

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MEIO AMBIENTE E
RECURSOS HÍDRICOS**

**REMOÇÃO DE IBUPROFENO POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE
POSSÍVEIS SUBPRODUTOS**

JOÃO PAULO CANDIDO

**Itajubá (MG)
2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MEIO AMBIENTE E
RECURSOS HÍDRICOS**

JOÃO PAULO CANDIDO

**REMOÇÃO DE IBUPROFENO POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE
POSSÍVEIS SUBPRODUTOS**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Meio Ambiente e Recursos Hídricos
como parte dos requisitos para obtenção do Título de
Mestre em Ciências em Meio Ambiente e Recursos
Hídricos.**

**Área de concentração: Diagnóstico, Monitoramento e
Gestão Ambiental**

Orientadora: Prof. Dra. Márcia Matiko Kondo

**Itajubá (MG)
2016**

João Paulo Candido

**REMOÇÃO DE IBUPROFENO POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE
POSSÍVEIS SUBPRODUTOS**

Dissertação de mestrado submetida à Universidade Federal de Itajubá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências em Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Aprovada em 03 de março de 2016

Profa. Dra. Márcia Matiko Kondo – UNIFEI (Orientadora)

Prof. Dr. Sandro José de Andrade – UNIFEI

Profa. Dra. Arnola Cecilia Reatzler – ICB/UFMG

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pelo sonho de dar prosseguimento aos meus estudos, e a todos àqueles que acreditaram em mim, minha família, minha querida namorada Laís, meus amigos e aos queridos professores.

A professora,

Márcia M. Kondo pela oportunidade, por toda paciência e pela dedicação as nossas tantas conversas.

Aos professores,

Sandro J. Andrade, Ana L. Fonseca, Milady R. A. Silva, Flávio S. Silva, pela grande ajuda e apoio durante esta jornada.

Pelos Técnicos,

Aline, Thaianne, Tarcísio, Willians, Rodrigo, Paulo, João, Elaine e também aos amigos da turma que sempre me apoiaram e ajudaram a concluir este trabalho de pesquisa, especialmente à Éryka Almeida pela grande ajuda nos testes toxicológicos.

As alunas de iniciação científica,

Bianca Veloso e Bruna Monteiro pela ajuda no HPLC.

Agradeço também, a CAPES pela bolsa de estudos e a UNIFEI pela oportunidade de fazer este curso.

A todos, o meu muito obrigado.

“Interroga a beleza da terra, interroga a beleza do mar, interroga a beleza do ar que se dilata e se difunde, interroga a beleza do céu... interroga a todas estas realidades. Todas elas te respondem: olha-nos, somos belas. Sua beleza é um hino de louvor (*confessio*). Estas belezas sujeitas à mudança, quem as fez senão o Belo (Pulcher, pronuncie "púlquer"), não sujeito a mudança?”

Santo Agostinho

Resumo

Na atualidade, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido uma das mais promissoras técnicas para tratamento de substâncias, tais como, os poluentes orgânicos emergentes. Estas substâncias são amplamente utilizadas em diversos produtos comerciais e possuem capacidade de interferência na saúde de vários organismos, inclusive, ao homem. Os modelos convencionais para tratamento de efluentes não conseguem eficiência elevada na remoção destas drogas e estas podem manifestar efeitos diversos mesmo em concentrações reduzidas. Diante disso, a proposta do trabalho foi avaliar a eficiência do POA pela fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio e radiação ultravioleta (TiO₂/UV), na degradação do ibuprofeno (IBF). Em alguns casos a aplicação dessas técnicas não alcançaram a mineralização total, por isso, testou-se os possíveis subprodutos da degradação contra *Raphidocelis subcaptata* e *Daphnia similis*. Resultados indicam alta remoção do IBF após 60 minutos de irradiação (92%) usando 1000 mg L⁻¹ de TiO₂, sendo a ótima concentração estudada em escala de 20 a 1000 mg L⁻¹. Contudo, não houve mineralização total. Os testes de toxicidade mostram que os soluções irradiadas fornecem indícios de efeito agudo com 30% de imobilização para *D. similis* e máxima inibição de crescimento algal de 40% para *R. subcaptata*.

Palavras-Chave: Contaminantes emergentes. Fármacos. Processo Oxidativo Avançado. Dióxido de Titânio. *Daphnia similis*. *Raphidocelis subcaptata*.

Abstract

The advanced oxidation processes (AOPs) have been one of the most promising techniques studied for treating substances such as emerging organic pollutants. These substances are widely used in many commercial products and have health interference capacity in various organisms, even to man. Conventional wastewater treatment plants cannot remove efficiently these drugs and these can cause various effects even in small concentrations. Therefore, the purpose of this study was to evaluate the efficiency of the AOP by heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide and ultraviolet radiation (TiO₂/UV) in the ibuprofen degradation (IBF). In some cases the application of these techniques did not reach the total mineralization, therefore the possible degradation by-products were tested against *Raphidocelis subcaptata* and *Daphnia similis*. Results indicate a high removal of IBF after 60 minutes of irradiation (92%) after 1h of treatment using 1000 mg L⁻¹ of TiO₂, the optimum catalyst concentration in a studied range of 20–1000 mg L⁻¹. %); however, complete mineralization was not achieved. Toxicological tests showed that the treated solutions provide indications of acute effect with 30% response to *D. similis* and maximum inhibition of the algal growth of 40% for *R. subcaptata*.

Keywords: Emerging Contaminants. Pharmaceuticals. Advanced oxidation processes. Titanium dioxide. *Daphnia similis*. *Raphidocelis subcaptata*

Lista de Figuras

- Figura 1.** Diferentes Usos da Água no Brasil. 19
- Figura 2.** Determinação de IQA para amostras coletadas em meio urbano (a) e em meio rural (b), totalizando 8.712 coletas em 2.498 pontos (1.825 pontos localizados em meio rural e 673 pontos em meio urbano). As coletas foram realizadas ao longo de 2012. 22/23
- Figura 3.** Estruturas químicas dos compostos ibuprofeno, hidróxi-ibuprofeno e carboxi-ibuprofeno. 29
- Figura 4.** Exemplificação da forma de energia dos materiais: condutores (4a), semicondutores (4b) e não condutores (4c). 32
- Figura 5.** Mecanismo para fotoativação do catalisador. 33
- Figura 6.** *Daphnia similis*. 37
- Figura 7.** Células de *Raphidocelis subcaptata* sob câmara de Neubauer. Observação através do microscópio óptico (aumento de 30x). 38
- Figura 8.** (a) Ilustração do fotoreator usando fonte de UV artificial com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, com aeração, controle de pH e constante mistura de TiO₂ em suspensão; (b) sistema UV solar, em constante mistura e controle de pH. A energia proveniente do UV também foi monitorada. 41
- Figura 9.** Ilustração dos testes de toxicidade crônica realizados com *Raphidocelis subcaptata* para as amostras coletadas em diferentes tempos (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min.) durante o processo de fotocatalise heterogênea aplicado para degradação do ibuprofeno 1,0 mg L⁻¹. (a) ilustração da mesa agitadora no início do teste (b) ilustração da mesa agitadora na fase final do teste. 46
- Figura 10.** Cromatograma da matriz isenta de Ibuprofeno, amostra branco (a) e matriz com IBF (b). 48
- Figura 11.** Curva de calibração do IBF (amostras a 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 3,0 mg L⁻¹). 49
- Figura 12.** Comparação da eficiência da fotocatalise heterogênea para IBF (1,0 mg L⁻¹) usando diferentes concentrações de TiO₂: 20 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹, 250 mg L⁻¹, 500 mg L⁻¹ and 1000 mg L⁻¹. 51
- Figura 13.** Teste controle para estudo de degradação do IBF 1 mg L⁻¹ empregando UV, TiO₂ e O₂ utilizados separadamente e associados. 52
- Figura 14.** Comparação para remoção de ibuprofeno 1,0 mg L⁻¹ usando fonte de UV artificial e solar em diferentes meio aquáticos: água ultrapura e água de nascente. [TiO₂] = 1,0 mg L⁻¹; pH 7.8. 54
- Figura 15.** Remoção de COT após irradiação com TiO₂ a 1,0 g L⁻¹ suspenso em água ultrapura e água de nascente. [IBP] = 1 mg L⁻¹, pH = 7.8, radiação com lâmpada de vapor de Hg. 55
- Figura 16.** Análise em CLAE indicando a remoção total de IBF (90min.) e análise de COT indicando incompleta mineralização do IBF, mesmo com o aumento do tratamento fotocatalítico. Sistema utilizando água de nascente sob [TiO₂] = 1,0 mg L⁻¹; [IBP] = 1 mg L⁻¹; pH = 7.8 e radiação com lâmpada de vapor de Hg. 56

Figura 17. Percentual de *D. similis* imobilizadas após 24 h e 48 h de incubação para amostras que foram coletadas e filtradas durante irradiação do IBF 1,0 mg L⁻¹ com fonte de UV artificial e TiO₂ 1,0 g L⁻¹ suspenso em água de nascente. Observou-se ausência de efeito tóxico no organismo testado para solução tratada referente ao tempo de 90 minutos. 58

Figura 18. Resultados para teste de toxicidade crônica contra *R. subcaptata*: inibição de crescimento e produção de Chl-*a* para amostras que foram coletadas e filtradas durante irradiação do IBF 1,0 mg L⁻¹ com fonte de UV artificial e TiO₂ 1,0 g L⁻¹ suspenso em água de nascente. Observou-se ausência de efeito tóxico no organismo testado para solução tratada referente ao tempo de 120 minutos. 59

Lista de Tabelas

Tabela 1. Diferenças entre as Regiões Hidrográficas Brasileiras.	17
Tabela 2. Classificação da água segundo o IQA.	20
Tabela 3. Níveis de atendimento de esgoto nas diferentes regiões geográficas.	24
Tabela 4. Identificação de IBF em diferentes compartimentos aquáticos.	30
Tabela 5. Composição do meio L.C.Oligo (NBR 12648/2011).	43
Tabela 6. Variações dos parâmetros cromatográficos para Robustez.	49
Tabela 7. Variáveis físicas e químicas das amostras usadas nos testes de toxicidade para <i>D. similis</i> coletadas em diferentes tempos durante o processo de fotocatalise heterogênea aplicado para degradação do ibuprofeno 1,0 mg L ⁻¹ .	60

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3. REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1 Disponibilidade da Água	16
3.2 Uso e Qualidade da Água	18
3.3 Índice da Qualidade da Água	20
3.4 Esgotamento Sanitário	24
3.5 Contaminantes Emergentes	26
3.5.1 Ibuprofeno	28
3.6 Processos Oxidativos Avançados	30
3.7 Testes de Toxicidade	34
3.7.1 Microcrustáceo <i>Daphnia similis</i>	37
3.7.2 Microalga <i>Raphidocelis subcaptata</i>	38
4. MATERIAS E MÉTODOS	39
4.1 Reagentes	39
4.2 Equipamentos e Materiais	39
4.3 Metodologia	40
4.3.1 Processo de Degradação e Parâmetros Analíticos	40
4.3.2 Quantificação do Ibuprofeno	41
4.3.3 Quantificação de Carbono Orgânico Total	42
4.3.4 Testes de Toxicidade	42
4.3.4.1 Toxicidade Aguda com <i>Daphnia similis</i>	42
4.3.4.2 Toxicidade Crônica com <i>Raphidocelis subcaptata</i>	43
4.4 Análises Estatísticas e Validação da Metodologia	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Validação do Método Analítico	48
5.2 Estudo de Remoção do Ibuprofeno por TiO ₂ /UV	50
5.2.1 Otimização do uso de TiO ₂	50
5.2.2 Testes Controle	51

5.3	Degradação do IBF por Radiação Solar	53
5.4	Carbono Orgânico Total - COT	55
5.5	Estudo de Toxicidade	57
6.	CONCLUSÃO	61
7.	ESTUDOS FUTUROS	61
	REFERÊNCIAS.....	62

1. Introdução

Com o advento da Revolução Industrial no século XVIII, somado às inúmeras conquistas da sociedade dos últimos séculos, têm se propiciado um constante desequilíbrio nos ecossistemas mundiais, principalmente pela disposição inadequada dos resíduos gerados e das consequências advindas dessa dispersão. Entre estes, encontram-se os contaminantes emergentes, que incluem diversas substâncias, na sua maior parte não legisladas e que têm apresentado nas últimas décadas crescente preocupação, por serem considerados potencialmente prejudiciais a saúde de diversos organismos (FARRÉ *et al.*, 2008; HAN *et al.*, 2010). É importante ressaltar que não necessariamente trata-se de compostos produzidos há pouco tempo, mas que a sua ocorrência está associada a constatações recentes em vários compartimentos ambientais.

Os contaminantes emergentes englobam diversas classes de compostos, entre os quais: medicamentos, agrotóxicos, produtos de higiene pessoal, microrganismos, embalagens de alimentos, entre outros (SILVA; COLLINS, 2011). Estes podem ser introduzidos aos ambientes aquáticos, solo e ar, através de diversas fontes, sobretudo a partir de efluentes industriais e domésticos (GHISELLI; JARDIM, 2007).

No ambiente aquático as concentrações dessas substâncias variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, no entanto, mesmo nessas condições podem oferecer riscos para organismos aquáticos e também para a saúde humana (SOUSA *et al.*, 2012; CHOINA *et al.*, 2014). Pesquisadores têm identificado potenciais efeitos colaterais oriundos da exposição de certos organismos a determinadas substâncias, tais como: efeitos morfológicos, fisiológicos e genotóxicos; alguns podem também agir como interferentes endócrinos (DAVID; PANCHARATNA, 2009; HAN *et al.* 2010; PAROLINI *et al.*, 2009; VELDHOEN *et al.*, 2014).

Os fármacos representam uma das classes de contaminantes emergentes mais comumente avaliadas, e isto se deve a intensa utilização e constante aporte nos ambientes aquáticos. Dentre os mais estudados estão os antibióticos, reguladores hormonais e anti-inflamatórios (MICHAEL *et al.*, 2014). Muitos desses medicamentos são parcialmente metabolizados no corpo humano, sendo posteriormente excretados através da urina e fezes (BILA; DEZOTTI, 2003).

Entre os fármacos o ibuprofeno 2-[4-(2-metilpropil) fenil] ácido propanóico, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 206.3 g mol^{-1} (AMBULUDI *et al.*, 2014) (IBF), que é um anti-inflamatório amplamente utilizado (JACOBS *et al.*, 2011; MICHAEL *et al.*, 2014), está sendo frequentemente encontrado em diferentes matrizes ambientais (PACKER *et al.*, 2003). É um

medicamento utilizado para variadas funcionalidades, além de anti-inflamatório, como, antipirético e analgésico (NALLANI *et al.*, 2011; MICHAEL *et al.*, 2014), e está citado como um dos medicamentos mais encontrados em ambientes aquáticos que sofrem degradações oriundas de atividades antropogênicas (VON DER OHE *et al.*, 2011).

Processos comumente empregados para tratamento de água e para tratamento de efluentes não alcançam alta eficiência na remoção de fármacos, inclusive o IBF (MOZIA; MORAWSKI, 2013; RICHARDSON; TERNES, 2014). Pesquisas comprovam que tratamentos convencionais, como da digestão anaeróbica, alcançam eficiência na ordem de 70% na remoção de compostos orgânicos (CARBALLA *et al.*, 2006). Por isso, diversos trabalhos têm relatado a ocorrência do fármaco IBF em águas residuais que foram submetidas a tratamento (GHISELLI, 2006), em águas superficiais (BU *et al.*, 2013), águas subterrâneas (TIEHM *et al.*, 2011) e até mesmo em água potável (SIMAZAKI *et al.*, 2015; CARLSON *et al.*, 2015). Deve-se considerar também que em alguns municípios, os efluentes domésticos são despejados diretamente em ambientes aquáticos, sem nenhum tipo de tratamento.

Mediante esta situação, estudos vem sendo propostos para utilização de tratamentos alternativos na destruição destes compostos. Dentre eles, os processos oxidativos avançados (POAs) são os mais investigados, incluindo a que utiliza a fotocatalise heterogênea empregando o dióxido de titânio em combinação com a irradiação ultravioleta (TiO₂/UV). Quando TiO₂ é irradiado com luz UV, um par de elétron e lacuna positiva é formado (e⁻/h⁺), na banda de condução e na banda de valência, respectivamente. O par de e⁻/h⁺ pode reagir absorvendo água ou oxigênio ou gerando os radicais hidroxila (•OH) (KONDO; JARDIM, 1991; WANG *et al.*, 2011). A literatura usualmente indica que •OH são os principais responsáveis por oxidar e mesmo mineralizar potenciais compostos orgânicos tóxicos (JARDIM, MORAES, TAKIYAMA, 1997; MADHAVAN, GRIESER, ASHOKKUMAR, 2010; QUIÑONES *et al.*, 2015). Entretanto, são conhecidas outras espécies de radicais tais como oxigênio singlet (¹O₂), íons de radicais superóxidos (O₂⁻) e através da oxidação direta mediada por buracos, que também podem contribuir para a degradação de poluentes (HENDERSON, 2011; NOSAKA *et al.* 2006).

O TiO₂ é um semicondutor que possui propriedades catalíticas e hidrofílicas, sendo muito utilizado e difundido, apresenta vantagens por ser altamente reativo, estável quimicamente, não tóxico e relativamente barato (MIRANDA-GARCÍA *et al.*, 2011). A principal desvantagem da utilização do TiO₂ é a necessidade de sua remoção após a aplicação, esta remoção ocorre por filtração ou centrifugação, devido principalmente às partículas de dimensões reduzidas, o que dificulta sua reutilização (MERG *et al.*, 2010). Contudo, há

sistemas que já possibilitam a separação eficiente do TiO₂ quando utilizado em suspensão, possibilitando seu reuso (BAIRD; CANN, 2011).

O TiO₂ vem sendo aplicado em vários trabalhos, por exemplo: na inativação de microrganismos (função bactericida) presentes em sistemas de ar de ambientes fechados (KONDO *et al.*, 2003); na remediação de solos (WANG *et al.*, 2011); na desodorização de ambientes (PARK *et al.*, 2012); na remoção de contaminantes da água (ZAKERSALEHI, NADAGOUDA, CHOI, 2013).

A finalidade desses processos é que alcancem a mineralização, que ocorre pela degradação das substâncias orgânicas tóxicas em formas inertes como CO₂ e a água. Contudo, apesar da alta eficiência na remoção de várias substâncias, a mineralização total nem sempre é obtida e alguns subprodutos são gerados, em alguns casos, estes subprodutos são mais tóxicos que o composto inicialmente tratado (MELO *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2014). Desta forma, os testes de toxicidade são importantes de serem incluídos, a fim de assegurar que o efluente tratado seja disposto de forma segura no ambiente (CALDWELL *et al.*, 2015; COSTA *et al.*, 2008).

Nesse contexto, a compreensão das transformações que ocorrem durante a aplicação de técnicas de tratamentos avançados devem ter papel fundamental no desenvolvimento e aplicabilidade dessas tecnologias, sendo a avaliação ecotoxicológica indispensável durante a aplicação de POAs. Assim, os objetivos do presente trabalho foram estudar o processo de degradação do IBF usando o sistema TiO₂/UV, com radiação solar e artificial, e investigar os possíveis efeitos tóxicos das soluções tratadas utilizando o microcrustáceo *D. similis* (Cladocera, Daphnidae) e a microalga *R. subcaptata* (Chlorophyceae).

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 e irradiação UV para remoção do IBF e realizar testes com organismos aquáticos para averiguar os possíveis efeitos tóxicos dos possíveis subprodutos gerados por este processo.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Estudar as melhores condições que possibilitem alta eficiência da degradação realizada pelo processo de fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 e irradiação UV para remoção do fármaco ibuprofeno.
- ✓ Comparar a eficiência da degradação realizada com sistema TiO_2/UV artificial (lâmpada de vapor de Hg) e UV solar.
- ✓ Verificar em laboratório o potencial de toxicidade das amostras tratadas durante estes processos, para dois organismos de diferentes níveis tróficos: *Raphidocelis subcaptata* e *Daphnia similis*.

3. Revisão de Literatura

Atualmente o fármaco IBF tem sido encontrado em sistemas aquáticos naturais, resultado do aporte de esgoto bruto não tratado e de tratamento ineficiente para remoção deste composto. Dessa forma, devido seu potencial efeito sobre os organismos aquáticos, é necessário buscar novas técnicas, como os POAs, para tratamento de efluentes domésticos, técnicas estas, capazes de alcançarem uma maior eficiência no esgotamento desta substância. Estas técnicas também podem ser aplicadas na complementação para os processos de tratamentos convencionais, o que pode garantir melhor eficiência no tratamento global (LOPES *et al.*, 2004; MORAIS, SIRTORI, ZAMORA, 2006).

Contudo, como mencionado anteriormente, apesar de obter alta eficiência, a mineralização pela aplicação de POAs nem sempre é total, e a formação de subprodutos tem sido reportada por diversos pesquisadores (BRAZ *et al.*, 2014; CHOINA *et al.*, 2013). Tais subprodutos são descritos na maioria das vezes por exercer efeitos ecotoxicológicos maiores que o composto inicialmente tratado. Assim sendo, é fundamental avaliá-los considerando organismos bioindicadores da qualidade ambiental, assegurando melhores condições para disposição em ambientes aquáticos das águas residuárias que sofreram tratamento.

3.1 Disponibilidade da água

A água é fundamental para o desenvolvimento das atividades humanas e para a manutenção da vida no nosso planeta.

