de irradiação, e o tempo de degradação de meia vida (50% de degradação de EE2) ($t_{1/2}$) foi determinado pela expressão $(\ln 2)/k$ (NEJEDLY; KLIMES, 2017).

PREPARO DE AMOSTRAS E CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA

A substância EE2 foi identificada e quantificada por cromatografia em fase líquida de ultra eficiência, sistema Waters ACQUITY®, acoplado ao espectrômetro de massas tipo *in tandem*, Xevo TQD®, triplo quadrupolo (UPLC-MS/MS Waters). As características do cromatógrafo e do detector de massas foram descritas anteriormente (CUNHA et al., 2019). Os parâmetros otimizados do detector MS/MS para identificação e quantificação do hormônio EE2 estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros otimizados do detector MS/MS para identificação e quantificação do hormônio EE2.

Substância	Modo de ionização (ESI)*	Precursor (m/z)	Quantificação			Confirmação		
			Produto (m/z)	EC** (V)	Cone (V)	Produto (m/z)	EC** (V)	Cone (V)
17-α etinilestradiol	(-)	295,2	145,0	37	60	158,9	33	60

* ESI: Ionização por *electrospray*; ** EC: Energia de colisão.

Para quantificação do EE2 foi realizada padronização externa com avaliação da linearidade, através da construção de uma curva de calibração, baseada em um modelo de regressão linear, com R^2 superior a 0,98 (ANVISA, 2003). O limite de quantificação (LQ) do método foi de 1,0 µg/L para ambas matrizes (água ultrapura e superficial) e o limite de detecção (LD) foi de 0,53 e 0,61 µg/L, respectivamente para água ultrapura e superficial, calculado conforme descrito em Cunha et al., 2019.

Quando a concentração do hormônio EE2 se apresentou abaixo do LQ para a solução aquosa, um procedimento de extração foi utilizado. Na extração, amostras de 500 mL (pH 3) foram carregadas, com fluxo de 3 mL x min^{-1} em cartucho BondElut® C18 (500 mg, 3 mL), que foi pré-condicionado, sequencialmente, com 6 mL de hexano, 2 mL de acetona, 6 mL metanol e 10 mL de água ultrapura em pH 3. Após a percolação das amostras, aguardou-se 10 minutos para a secagem completa do cartucho. O analito foi eluído usando 4 mL de metanol e posteriormente direcionado para análise instrumental (UPLC-MS/MS). A recuperação foi verificada através de ensaios de *spiked* em água ultrapura, na faixa de concentração média esperada da

substância EE2 ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$), em um volume de 500mL, conforme procedimento de extração proposto. Os dados obtidos foram condicionados ao coeficiente de variação ($\leq 20\%$) (RIBANI et al., 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos parâmetros físico-químicos medidos no ato da coleta pela sonda multiparamétrica na água superficial são apresentados na Tabela 3. Ensaio da demanda química de oxigênio (DQO) (APHA 2012) da água superficial coletada foi executado em laboratório, entretanto, os resultados se mostraram abaixo do limite de quantificação da curva de calibração do método analítico ($5 \text{ mg O}_2/\text{L}$).

Tabela 3. Resultados dos parâmetros físico-químicos da água superficial coletada.

Temperatura (°C)	pH	OD (mgO_2/L)	ORP (mV)	Turbidez (NTU)	Sólidos totais dissolvidos (g/L)	Condutividade elétrica mS/cm
22,17	5,67	8,64	272	0,30	0,034	0,052

ENSAIOS DE REMOÇÃO DE EE2

A temperatura e o pH da solução contendo EE2 variaram, respectivamente, de 23°C a 33°C e de 5,6 a 6,0 ao longo dos experimentos com o reator CPC em escala de laboratório. Em relação ao reator tipo CPC em escala piloto, a temperatura variou de 23°C a 36°C ao longo dos experimentos, e o pH encontrou-se na mesma faixa dos ensaios com reator de laboratório (5,6 - 6,0). A Figura 4 apresenta os resultados de remoção do hormônio EE2 em água ultrapura (AU) e superficial (AS) pela fotodegradação, utilizando reator tipo CPC em escala de laboratório e piloto. Um experimento controle foi realizado para verificar a adsorção de EE2 pelo sistema do reator, sem presença de luz. Os resultados evidenciaram que a adsorção da substância EE2 pelo sistema, reator CPC em escala de laboratório (Figura 4, AU-CPC Lab – sem luz), pode ser negligenciada ($<3\%$).

