

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

**TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE FÁRMACOS
UTILIZANDO TiO_2 : UMA ANÁLISE SISTÊMICA DOS
MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO, REUSABILIDADE
E VIABILIDADE DO PROCESSO EM ESCALA REAL**

* Raqueline Caldas do Nascimento¹
Elisângela Maria Rodrigues Rocha²
Larissa Granjeiro Lucena¹
Arthur Marinho Cahino¹

**PHOTOCATALYTIC TREATMENT OF DRUGS USING TiO_2 : A SYSTEMIC ANALYSIS OF
DEGRADATION MECHANISMS, REUSABILITY AND FEASIBILITY OF THE PROCESS ON A REAL
SCALE**

Recibido el 12 de septiembre de 2022. Aceptado el 25 de enero de 2023

Abstract

Water contamination by pharmaceutical compounds into aquatic matrices is a current problem of our society. Heterogeneous photocatalysis is a widespread treatment to assess contamination by pharmaceutical compounds because it can neutralize and mineralize various organic contaminants. This paper did an analysis of the scientific publications about the use of heterogeneous photocatalysis in the treatment of pharmaceutical compounds. This was accomplished through a systematic review and a systemic analysis of a bibliographic portfolio (BP) using the Knowledge and Constructivist Development Process methodology (ProKnow-C). After a preliminary survey 33 out of 3,498 papers were selected to make up the BP. Those papers addressed the treatment of the following types of drugs: antibiotics, antihypertensives, analgesics and anti-inflammatory drugs. They also used TiO_2 as a reference catalyst. The studies mostly focused on improving TiO_2 photocatalysis by modification with metal doping and heterojunctions for the formation of new composites. The major reactive species identified in photocatalysis for the treatment of pharmaceutical contaminants was the hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) regardless of different semiconductors being used, whereas the degradation mechanisms are repeated during the reaction, being intensified, or not, by experimental conditions. A catalyst was reutilized at most 5 times without a significant loss of efficiency, but some catalysts showed the best performance after the fourth reutilization. It is known that a real-world application of the process suffers from a gap in the performance analysis of photocatalysts in more adverse and complex conditions.

Keywords: emerging contaminants, photocatalysts, Proknow-C, systematic review.

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba.

² Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba.

* *Autor correspondente:* Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, Campus I. Cidade Universitária, s/n, Bairro Castelo Branco, João Pessoa, Paraíba. CEP: 58051-900. Brasil. Email: caldasraqueline@gmail.com

Resumo

A contaminação das águas por compostos farmacêuticos em matrizes aquáticas é um problema recorrente em nossa sociedade. Um dos tratamentos mais conhecidos e utilizados para enfrentar essa questão é a fotocatalise heterogênea, capaz de destruir e mineralizar diversos contaminantes orgânicos. Por isso, o objetivo desta pesquisa foi realizar uma investigação das produções científicas acerca da fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de contaminantes fármacos. Para tanto, utilizou-se o método da revisão sistemática em conjunto com uma análise sistêmica de um portfólio bibliográfico final (PBF) elaborado por meio do método construtivista PROKNOW-C. Dos 3.498 artigos selecionados, 33 foram escolhidos para comporem o PBF. As publicações analisadas abordavam as classes dos antibióticos, anti-hipertensivos, analgésicos e anti-inflamatórios e utilizavam o TiO_2 como catalisador de referência. Observou-se que a maioria das pesquisas se concentrou no aprimoramento da fotocatalise de TiO_2 por modificação com dopagem de metais e heterojunções para a formação de novos compósitos. A principal espécie reativa identificada no processo foi o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), ainda que sejam utilizados diferentes semicondutores, uma vez que os mecanismos de degradação se repetem durante a reação e podem ser intensificados pelas condições experimentais empregadas. A reusabilidade do catalisador em número de ciclos ocorreu no máximo até 5 vezes sem que houvesse perda de eficiência, sendo quatro a quantidade de vezes que alguns catalisadores obtiveram maior desempenho após a sua reutilização. Quanto ao uso em escala real, compreende-se que existe uma lacuna sobre as análises de desempenho dos fotocatalisadores utilizados em condições mais adversas e complexas.