Do volume total de água na Terra, 97,5% é salgada, do percentual de água doce, 68,9% está contida na forma de gelo, 29,9% na forma de águas subterrâneas, e apenas 0,3% está contida em rios e lagos (REBOUÇAS, BRAGA, TUNDISI, 1999). O Brasil é um país privilegiado pela grande disponibilidade de água doce, com 12% sobre o total de água doce do planeta (REBOUÇAS, BRAGA, TUNDISI, 2006). No entanto, existem grandes disparidades de distribuição entre as diferentes regiões do país.

A disponibilidade hídrica, entendida como a parcela da vazão que é utilizada pela sociedade sem que haja o comprometimento aos ambientes aquáticos, são dependentes das variações espaciais e temporais e não somente da forma de uso (CRUZ; TUCCI, 2008). Sendo assim, essas serão determinantes para estabelecer seu uso nas diferentes regiões.

A compreensão das grandes diferenças na distribuição espacial dos recursos hídricos, que se apresentam de forma muito heterogênea no Brasil, é fundamental para que se possa

determinar um balanço hídrico das bacias hidrográficas brasileiras, visto que, muitas delas se localizam em regiões de baixa disponibilidade e com grande demanda dos recursos hídricos, o que acaba resultando em momentos de escassez de água. Os dados da Tabela 1 indicam as diferenças sobre a disponibilidade hídrica entre as 12 regiões hidrográficas existentes no Brasil, segundo Agência Nacional de Águas (ANA, 2007).

Apesar das grandes diferenças da disponibilidade hídrica existentes no Brasil, o acesso à água potável é praticamente universal no país, entretanto, ainda existem diferenças entre as regiões. Dados divulgados pelos Indicadores de Desenvolvimento Sustentável (IDS, 2012) do IBGE, referentes à pesquisa realizada de 2002 a 2009, indicavam que 93,1% da população urbana tinham acesso a água considerada ideal para consumo. Os percentuais mais elevados foram para o Estado de São Paulo, com 99,3% da população com acesso a rede geral, já o Estado de Rondônia apresentou o menor percentual, com 49,2%.

A captação da água distribuída à população é proveniente de mananciais superficiais e subterrâneos. A maior parte da água (73%) utilizada para abastecimento em grandes centros urbanos é proveniente de mananciais superficiais. Em municípios menores (86% do total), 56% da água utilizada são de mananciais superficiais ou poços complementares, os outros 44% são de mananciais subterrâneos.

Tabela 1. Diferenças entre as Regiões Hidrográficas Brasileiras

Região Hidrográfica	Vazão média m³/s	Densidade demográfica 1.000 hab/km²	Taxa de urbanização (%)
Região Hidrográfica Amazônica	131.947	2	67
Região Hidrográfica do Tocantins/Araguaia	13.624	8	74
Região Hidrográfica Atlântico Nordeste Ocidental	2.683	19	57
Região Hidrográfica do Parnaíba	753	11	62
Região Hidrográfica Atlântico Nordeste Oriental	779	75	76
Região Hidrográfica do São Francisco	2.850	20	74
Região Hidrográfica Atlântico Leste	1.492	36	70
Região Hidrográfica Atlântico Sudeste	3.179	118	90
Região Hidrográfica Atlântico Sul	4.171	62	85
Região Hidrográfica do Uruguai	4.121	22	68
Região Hidrográfica do Paraná	11.452	62	91
Região Hidrográfica do Paraguai	2.368	5	85

Fonte: ANA, 2007. (Adaptada)

A captação de águas para abastecimento humano é fundamentada pela Resolução CONAMA nº 357/2005 (complementada pela Resolução nº 430/2011), que define os critérios para se estabelecer as diferentes classes de água e seus respectivos usos de acordo com a classificação da qualidade da água. Esta resolução também define os padrões de lançamentos de efluentes, entre outras providências.

Das quatro classes de classificação da água doce, definidas pela referida legislação, três delas podem ser destinadas ao consumo humano, desde que atendidos os padrões de potabilidade. Para águas enquadradas na categoria de Classe especial, exige-se que a mesma passe por processo de desinfecção, para águas enquadradas na categoria de Classe 1, a mesma deve passar por tratamento simplificado, para Classe 2, tratamento convencional e para Classe 3, tratamento convencional ou avançado.

A norma que trata da potabilidade da água para consumo humano é a Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde. Segundo esta norma, para que a água seja considerada ideal para consumo humano, ela não deve oferecer riscos à saúde, exigindo-se parâmetros de controle físicos, químicos, microbiológicos, organolépticos, de cianobactéria e de radioatividade.

3.2 Uso e qualidade da água

O uso da água pode ser compreendido como aquele que por qualquer atividade humana alterou a sua qualidade. Sendo determinante para minimizar seu uso a definição de estratégias públicas que visam conter o desperdício e promover sua racionalização, bem como, medidas que contenham a poluição. Desta forma, possibilitando melhores condições na preservação da qualidade da água e na proteção da vida aquática.

A ANA define o uso da água de acordo com sua finalidade de uso, podendo ser ele do tipo consuntivo ou não consuntivo. O uso consuntivo é aquele no qual parte da água é incorporada ou consumida nos processos produtivos, já o uso não consuntivos são aqueles no qual a finalidade da água é para emprego em atividade como usinas hidrelétricas, navegação, pesca e aquicultura. Através dessa classificação a ANA apontou as principais atividades utilizadoras de água no Brasil, conforme informações apresentadas na Figura 1. O perfil das atividades que mais utilizam água no Brasil (período de 2009) teve destaque para a agricultura com 47%, seguida pelo consumo urbano com 26% e pela indústria com 17%, a criação de animais representa 8% do uso da água e o consumo rural a menor proporção, respectivamente com 2 % (ANA, 2013).

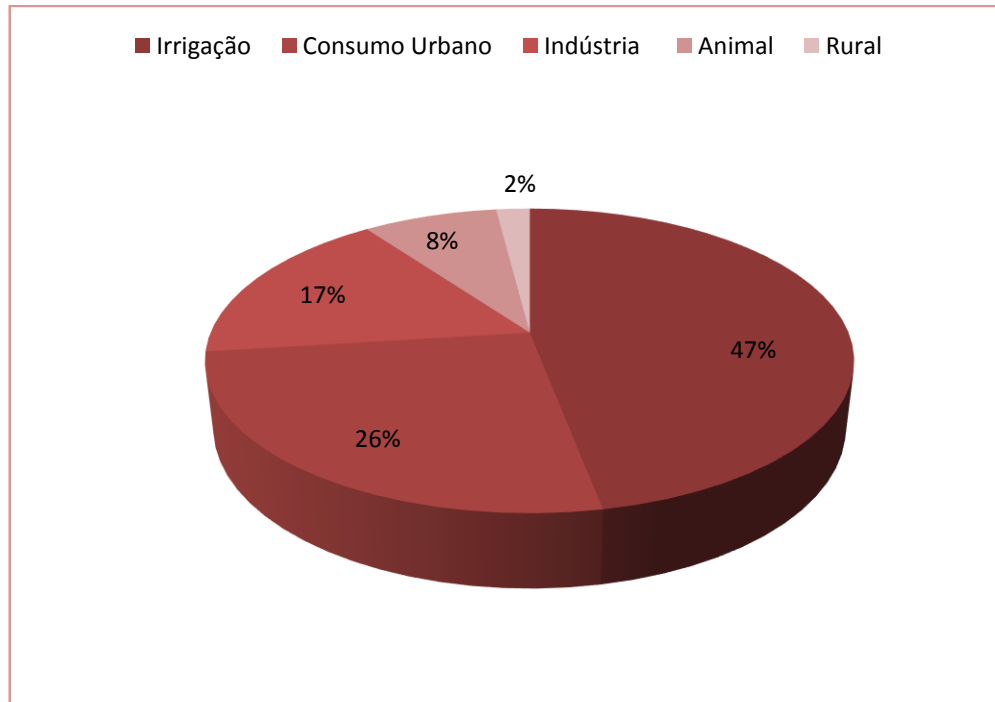


Figura 1. Diferentes Usos da Água no Brasil

Fonte: ANA, 2013. (Adaptado)

Ao serem utilizadas em diferentes atividades, a água acaba sofrendo alterações em suas características, e desta forma, podem chegar a diferentes sistemas naturais trazendo consigo diferentes tipos de contaminantes, que podem ser prejudiciais a diversos organismos, incluindo o homem. Assim, as principais formas de poluição da água ocorrem através das chamadas fontes pontuais e difusas. Entende-se por fontes pontuais, descargas que chegam de forma direta nos cursos de água, originadas, por exemplo, a partir de esgotos industriais e domésticos, já as fontes difusas são aquelas que ocorrem de forma indireta como o escoamento superficial em áreas onde se pratica a agricultura (GHISELLI; JARDIM, 2007).

A somatória de efeitos que levam a degradação ambiental traz consequências diretas sobre a quantidade de recursos hídricos disponíveis, no comprometimento da sua qualidade e sobre a vida dos organismos que habitam estes ambientes. Diante disso, tornou-se necessário o monitoramento da qualidade dos corpos aquáticos, que por sua vez pode ocorrer através da aplicação de diferentes métodos avaliativos.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que a qualidade da água possa ser mensurada através de vários critérios, e de acordo com as peculiaridades de cada estado da federação. A ANA (2016) destaca sete índices principais utilizados para diagnosticar a qualidade da água, no país: Índice da Qualidade das Águas (IQA), Índice da Qualidade da Água Bruta para fins de Abastecimento Público (IAP), Índice do Estado Trófico

(IET), Índice de Contaminação por Tóxicos (ICT), Índice de Balneabilidade (IB), Índice de Proteção da Vida Aquática (IVA), Índice da Qualidade da Água em Reservatórios (IQAR).

Dentre os sete índices mais utilizados no país destaca-se como uma das ferramentas mais utilizadas no monitoramento de ecossistemas aquáticos o Índice de Qualidade de Água (IQA), importante ferramenta para o diagnóstico e planejamento ambiental, através da qual é possível obter informações que contribuem para a melhor elucidação sobre os possíveis contaminantes presentes na água.

3.3 Índice da Qualidade da Água

Devido à importância da avaliação da quantidade e qualidade da água para abastecimento, para a economia, para a saúde e para a conservação dos recursos hídricos, têm sido cada vez mais frequente a verificação da abordagem realizada nos estudos que consideram o Índice de Qualidade de Água (IQA) (ALVES, TERESA, NABOUT, 2014).

O IQA é a principal metodologia de avaliação da qualidade da água. Foi desenvolvido pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) a partir de uma adaptação de um trabalho realizado em 1970 pelo Instituto Norte Americano National Sanitation Foundation (NSF) (CETESB, 2013). No IQA consideram-se nove variáveis na avaliação da qualidade das águas, são elas: oxigênio dissolvido, pH, temperatura, fósforo total, resíduos totais, nitrogênio total, turbidez, demanda bioquímica de oxigênio e coliformes fecais. Os valores do IQA variam conforme indicado na Tabela 2.

Conforme indicado anteriormente, há outras formas de avaliação da qualidade da água, principalmente aquelas que consideram parâmetros físicos e químicos e de caracterização da comunidade biológica presentes na mesma, fazendo uma relação com o estado trófico do ambiente. No entanto, o teste mais empregado continua sendo aquele desenvolvido pela NSF, que vem sendo utilizado em países como EUA, Brasil e Inglaterra (TOLEDO; NICOLELLA, 2002). O IQA reflete a interferência dos ambientes aquáticos que recebem esgotos sanitários sem tratamento ou com tratamento deficiente; e também outros tipos de contaminantes provenientes de outras fontes, contendo principalmente materiais orgânicos, nutrientes e sólidos dispersos (CARVALHO, FERREIRA, STAPELFELDT, 2004). Desta forma, o uso de indicadores de qualidade de água vai consistir no emprego de variáveis que se correlacionam com as alterações ocorridas em um determinado ambiente a ser avaliado, levando em consideração as interferências tanto antrópicas como as naturais (TOLEDO; NICOLELLA, 2002).

Tabela 2. Classificação da água conforme IQA

Ponderação	Qualidade	Interpretação
$79 < IQA \leq 100$	Ótima	Após passagem por tratamento convencional por ser destinada a abastecimento público
$51 < IQA \leq 79$	Boa	
$36 < IQA \leq 51$	Regular	
$19 < IQA \leq 36$	Ruim	Necessidade de tratamentos avançados para posterior consumo humano
$IQA \leq 19$	Pêssima	

Fonte: Cetesb, 2013. Adaptada.

Destaca-se entre as principais vantagens do método IQA, a facilidade de entendimento por diferentes públicos, principalmente devido à representação do valor final ser constituído de uma média final proveniente das variáveis analisadas. A desvantagem pode ser considerada pela falta de informação quando considerados os valores dos parâmetros isoladamente bem como as suas interações (CETESB, 2013).

O IQA é determinante para a avaliação da água bruta visando às decisões de abastecimento público, contudo, apesar de seguir um padrão internacional, ele tem sido criticado por muitos especialistas, pois acreditam que muitas substâncias possam não ser detectadas através dessas análises.

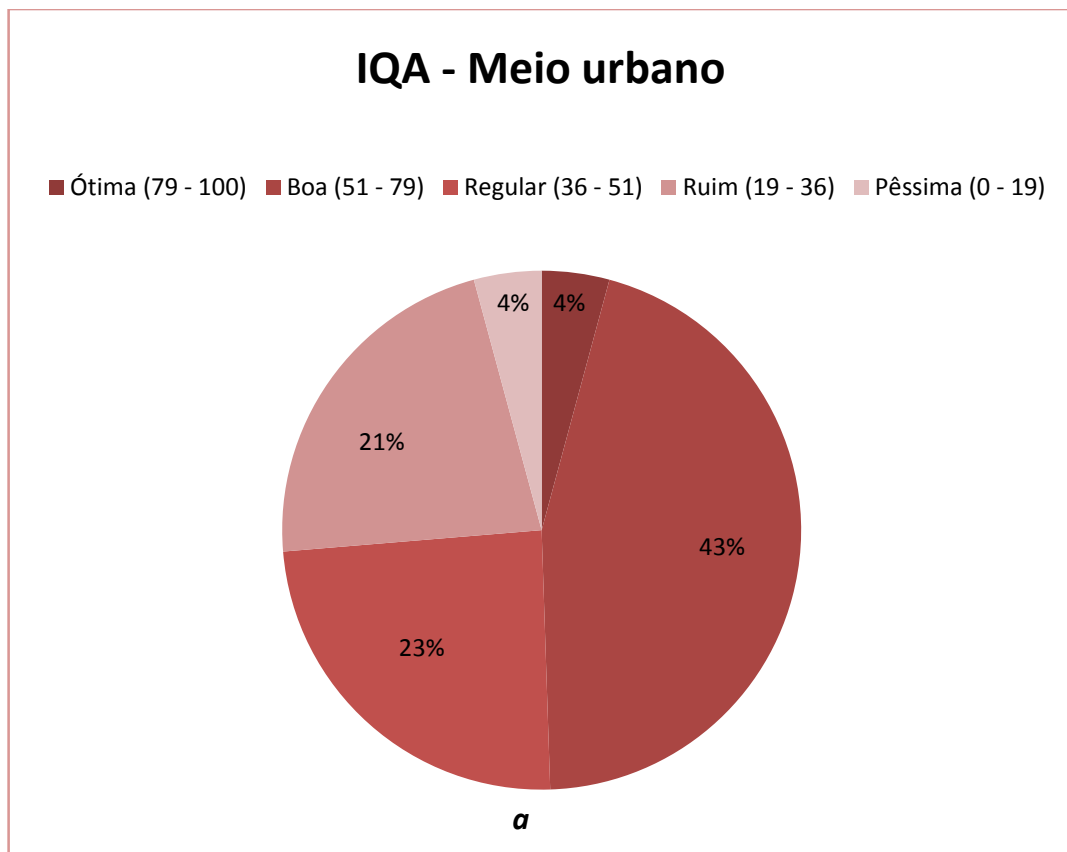
No IQA cada parâmetro possui um peso específico e um valor de qualidade, que são utilizados para mensurar o cálculo final. Contudo, numa avaliação uma ou mais variáveis podem estar comprometidas, no entanto, o valor final do IQA pode ser satisfatório. Desta forma, o valor isolado do índice não é suficiente para um refinamento da análise da situação da dada amostra.

Piasentin e colaboradores (2009) mencionam que um ambiente pode ser enquadrado numa categoria de boa qualidade quando se considera o valor do IQA. No entanto, ele não necessariamente está livre de contaminantes que causem prejuízos a biota e possivelmente ao homem, e sugerem uma avaliação mais abrangente. Para Oliveira *et al.* (2014), as principais objeções para uso do IQA deve-se ao seu caráter reducional que se dá pela sobreposição de parâmetros como DBO, OD, turbidez e sólidos totais, além de não levar em consideração a finalidade a qual vai ser destinada a água.

O Relatório de Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil, divulgado pela ANA (2014), considerando o IQA na avaliação da qualidade da água para abastecimento humano, apontou que em meio urbano 43% da água doce disponível no Brasil é considerada boa, 21% foi considerada ruim, os demais valores foram: 4% ótima, 23% regular, 4% péssima. No meio rural os dados mostram que: 83% foi considerada uma água de boa qualidade, 9% ótima 3% regular e 6% ruim. Esta avaliação ocorreu a partir da análise de 2.498 pontos de coleta. Os resultados estão apresentados na Figura 2 (a) meio urbano e (b) meio rural.

Para os ambientes impactados na área urbana, os dados apontaram uma predominância de poluição através de esgotos domésticos e efluentes de drenagem urbana, já no meio rural, as substâncias utilizadas nas atividades agrícolas são apontadas como principais fontes de poluição. Esses dados corroboram com aqueles apresentados por Guiselli e Jardim (2007), citados anteriormente.

Pelos dados apresentados, principalmente em meio urbano, é bastante representativo o percentual de água enquadradas na categoria de qualidade “ruim” (21%), isto pode ser reflexo direto da proporção de esgotos sanitários não tratados ou ineficientemente tratados.



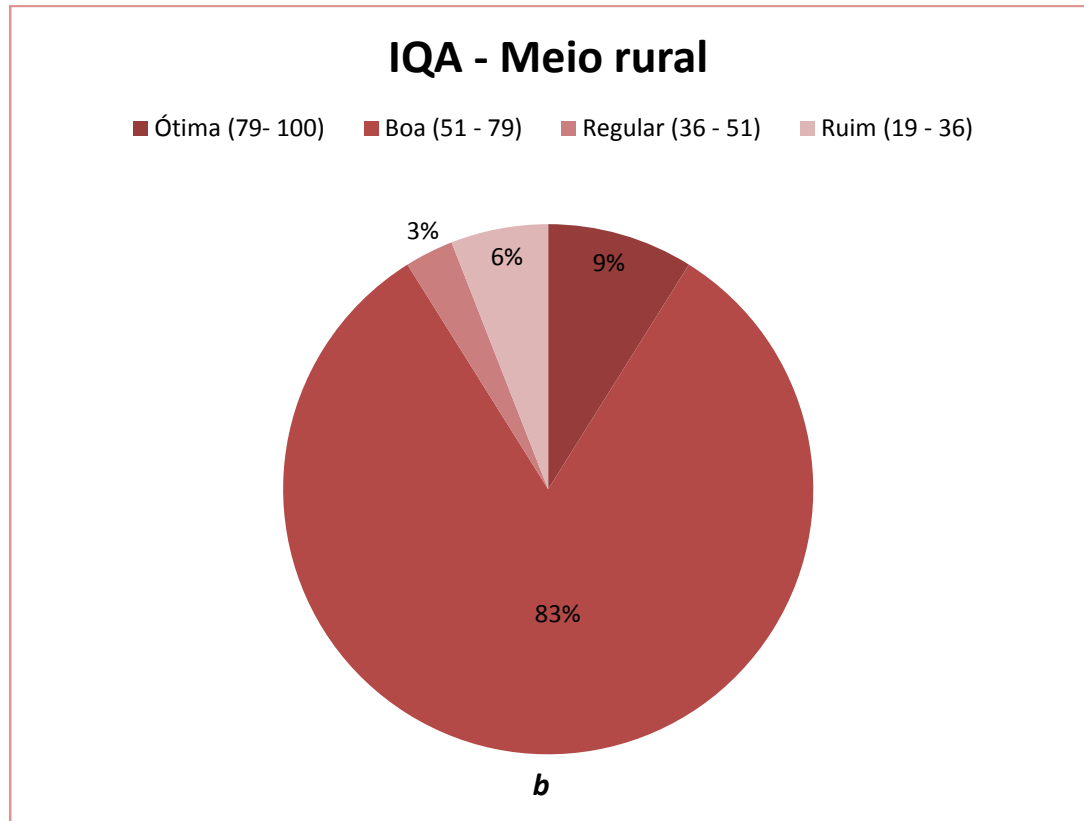


Figura 2. Determinação de IQA para amostras coletadas em meio urbano (*a*) e em meio rural (*b*), totalizando 8.712 coletas em 2.498 pontos (1.825 pontos localizados em meio rural e 673 pontos em meio urbano). As coletas foram realizadas ao longo de 2012.

Fonte: ANA, 2014, Adaptado

É importante salientar que cada estado da federação utiliza ferramentas de monitoramento que atendam a sua realidade. No estado de Minas Gerais, por exemplo, o monitoramento da qualidade da água é realizado pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM), por meio do projeto Águas de Minas (IGAM, 2013). O monitoramento dos corpos aquáticos é realizado pela avaliação de diversos parâmetros, somados aos indicadores IQA, Contaminação por Tóxicos (CT), pelo Índice de Estado trófico (IET), e em alguns pontos verifica-se também a Densidade de Cianobactérias e Ensaio de Ecotoxicidade.

3.4 Esgotamento sanitário

Dados divulgados pelo IBGE a partir dos IDS 2012 revelaram que o Brasil tem alcançado progresso com relação aos índices de atendimento com redes coletoras de esgotos para moradores de áreas urbanas e rurais. Contudo, os percentuais apresentam grandes disparidades entre as regiões brasileiras, destaque para o Estado de São Paulo que no período

apresentou 91,1% das suas residências com sistema de esgoto, muito superior aos índices apresentados por Estados como Amapá 1,1% e Pará 2,7%.