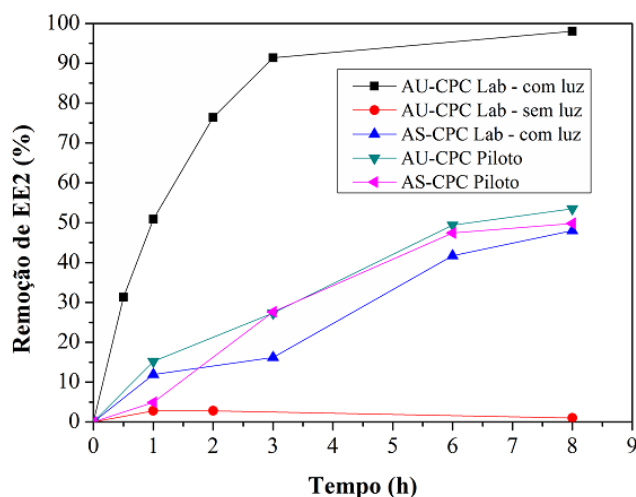


Figura 4: Resultados de remoção (adsorção controle e fotodegradação) do hormônio EE2.

Legenda: AU – Água ultrapura; AS – Água superficial. Reator CPC Lab (laboratório) e CPC Piloto (piloto).

Em relação à fotodegradação, o sistema CPC em laboratório foi capaz de degradar mais de 90% de EE2 em água ultrapura em apenas 3h. Entretanto, para água superficial não foi observado resultado similar, sendo que a degradação de EE2 foi de 48% em 8h de exposição à luz. No caso dos experimentos com reator em escala piloto, os valores observados de fotodegradação do EE2 após 8h de exposição à luz solar foram de 53,5% e 49,8% para água ultrapura e água superficial, respectivamente, sugerindo que o efeito de matriz para este caso não influenciou o resultado para o sistema CPC piloto. Além disso, os resultados de degradação de EE2 em água superficial foram similares entre os reatores em escala de laboratório (48%) e piloto (49,8%), mesmo o reator em escala piloto não apresentando níveis de radiação UVA constante e até mais baixos ($\leq 25 \text{ W/m}^2$ – UVA) (Figura 5) em comparação ao reator em escala de bancada ($= 30 \text{ W/m}^2$ – UVA).

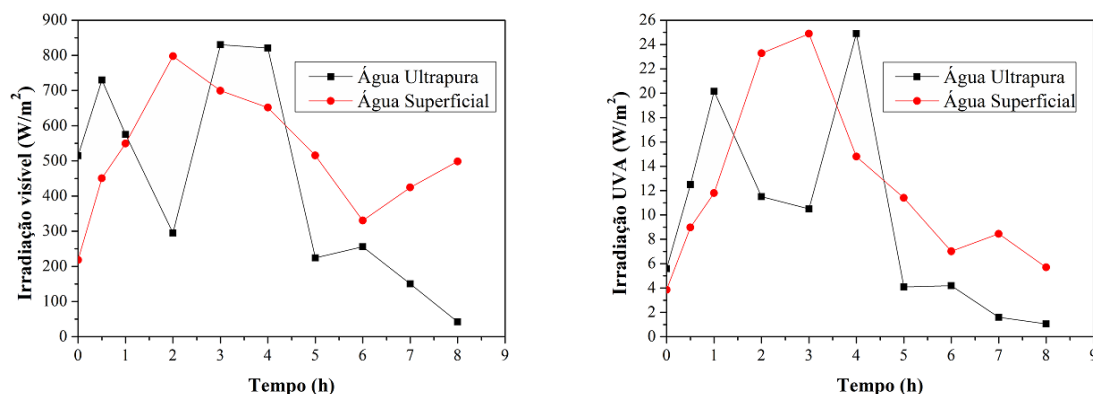


Figura 5: Valores de irradiação visível (a) e UVA medidas ao longo dos experimentos com reator tipo CPC em escala piloto, sob radiação solar natural.

As constantes cinéticas da pseudo-primeira-ordem e os valores do tempo de degradação de meia-vida (h) (50% de degradação da substância EE2) (Tabela 4) corroboram com as afirmações acima. Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com o estudo de Nejedly e Klimes, 2017, que investigaram a fotodegradação de EE2 em diferentes soluções aquosas sob radiação de simulação solar, em escala de laboratório, o valor das constantes cinéticas é aproximadamente três vezes maior e do tempo de degradação de meia-vida para fotodegradação do hormônio EE2 é aproximadamente três vezes menor no presente estudo. Desta forma, a utilização do reator tipo CPC em escala piloto para ensaios de fotodegradação pode ser considerada uma boa opção, por utilizar luz solar para fotodegradação de micropoluentes e apresentar eficiência de degradação superior a outros tipos de reatores.

Tabela 4. Valores das constantes cinéticas e do tempo de degradação de meia-vida para fotodegradação do hormônio EE2 em reator tipo CPC em escala de laboratório e escala piloto.

	AU - CPC Lab sem Luz	AU - CPC Lab com Luz	AS - CPC Lab com Luz	AU - CPC Piloto	AS - CPC Piloto
K (h⁻¹)	0,0011	0,517	0,0851	0,0971	0,0941
Tempo de degradação de meia-vida (h)	630,13	1,34	8,15	7,14	7,37

AU – Água ultrapura; AS – Água superficial

CONCLUSÃO

O presente estudo alcançou resultados satisfatórios de fotodegradação do hormônio EE2 em meio aquoso, sob ação de luz solar com uso do reator tipo coletor parabólico composto em escala piloto, superiores aos resultados descritos na literatura.