Palavras-chave: contaminantes emergentes, fotocatalisadores, Proknow-C, revisão sistemática.

Introdução

A presença de compostos farmacêuticos em águas naturais é considerada um problema ambiental recorrente devido à entrada regular de efluentes contaminados nesse sistema sendo, portanto, necessárias a utilização de diversas formas de processos para o tratamento adequado dessas matrizes.

De acordo com Montagner *et al.*, (2014), há uma crescente preocupação com a saúde ambiental de matrizes aquosas em consequência da utilização de muitas substâncias cujos efeitos sobre o homem e os demais seres vivos ainda são desconhecidos. Essas substâncias, que ainda não foram inseridas em programas de monitoramento oficial, mas que podem, potencialmente, produzir efeitos adversos aos ecossistemas ambientais e a saúde e segurança humana, mesmo em níveis baixos, são denominadas contaminantes de preocupação emergentes – CE (Farre, *et al.*, 2008; Jardim *et al.*, 2012; Montagner *et al.*, 2014; Noguera-Oviedo e Aga, 2016).

O foco nestes contaminantes se deve ao crescente aumento no consumo de produtos provenientes de diversos setores de alto consumo, como fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, dentre outros (Farre *et al.*, 2008). Esses compostos são liberados continuamente no meio ambiente através de uma série de rotas, sendo frequentemente detectados em efluentes de estações de tratamento (ETE's), em diversas concentrações (Tran, Reinhard e Gin, 2018). As ETE's costumam apresentar uma remoção altamente variável para muitos produtos orgânicos, principalmente

farmacêuticos, devido às suas diversas propriedades físico-químicas (estrutura química, solubilidade), bem como às condições operacionais do processo biológico (Nogueira e Jardim, 1997; Michael, *et al.* 2013; Starling, Amorim e Leão, 2019).

Nesse contexto, têm surgido novos métodos de destruição de contaminantes por oxidação química, como a Fotocatálise Heterogênea, um processo que utiliza da luz solar ou artificial para ativar um material semiconductor, caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”, como ilustrado na Figura 1.

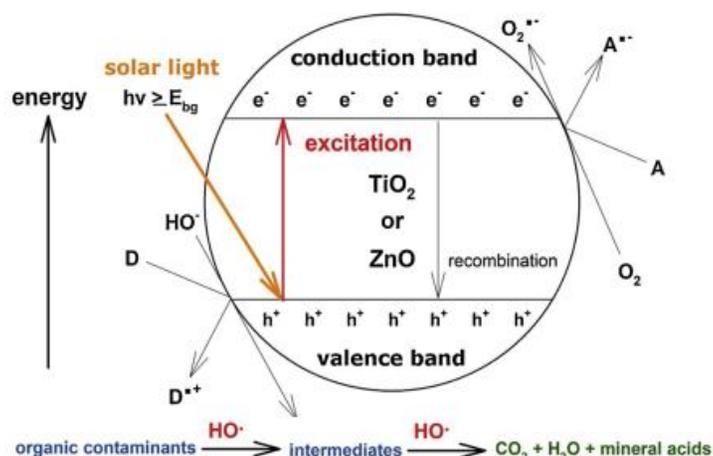


Figura 1. Mecanismo de fotocatalise solar usando TiO₂ ou ZnO como semiconductor. Fonte: Ghosh *et al.*, 2019.

Essa ativação acelera ou facilita as fotorreações, maximizando a absorção de fótons. Seu principal mecanismo baseia-se na geração do radical hidroxila ($\bullet HO$), um oxidante altamente reativo e não seletivo que, devido à sua capacidade de reagir com uma ampla gama de contaminantes, promove uma mineralização completa em substâncias inócuas (Nogueira e Jardim, 1997; Comninellis *et al.*, 2008; Kanakaraju *et al.*, 2015; Ribeiro *et al.*, 2015; Fagan *et al.*, 2016).