Apesar do crescente aumento nos níveis de atendimento e tratamento, os dados são ainda bastante preocupantes. Segundo a Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental através do Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto (dados publicados em 2014) referente aos municípios que participam do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2012), concluiu que do volume total de esgoto coletado, 69,4% sofre processo de tratamento, sobre o total de esgoto gerado este percentual é de apenas 38,7% (Tabela 3).

Pode-se concluir que uma considerável quantidade de efluentes domésticos pode chegar, principalmente, a diferentes sistemas aquáticos, o que pode comprometer a qualidade da água, bem como, trazer uma série de problemas ambientais, como a interferência sobre a saúde dos organismos que vivem nestes ambientes e indiretamente ao homem. Somado a esta problemática, os sistemas de tratamentos convencionais, que são os mais usuais no país, são muitas vezes limitados na remoção de compostos orgânicos de difícil degradabilidade, e que estão presentes nestes efluentes.

No Brasil, os processos de tratamentos de efluentes mais comumente empregados são os sistemas biológicos. Normalmente as estações de tratamento são projetadas de maneira que haja uma associação entre o emprego dos sistemas biológico, físico e químico (MELO *et al.*, 2009).

Tabela 3. Níveis de atendimento de esgoto nas diferentes regiões geográficas

Regiões	Índice de atendimento com rede (%) - coleta de esgotos		Índice de tratamento dos esgotos (%)	
	* Total	Urbano	Esgotos gerados	Esgotos coletados
Norte	9,2	11,9	14,4	85,1
Nordeste	22,2	29,4	31,0	81,2
Sudeste	75,4	80,3	42,7	63,6
Sul	36,6	42,7	36,2	79,7
Centro-oeste	42,7	47,1	44,2	90,0
Brasil	48,3	56,1	38,7	69,4

Fonte: Brasil, Ministério das Cidades, 2014. (Adaptado).

* Considerar os dados da célula (Total) como valores médios entre meio urbano e meio rural.

Os processos biológicos como o de lodos ativados são amplamente empregados, pois são considerados bastantes eficazes, sobretudo na remoção de matéria orgânica. Contudo este tipo de tratamento necessita de uma área relativamente grande para sua implantação, tornando difícil sua implementação em certas regiões (VON SPERLING, 1997). Entre as desvantagens dos sistemas biológicos está a susceptibilidade do processo com a composição do efluente, além da geração de lodos (KUNS *et al.*, 2002).

Em processos físicos como a decantação, filtração, adsorção, centrifugação, evaporação e outros, envolvem transferência de poluentes sem, no entanto, eliminá-los; normalmente os processos físicos são empregados nas fases iniciais e finais dos sistemas de tratamento de esgoto (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Processos físicos são caracterizados por possibilitarem melhoria nas etapas subsequentes dos sistemas de tratamento, nos quais estejam envolvidos (SILVA, DEZOTTI, SANT'ANNA, 2004).

Por sua vez, os processos químicos propiciam o aumento da degradabilidade de muitos compostos recalcitrantes, possibilitando melhoria nos processos aos quais estejam integrados, principalmente aos sistemas biológicos convencionais.

Um exemplo do uso de produtos químicos é a utilização do ozônio em efluentes de indústrias papelreira, sendo muito eficiente na remoção da coloração presente nestes efluentes, em sistemas biológicos essa remoção não é proporcionada com a mesma eficiência, contudo, o tratamento biológico é necessário para a remoção das cargas de DQO e DBO (ALMEIDA *et al.*, 2004). No entanto, a aplicação de produtos químicos pode produzir subprodutos tóxicos. Por exemplo, o uso do cloro como oxidante, leva à formação de trihalometanos, sendo esta condição dependente da demanda do cloro residual livre com os compostos orgânicos presentes no meio aquático (FERREIRA FILHO; SAKAGUTI, 2008).

Outra desvantagem para utilização desta técnica está na elevada quantidade de produtos químicos utilizados nos tratamentos o que acaba encarecendo-o, além de oferecer riscos devido aos resíduos ou mesmo a formação de produtos intermediários originados pela sua aplicação (MEYER, 1994).

Uma alternativa mais promissora para tratamentos de efluentes é através dos processos avançados de tratamento, contudo à aplicação destas técnicas ainda é bastante limitante no Brasil, sendo que atualmente somente uma pequena parcela de efluentes é submetida a estes tipos de sistemas. Dados publicados pelo IBGE (2008) e ANA (2012/2014), revelaram que dos 8,5 milhões de m³ de esgotos que sofrem tratamento diário no Brasil, apenas 10% são submetidos a tratamentos avançados, ou tratamento terciário. No entanto, estes visam principalmente a eliminação do fósforo, importante nutriente do processo de eutrofização.

Sendo assim, o controle de muitas substâncias que podem apresentar diversos efeitos negativos ao ambiente, ainda não é o foco dos tratamentos terciários.

O aprimoramento da legislação brasileira é outro fator fundamental para melhor definição de políticas públicas, de forma a definir o controle e a detecção de determinadas substâncias, tornando-as prioritárias no monitoramento e gestão da qualidade das águas destinadas a população, isto porque, muitos compostos são encontrados em diversos ambientes aquáticos e os mesmos não são contemplados na legislação vigente (JARDIM, 2015). Deve-se considerar também que as leis brasileiras estabelecem que as concessionárias adotem polimentos mais satisfatórios que os empregados tradicionalmente para substâncias consideradas nocivas (JARDIM, 2012).

Como mencionado anteriormente, os processos convencionais descritos acima muitas vezes não conseguem uma alta eficiência na remoção de compostos de difícil degradabilidade, estes compostos por sua vez são muitos utilizados pela população e acabam sendo eliminados principalmente através da urina e das fezes, estando por isso vinculado principalmente aos efluentes domésticos, assim a presença destas substâncias nos efluentes têm causado uma constante preocupação.

3.5 Contaminantes emergentes

Diversas substâncias têm causado grande preocupação nas últimas décadas, principalmente por estarem relacionadas à causa de vários problemas ambientais. Dentre essas substâncias encontram-se os contaminantes emergentes, classe de compostos de interesse recente.

Os contaminantes emergentes são compostos definidos como poluentes atuais não legislados, considerados potencialmente prejudiciais para organismos aquáticos e para a saúde humana, sendo necessários estudos mais detalhados para constatar suas ações (SOUSA *et al.*, 2012).

Os contaminantes emergentes englobam diversas classes de compostos, entre os quais se encontram os medicamentos, agrotóxicos, produtos de higiene pessoal, microrganismos, embalagens de alimentos, e outros (SILVA; COLLINS, 2011). Estes podem ser introduzidos aos ambientes aquáticos, solo e ar, através de diversas fontes, sobretudo a partir de efluentes industriais e domésticos e em regiões onde se pratica agricultura intensiva (GHISELLI; JARDIM, 2007).

É importante ressaltar que não necessariamente tratam-se de compostos produzidos há pouco tempo, mas sua ocorrência está associada a constatações recentes em compartimentos ambientais.

Estes compostos têm sido foco de pesquisas em várias partes do mundo, como no estudo conduzido por K'Orege e colaboradores (2012) no Kênia onde verificaram em um rio, a presença de vários medicamentos da classe dos antibióticos, analgésicos e anti-inflamatório, como paracetamol, ibuprofeno, sulfametiloazol e ziduidina com concentrações entre 30 a 40 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Fármacos como diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, ácido salicílico estão entre os mais frequentemente encontrados em águas superficiais na China e em várias partes do mundo (BU *et al.*, 2013). No Chile, pesquisadores identificaram naproxeno e ibuprofeno em concentrações de 0,33 e 0,83 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ASCAR *et al.*, 2013).

No Brasil, estudos realizados por Ghiselli (2006) apontaram a ocorrência de vários contaminantes, tais paracetamol (5,89 em $\mu\text{g L}^{-1}$), cafeína (1,32 em $\mu\text{g L}^{-1}$), dipirona (23,7 $\mu\text{g L}^{-1}$), estradiol (5,56 $\mu\text{g L}^{-1}$), etinilestradiol (5,04 $\mu\text{g L}^{-1}$) em esgoto doméstico após submetido a uma estação de tratamento de efluente (ETE). Ainda no Brasil, foi detectado ibuprofeno em rios do Paraná, em concentração de ng L^{-1} (KRAMER *et al.*, 2012).

Dentre os contaminantes emergentes, encontra-se também a classe de substâncias orgânicas classificadas como interferentes endócrinos (BAIRD, 2002). Estas substâncias podem interferir no funcionamento normal do sistema endócrino em diversos organismos (GHISELLI; JARDIM, 2007), o que leva a vários tipos de disfunções (SILVA; COLLINS, 2011), por exemplo, no controle do crescimento, e no desenvolvimento reprodutivo (NAVARRO-MARTÍN *et al.*, 2014).

Um interferente endócrino pode manifestar sua ação através da sua capacidade de mimetizar ou bloquear os efeitos originais dos hormônios produzidos pelo sistema endócrino, são os efeitos agonistas e antagonistas (GHISELLI; JARDIM, 2007). Desse modo, ocorre alteração no sistema endócrino pela interação da substância com os receptores hormonais, alterando a resposta normal dos hormônios.

Desta forma, uma grande quantidade de estudos tem sido realizada para melhor compreender os possíveis efeitos de diversas substâncias, suspeitas de apresentarem estes tipos de interferência nos organismos. Dentre estas substâncias se encontra, o anti-inflamatório IBF que é frequentemente encontrado em diferentes matrizes ambientais (PACKER *et al.*, 2003) e tem sido citado como um dos medicamentos mais encontrados em ambientes aquáticos (VON DER OHE *et al.*, 2011).

3.5.1 Ibuprofeno

O composto (2- (4-(2-metilpropil) fenil) ácido propanóico, (CAS nº 17687-27-1), que nas suas formas comercializadas tem a denominação de ibuprofeno (AMBULUDI *et al.*, 2014), em geral, apresenta solubilidade em água até a concentração de 21 mg L⁻¹ e valor de pKa de 4,4 (NIH, 2015). É um medicamento não-esteroidal (AINEs) comumente utilizado para várias funcionalidades, tais como, anti-inflamatório e antipirético, utilizado no tratamento de artrite e outras doenças (NALLANI *et al.*, 2011).

No Brasil é recomendado como fármaco essencial, sendo disponibilizado e ofertados aos usuários do Sistema Único de Saúde (SUS), encontra-se disponível no formato de comprimidos (200, 300, 600 mg) e na forma de suspensão oral (50 mg mL) (RENAME, 2014).

Sua ação anti-inflamatória, assim como para os demais AINEs, decorre da inibição da enzima ciclooxigenase, que se dá pelo bloqueio da síntese de mediadores químicos inflamatórios, os eicosanóides (ANDINI *et al.*, 2012). As principais enzimas representantes do grupo de eicosanóides, que são inibidas pela ação medicamentosa, são as prostaglandinas sintetases, ciclooxigenase constitutiva (COX-1) e induzida (COX-2) (PINHEIRO; WANNMACHER, 2012), estas são responsáveis por desencadear o processo inflamatório diante de uma lesão tissular ou infecção.

O IBF foi inicialmente introduzido na Inglaterra em 1969, e atualmente é um dos anti-inflamatórios mais vendidos no mundo (com ou sem prescrição médica) (WATANABE *et al.*, 2015), isso favorece a automedicação, a intensificação do seu uso, bem como as consequências advindas para o meio ambiente. Por isso, está entre os medicamentos mais encontrados em ambientes aquáticos, que sofrem degradações oriundas de atividades antropogênicas.

Quando consumido, este composto é metabolizado de forma incompleta, sendo 15% excretado pelo organismo na forma inalterada, 43% na forma de carboxi-IBP, e 26% na forma de hidroxí-IBP (Weigel *et al.* (2004 apud VON BRUCHHAUSEN *et al.*, 1994). As estruturas químicas dos compostos ibuprofeno, hidroxí-ibuprofeno e carboxi-ibuprofeno estão indicadas na Figura 3.

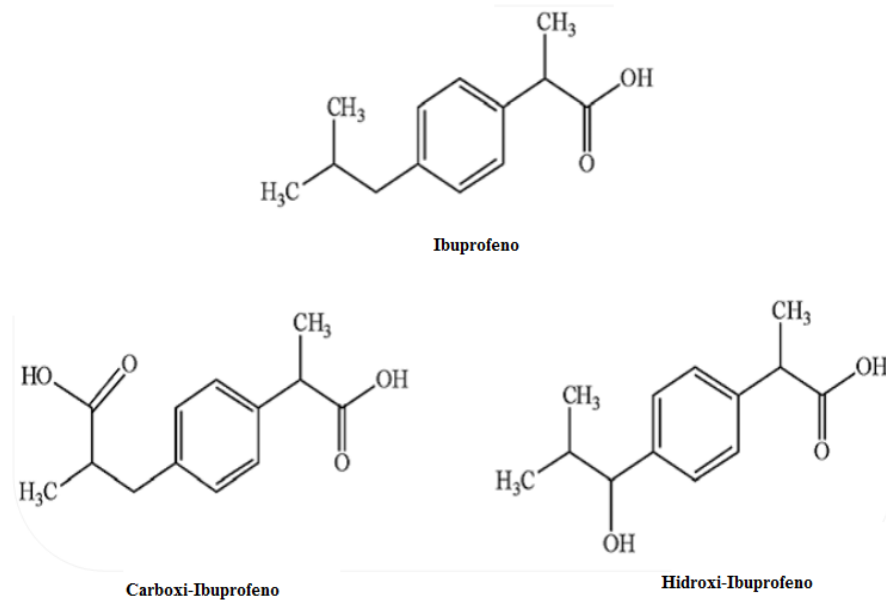


Figura 3. Estruturas químicas dos compostos ibuprofeno, hidroxi-ibuprofeno e carboxi-ibuprofeno
 Fonte: Silva *et al.* (2014 apud WEIGEL *et al.*, 2004).

No meio aquático, o IBF tem sido reportado em diversos estudos. Brozinski e colaboradores (2013) identificaram ibuprofeno acumulado na bile de dois tipos de peixes selvagens, em concentrações 1000 vezes superiores às encontradas na água do lago onde foram amostrados. Outros estudos apontam potenciais anormalidades de ordem morfológica, fisiológica, genotóxica e como interferente endócrino (DAVID; PANCHARATNA, 2009; HAN *et al.*, 2010; PAROLINI *et al.*, 2009).

Estudos realizados por Veldhoen *et al.* (2014) para testar a influência do ibuprofeno quanto ao seu potencial efeito no sistema endócrino, foram realizados com girinos de sapo-boi (*Rana catesbeiana*). Os pesquisadores constataram que IBF a $15 \mu\text{g L}^{-1}$ induziram efeitos na abundância de RNAm de genes responsáveis por codificar fatores de transcrição nuclear e em enzimas metabólicas responsáveis pelo desenvolvimento do animal. Os animais tratados com IBF demonstraram efeitos sobre a tireóide, mediada pelo hormônio transcriptoma, levando a alterações metabólicas, de desenvolvimento e sobre vias de sinalização.

Han *et al.* (2010) verificou que o ibuprofeno afeta vários endpoints relacionados a reprodução do peixe *Oryzias latipes* incluindo a indução de vitelogenina em espécimes machos, sendo um forte indicativo do efeito deste medicamento como interferente endócrino. Na Tabela 4 são apresentados alguns estudos de identificação de IBF em diferentes compartimentos aquáticos.

Tabela 4. Identificação de IBF em diferentes compartimentos aquáticos

Local	Amostra	Concentração encontrada	Referência
Kênia	Água superficial	30 a 40 $\mu\text{g L}^{-1}$	K'Orege <i>et al.</i> (2012)
Canadá	Águas submetidas a tratamento	38,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	Metcalf <i>et al.</i> (2003)
Brasil	Águas residuárias submetidas a tratamento	48,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	Ghiselli (2006)
Brasil	Águas residuárias submetidas a tratamento	22,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	Ferreira (2014)

Na verdade, diversas substâncias são potencialmente capazes de apresentar efeito sobre o sistema endócrino, contudo, são necessários estudos mais aprofundados para constatar essa capacidade de interferência (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Assim sendo, estes compostos representam um grande desafio para os sistemas atuais de tratamento nas estações de tratamento de águas (ETA) e esgotos (ETE). Diante desta realidade, nas últimas décadas, processos alternativos para tratamento de água e efluentes têm sido foco de pesquisas em todo o mundo (PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012; SZABÓ *et al.*, 2011), visto que, em algumas delas é possível observar taxas de eficiência mais elevadas na remoção destas substâncias em relação aos processos convencionais de tratamento de água e esgoto.

3.6 Processos Oxidativos Avançados

Desde o final do século XX os processos oxidativos avançados (POAs) vêm se destacando como tratamentos alternativos, para removerem substâncias recalcitrantes de difícil degradabilidade. Caracterizam-se pela utilização de oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2), irradiação ultravioleta (UV) entre outros (NOGUEIRA, ALBERICI, JARDIM, 1997).

A utilização de oxidantes e semicondutores possibilitam a produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), estes radicais possuem um poder oxidante muito elevado, E° 2,8 V, e são capazes de promover reações necessárias para degradação de vários compostos, podendo levar inclusive à mineralização em produtos inertes como CO_2 e H_2O (SOUSA *et al.*, 2012; AMBULUDI *et al.*, 2014).

Vários pesquisadores têm desenvolvido trabalhos com a utilização de POAs e constituem importante tecnologia nas últimas décadas (KONDO; JARDIM, 1991; SUTY,

TRAVERSAY, COST, 2004; JARDIM, MORAES, TAKIYAMA, 1997; MADHAVAN, GRIESER, ASHOKKUMAR, 2010; ZAKERSALEHI, NADAGOUDA, CHOI, 2013).

Os POAs possuem algumas vantagens, tais como: não seletividade dos radicais hidroxila, o que possibilita a degradação de vários compostos (RAVINA, CAMPANELLA, KIWI, 2002; ZAKERSALEHI, NADAGOUDA, CHOI, 2013), gama de contaminantes que sofrem fotólise direta, menor quantidade de produtos oxidativos em sistemas combinados e maior estabilidade diante de mudanças extremas de pH (UTRILLA, 2013).

Esta tecnologia é dividida em processos que fazem uso de catalisadores líquidos (sistemas homogêneos) e o uso de semicondutores sólidos (sistemas heterogêneos) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Entre as principais vantagens de utilizar processos oxidativos avançados com semicondutores sólidos é que não há necessidade de adição de outros produtos químicos (CHOINA *et al.*, 2014).

Um dos sistemas mais estudados no POA é a fotocatalise heterogênea, utilizando dióxido de titânio e irradiação ultravioleta (TiO_2/UV). Esta alternativa mostra-se bastante eficiente na degradação de várias substâncias orgânicas potencialmente recalcitrantes (MADHAVAN, GRIESER, ASHOKKUMAR, 2010; MICHAEL *et al.*, 2014; VAN DOORSLAER *et al.*, 2015).

Quando TiO_2 é combinado com radiação UV, um par de elétron e lacuna positiva é formado (e^-/h^+) na banda de condução e na banda de valência, respectivamente. O par de e^-/h^+ pode reagir absorvendo água ou oxigênio ou gerando os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (KONDO; JARDIM, 1991; WANG *et al.*, 2011). A literatura usualmente indica que $\bullet\text{OH}$ são os principais responsáveis por oxidar e mesmo mineralizar potenciais compostos orgânicos tóxicos (JARDIM, MORAES, TAKIYAMA, 1997; MADHAVAN, GRIESER, ASHOKKUMAR, 2010; QUIÑONES *et al.*, 2015). Entretanto, outras espécies de radicais, tais como, oxigênio singlet ($^1\text{O}_2$), íons de radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e mesmo buracos mediados pela oxidação direta, podem também contribuir para a degradação de poluentes (HENDERSON, 2011; NOSAKA *et al.* 2006).

Determinados materiais fornecem energia de acordo com a sua capacidade de condução elétrica. Assim, existem aqueles em que os níveis de energia estão intimamente ligados (condutores) entre a banda de valência e a banda de condução (Figura 4a) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Outros materiais necessitam de energia de suporte para que funcionem como condutores, de forma que a descontinuidade existente entre as duas bandas possa ser superada pelo fornecimento de energia, esses materiais são chamados semicondutores (Figura 4b), e existem ainda os materiais não condutores, onde a distância

entre as duas bandas não é superada, mesmo com o fornecimento de energia (Figura 4c) (DAVIS; HUANG, 1989).

O TiO_2 é um semicondutor e para que possa ser utilizado como um catalisador, deve receber energia ($h\nu$), como exemplo, a radiação ultravioleta, capaz de fornecer energia suficiente, possibilitando que a descontinuidade existente entre as bandas seja alcançada, é a chamada energia de *bandgap* (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Esta energia possibilita a excitação do elétron que assim desloca-se da banda de valência para banda de condução, gerando sítios que podem sofrer recombinações internas ou migrar para superfície do catalisador, onde reagem catalisando reações químicas de oxidação ou redução (FERREIRA; DANIEL, 2004; CHONG *et al.*, 2010). O esquema simplificado pode ser observado na Figura 5.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor que possui propriedades catalíticas e hidrofílicas, sendo muito utilizado e difundido, apresenta vantagens por ser altamente reativo, sendo estável quimicamente, não tóxico e relativamente barato (MIRANDA-GARCÍA *et al.*, 2011).