Com isso, o reator tipo CPC em escala piloto foi validado para ensaios de fotodegradação de micropoluentes em água superficial e espera-se contribuir em futuro próximo com o uso desta tecnologia ambiental sustentável e de baixo custo, devido ao aproveitamento de radiação do espectro solar, em aplicações para remoção de outros micropoluentes orgânicos, além de microrganismos patogênicos em água. Ademais, este reator pode ser utilizado para aplicação de diferentes processos oxidativos avançados como, por exemplo, o uso da fotocatalise heterogênea, foto-fenton, peróxido de hidrogênio e aplicação em polimento final de efluentes. Dessa forma, a aplicação deste reator pode ser considerada versátil, simples e sustentável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPERJ (Proc. E-26/201.298/2016) e do CNPq (Proc. 308335/2017-1) para a última autora e da Bolsa de Pós-Doutorado FAPERJ Nota 10 (E-26/202.261/2018 e E-26/202.262/2018) para o primeiro autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Resolução RE N° 899, de 29 de maio de 2003. Ministério da Saúde*, Brasília, 2003.
2. APHA. American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater (22 edition.)*. Washinton, 2012.
3. CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. Brasília, 2011.
4. CHALLIS, J. K., HANSON, M. L., FRIESEN, K. J., WONG, C. S. *A critical assessment of the photodegradation of pharmaceuticals in aquatic environments: Defining our current understanding and identifying knowledge gaps. Environmental Sciences: Processes and Impacts*, v. 16, n. 4, p. 672–696, 2014.
5. CUNHA, D. L., ARAUJO, F. G., MARQUES, M. *Psychoactive drugs: occurrence in aquatic environment, analytical methods, and ecotoxicity—a review. Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 24076–24091, 2017.
6. CUNHA, D. L., KUZNETSOV, A., ACHETE, C. A., MACHADO, A. E. H., MARQUES, M. *Immobilized TiO₂ on glass spheres applied to heterogeneous photocatalysis: Photoactivity, leaching and regeneration process. PeerJ*, 4464, 2018.
7. CUNHA, D. L.; KUZNETSOV, A.; ARAUJO, J. R.; NEVES, R. S.; ARCHANJO, B. S.; CANELA, M. C. MARQUES, M. *Optimization of benzodiazepine drugs removal from water by heterogeneous photocatalysis using TiO₂/activated carbon composite. Artigo aceito no periódico Water, air and soil pollution*, 2019.
8. GOGOI, A., MAZUMDER, P., TYAGI, V. K., TUSHARA CHAMINDA, G. G., AN, A. K., KUMAR, M. *Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. Groundwater for Sustainable Development*, v. 6, p. 169–180, 2018.
9. NEJEDLY, T., KLIMES, J. *A model of natural degradation of 17- α -ethinylestradiol in surface water and identification of degradation products by GC-MS. Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 29, p. 23196–23206, 2017.
10. OLIVEIRA, C., LIMA, D. L. D., SILVA, C. P., CALISTO, V., OTERO, M., ESTEVES, V. I. *Photodegradation of sulfamethoxazole in environmental samples: The role of pH, organic matter and salinity. Science of the Total Environment*, v. 648, p. 1403–1410, 2019.
11. RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C. *Validation for chromatographic and electrophoretic methods, Química Nova*, v. 27, p. 771–780, 2004.
12. RICHARDSON, S. D., KIMURA, S. Y. *Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. Environmental Technology and Innovation*, v. 8, p. 40–56, 2017.
13. RICHARDSON, S. D., TERNES, T. A. *Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. Analytical Chemistry*, v. 90, n. 1, p. 398–428, 2018.
14. SALOMÃO, A. L. DE S., MARQUES, M. *Estrogenicity and Genotoxicity Detection in Different Contaminated Waters. Human and Ecological Risk Assessment*, v. 21, n. 7, p. 1793–1809, 2015.
15. SCOTT, T., PHILLIPS, P. J., KOLPIN, D. W., COLELLA, K. M., FURLONG, E. T., FOREMAN, W. T., GRAY, J. L. *Pharmaceutical manufacturing facility discharges can substantially increase the pharmaceutical load to U. S. wastewaters. Science of the Total Environment*, v. 636, p. 69–79, 2018.
16. TANVEER, M., GUYER, G. T. *Solar assisted photo degradation of wastewater by compound parabolic collectors: Review of design and operational parameters. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 24, p. 534–543, 2013.
17. TRAN, N. H., REINHARD, M., GIN, K. Y. H. *Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. Water Research*, v. 133, p. 182–207, 2018.