Para tanto, são utilizados semicondutores sólidos que podem ser ativados por fótons de energia maior (ou igual a) seu bandgap. Um catalisador ideal deve apresentar estabilidade química e fotoestabilidade, ter baixo custo e estar facilmente disponível (Ziylan e Ince, 2011; Ribeiro *et al.*, 2015; Malekshoar *et al.*, 2014). Um dos mais conhecidos e empregados na degradação fotocatalítica é o dióxido de titânio (TiO₂) devido às suas características de alta estabilidade, não toxicidade, resistência à corrosão, insolubilidade na água e custo-benefício, podendo ser dopado com óxidos de metal ou combinado com componentes catalíticos (Nogueira e Jardim, 1997; Shafaei *et al.*, 2010; Ziylan e Ince, 2011; Ribeiro, *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2018; Gosh *et al.*, 2019).

A complexidade do processo de fotocatalise heterogênea, a dinâmica dos catalisadores utilizados e as características do efluente a ser tratado têm se tornado um campo de pesquisa com um número expressivo de publicações nos últimos dez anos (Taoufik, *et al.*, 2020; Barboza, *et al.*, 2019; Zhao, *et al.*, 2018; Fagan, *et al.*, 2016; Noguera-Oviedo e Aga, 2016; Rizzo *et al.*, 2019). A partir dessa constatação, realizou-se uma investigação a respeito do uso de diferentes fotocatalisadores a base de TiO_2 no tratamento fotocatalítico de contaminantes fármacos em meio aquoso.

Dessa maneira, esta revisão teve como objetivo a realização de uma análise sistêmica do conteúdo dos artigos de um portfólio bibliográfico final (PBF), por meio do processo de revisão sistemática utilizando a metodologia construtivista *Proknow-C*. Com isso, foi avaliado o uso do catalisador TiO_2 no processo de fotocatalise heterogênea para o tratamento de compostos farmacêuticos em matriz aquosa no período de 2010 a 2020, a fim de verificar os seus principais mecanismos de degradação, a formação de compostos intermediários, reusabilidade do catalisador em número de ciclos e a viabilidade do processo em escala real.

Metodologia

Foi utilizada uma adaptação do método *PROKNOW-C* (*Knowledge Development Process – Constructivist*) (Ensslin, *et al.*, 2014) desenvolvido pelo Laboratório de Metodologias Multicritério em Apoio à Decisão (LabMCDA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O processo metodológico desta pesquisa foi dividido em duas etapas.

Seleção do Portfólio Bibliográfico Final

A seleção do portfólio baseou-se em critérios de inclusão e exclusão para selecionar os artigos relevantes para o tema de estudo, nos quais foi realizado um mapeamento de dados, investigando alguns resultados obtidos pelos autores, pertinentes a esta pesquisa.

As principais delimitações utilizadas para a pesquisa foram: artigos publicados em periódicos científicos indexados nas bases *Web of Science* e *Scopus*; divulgados a partir de 2010; disponibilizados em formato integral pelo portal da CAPES em outubro de 2020. O processo foi dividido em quatro etapas estruturadas: (1) identificação; (2) triagem; (3) elegibilidade e; (4) inclusão.

A primeira etapa consistiu na identificação e escolha das palavras-chave, que foram divididas em dois eixos temáticos e norteadores da pesquisa (eixo I: catalisador/processo e eixo II: contaminante) e, posteriormente, combinadas por meio dos operadores booleanos (*OR*, *AND*), formando a *string* de busca: ("*emerging pollutants*" *OR* "*emerging contaminants*") *OR* ("*pharmaceuticals*" *OR* "*caffeine*") *AND* ("*photocatalysis*" *OR* "*photocatalytic degradation*").