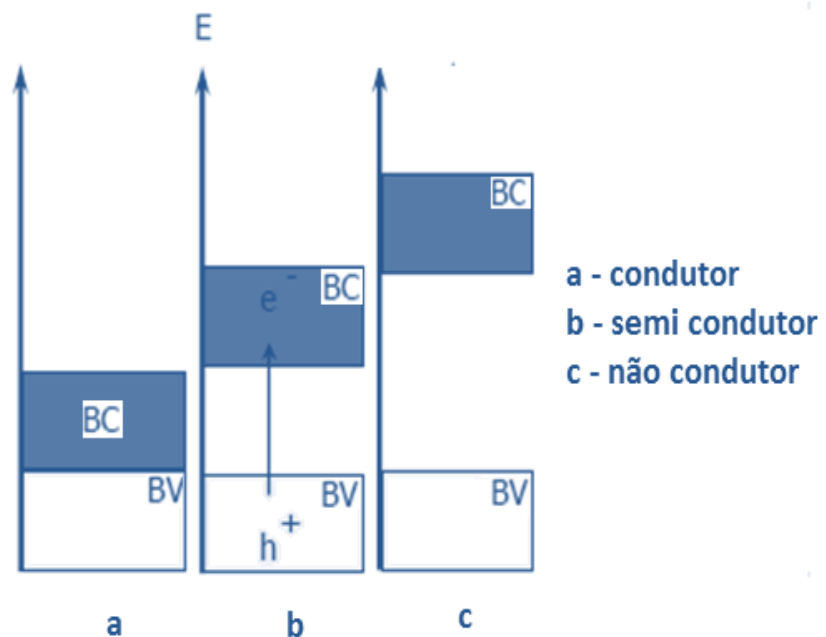


Figura 4. Exemplificação da forma de energia dos materiais: condutores (4a), semicondutores (4b) e não condutores (4c)

Fonte: Davis e Huang, 1989. (Adaptada)

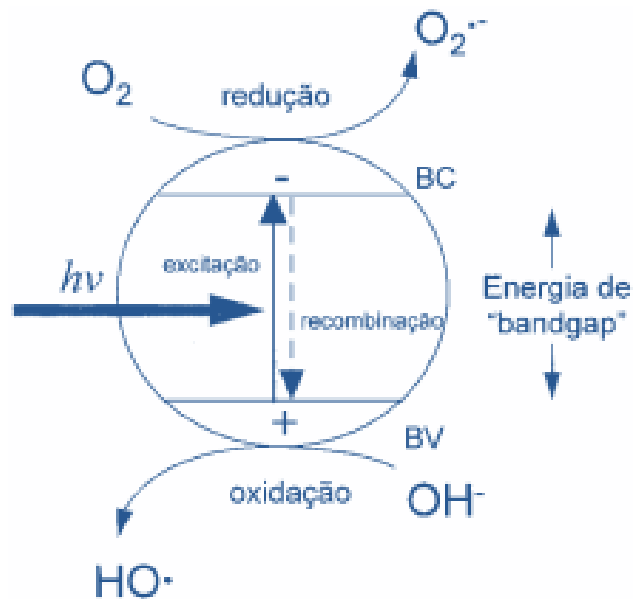


Figura 5. Mecanismo para fotoativação do catalisador

Fonte: Nogueira e Jardim, 1998. (Adaptado)

A principal desvantagem da utilização do TiO_2 é a necessidade de sua remoção após a sua aplicação, esta remoção ocorre por filtração ou centrifugação, devido principalmente às partículas de dimensões reduzidas, o que dificulta sua reutilização (MERG *et al.*, 2010). Contudo, existem sistemas que já possibilitam a separação eficiente do TiO_2 quando utilizado em suspensão, possibilitando seu reuso (BAIRD; CANN, 2011).

Outra questão a ser considerada é que, apesar dos POAs serem considerados uma alternativa muito promissora, seu uso ainda é considerado muito caro em relação aos tratamentos convencionais, já existentes e difundidos, refletindo diretamente na proporção em que os mesmos são efetivamente aplicados no Brasil, restringindo-se muitas vezes às grandes indústrias. Por isso, a aplicação de processos oxidativos avançados está sendo empregada de maneira combinada com os processos tradicionais, alcançando eficientes resultados (LOPES *et al.*, 2004; MORAIS, SIRTORI, ZAMORA, 2006).

Apesar destas limitações, o TiO_2 vem sendo aplicado em vários trabalhos, como exemplo, para inativação (função bactericida) de microrganismos presentes em sistemas de ar de ambientes fechados (KONDO *et al.*, 2003); remediação de solos (WANG *et al.*, 2011); desodorização de ambientes (PARK *et al.*, 2012); remoção de contaminantes da água (ZAKERSALEHI, NADAGOUDA, CHOI, 2013).

A aplicação destas tecnologias para a degradação de substâncias orgânicas é relativamente complexa e depende de alguns fatores condicionados ao reator utilizado,

estando a eficiência da fotocatalise diretamente relacionada com a verificação de parâmetros, como o do pH (SZABÓ *et al.*, 2011.; MOZIA; MORAWSKI, 2013). Isto porque, ele pode promover mudanças na superfície de carga do catalisador, na sua dimensão e ainda alterações na posição de condutividade da banda de valência, podendo ocorrer se o pH estiver fora do ponto de carga zero (PCZ) do TiO₂, que localiza-se na faixa entre 4,5-7,0, nesta faixa de pH as reações fotocatalíticas propiciam melhor eficiência devido à ausência de forças eletrostáticas (CHONG *et al.* 2010).

As alterações de pH podem estar relacionadas ao fato de produtos de reação provenientes de oxidação ter características polares, o que faz com que haja repulsão entre o substrato e a superfície do catalisador, a repulsão eletrostática entre o substrato que contém o composto e a superfície do catalisador ocorre de forma menos intensiva quando se tem uma solução próxima ao neutro (CHOÍNA *et al.*, 2013).

Outra questão a ser considerada dependendo dos objetivos da aplicação do TiO₂/UV é que dentre as possíveis desvantagens do seu uso está a possibilidade de geração de compostos intermediários que podem ser mais tóxicos que os próprios compostos tratados (JARDIM, MORAES, TAKIYAMA, 1997; MELO *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2014). Produtos intermediários podem afetar diretamente em menor ou maior grau os organismos aquáticos, podendo afetar também o homem, este através do consumo da água destinada ao abastecimento (GHISELLI, 2006) ou através do consumo de animais que tenham sido afetados (AMÉRICO *et al.*, 2013).

Desta forma, a compreensão das transformações que ocorrem em compostos tratados pela aplicação de POAs, deve ter papel fundamental no desenvolvimento e aplicabilidade destas técnicas (BRAZ *et al.*, 2014; MICHAEL *et al.*, 2013), sendo uma ferramenta importante nessa avaliação, os testes de toxicidade, que podem assegurar melhores condições nos estudos realizadas durante as etapas do tratamento do efluente, que posteriormente será disposto no ambiente aquático (CALDWELL *et al.* 2015).

3.7 Testes de toxicidade

Os tratamentos oxidativos avançados vêm sendo cada vez mais utilizados e a tendência de crescimento deste mercado é ainda maior. No entanto, como já foi colocado nos tópicos anteriores, há uma grande necessidade que esses processos sejam bem executados e constantemente monitorados. Isto se faz necessário devido às substâncias intermediárias ou

subprodutos gerados durante o processo de degradação, sendo que estes subprodutos podem apresentar toxicidade superior ao próprio composto inicialmente tratado (BRAZ *et al.*, 2014).

O uso de organismos para avaliar as condições ambientais é realizado há muitas décadas (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008), e com a intensificação crescente das consequências advindas pelo desenvolvimento global e pela dispersão de resíduos no ambiente, muitas pesquisas ambientais se apoiaram no uso de bioindicadores para avaliar a poluição nestes ambientes (MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008).

Contudo, uma maior atenção com os problemas ambientais ocorreram principalmente a partir de meados do século XX, com a constatação de efeitos ambientais deletérios em várias partes do mundo. Uma das ocorrências tidas como base da ecotoxicologia, ocorreu nos Estados Unidos da América (EUA) na década de 50, onde foi constatado que o uso excessivo do pesticida DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) na agricultura afetou a capacidade de reprodução de aves, que indiretamente o incorporaram. Outro exemplo ocorreu no Lago Apopka no Estado da Flórida (EUA), onde uma população de crocodilos foi afetada pela disposição inadequada de compostos que agiram sobre o sistema endócrino destes animais, resultando em severos efeitos de ordem fisiológica (BAIRD; CANN, 2011). Esses efeitos ambientais contribuíram, para que, as agências ambientais internacionais iniciassem os primeiros trabalhos de padronizações para testes de toxicidade. No Brasil, os trabalhos tiveram início em 1975 através de um programa internacional de padronização de testes de toxicidade aguda com peixes, desenvolvido pelo Comitê Técnico de Qualidade das Águas TC 147 da International Organization for Standardization (ISO), que contou com a parceria da Agência Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

A maior parte dos compostos presentes nos compartimentos ambientais está em concentrações traços (CHOINA *et al.*, 2014), o que dificulta muitas vezes os níveis detectáveis para determinados métodos (RIBANI *et al.*, 2004), ou mesmo, em alguns casos tornando-os inviáveis devido ao alto custo da utilização de alguns equipamentos. Desta forma, os testes de toxicidade com organismos indicadores da qualidade ambiental, acabam sendo uma boa alternativa na avaliação dessas substâncias.

Nos testes de ecotoxicidade, organismos ficam expostos a um agente considerado indesejado ou ao qual se tenha probabilidade de efeitos adversos ao ambiente. Posteriormente estes organismos são avaliados nas mais diversas formas quanto aos efeitos do agente tóxico. Estes testes fornecem estimativas sobre a toxicidade de substâncias (COSTA *et al.*, 2008).

O uso de organismos em testes toxicológicos é fundamentado a partir do desenvolvimento de protocolos padronizados, segundo uma metodologia específica (MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008). Vários organismos têm sido utilizados para testes de ecotoxicidade, tais como: *Daphnia magna* (HAN *et al.*, 2010), *Selenastrum capricornutum* (*Raphidocelis subcaptata*) (VAN DOORSLAER *et al.*, 2015), *Danio rerio* (OLIVEIRA *et al.*, 2013). A aplicação de protocolos utilizando esses organismos são amplamente difundidos.

Uma abordagem importante é considerar o desenvolvimento de protocolos que fazem uso de organismos nativos ou endêmicos de ambientes onde o estudo está sendo realizado, visto que, a utilização de determinados organismos nem sempre está relacionada com esta condição. Exemplo de protocolos desenvolvidos nesse sentido pode ser citado, como no trabalho de Fonseca e Rocha (2004) que estudaram uma espécie bentônica (*Chironomus xanthus*) para uso em testes de toxicidade com sedimentos.

Uma série de características possibilita a melhor escolha e uso de um dado organismo. Entre elas pode-se citar: a representatividade da espécie nos ecossistemas aquáticos, a sensibilidade, a abundância, se estão disponíveis ao longo do ano, se são autóctones do ecossistema em estudo e se possuem estabilidade genética (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Os testes de toxicidade são divididos em agudos e crônicos. Nos testes agudos avaliam-se os efeitos severos e rápidos ao organismo. Normalmente estes testes ocorrem por um curto período de tempo (24 a 48 h), após este período avalia-se a quantidade de indivíduos imobilizados ou mortos (RODRIGUES, SILVA, SILVA M, 2009; SILVA, POMPÊO, PAIVA, 2015).

Testes de toxicidade crônica, por sua vez, são testes que envolvem períodos de tempos relativamente maiores, dessa forma, podem abranger o ciclo de vida total ou parcial dos organismos (SILVA, POMPÊO, PAIVA, 2015).

Em sistemas aquáticos é mais comum ocorrer exposição a níveis sub-letais, devido à diluição que ocorre no ambiente, no entanto, deve-se considerar que em determinados locais a presença de contaminantes ocorre de maneira intermitente, podendo assim, causar efeitos agudos (RAIMUNDO, 2011; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Mesmo em concentrações relativamente baixas os efeitos tóxicos de diversos compostos pode se manifestar em organismos aquáticos. Pesquisas têm sido realizadas para verificar doses limiares em vários organismos, visto que a presença dessas substâncias nesses ambientes tem sido apontada como causa de anormalidades em várias espécies (MICHAEL *et al.*, 2014).

Uma característica importante que deve ser considerada nos testes ecotoxicológicos, recomendada por Costa *et al.* (2008 apud RIBO *et al.*, 2007), é que estes sejam realizados com organismos de diferentes níveis tróficos e que as espécies utilizadas sejam representativas de seus habitats.

Por tudo isso, deve haver uma constante preocupação referente à avaliação de soluções provenientes de sistemas de tratamento avançados para com os testes de ecotoxicidade, levando em consideração organismos que normalmente vivem em ambientes onde comumente são expostos a variados tipos de contaminantes.

3.7.1 Microcrustáceo *Daphnia similis*

Daphnia similis é um microcrustáceo bioindicador sendo muito aplicado para avaliação ecotoxicológica de contaminantes (JONSSON; MAIA, 1999). Um espécime representante é indicado na Figura 6.

Estes cladóceros são conhecidos popularmente como pulga d'água, possuem ampla distribuição nos corpos de água doce em todo o mundo, sendo a maior parte das espécies com dimensões que variam de 0,5 mm a 3,0 mm (RIBEIRO, 2008). Apresentam apêndices torácicos com estrutura achatada e foliácea utilizados para troca gasosa, possuem a maior parte do corpo envolto por uma carapaça, alimentam-se de materiais orgânicos suspensos através de parte das cerdas dos apêndices e a reprodução é predominantemente partenogênica (RUPPERT; BARNES, 1994).



Figura 6. *Daphnia similis*

Fonte: Artal *et al* (2013)

São considerados importantes ecologicamente por serem elos de várias cadeias alimentares e por atuarem como consumidores primários nas cadeias alimentares aquáticas (ALMEIDA, 2006). Devido ao tamanho corporal reduzido, esses animais são preferenciais para organismos maiores, a exemplo de vertebrados aquáticos, oscilações na sua população pode ocorrer devido à predação, o que pode afetar a intensidade da herbivoria sobre o fitoplâncton (PEREIRA, 2008).

3.7.2 Microalga *Raphidocelis subcaptata*

A microalga clorofícea unicelular *R. subcaptata* ocorre em ambientes de água doce e solos, sendo amplamente distribuída e utilizada em testes de ecotoxicidade. Na Figura 7, detalhe das células dispostas na câmara de Neubauer, com aumento de 30x sob microscópio óptico.

Biotestes com *R. subcaptata* têm sido recomendados por diferentes agências reguladoras, tais como: Environmental Protection Agency (EPA); Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD); International Organization for Standardization (ISO); American Public Health Association (APHA) (BOHÓRQUEZ-ECHEVERRY; CAMPOS-PINILLA, 2007).

Os organismos são avaliados através de parâmetros como: a biomassa, a contagem de células, as modificações morfológicas, cor, forma, dentre outros (RIBEIRO, 2008).

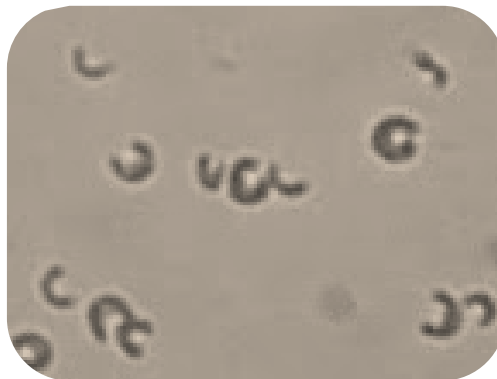


Figura 7. Células de *R. subcaptata* sob câmara de Neubauer. Observação através do microscópio óptico (aumento de 30x)

Fonte: Próprio autor

4. Materiais e Métodos

4.1 Reagentes

Álcool Metílico (CH₃OH) / grau UV/HPLC – Vetec

Água ultrapura – Millipore Milli-Q system

Água de nascente – Comunidade Sol de Deus, Itajubá – MG

Ácido Nítrico 65% PA – Vetec

Dióxido de Titânio P25 – Evonik Company

Hidróxido de sódio 0,1 N – Vetec

Ibuprofeno (C₁₃H₁₈O₂) – Sigma-Aldrich

Lugol preparado

Meio de cultura – L. C. OLIGO (Idem item 5.4.2)

4.2 Equipamentos e materiais

Agitador de tubos Vortex – Modelo: AP56 – Phoenix

Agitador magnético – Modelo: C-Mag HS 7 – IKA

Analizador de carbono orgânico – Modelo: multi N/C 2100S – Analytik Jena

Autoclave vertical – Modelo: 415 – Fanem

Balança analítica – Modelo: ATX 224 – Shimadzu

Bomba peristáltica – Modelo: NS 350 – UNIQUE

Coluna – Modelo: C18, 1,8 µm, 4,6 x 100 mm – Zorbax Eclipse plus Agilent Technologies

Câmara de Neubauer

Câmara de fluxo laminar – Modelo: Biosafe Plus Classe II – Veco

Centrífuga – Modelo: Heraeus Megafuge 16R – Thermo Fisher

CLAE – Modelo: 1200 Infinity séries – Agilent

Condutivímetro – Alfa Mare

Espectrofotômetro – Modelo: SP 2000 – Spectrum

Fotoreator de vidro – Próprio laboratório

Lavadora ultrassônica digital – Modelo: USC 700 Cleaner – Unique UltraSonic

Lâmpada de vapor de mercúrio (Hg) – 125 W de potência – Philips

Luxímetro Digital – Modelo: Wm 1850 – Icel

Medidor de oxigênio dissolvido – Modelo: Termianal Level 3 – WIW InoLab

Mesa Orbital Shaker – Modelo: MA140 – Marconi

Membrana de Ester de Celulose – 0,45 μm de poro e 0,47 mm de diâmetro – Milipore

Microfiltro Fibra de Vidro – Diâmetro 47 mm – Carvalhães

Micropipeta – Modelo: 148142334 / v.10*100 μL – Lab mate soft

Microscópio óptico – Modelo: BX41 – Olympus

pHmetro – Modelo: 827 pH lab – Metrohm

Radiômetro – Modelo: PMA 2100 – Solar Light

Sistema de filtração – Millipore.

4.3 Metodologia

4.3.1 Processo de Degradação e Parâmetros Analíticos

O preparo da solução do fármaco IBF (padrão) ocorreu pela dissolução direta de 5,0 mg L⁻¹ em 1000 mL de água ultrapura. Esta solução foi agitada a 300 rpm por um período de 1 h. Denominada solução estoque IBF 5,0 mg L⁻¹, esta ficou armazenada sob refrigeração entre 2 a 8°C.

A degradação do IBF foi conduzida em um fotoreator de jaqueta dupla com 1,5 cm de espessura, 27 cm de altura, construído em borossilicato (Figura 8a). A vazão utilizada para recirculação da água para refrigeração foi de 0,2 L min⁻¹. O reator foi imerso em um recipiente de vidro com capacidade volumétrica de 2,5 L, contendo 1 litro de solução aquosa de IBF. Para o processo de degradação, a concentração de IBF utilizada foi de 1,0 mg L⁻¹ e 1,0 g L⁻¹ de TiO₂. Esta suspensão aquosa ficou sob agitação durante 20 minutos em ambiente livre de luz, de maneira a garantir o equilíbrio de adsorção do IBF a superfície do catalisador.

Para os experimentos com UV artificial foi utilizada uma lâmpada de vapor Hg de média pressão, de 125 W de potência que foi introduzida no centro do reator, conforme descrito por Kondo e Jardim (1991), a solução ficou sob aeração constante (ar atmosférico) para provimento de O₂, com vazão de 60 mL min⁻¹, sob agitação de 300 rpm e temperatura de 25°C.

O pH foi ajustado para 7,80 \pm 2,0 ao longo do tratamento, para isso foram utilizados hidróxido sódio 0,5 mol L⁻¹ e ácido nítrico 1,0 mol L⁻¹. Esta condição foi descrita por propiciar melhor eficiência de degradação durante a fotocatalise heterogênea para o fármaco ibuprofeno (BRAZ *et al.*, 2014). A fotodegradação também foi realizada utilizando radiação solar (Figura 8b).

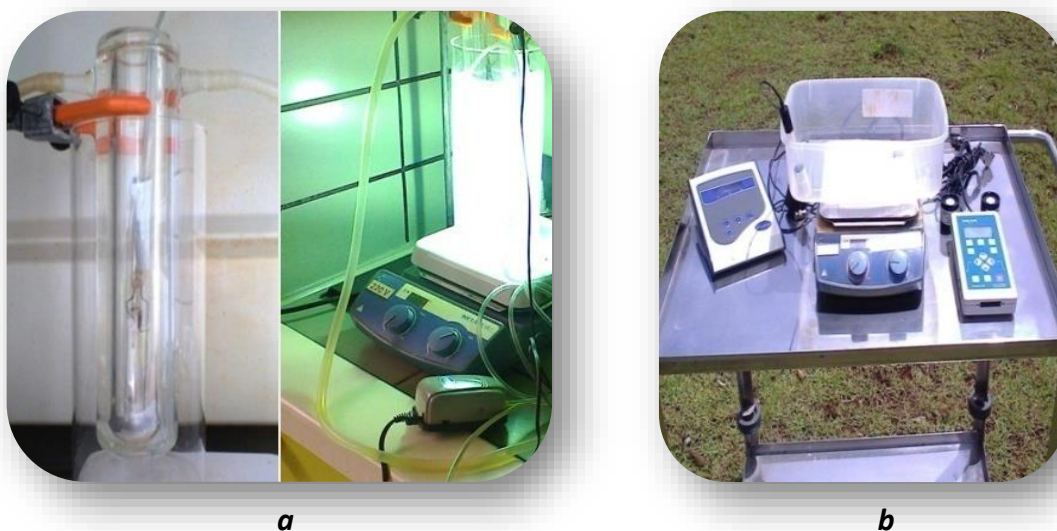


Figura 8. (a) Ilustração do fotoreator usando fonte de UV artificial com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, com aeração, controle de pH e constante mistura de TiO_2 em suspensão; (b) sistema radiação solar, em constante mistura e controle de pH. A energia proveniente do UV também foi monitorada.

Fonte: próprio autor

A solução de IBF (1 L de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$) foi colocada em um recipiente de polipropileno, sendo a camada de solução disposto a 2 cm de altura. Este estudo foi conduzido à latitude de $22^\circ 24' 45''$ e a longitude $45^\circ 26' 58''$, a 850 metros acima do nível do mar, no campus da Universidade Federal de Itajubá, MG.

Alíquotas de diferentes tempos: 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min., foram retiradas, filtradas em membrana de celulose ($0,45 \mu\text{m}$), e utilizadas para análise cromatográfica (5 mL), para análise de carbono orgânico total (10 mL) e para análise ecotoxicológica (100 mL).

4.3.2 Quantificação do Ibuprofeno

As análises para quantificação de IBF foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector de Arranjo de Diodo (CLAE/DAD), a fase móvel utilizada foi de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (80:20) (modo isocrático), com volume de injeção de $4 \mu\text{L}$, vazão de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, coluna Zorbax Eclipse plus C18, $1,8 \mu\text{m}$; temperatura de 40°C ; comprimento de onda (λ) de 222 nm e tempo de análise de 8 minutos.

O desenvolvimento do método analítico para CLAE ocorreu a partir do trabalho de Braz et al. (2014), com adaptações.

4.3.3 Quantificação de Carbono Orgânico Total

As análises de carbono orgânico total (COT) de cada alíquota foram obtidas pela diferença entre o carbono total e os valores de carbono inorgânico.

4.3.4 Testes de toxicidade

Os testes toxicológicos com *D. similis* e *R. subcaptata* foram realizados seguindo prévios protocolos. Ambos organismos utilizados foram cultivados e mantidos no laboratório de Ecotoxicologia Aquática da Universidade Federal de Itajubá (Itajubá, MG). Além das amostras retiradas do reator ao longo do processo fotocatalítico, foram utilizados controles com 100% água de cultivo (água de nascente) para os estudos de toxicidade com *D. similis* e água de cultivo e o meio L.C. Oligo para os estudos com *R. subcaptata*.

Para o tratamento de degradação do qual retiraram-se as amostras para os testes ecotoxicológicos, o ibuprofeno foi diluído em 100% água de nascente, nas mesmas condições descritas para a degradação realizada com água ultrapura. A água de nascente foi proveniente da Comunidade Sol de Deus, do Município de Itajubá, MG.

4.3.4.1 Toxicidade aguda com *Daphnia similis*

Os testes de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis* foram realizados de acordo com a Norma NBR 12713/2009. Inicialmente retiram-se fêmeas ovadas provenientes da cultura de organismos adultos de *D. similis* que foram incubados em condições ideais, aproximadamente 24 horas antes do teste. Estas foram colocadas em recipiente contendo água de nascente em um volume aproximado de 1000 mL. Os cladóceros foram alimentados com a microalga *R. subcaptata* na proporção de 10^5 cels mL⁻¹ e suplementos. A nova cultura foi levada novamente para incubadora a 22°C com fotoperíodo controlado: 12 h claro/escuro. Neonatos de 6 a 24 h, provenientes dessa cultura, foram então utilizados para os testes de toxicidade.

Durante o processo de tratamento foram retiradas e filtradas as amostras para exposição da *D. similis*. Os testes foram realizados em frascos de vidro com capacidade para 50 mL, e foram adicionados 10 organismos por frasco, sendo 3 réplicas por amostra.

Os testes foram realizados em sistema estático e os organismos ficaram sem alimentação. Os mesmos ficaram incubados a $22 \pm 2^\circ\text{C}$, com fotoperíodo controlado até a realização das leituras, após 24 h e 48 h.

As soluções foram monitoradas no início e final dos testes quanto aos parâmetros físico químicos: condutividade, oxigênio dissolvido, pH e temperatura. Após a exposição, realizou-se a contagem dos organismos imobilizados.

4.3.4.2 Toxicidade crônica com *R. subcaptata*

O método para a determinação da toxicidade crônica com a microalga *R. subcaptata* foi realizado conforme a norma NBR 12648/2011.

Para o crescimento algal foi utilizado o meio de cultura L.C. Oligo, que foi previamente autoclavado a 120°C, por 15 minutos. Na Tabela 5 está descrito o preparo das soluções-teste para o meio L.C.Oligo. Também foram autoclavados todos os materiais utilizados nos testes: ponteiras da micropipeta, pipetas, provetas, beakers, tubos da centrífuga, tubos de ensaios, Erlenmeyer que foram devidamente tampados com rolhas e protegidos com papel alumínio.

Tabela 5. Soluções para preparo do meio de cultura L.C. Oligo (NBR 12648/2011)

Solução	Reagente	Quantidade mg	Forma de preparo				
1	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	4000	Dissolver e diluir a 100 mL com água de nascente				
2	KNO ₃	10000					
3	MgSO ₄ .7H ₂ O	3000					
4	K ₂ HPO ₄	4000					
5	CuSO ₄ .5H ₂ O	30	Dissolver e diluir a 1000 mL com água de nascente				
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	60					
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	60					
	CoCl ₂ .6H ₂ O	60					
	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	60					
	C ₆ H ₈ O ₂ .H ₂ O	60					
6	H ₃ BO ₃	60	Dissolver e diluir a 1000 mL com água de nascente				
	C ₆ H ₅ FeO ₇ .5H ₂ O	1625					
	FeCl ₃ .6H ₂ O	625					
7	FeSO ₄ .7H ₂ O	625	Dissolver e diluir a 1000 mL com água de nascente				
	NaHCO ₃	15000					
Volume das soluções para preparo de 1 L do meio de cultura L.C. Oligo							
Solução:	1	2	3	4	5	6	7
Volume mL:	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	1,0

Fonte: NBR 12648/2011

O número de células algáceas adicionadas no meio de cultura foi determinado pelo método de contagem celular em câmara de Neubauer, sendo a leitura realizada em microscópio óptico. As células foram inicialmente inoculadas no meio L.C. Oligo na ordem de 10^5 células mL^{-1} . Para o preparo do inóculo algal em meio L. C. Oligo, foram utilizadas uma amostra de uma cultura líquida de alga e após a inoculação, a mesma ficou em crescimento de 5 a 7 dias antes do ensaio (fase exponencial de crescimento), sendo mantida em condições conhecidas de temperatura, luminosidade e aeração constante.

Após decorrida a fase de crescimento exponencial, o meio contendo a alga foi levado a câmara asséptica. A próxima etapa foi reconcentrar a alga, afim de, obter a concentração favorável para inoculação nas amostras testes. Esse procedimento se deu através da adição de 8 mL do meio algal em tubos de ensaios que sofreram centrifugação. Para isso, os tubos foram devidamente calibrados em seus suportes e levados a centrífuga nas seguintes condições: temperatura de 25 °C, rotação de 2500 rpm e tempo de 10 minutos. Posteriormente desprezou-se o sobrenadante, conservando o precipitado, esse procedimento foi repetido algumas vezes até que se alcançasse a proporção ideal de células (10^4 células mL^{-1} e 10^5 células mL^{-1}) de *R. subcaptata*. Entre as repetições ocorridas para reconcentração da alga, os tubos de ensaios que continham o precipitado foram agitados pela utilização de um agitador de tubos para melhor homogeneização das amostras. Posteriormente retirou-se 1 mL do concentrado algal e realizou-se a leitura na câmara de Neubauer. Para calcular o volume do concentrado algal utilizou-se a Equação 1:

$$\text{Biomassa de algas} = \text{média de algas contadas} \times \text{diluição} \times 5 \times 10^4 \quad (1)$$

$$\text{Volume a ser inoculado} = \frac{100 * 10^5}{\text{Biomassa de algas}}$$

Média = média das leituras da quantidade de células observadas nas 5 câmaras (câmara de Neubauer).

Diluição = 1:10

5 = número de câmaras

Realizado o cálculo, o volume foi então pipetado e inoculado sobre cada solução-teste (0,9 mL) de forma que a concentração inicial de algas estivesse entre 10^4 células mL^{-1} e 10^5 células mL^{-1} , no volume final de 100 mL das soluções-teste.

Amostras controles foram preparadas nas mesmas condições de concentração algal, sem adição da amostra testes. As mesmas foram fixadas com lugol.

As soluções testes foram colocadas em frascos Erlenmeyer de 250 mL, todas as amostras foram enriquecidas com as soluções utilizadas para o meio L. C. Oligo. Após a adição do meio cultura e do inóculo algal, o pH das amostras foram verificados com média final de 7,78. A preparação dos inóculos, assim como a montagem dos testes ocorreu na câmara de fluxo laminar para evitar contaminações. A cultura de alga foi exposta a 9 amostras diferentes mais o controle, todas em três réplicas, por 96 h, à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, com intensidade luminosa $60 \mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ e agitação de 130 rpm. Os recipientes testes foram dispostos aleatoriamente na mesa agitadora orbital (Figura 9) e suas posições alteradas diariamente, diminuindo assim possíveis interferências espaços-temporais. Ao final do período de exposição, adicionou-se lugol aos frascos que continham as soluções testes, isto foi necessário para ocorrer a inibição do aumento ou decaimento celular.

A medida do crescimento algáceo final foi realizada, também, através do método de contagem celular (câmara de Neubauer e microscópio óptico). Os resultados são expressos em biomassa algácea final e porcentagem de inibição (%I), calculada segundo a Equação 2.

$$\%I = \frac{M_c - M_a}{M_c} \times 100 \quad (2)$$

% I = porcentagem de inibição do crescimento algáceo.
 Ma = média do número de células das soluções teste.
 Mc = média do número de células do controle.

Considerou-se como válido na realização dos testes, que o número de células da biomassa final do controle fosse 100 vezes superior a sua biomassa inicial. Também foi considerado o coeficiente de variação entre as réplicas do controle, desde que, a diferença fosse $\leq 20\%$.

Para a confirmação do método de contagem celular, foram realizadas análises de clorofila-*a* (Chl-*a*), pelo método de extração com 100% de metanol, segundo Mackinney (1941). Para isso foi utilizado um espectrofotômetro para realização de leitura de absorvância em $\lambda = 666$ e 730 nm, posteriormente determinada a concentração de clorofila (Chl-*a* em $\mu\text{g L}^{-1}$), conforme Equação 3.

$$\text{Chl} - a \text{ em } \mu\text{g L}^{-1} = \frac{\text{Abs } 666 - \text{Abs } 730 \cdot v}{V \cdot \text{coef}} \quad (3)$$

v = volume de metanol (5 mL)
 V = volume da amostra em L. (0,01)
 Coeficiente = (13.4 $\mu\text{g/mL}$)

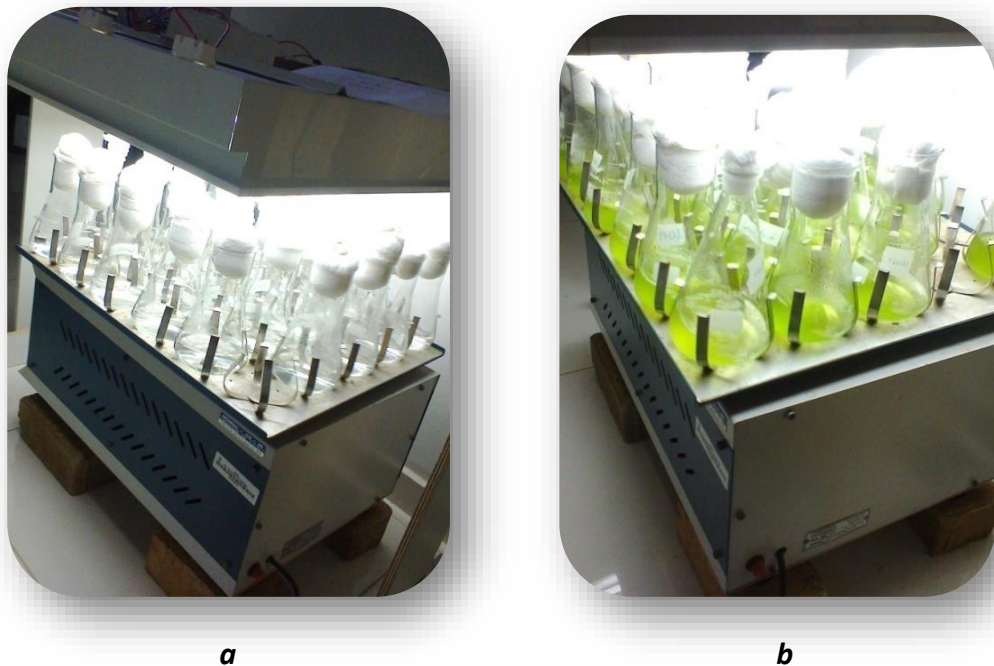


Figura 9. Ilustração do teste de toxicidade crônica realizado com *R. subcaptata* para as amostras coletadas em diferentes tempos (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min.) durante o processo de fotocatalise heterogênea aplicado para degradação do ibuprofeno $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Mesa agitadora contendo os frascos no início do teste (a) e fase final do teste (b).

Fonte: próprio autor

4.4 Análises Estatísticas e validação da metodologia

Os dados foram submetidos à análise de variância (one way ANOVA), regressão e correlação linear (nível de significância de 0,05) conduzidos no software Statdisk® 12.0.2. Marc Triola Series of Statistics textbooks.

A validação da metodologia foi estudada para seletividade, linearidade, exatidão, robustez e limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), baseado em Ribani et al. (2004). De acordo com Ribani *et al.* (2004), a validação da metodologia torna-se necessária de forma a assegurar melhor confiabilidade no desenvolvimento de uma metodologia estabelecida.

Dessa forma, para a verificação da seletividade foi preparada uma amostra a partir da solução estoque do padrão de IBF, na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ que foi comparada com a matriz isenta da substância (amostra em branco). Essa concentração foi escolhida em função do melhor sinal analítico para quantificação no CLAE.

A linearidade foi verificada a partir da curva analítica obtida de soluções preparadas: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0 e $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ a partir da solução de trabalho. As soluções foram

preparadas em balões volumétricos de 50 mL, para completar os respectivos volumes das soluções foi utilizado água ultrapura.

O teste de robustez considerou variações de 2,5% para +/- para os parâmetros utilizados na metodologia no CLAE: fase móvel composta de álcool metílico e água ultrapura; vazão da fase móvel; volume de injeção; temperatura e comprimento de onda. Assim, compararam-se os valores obtidos para o sinal analítico do padrão de IBF ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) nas condições normais dos parâmetros estabelecidos no CLAE em relação aqueles obtidos diante da variação de 2,5%.

Para a exatidão, a determinação foi estudada pelo fator de recuperação através da fortificação de amostras com IBF a 0,8; 1,0 e $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, comparando-os com os resultados obtidos pelo padrão.

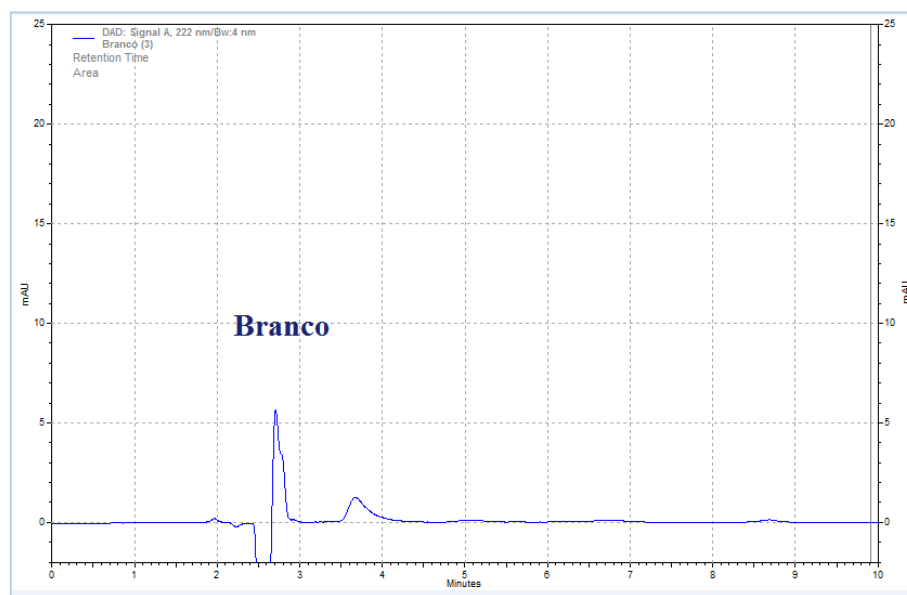
Para se determinar o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram preparadas amostras com concentrações de 0,2; 0,1; 0,050; 0,025 e $0,010 \text{ mg L}^{-1}$. Para calcular o LD considerou-se a relação sinal-ruído, comparando o sinal analítico da amostra com a matriz de IBF ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) e sem IBF (branco), assim a concentração mínima detectável foi estabelecida pelo sinal-ruído de 3:1. Para o LQ considerou-se a mesma relação sinal-ruído, entre a matriz contendo o analito de interesse e a matriz em branco, no entanto, para LQ considerou-se a proporção 10:1.

Todos os experimentos descritos na metodologia foram repetidos 3 vezes para cada solução e todas as repetições foram realizadas em triplicata.

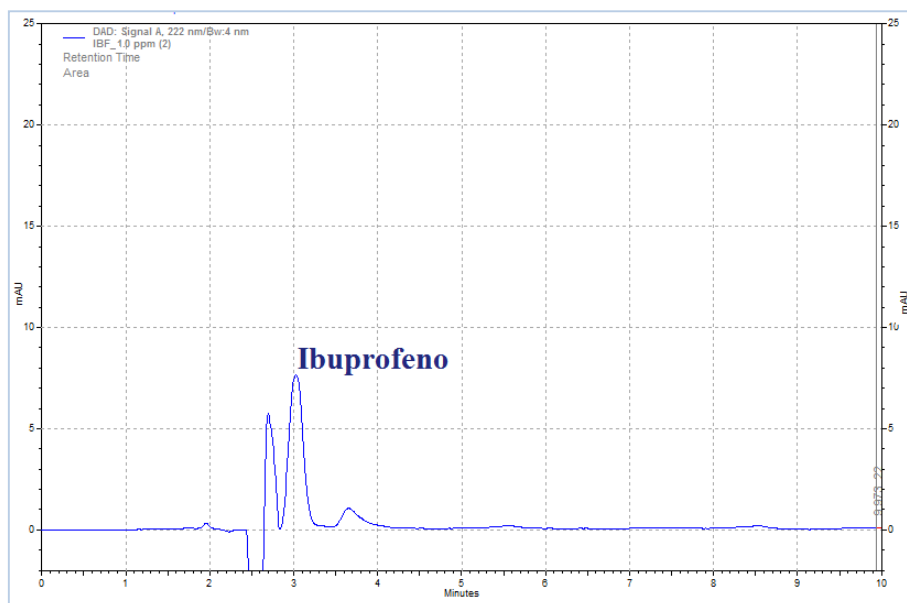
5. Resultados e discussão

5.1 Validação do método analítico

Os dados referentes à seletividade são mostrados nas Figuras 10 (a e b). A Figura 10 (a) é referente ao cromatograma da solução em branco (matriz isenta de ibuprofeno) e na Figura 10 (b) o cromatograma referente à solução de IBF 1,0 mg L⁻¹. O tempo de retenção do IBF foi de 3,10 minutos.



a



b

Figura 10. Cromatograma da matriz isenta de IBF 1 mg L⁻¹ (a) e cromatograma da matriz com IBF 1 mg L⁻¹ (b)

A linearidade foi verificada a partir da curva analítica, Figura 11. Pode-se verificar a linearidade através do coeficiente de correlação de 0,9999.

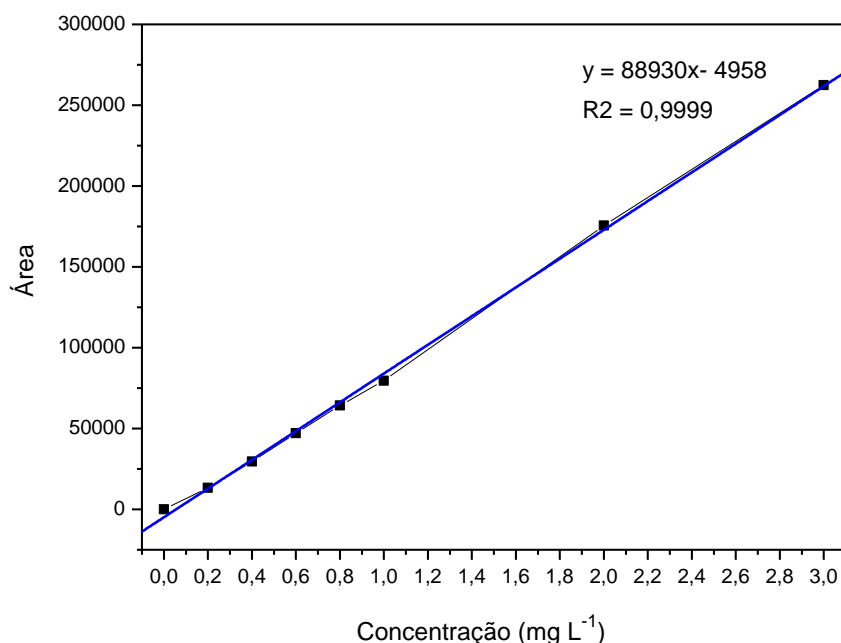


Figura 11. Curva de calibração para IBF em CLAE (0,2 a 3,0 mg L⁻¹)

Para a avaliação da robustez foram realizados cálculos dos valores dos picos eluidos gerados nos cromatogramas para cada mudança de parâmetros, os valores são dados em % de variação para cada item (Tabela 6).

Tabela 6. Variações dos parâmetros cromatográficos para Robustez

Parâmetros HPLC	Condições normais	Condições alternativas		% de variação	
		Menor valor CH ₃ OH e maior valor de H ₂ O	Maior valor CH ₃ OH e menor valor de H ₂ O	Menor variação	Maior variação
Fase móvel	80%:20 CH ₃ OH/H ₂ O	77,5%/22,5% CH ₃ OH/H ₂ O	82,5%/17,5% CH ₃ OH/H ₂ O	4,23	6,10
Volume de injeção	4 µL	3,90 µL	4,10 µL	2,37	0,57
Vazão	0,4 mL min ⁻¹	0,390 mL min ⁻¹	0,410 mL min ⁻¹	2,83	5,31
Temperatura	40°C	39,0 °C	41,0 °C	3,21	3,14
Comprimento de onda (DAD)	222 nm	216,45 nm	227,5 nm	6,43	2,12

Os parâmetros que apresentaram as maiores diferenças foram: comprimento de onda com 6,43% e para variação na fase móvel com 6,10%. Para vazão, a diferença foi de 5,31%. Nas demais condições a variação foi < 5,00%.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ), determinados pela relação sinal-ruído foram respectivamente de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Nos testes de exatidão os valores de recuperação variaram de 95 a 102%, indicando boa concordância entre os resultados obtidos no presente trabalho.

Com relação aos dados estatísticos abordados para o ensaio ecotoxicológico crônico com a microalga *R. subcaptata*, os resultados mostraram que não houve diferença significativa entre as amostras de clorofila (Chl-a) (ANOVA), contudo houve alta correlação para os parâmetros testados (Chl-a e número de células), colaborando assim para confirmação dos resultados através destas variáveis.

5.2 Estudo de remoção do ibuprofeno por TiO_2/UV

5.2.1 Otimização do uso de TiO_2

Os primeiros estudos empregando o sistema TiO_2/UV foram utilizando concentrações variadas do catalisador (Figura 12), a fim de verificar a melhor concentração de TiO_2 para degradação do IBF. Estes estudos foram necessários devido a diferentes concentrações de TiO_2 utilizadas por pesquisadores, variando de 0,020 a 1,500 g L^{-1} (CHOINA *et al.* 2013; MÉNDEZ-ARRIAGA *et al.* 2009; PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.* 2012; RAMOS *et al.* 2015; ZAKERSALEHI, NADAGOUDA, CHOI, 2013).

A análise dos resultados expressos em C/Co (concentração em determinado tempo/concentração inicial) em função do tempo de irradiação, mostra que a eficiência do TiO_2 nas concentrações de 20, 100 e 250 mg L^{-1} não ultrapassou 30% após 60 minutos de irradiação. Para concentrações 0,5 g L^{-1} a remoção do IBF chegou a aproximadamente 65% após 1 hora de irradiação, já para a concentração de 1,0 g L^{-1} a eficiência de remoção chegou a 92%, no mesmo intervalo de tempo. Esta mesma otimização de TiO_2 (1,0 g L^{-1}) foi verificada por outros pesquisadores (MADHAVAN, GRIESER, ASHOKKUMAR, 2010; MÉNDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2009). Desta forma, utilizou-se o TiO_2 a 1,0 g L^{-1} para os todos os estudos subsequentes.

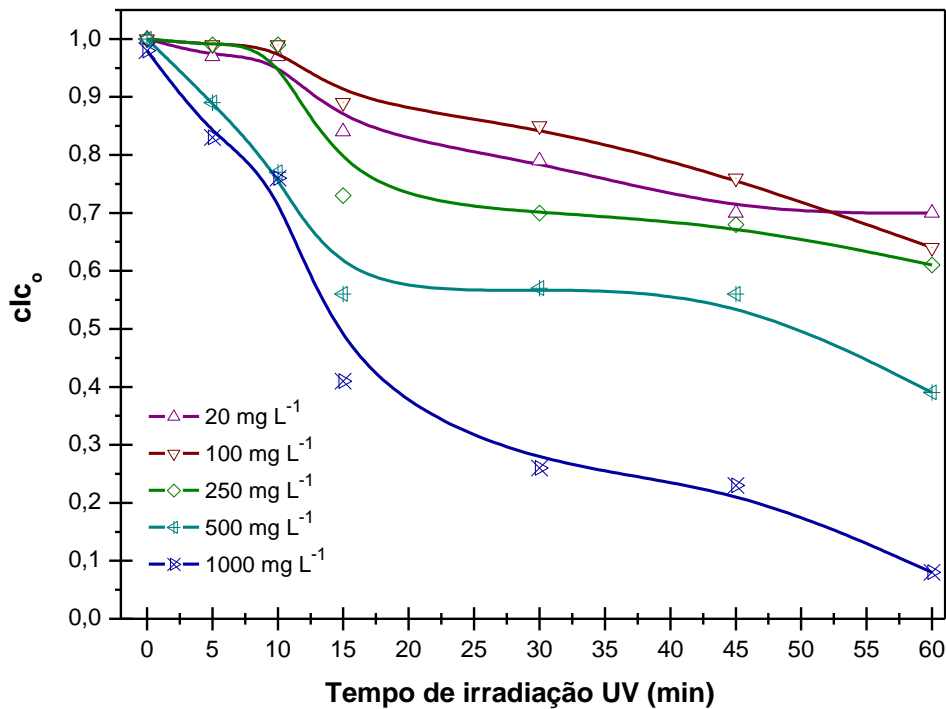


Figura 12. Comparação da eficiência da fotocatalise heterogenea para IBF ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) usando diferentes concentrações de TiO_2 : 20 mg L^{-1} , 100 mg L^{-1} , 250 mg L^{-1} , 500 mg L^{-1} and 1000 mg L^{-1} .

Verificou-se que a maior eficiência da degradação (utilizando água ultrapura) ocorreu nos primeiros 15 minutos, respectivamente com 40% de remoção para catalisador a $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e 60% a $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Segundo Michael e colaboradores (2014), isto se deve a saturação que pode ocorrer na superfície do dióxido de titânio após ocorrido um determinado período de tratamento, estando a conversão do substrato dependente dos fatores de concentração do catalisador, da adsorção que pode ocorrer na superfície do mesmo e da transferência de massa.

5.2.2 Testes controle

Para verificar as condições estabelecidas durante o processo de degradação, foram realizados alguns testes controle, a fim de verificar a eficiência e as implicações do TiO_2 , da radiação UV e da presença de O_2 quando aplicados de maneira isolada. A Figura 13 também mostra os resultados do processo aplicado com os parâmetros conjuntamente, para águas ultrapura e água de nascente.

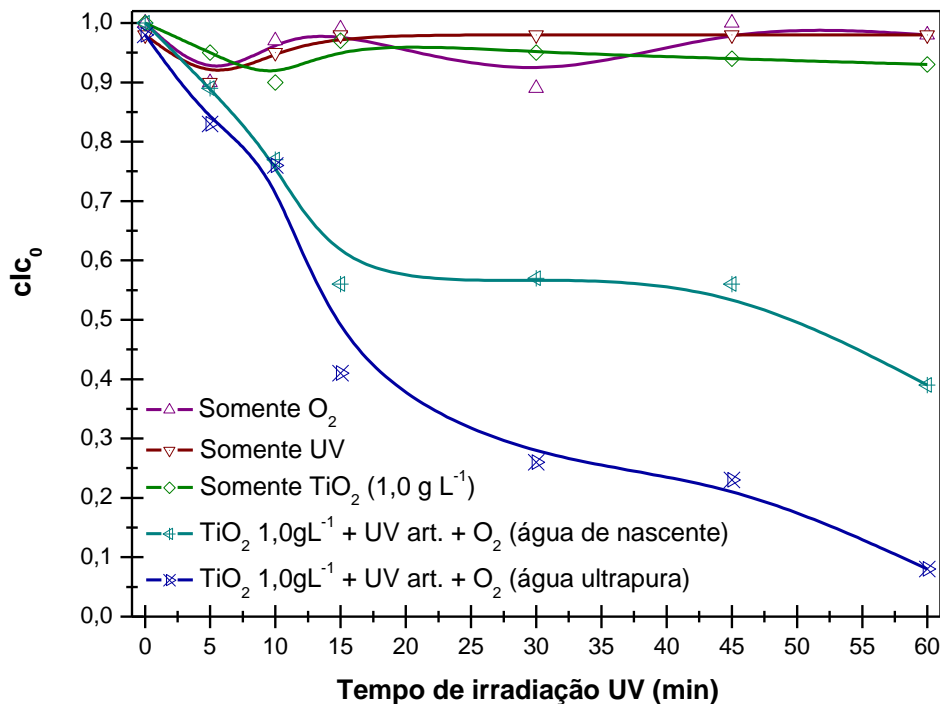


Figura 13. Comparação da eficiência de remoção de IBF em testes controles usando separadamente UV artificial, TiO₂ e aeração em fotocatalise heterogênea com água ultrapura e com água de nascente

Os resultados obtidos quando se empregou somente a radiação UV indicam que o IBF 1,0 mg L⁻¹ não sofre fotólise direta, alcançando após 1 h de irradiação remoção inferior a 10%. Resultados semelhantes (12,5%) foram verificados por Silva e colaboradores (2014) na aplicação de radiação UV para esgotamento de ibuprofeno a 5 mg L⁻¹.

Estes resultados corroboram com os encontrados por Peuravuori and Pihlaja (2009), que constataram que o espectro de absorção do IBF se encontra na faixa de 222 a 240 nm e a fonte de UV irradiado pela lâmpada utilizada nesse trabalho possui $\lambda_{\max} = 365$ nm.

A constante aeração na solução de IBF também não foi significativa na transferência do composto da fase líquida para a atmosfera. Os testes realizados somente com TiO₂ também indicaram não significativa remoção de IBF da solução, em outras palavras, o IBF não adsorve bem na superfície do TiO₂. Quando aplicados isoladamente estes sistemas apresentaram remoção inferior a 10%. Somente quando aplicados em combinação (TiO₂/UV/O₂) o sistema mostra eficiência na remoção do IBF da solução aquática.

Verificou-se também que quando a água de nascente foi usada como sendo o meio aquoso, a remoção do composto foi menor que a alcançada quando utilizando água ultrapura, com remoção de 60%, comparado aos 92%, respectivamente. Estas diferenças podem ser

provavelmente atribuídas à matéria orgânica presente em fontes de águas naturais, que podem se complexar ao IBF ou concorrer com este pelo radical hidroxila. Outra possibilidade que pode explicar a diminuição da degradação IBF é a presença de carbonatos em água de nascente que podem funcionar como um captador de radical hidroxila (LEGRINI, OLIVEROS, BRAUN, 1993). Apesar da diferença de remoção obtida pela utilização das diferentes águas (32%), ressalta-se aqui a possibilidade de uso da água de nascente em sistemas de tratamento reais, o que pode representar algumas vantagens econômicas em relação à água ultrapura.

Valores de COT observados nas amostras de água de nascente expõem alta porcentagem de carbono inorgânico (IC), comparado aos valores obtidos para água ultrapura: (IC) $9,86 \text{ mg L}^{-1} \pm 29,49 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $557,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \pm 124,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A degradação realizada com água de nascente foi necessária para compará-la aos valores obtidos com água ultrapura, e porque a água de nascente foi utilizada nos testes de toxicológicos.

Um importante parâmetro a ser observado quando se usa processos heterogêneos é o valor de pH da suspensão aquosa do catalisador (MOZIA; MORAWSKI, 2013). Estudos prévios realizados por (BRAZ *et al.*, 2014) verificaram valor ótimo de pH para ser utilizado para degradação do IBF, como sendo 7,8. A verificação desse valor é importante devido ao ponto de carga zero (PCZ) do TiO_2 estar entre 4,5-6,4 (estes valores podem sofrer pequenas variações de acordo com o tipo de catalisador utilizado) e valor de pKa de 4,4; valores extremos de pH podem implicar em mudanças na superfície de carga do catalisador, na sua dimensão e ainda alterações na posição de condutividade da banda de valência. Desta forma, na faixa ideal de pH as reações fotocatalíticas propiciam melhor eficiência devido à ausência de forças eletrostáticas (CHOINA *et al.*, 2013; CHONG *et al.*, 2010). Portanto, todos os estudos foram realizados com valores de pH de $7,8 \pm 0,2$. É importante salientar que as reações ocorrem mesmo com uma variação alta de pH. Choina e colaboradores (2013) realizaram este estudo e verificaram as melhores condições de eficiência na remoção de IBF, considerando variações bruscas de pH. Os resultados constatados foram: pH $3 < 9 < 7$, sendo a variação de percentual de remoção próximos de 82, 91 e 98%, respectivamente.

5.3 Degradação do IBF por radiação solar

O catalisador TiO_2 também pode ser ativado por radiação UV solar (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; VALENTE *et al.*, 2005). Os resultados da comparação da fonte de UV para a degradação do IBF é apresentada na Figura 14.

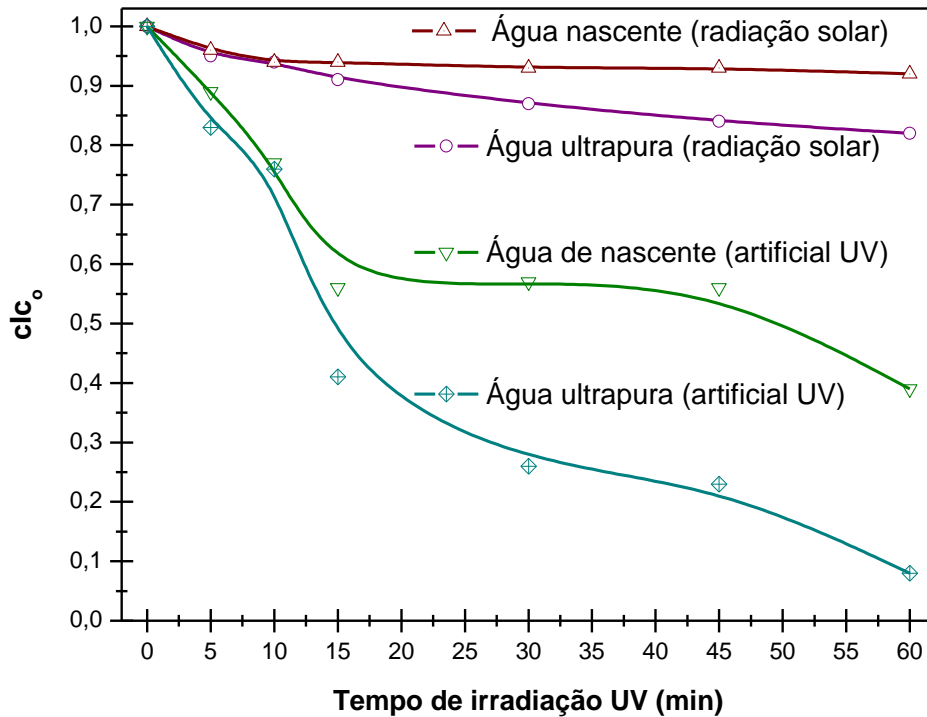


Figura 14. Comparação para remoção de ibuprofeno $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ usando fonte de UV artificial e solar em diferentes meio aquosos: água ultrapura e água de nascente. $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 7.8.

Observa-se que a radiação solar foi menos efetiva na oxidação do IBF. Além disso, a radiação solar é também menos efetiva usando ambas as águas como solvente (água de nascente e água ultrapura). A alta eficiência de degradação observada pelo uso de radiação UV artificial pode ser explicada pela alta quantidade total de energia da radiação proveniente da fonte, muito maior que a radiação UV natural, alcançada após 60 minutos de irradiação. A radiação UV total obtida por cada da fonte verificada pelo radiômetro foram $19,19 \text{ J cm}^{-2}$ e $110,67 \text{ J cm}^{-2}$, para UV solar e artificial, respectivamente.

Apesar da radiação UV solar não ter sido tão eficiente como a artificial, pesquisadores têm verificado que a radiação solar pode ser utilizada para degradar compostos orgânicos com elevada eficiência fotocatalítica (MÉNDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2009; MIRANDA-GARCIA *et al.*, 2010). É plausível que se a energia proveniente da radiação solar fosse estendida até a proporção verificada para radiação UV artificial, seria possível alcançar semelhante eficiência de degradação para o IBF, no entanto, aumentar o tempo de irradiação não foi objetivo desse estudo.

5.4 Carbono Orgânico Total - COT

Embora tenha sido observado uma alta remoção de IBF, não há garantia de que tenha ocorrido a sua mineralização total. Vários pesquisadores têm observado a formação de subprodutos gerados durante POAs (MADHAVAN, GRIESER, ASHOKKUMAR, 2010; MELO *et al.*, 2009; VAN DOORSLAER *et al.*, 2015). Desta forma, análises de COT foram realizadas para verificar o grau de mineralização para o IBP (Figure 15).

Pode ser observado que a remoção do COT e do IBF (Figura 15 e 16) para água de nascente foram de 60% e 45% (60 minutos de irradiação), respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos usando água ultrapura com 78% e 92% de remoção para COT e IBF, respectivamente. Estes resultados indicam a formação de subprodutos durante a depleção do IBF. Para testar a máxima degradação do IBF $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em água de nascente, prolongou-se o tempo de tratamento fotocatalítico, sendo observada para o tempo de 90 minutos (Figura 16). No entanto, a remoção total de COT não foi alcançada, atingindo máxima remoção de 54%. A total remoção de COT não foi observada, mesmo com longo período de irradiação (120 min), alcançando um total de 78% de remoção.

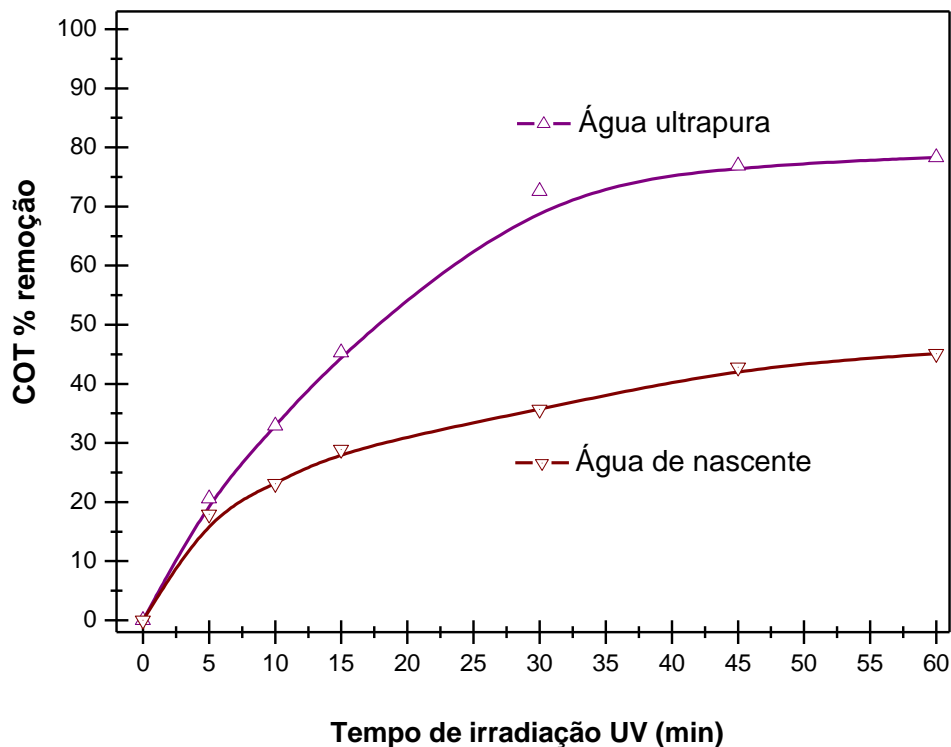


Figura 15. Remoção de COT após irradiação com UV, em presença de TiO_2 a $1,0 \text{ g L}^{-1}$ suspenso em água ultrapura e água de mina. $[\text{IBP}] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,8$, radiação com lâmpada de vapor de Hg

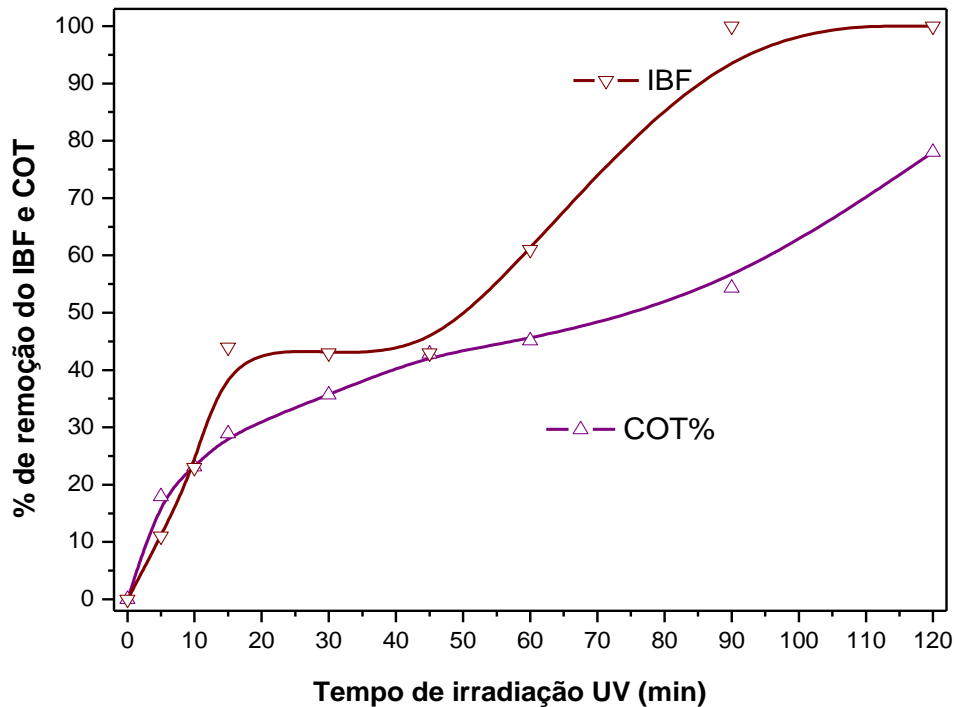


Figura 16. Análise em CLAE indicando a remoção total de IBF (90 min.) e análise de COT indicando incompleta mineralização do IBF, mesmo com o aumento do tratamento fotocatalítico (90 e 120 minutos). Dados obtidos para água de nascente sob $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{IBF}] = 1 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 7.8$ e radiação com lâmpada de vapor de Hg.

A identificação de subprodutos não foi o objetivo desse trabalho, contudo, pesquisadores têm indicado que IBF normalmente passam por processos de hidroxilação (MADHAVAN, GRIESER, ASHOKKUMAR, 2010) e hidroxilação de descarboxilação (MÉNDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2014). Ácidos carboxílicos aromáticos e fenóis também foram reportados como subprodutos da degradação do IBF (MICHAEL *et al.*, 2014; CHOINA *et al.*, 2013). Cabe destacar que os processos fotocatalíticos não exibem seletividade, assim, os subprodutos da degradação estão condicionados aos tipos de fotoreatores e radiação UV empregados (FATTA-KASSINOS, VASQUEZ, KUMMERER, 2011).

Em sistemas aquáticos naturais, a concentração atual de IBF encontra-se na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (K'OREGE *et al.*, 2012; METCALFE *et al.*, 2003). Entretanto, os resultados obtidos no presente trabalho foram utilizando IBF em baixa concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em relação a usualmente observada na literatura ($5\text{--}60 \text{ mg L}^{-1}$) (CHOINA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2014).

5.5 Estudo de Toxicidade

A maior parte dos subprodutos gerados durante os POAs podem ser mais tóxico do que o composto inicial (BRAZ *et al.*, 2014; CHOINA *et al.*, 2013; JARDIM, MORAES, TAKIYAMA, 1997). Desta forma, testes ecotoxicológicos foram conduzidos utilizando organismos de diferentes níveis tróficos; um autotrófico e um consumidor primário. A microalga *R. subcaptata* é a base da cadeia trófica, tendo importância relevante no funcionamento dos ecossistemas pela produção de oxigênio (CHO *et al.*, 2008). O microcrustáceo *D. similis* é ecologicamente importante porque serve de alimento para peixes e outros organismos planctônicos (LAMPERT, 2011).

Como mencionado anteriormente, os testes de toxicidade foram conduzidos utilizando somente água de nascente. Os resultados utilizando *D. similis* indicaram que as amostras de controle e aquelas que continham o fármaco na concentração inicial de 1.0 mg L⁻¹ apresentaram níveis baixos de toxicidade para os organismos, com média de 5% de imobilização (Figura 17). Também pode ser observado que o maior efeito de toxicidade da solução ocorreu com 60 minutos de irradiação, com 11% de imobilização para o teste de 24 h de exposição e 31% para 48 h.

Estudos similares foram reportados por Michael *et al.* (2014) onde os autores investigaram a toxicidade aguda de subprodutos da degradação do IBF pelo sistema TiO₂/UV/US (sonofotocatálise) contra *D. magna*. Os resultados indicaram imobilização próxima a 50% após 60 minutos de tratamento. Os autores verificaram toxicidade inicial do IBF de 60%, ressaltando que a concentração inicial do IBF foi de 10 mg L⁻¹. Já para o trabalho de Braz *et al.* (2014) o percentual de imobilização foi de 80% para *D. similis* para o mesmo tempo de tratamento (60 min) utilizando TiO₂/UV na degradação de IBF a 1 mg L⁻¹.

Nota-se que os efeitos nos organismos não foram necessariamente crescentes de acordo com o aumento em tempo de tratamento, provavelmente isso tenha ocorrido em função dos subprodutos sofrerem alterações ao longo do processo de degradação, podendo estes ter exercido efeitos individuais ou sinérgicos. Esta condição ocorreu para ambos os organismos testados (Figuras 17 e 18).

Posteriormente, após o tempo 60 minutos, os subprodutos da degradação parecem perder aos poucos o potencial efeito tóxico, devido à provável perda de parte de suas estruturas moleculares, até observação da não toxicidade para os organismos testados.

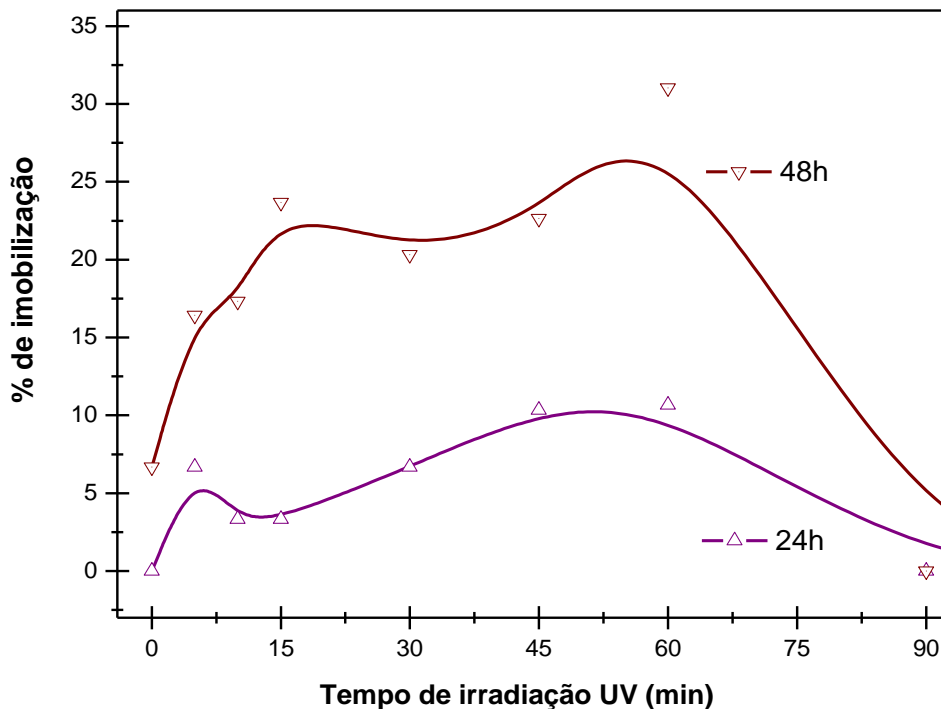


Figura 17. Percentual de *D. similis* imobilizadas após 24 h and 48 h de incubação para as amostras que foram coletadas e filtradas durante irradiação do IBF 1 mg L^{-1} com fonte de UV artificial e TiO_2 1.0 g L^{-1} suspenso em água de mina natural. Observou-se ausência de efeito tóxico sobre o organismo testado para solução tratada referente ao tempo de 90 minutos.

A toxicidade da solução irradiada foi eliminada depois de 90 min. de fotorreação com $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$. As análises de COT mostram que aos 90 min. de irradiação ainda existiam compostos orgânicos na solução, contudo, esses compostos não foram tóxicos para *D. similis*.

Os testes de toxicidade crônica foram realizados com a microalga *R. subcaptata*. Após 96 h de exposição, o percentual do grau de inibição foi determinado através da contagem celular e pela produção de Chl-*a* (Figura 18). Os resultados estão expressos em (%I) e Chl-*a* dada em $\mu\text{g L}^{-1}$. As análises estatísticas (one way ANOVA) mostram que não houve diferenças significativas entre os resultados de Chl-*a* ($P=0,666$). Contudo, a correlação das variáveis Chl-*a* e %I usadas aqui corroboram para confirmação dos testes de toxicidade, pois revelaram alta correlação (0,98%) para nível de significância de 0,05%.

A amostra referente à concentração inicial de IBF apresentou inibição de crescimento algal em torno de 20%, observado proporcionalmente em ambas variáveis (contagem celular e Chl-*a*) quando comparados ao controle.

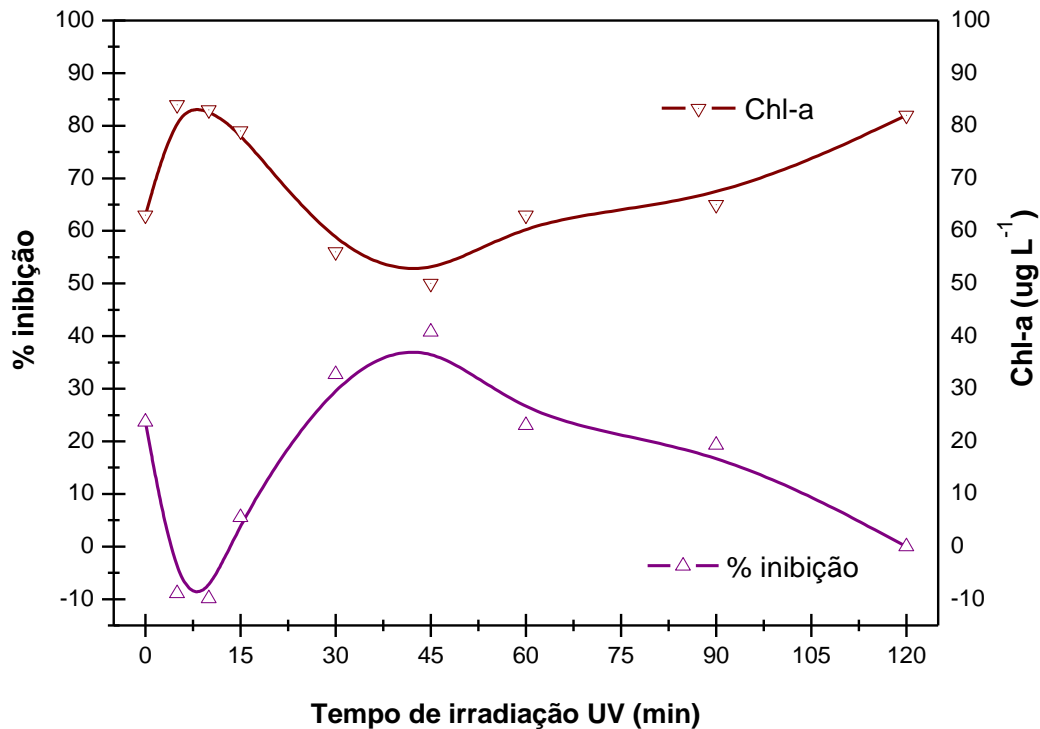


Figura 18. Resultados para teste de toxicidade crônica contra *R. subcaptata*: inibição de crescimento e produção de Chl-*a* para amostras que foram coletadas e filtradas durante irradiação do IBF 1 mg L⁻¹ com fonte de UV artificial e TiO₂ 1.0 g L⁻¹ suspenso em água natural. Observou-se ausência de efeito tóxico no organismo testado para solução tratada referente ao tempo de 120 minutos.

Amostras retiradas nos tempos 5 e 10 min. revelaram resultados inversos, com aumento de 10% no crescimento da biomassa algal. Contudo, este comportamento não prevalece e inibição de até 41% foi observada para a amostra referente ao tempo de 45 minutos de irradiação, depois disso a inibição decresceu alcançando sua totalidade em 120 minutos de tempo de irradiação. Os valores de Chl-*a* confirmaram essas observações. Resultados similares foram observados no trabalho conduzido por Van Doorslaer *et al.* (2015), que verificaram a aplicação de TiO₂/UV para oxidação do antibiótico moxifloxacina, neste estudo a exposição das amostras da degradação a microalga apresentaram taxa máxima de inibição de crescimento em torno de 14%.

Quando se realiza testes de toxicidade que usam organismos aquáticos é necessário considerar a interferência de fatores bióticos e abióticos. Para fatores bióticos considera-se o estágio de vida dos organismos, tamanho, idade e estado nutricional. Para fatores abióticos alguns parâmetros importantes como, condutividade, pH, temperatura e oxigênio dissolvido (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008), são frequentemente avaliados.

Os fatores abióticos foram monitorados conforme indicado na Tabela 7.

Tabela 7. Variáveis físicas e químicas para amostras monitoradas em testes de toxicidade aguda com *D. similis* (48h), retiradas em diferentes tempos durante o processo de fotocatalise heterogênea aplicado para degradação de ibuprofeno 1 mg L⁻¹

Parâmetros	Controle	Amostras Irradiadas	Controle	Amostras Irradiadas
	Inicial (t ₀)		Final (t ₉₀) 90 min de irradiação	
Condutividade (µS/cm ⁻¹)	108 (σ 0.07)	110 (σ 2.37)	119 (σ 0.05)	117 (σ 2.22)
pH	7.60 (σ 0.02)	7.40 (σ 0.21)	7.40 (σ 0.04)	7.70 (σ 0.16)
Temperatura (°C)	21.5 (σ 0.01)	21.4 (σ 0.14)	22.1 (σ 0.01)	21.9 (σ 0.09)
OD (mg L ⁻¹)	6.90 (σ 0.10)	7.25 (σ 0.07)	6.70 (σ 0.06)	6.90 (σ 0.50)

* média dos valores
 ° desvio padrão

Estes parâmetros foram monitorados no início e final dos testes de toxicidade com *D. similis*. Assim, as amostras dos diferentes tempos de irradiação foram quantificadas quanto aos parâmetros de condutividade, pH, temperatura e oxigênio dissolvido. Pode ser observado que não houve diferenças entre os dados iniciais e finais em todos os parâmetros monitorados. Estes resultados indicam que não houve interferências abióticas durante os testes. Os fatores bióticos foram considerados através de cuidados preliminares durante o preparo dos organismos utilizados nos testes.

É importante frisar que a concentração limiar de efeito de uma substância para com um dado organismo dependerá da sensibilidade do organismo, além disso, em condições não experimentais deve-se considerar as características do ambiente onde o organismo em questão é encontrado, isto porque, muitas vezes as características naturais do corpo d'água podem funcionar como limitadores da ação da toxicidade para o composto envolvido (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008). Processos como a radiação solar, volatilização, biotransformação, e a própria depuração no meio aquático funcionam como redutores na concentração de muitos compostos (SILVA *et al.*, 2014). Além disso, a extrapolação de dados obtidos em laboratório pode ser muito diferente àquela apresentada no ambiente real.

Desta forma, deve-se considerar que a contaminação de IBF (formas inalteradas e subprodutos) em sistemas aquáticos naturais pode afetar a biota presente nesses ecossistemas. Contudo, estudos mais detalhados são necessários para melhor entender os possíveis efeitos negativos ou mesmo positivos que este composto pode causar em ambientes aquáticos.

6. Conclusão

O presente trabalho expõe os resultados da fotodegradação do IBF usando o sistema $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$. Resultados mostram eficiência acima de 92% para o processo de degradação, obtido quando o IBF 1 mg L^{-1} foi irradiado por 60 min com fonte de UV artificial (radiação total de 110.67 J cm^{-2}). Entretanto, a mineralização total não foi alcançada e os testes de toxicidade mostram que as soluções tratadas fornecem sinais de efeitos agudos para *D. similis*, com 31% de imobilização após 48 h de incubação. Para o segundo organismo estudado (*R. subcaptata*), os resultados mostram uma inicial inibição de crescimento de 20%, sem tratamento fotocatalítico. Amostras irradiadas no tempo de tratamento de 5 e 10 min potencializaram o crescimento algal em 10%, contudo, este comportamento não prevaleceu ao longo do trabalho, havendo inibição de até 40%. A radiação UV solar (irradiação total de 19.19 J cm^{-2}) não se mostrou eficiente para os testes realizados em comparação aos obtidos com UV artificial, alcançando 15% de degradação do IBF em 60 minutos de irradiação.

7. Estudos futuros

Dessa forma, atuais e futuras perspectivas dos POAs serão desafiadoras para diversos grupos de pesquisas ao redor do mundo, havendo aspectos positivos e negativos para sua compreensão. Assim, cabe avaliar suas implicações através de ampla abordagem, de maneira que não sejam negligenciadas sob o ponto vista ambiental, assegurando aos compartimentos ambientais a disposição segura de águas residuárias submetidas à aplicação destas tecnologias.

Sugere-se na complementação deste trabalho, estudos relacionados à avaliação dos metabólitos secundários do IBF e testes de toxicidade considerando outros organismos testes como, por exemplo, o uso de cianobactérias. Estes estudos podem trazer novas perspectivas na aplicabilidade da fotocatalise heterogênea.

Referências

- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n.5, p.818-824, 2004.
- ALMEIDA, L. M. de. Crustacea. In: RIBEIRO-COSTA, C. R.; ROCHA, R. M. (Coords). **Invertebrados: Manual de Aulas Práticas**. Ribeirão Preto: Editora Holos, 2. ed. p. 144 e 145, 2006.
- ALVES, M. T. R.; TERESA, F. B.; NABOUT, J. C. A global scientific literature of research on water quality indices: trends, biases and future directions. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v.26, n.3, p.245-253, 2014.
- AMÉRICO, J. H. P.; TORRES, N. H.; AMÉRICO, G. H. P.; CARVALHO, S. L. Ocorrência, destino e potenciais impactos dos fármacos no ambiente. **SaBios: Revista Saúde e Biologia**. v.8, n.2, p.59-72, 2013.
- ANA – Agência Nacional de Águas. **Atlas Brasil: abastecimento Urbano de Água: panorama nacional**. Engecorps, Cobrape. Brasília, v.1, 2010. Disponível em: <<http://atlas.ana.gov.br/Atlas/downloads/atlas/Resumo%20Executivo/Atlas%20Brasil%20-%20Volume%201%20-%20Panorama%20Nacional.pdf>> Acesso em: 15.03.2015.
- ANA – Agência Nacional de Águas. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil**. Brasília, 105 p, 2014 Disponível em: < http://conjuntura.ana.gov.br/docs/conj2014_inf.pdf> Acesso em: 21.01.2016.
- ANA – Agência Nacional de Águas. **Portal da Qualidade das Águas: Indicadores da Qualidade**. Disponível em: <20<http://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-balneabilidade.aspx#>> Acesso em: 07.02.2016.
- ANA – Agência Nacional de Águas. **GEO Brasil: recursos hídricos: resumo executivo**. Ministério do Meio Ambiente; Agência Nacional de Águas; Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Brasília: MMA; ANA, 2007. 60 p.: il. (GEO Brasil Série Temática: GEO Brasil Recursos Hídricos). Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/estudos/Geo-Brasil-Recursos-Hidricos-Resumo-Executivo.pdf>> Acesso em: 03.10.2014.
- AMBULUDI, S. L.; PANIZZ, M.; OTURAN, N.; OTURAN, M. Removal of the anti-inflammatory drug ibuprofen from water using homogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v.224, p. 29–33, 2014.
- ANDINI, S.; BOLOGNESE, A.; FORMISANO, D.; MANFRA, M.; MONTAGNARO, F.; SANTORO, L. Mechanochemistry of ibuprofen pharmaceutical. **Chemosphere**, v.88, p. 548–553, 2012.
- ARTAL, M. C.; HOLTZ, R. D.; KUMMROW, F.; ALVES, O. L.; UMBUZEIRO, G. A. The role of silver and vanadium release in the toxicity of silver and vanadate nanowires toward *Daphnia similis*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.32, n.4, p.908-912, 2013.
- ASCAR, L.; AHUMADA, I.; LÓPEZ, A.; QUINTANILLA, F.; LEIVA, K. Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drug Determination in Water Samples by HPLC-DAD under Isocratic Conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.24, n. 7, p. 1160-1166, 2013.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR12648/2011) – Ecotoxicologia Aquática, toxicidade crônica – Testes com algas verdes (*Chlorophyceae*).

Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR12713/2004) – Ecotoxicologia Aquática, toxicidade aguda – Testes *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea).

BAIRD, C. **QUÍMICA AMBIENTAL** 2º ed. Editora Bookman, Porto Alegre, 2002, 622 p.

BAIRD, C; CANN, M. **QUÍMICA AMBIENTAL** 4º ed. Editora Bookman, Porto Alegre, 2011, p. 543.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v.26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2012**. Brasília: SNSA/MCIDADES, 164 p.: II, 2014. Disponível em: <http://engineering.columbia.edu/files/engineering/design-water-resource07.pdf> Acesso em: 06.04.2015

BRAZ, F. S.; SILVA, M. R. A.; SILVA, F. S.; ANDRADE, S. J.; FONSECA, A. L.; KONDO, M. M. Photocatalytic Degradation of Ibuprofen Using TiO₂ and Ecotoxicological Assessment of Degradation Intermediates against *Daphnia similis*. **Journal of Environmental Protection**, v.5, p. 620-626, 2014.

BROZINSKI, J. M.; LAHTI, M.; MEIERJOHANN, A.; OIKARI, A.; KRONBERG, L. The anti-inflammatory drugs diclofenac, naproxen and ibuprofen are found in the bile of wild fish caught downstream of a wastewater treatment plant. **Environmental Science & Technology**, v.47, p. 342–348, 2013.

BOHÓRQUEZ-ECHEVERRY, P.; CAMPOS-PINILLA, C. **Evaluación de *Lactuca sativa* y *Selenastrum capricornutum* como indicadores de toxicidade em águas**. Revista de la Facultad de Ciencias, Bogotá, v.12, n.2, p. 83-98, 2007.

BU, Q.; WANG, B.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.262, p.189– 211, 2013.

CALDWELL, D. J.; MERTENS, B.; KAPPLER, K.; SENAC, T.; JOURNEL, R.; WILSON, P.; MEYERHOFF, R. D.; PARKE, N. J.; MASTROCCO, F.; MATTSON, B.; MURRAY-SMITH, R.; DOLAN, D. G.; STRAUB, J. O.; WIEDEMANN, M.; HARTMANN, A.; FINAN, D. S. A risk-based approach to managing active pharmaceutical ingredients in manufacturing effluent. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.9999, p.1-10, 2015.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; ALDER, A. C.; LEMA, J. M. Comparison between the conventional anaerobic digestion of sewage sludge and its combination with a chemical or thermal pre-treatment concerning the removal of pharmaceuticals and personal care products. **Water Science & Technology**, v.53, n. 8, p. 109-117, 2006.

CARLSON, J. C.; STEFAN, M. I.; PARNIS, J. M.; METCALFE, C. D. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. **Water Research**, v.84, 350-361, 2015.

CARVALHO, C. S.; FERREIRA, A. L.; STAPELFELDT, F. Qualidade da água do ribeirão Ubá – MG. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, **Geociências**, v.57(3), p.165-172, 2004.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Governo do Estado de São Paulo. **IQA – Índice de Qualidade das Águas (2013)**. Secretaria do Meio Ambiente. Disponível em:

<<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/32/2013/11/02.pdf>> Acesso em: 02.08.2015.

CHO, C. W.; JEON, Y. C.; PHAM, T. P. T.; VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y.S. The ecotoxicity of ionic liquids and traditional organic solvents on microalgae *Selenastrum capricornutum*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.71, p.166-171, 2008.

CHOINA, J.; KOSSLICK, H.; FISCHER, CH.; FLECHSIG, G. U.; FRUNZA, L.; SCHULZ, A. Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titânia catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.129, p. 589-598, 2013.

CHOINA, J.; FISCHER, C.; FLECHSIG, G. U.; KOSSLICKA, H.; TUAN, V. A.; TUYEN, N. D.; TUYEN, N. A.; SCHULZ, A. Photocatalytic properties of Zr-doped titania in the degradation of thepharmaceutical ibuprofen. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.274 p.108-116, 2014.

CHONG, M. N.; JIM, B.; CHOW, C. W.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v.44, n.10, p. 2997-3027, 2010.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357 de 2005 - **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 13.10.2015

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 430 de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>> Acesso em: 27.01.2016

COSTA, C. R.; OLIVI, P. BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v.31, nº 7, p. 1820-1830, 2008.

CRUZ, J. C.; TUCCI, C. E. M. Estimativa da Disponibilidade Hídrica Através da Curva de Permanência, **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.13, n.1, p.111-124, 2008.

DAVID, A.; PANCHARATNA, K. Developmental anomalies induced by a nonselective COX inhibitor (ibuprofen) in zebrafish (*Danio rerio*). **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.27, p. 390–395, 2009.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Research**, v.21, p. 455-464, 1989.

FARRÉ, M. L.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v.27, p.991-1007, 2008.

FATTA-KASSINOS, D.; VASQUEZ, M. I.; KUMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. **Chemosphere**, v.85, p.693-709, 2011.

FERREIRA, A. P. Identification and quantification of ibuprofen in conventional wastewater treatment plants in Rio de Janeiro, Brazil, and their discharge to the aquatic environment. **Journal of Advances in Biology**, v. 4, n. 1, p. 305-313, 2014.

FERREIRA FILHO, S. S.; SAKAGUTI, M. Kinetic Behavior of free chlorine in the liquid phase and disinfection by-product (DBP) formation. **Revista de Engenharia Sanitária ambiental**, v.13, n.2, p.198-206, 2008.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Revista de Engenharia Sanitária ambiental**, v.9, n.4, p.335-342, 2004.

FONSECA, A. L.; ROCHA, O. Laboratory cultures of the native species *Chironomus xanthus* Rempel, 1939 (Diptera-Chironomidae). **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 16 (2), p.153-161, 2004.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na Região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. Universidade Estadual de Campinas, 182 p. (Tese Doutorado), Campinas, 2006.

GHISELLI, G.; JARDIM, F.W. Interferentes Endócrinos no Ambiente. **Química Nova**, v.30, n.3, p. 695-706, 2007.

HAN, S.; CHOI, K.; KIM, J.; JI, K.; KIM, S.; AHN, B.; YUNC, J.; CHOIC, K.; KHIMD, J. S.; ZHANGE, X.; GIESY, J. P. Endocrine Disruption and Consequences of Chronic Exposure to Ibuprofen in Japanese Medaka (*Oryzias latipes*) and Freshwater Cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. **Aquatic Toxicology**, v.98, p. 256-264, 2010.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surf Sci Rep**, v. 66, p. 185-297, 2011.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **INDICADORES DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL** – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Rio de Janeiro - RJ – Brasil, 2012. Disponível em: <ftp://geoftp.ibge.gov.br/documentos/recursos_naturais/indicadores_desenvolvimento_sustentavel/2012/ids2012.pdf> Acesso em: 12.01.2015.

IGAM – Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS NO ESTADO DE MINAS GERAIS**. Relatório Trimestral – 3º trimestre 2013. Sistema Estadual de Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.igam.mg.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=113&Itemid=173> Acesso em: 12.01.2016.

JACOBS, L. E.; FIMMEN, R. L.; CHIN, Y. P.; MASH, H. E.; WEAVERS, L. K. Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water. **Water Research**, v.45 p. 4449 e 4458, 2011.

JARDIM, W. Potável, porém contaminada. **Jornal da Unicamp**, Campinas, v. 03, 2012. Disponível em:

< http://www.unicamp.br/unicamp/sites/default/files/jornal/paginas/pagina3A_1.pdf > Acesso em: 10.09.2015

JARDIM, W. O perigo dos emergentes. **Jornal da Unicamp**, Campinas, v. 67, 2015. Disponível em:

<http://www.unicamp.br/unicamp/sites/default/files/jornal/paginas/ju_623_paginacor_06e07_web.pdf > Acesso em: 13.09.2015

JARDIM, W. F.; MORAES, S. G.; TAKIYAMA, M. M. K. Photocatalytic degradation of Aromatic Chlorinated Compounds Using TiO₂: Toxicity of Intermediates. **Water Research**, v 31, n.7, p. 1728-1732, 1997.

JONSSON, C.M.; MAIA, A.H.N. Toxicidade dos herbicidas clomazone e quinclorac para o invertebrado aquático *Daphnia similis* na presença e ausência de sedimento. **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v.9, p.145-153, 1999.

KONDO, M. M.; JARDIM, W. F. Photodegradation of Chloroform and Urea Using Ag-Loaded Titanium Dioxide as Catalyst. **Water Research**, v.25, n.7, p. 823-827, 1991.

KONDO, M. M.; ORLANDA, J. F. F.; FERREIRA, M. G. A. B.; GRASSI, M. T. Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores. **Química Nova**, v.26, n.1, p. 133-135, 2003.

K'OREJE, K. O.; DEMEESTERE, K.; WISPELAERE, P.; VERGEYNST, L. DEWULF, J.; LANGENHOVE, H. V. From multi-residue screening to target analysis of pharmaceuticals in water: Development of a new approach based on magnetic sector mass spectrometry and application in the Nairobi River basin, Kenya. **Science of the Total Environment**, v.437, p. 153-164, 2012.

KRAMER, R. D.; IDE, A. H.; SANTOS, M. M.; MARCANTE, L. J. O.; AZEVEDO, J. C. R. **Determinação de Ibuprofeno nos Rios Atuba e Belém-PR**. XII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, Porto de Galinhas, 2012.

KUNS, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n.1, p.78-82, 2002.

LAMPERT, W. **Daphnia: development of model organism in ecology and evolution**. Excellence in Ecology Series, Book 21. International Ecology Institute, Ed. by O.Kinne, Oldendorf/Luhe, Germany, 2011.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v.93, p.671-698, 1993.

LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; PINTO, A. C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**, v.54, p.1005-1010, 2004.

MACKINNEY, G. Absorption of light by chlorophyll solutions. **Journal of Biological Chemistry**, v.140, p.315-322, 1941.

MADHAVAN, J.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. **Journal of Hazardous Materials**, v.178 p. 202-208, 2010.

MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO FILHO, A. L. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v.12, n.3, p. 355-381, 2008.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; Degradação e Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova**, v.32, n.1, p. 188-197, 2009.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; MALDONADO, M. I.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; MALATO, S. Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up. **Catalysis Today**, v.144, p.112-116, 2009.

- MERG, J. C.; ROSSETT, F.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v.33, n.7, p. 1525-1528, 2010.
- METCALFE, C. D.; KOENIG, B. G.; BENNIE, D. T.; SERVOS, M.; TERNES, T. A.; HIRSCH, R. Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.22, p. 2872–2880, 2003.
- MEYER, S. T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. **Caderno de Saúde Pública**, v.10, n.1, p.99-110, 1994.
- MICHAEL, L.; ACHILLEOS, A.; LAMBROPOULOU, D.; OSORIO TORRENS, O. V.; PÉREZ, S.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; FATTA-KASSINOS, D. Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.147, p. 1015-1027, 2014.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. DOU. nº 239, de 14 de dezembro de 2011, Seção 1, p. 39. Ministério da Saúde. 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html> Acesso em 08.08.2015.
- MIRANDA-GARCÍA N.; MALDONADO, M.I.; CORONADO, J. M.; MALATO, S. Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. **Catalysis Today**, v.151, p.107-113, 2010.
- MIRANDA-GARCÍA, N.; SUÁREZ, S.; SÁNCHEZ, S.; CORONADO, J, M.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. **Applied Catalysis. B, Environmental**, v.103, p. 294–301, 2011.
- MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; ZAMORA, P. G. P. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processos biológico convencional. **Química Nova**, v.29, n.1, p. 20-23, 2006.
- MOZIA, S.; MORAWSKI, A. M. The performance of a hybrid photocatalysis–MD system for the treatment of tap water contaminated with ibuprofen. **Catalysis Today**, v.193, p. 213-220, 2013.
- NALLANI, G. C.; PAULO, P. M.; CONSTANTINE, L. A.; VENABLES, B. J.; HUGGETT, D. B. Bioconcentration of ibuprofen in fathead minnow (*Pimephales promelas*) and channel catfish (*Ictalurus punctatus*). **Chemosphere**, v.84, p. 1371– 1377, 2011.
- NAVARRO-MARTÍN, L.; LANCTÔT, C.; JACKMAN, P.; PARK, B. J.; DOE, K.; PAULI, B. D.; TRUDEAU, V. L. Effects of glyphosate-based herbicides on survival, development, growth and sex ratios of wood frogs (*Lithobates sylvaticus*) tadpoles. I: Chronic laboratory exposures to VisionMax®. **Aquatic Toxicology**, v.154, p.278-290, 2014.
- NIH U.S. National Library of Medicine Toxnet - **Toxicology data network**. Disponível em: <<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/15687-27-1>> Acesso em 13.12.15.
- NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v.49, n.1-2, p. 14-24, 1997.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. A fotocatalise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental, **Química Nova**, v.21(1). p.69-72, 1998.

NOSAKA, Y.; NATSUI, H.; SASAGAWA, M.; NOSAKA, A. Y. Electron Spin Resonance Studies on the Oxidation Mechanism of Sterically Hindered Cyclic Amines in TiO₂ Photocatalytic Systems. **J Phys Chem B**, v. 110, p. 12993-12999, 2006

OLIVEIRA, M. D.; REZENDE, O. L. T.; OLIVEIRA, S. M. A. C.; LIBÂNIO, M. Nova abordagem do Índice de Qualidade de Água Bruta utilizando a Lógica Fuzzy. **Revista de Engenharia Sanitária Ambiental**, v.19, n.4, p. 361-372, 2014.

OLIVEIRA, R.; MCDONOUGH, LADEWIG, J. C. L.; SOARES, A. M. V.; NOGUEIRA, A. J. A.; DOMINGUES, I. Effects of oxytetracycline and amoxicillin on development and biomarkers activities of zebra fish (*Danio rerio*). **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 36, p.903-912, 2013.

PACKER, J. L.; WERNER, J. J.; LATCH, D. E.; MCNEILL, K.; ARNOLD, W. A. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen. **Aquatic Sciences**, v.65, p. 342–351, 2003.

PARK, S.; KIM, H. R.; BANG, H.; FUJIMORI, K.; KIM, B. S.; KIM, S. H.; KIM, I. S. Fabrication and Deodorizing Efficiency of Nanostructured Core-Sheath TiO₂ Nanofibers. Wiley Periodicals, Inc. **Journal of Applied Polymer Science**, v.125, p. 2929–2935, 2012.

PAROLINI, M.; BINELLI, A.; COGNI, D.; RIVA, C.; PROVINI, A. An in vitro biomarker approach for the evaluation of the ecotoxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs). **Toxicology in Vitro**, v.23, p.935-942, 2009.

PEREIRA, J. L. L. E. **Variações populacionais de cladóceros sujeitos a diferentes condições de stress**. Universidade de Aveiro 153 p. (Tese de doutorado) Portugal, Universidade de Aveiro, 2008.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; FARIA, J. L.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; SILVA, A. M. T. Degradation of diphenhydramine pharmaceutical in aqueous solutions by using two highly active TiO₂ photocatalysts: Operating parameters and photocatalytic mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.113-114, p.221-227, 2012.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Phototransformations of selected pharmaceuticals under low-energy UVA-vis and powerful UVB-UVA irradiations in aqueous solutions-the role of natural dissolved organic chromophoric material. **Anal, Bioanal. Chem**, v.394, p. 1621-1636, 2009.

PIASENTIN, A. M.; SEMENSATTO, D. L.; SAAD, A. R.; MONTEIRO, A. J.; RACZKA, M. F. Índice de Qualidade da Água (IQA) do Reservatório Tanque Grande, Guarulhos (SP): Análise Sazonal e Efeitos do Uso e Ocupação do Solo. **Geociências**, v.28, n.3, p. 305-317, 2009.

PINHEIRO, R. M.; WANNMACHER, L. **Uso Racional de Anti-inflamatórios Não Esteroides**. In: Uso racional de medicamentos: temas selecionados (Série A. Normas e Manuais Técnicos). Ministério da Saúde, Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos, Brasília: Editora MS-OS, p. 41, 2012. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/uso_racional_medicamentos_temas_selecionados.pdf> Acesso em: 14.12.2015.

QUIÑONES, D. H.; ÁLVAREZ, P. M.; REY, A.; CONTRERAS, S.; BELTRÁN, F. J. Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant. **Chemical Engineering Journal**, v.260, p.399–410, 2015.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 172 p. (Tese de doutorado), Campinas, 2011.

RAMOS, D. D.; BEZERRA, P. C. S.; QUINA, F. H.; DANTAS, F. R.; CASAGRANDE, G.; OLIVEIRA, S. C.; OLIVEIRA, M. R. S.; OLIVEIRA, L. C. S.; FERREIRA, V. S.; OLIVEIRA, S. L.; MACHULEK, J. A. Synthesis and characterization of TiO₂ and TiO₂/Ag for use in photodegradation of methylviologen, with kinetic study by laser flash photolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v.22, p.774-783, 2015.

RAVINA, M.; CAMPANELLA, L.; KIWI, J. Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photoreactor. **Water Research**, v. 36, p.3553-3560, 2002.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, E. N. **Avaliação da Sensibilidade de Organismos utilizados em teste de toxicidade nos efluentes das indústrias de explosivos: seleção de uma bactéria de testes na busca dos “organismos ideais”**. Universidade de São Paulo, 162 p. (Tese de Doutorado), São Paulo, 2008.

RIBO, J. M. Interlaboratory comparison of studies of the luminescent bacteria toxicity bioassay. **Environmental Toxicology Water Quality**, v.12, n.4, p. 283–294, 2007

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v.86, p.2813-2848, 2014.

REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo, Academia Brasileira de Ciências, USP, 1999, 717 p.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil - capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo, 3. ed. Editora Escrituras, 2006, 748 p.

RENAME 2014, **Relação Nacional de Medicamentos Essenciais. In: Relação Nacional de Medicamentos Essenciais: Um patrimônio do SUS**. Ministério da Saúde, Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos, Departamento de Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos. Brasília: Editora MS – OS, 9º Ed. p 6 e 27, 2015. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/relacao_nacional_medicamentos_essenciais_rename_2014.pdf> Acesso em: 14.11.2015.

RODRIGUES, D. O.; SILVA, S. L. R.; SILVA, M. S. R. Avaliação Ecotoxicológica Preliminar das Águas das Bacias Hidrográficas dos rios Tarumã, São Raimundo e Educandos. **Acta Amazônica**, v.39, n.4, p. 935-942, 2009.

RUPPERT, E. E.; BARNES, R. D. **Crustáceos**. In: Zoologia dos Invertebrados. Roca, São Paulo, ed. 6, 1996, p. 659-777.

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT’ANNA Jr. G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**, v. 55, p. 207-214, 2004.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicação de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Para o Estudo de Poluentes Orgânicos Emergentes. **Química Nova**, v.34, n.4, p. 665-676, 2011.

SILVA, D. C. V. R.; POMPÊO, M.; PAIVA, T. C. B. **A ecotoxicologia no contexto atual do Brasil**. In: POMPÊO, M.; MOSCHINI-CARLOS, V.; NISHIMURA, P. Y.; SILVA, D. S.; DOVAL, J. C. L. (Organiz). Ecologia de reservatórios e interfaces. São Paulo, Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015, 460 p.

SILVA, J. C. C.; TEODORO, J. A. R.; ROBSON, J. C. F. A.; SÉRGIO, F. A.; RODINEI, A. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. **Jornal of Mass Spectrometry**, v.49, p. 145–153, 2014.

SIMAZAKI, D.; KUBOTA, R.; SUZUKI, T.; AKIBA, M.; NISHIMURA, T.; KUNIKANE, S. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. **Water Research**, v.76, p.187-200, 2015.

SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F. Suspended TiO₂-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. **Chemical Engineering Journal**, v.198-199, p. 301-309, 2012.

SUTY, H.; TRAVERSAY, C.; COST, M. Applications of advanced oxidation processes: present and future. **Water Science and Technology**, v.49, n.4, p. 227-233, 2004.

SZABÓ, R. K.; MEGYERI, Cs.; ILLÉS, E.; GAJDA-SCHRANTZ, K.; MAZELLIER, P.; DOMBO, A. Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions. **Chemosphere**, v.84, p. 1658-1663, 2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados, Conceitos Teóricos. Cadernos Temáticos**, v.3, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

TIEHM, A.; SCHMIDT, N.; STIEBER, M.; SACHER, F.; WOLF, L.; HOETZL, H. Biodegradation of Pharmaceutical Compounds and their Occurrence in the Jordan Valley. **Water Resour Manage**, v.25, p. 1195–1203, 2011.

TOLEDO, L. G.; NICOLELLA, G. Índice de Qualidade de Água em Microbacia Sob Uso Agrícola e Urbano. **Scientia Agricola**, v.59, n.1, p.181-186, 2002.

UTRILLA, J. R.; POLO, M. S.; GARCÍA, M. A.; JOYA, G. P.; PÉREZ, R. O. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v.93, p. 1268–1287, 2013.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Synthesis and textural characterization of CeO₂/TiO₂ obtained by sol-gel process: photocatalysis of model compound potassium hydrogenphthalate. **Eclética Química**, v.30, p.7-13, 2005.

VAN DOORSLAER, X.; V.HAYLAMICHEAL, I.; D. DEWULF, J.;LANGENHOVE, H.; V. JANSSEN, C.; R. DEMEESTERE, K. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in water: Chemical transformation and ecotoxicity. **Chemosphere**, v.119, p. 75–80, 2015.

VELDHOEN, N.; SKIRROW, R. C.; BROWN, L. L. Y.; AGGELEN, G. V.; HRLBING, C. C. Effects of Acute Exposure to the Non-steroidal Anti-inflammatory Drug Ibuprofen on the Developing North American Bullfrog (*Rana catesbeiana*) Tadpole. **Environmental Science & Technology**, v.48, p. 10439-10447, 2014.

VON BRUCHHAUSEN, F.; DANNHARDT, G.; EBEL, S.; FRAHM, A. W.; HOLZGRABE, U. In: **Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis**. Berlin: Editora: Springer-Verlag, 5 ed. v.7-9, 1994.

VON DER OHE, P. C.; DULIO, V.; SLOBODNIK, J.; DECKERE, E. De.; KUHNE, R.; EBERT, R. U.; GINEBRED, A.; COOMAN, W.; SCHUURMANN, G.; BRACK, W. A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive. **Science of the Total Environment**, v.409, p.2064-2077, 2011.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias - Lodos ativados**. Universidade Federal de Minas Gerais, Editora: Segrac, v.4, 1997, 416 p.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. 2º Ed. São Carlos, SP. RiMA, 2008, 486 p.

ZAKERSALEHI, A.; NADAGOUDA, M.; CHOI, H. Suppressing NOM access to controlled porous TiO₂ particles enhances the decomposition of target water contaminants. **Catalysis Communications**, v.41, p.79-82, 2013.

WANG, T. C.; LU, N.; LI, J.; WU, Y. Plasma-TiO₂ Catalytic Method for High Efficiency Remediation of *p*-Nitrophenol Contaminated Soil in Pulsed Discharge. **Environmental Science & Technology**. **American Chemical Society**, v.45, p. 9301–9307, 2011.

WATANABE, T.; ABE, M.; TADA, F.; ARITOMO, K.; OCHI, H.; KOIZUMI, Y.; TOKUMOTO, Y.; HIROOKA, M.; KUMAGI, T.; IKEDA, Y.; MATSUURA, B.; HIASA, Y. Drug-induced Liver Injury with Serious Multiform Exudative Erythema following the Use of an Over-the-counter Medication Containing Ibuprofen. **Internal Medicine**, v.54, p. 395-399, 2015.

WEIGEL, S.; BERGER, U.; JENSEN, E.; KALLENBORN, R.; THORESEN, H.; HUHNERFUSS, H. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. **Chemosphere**, v.56, p. 583-592, 2004.