Em seguida, os arquivos foram importados para o gerenciador bibliográfico *StArt (State of the Art through Systematic Review)*, do Laboratório de pesquisa em Engenharia de Software (LaPES) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), onde foi realizada a filtragem dos artigos por meio da leitura dos títulos. Para a etapa de elegibilidade, os documentos foram classificados de acordo com o número de citações conforme o *Google Scholar*, a fim de que fosse verificada a relevância científica de cada artigo para posterior leitura dos resumos. Por fim, na etapa de inclusão, após verificar a disponibilidade dos documentos na *web*, procedeu-se à leitura completa do repositório, em que foram excluídos os que não estavam alinhados ao escopo da pesquisa. Os artigos considerados alinhados permaneceram na relação e passaram a compor o Portfólio Bibliográfico Final. As etapas sistematizadas de filtragem aplicadas no estudo estão ilustradas na Figura 2.

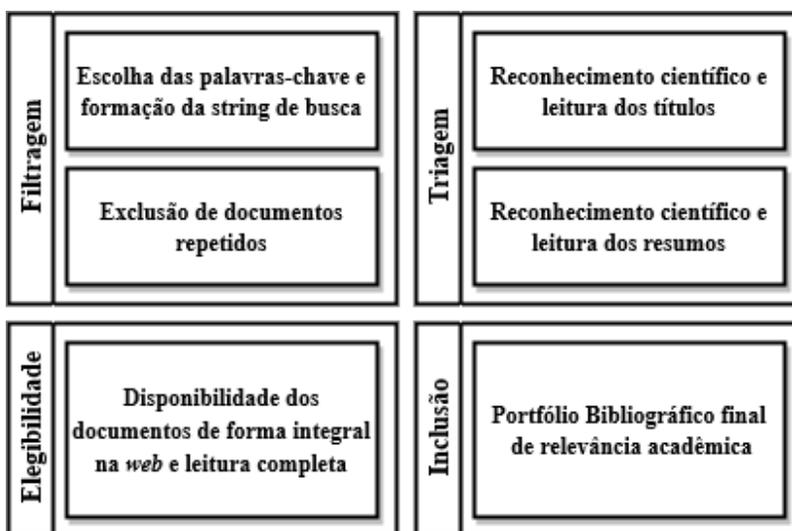


Figura 2. Representação esquemática das etapas de filtragem do banco de artigos bruto para a obtenção do portfólio bibliográfico final.

Análise sistêmica do portfólio bibliográfico final

Foi realizada uma análise sistêmica do conteúdo de uma amostra de artigos representativa do tema de pesquisa, em que, a partir da visão ampla de uma investigação individual, foram evidenciados os principais resultados encontrados nesse portfólio. Esta etapa teve como objetivo a verificação dos mecanismos de degradação, reusabilidade em número de ciclos do TiO_2 puro e combinado e a viabilidade do uso do processo de fotocatalise heterogênea em escala real aplicada ao tratamento de três classes de contaminantes farmacêuticos.

Resultados

Elaboração do portfólio bibliográfico final

O processo iniciou-se com a exportação dos 3498 artigos encontrados nas bases de dados (portfólio bruto) para a ferramenta de gerenciamento bibliográfico *Start*, onde foi encontrado um total de 1257 artigos duplicados. Dos 2241 documentos remanescentes foi realizada a leitura dos títulos, selecionando 1030 que estavam alinhados ao tema, os quais foram levados para a fase de relevância acadêmica. Nessa fase fixou-se uma porcentagem de 80% relativa à representatividade do grupo de artigos frente ao número de maiores citações. Com isso, obteve-se um total de 270 artigos para proceder à leitura dos resumos. Após essa etapa, foram excluídos 165 documentos, obtendo-se um total de 133 artigos para a verificação da disponibilidade na *web* e da leitura integral. Ao final, foram selecionados 33 documentos do repositório para a fase de análise sistêmica, os quais utilizavam o TiO_2 como catalisador de referência.

Para conclusão do processo, os artigos foram subdivididos em três classes de contaminantes (antibióticos, anti-hipertensivos analgésicos/anti-inflamatórios), uma vez que esses medicamentos são consumidos em larga escala em todo mundo, sendo também os mais estudados no tratamento de contaminantes emergentes por fotocatalise heterogênea. A Figura 3 apresenta o fluxograma da revisão sistemática.

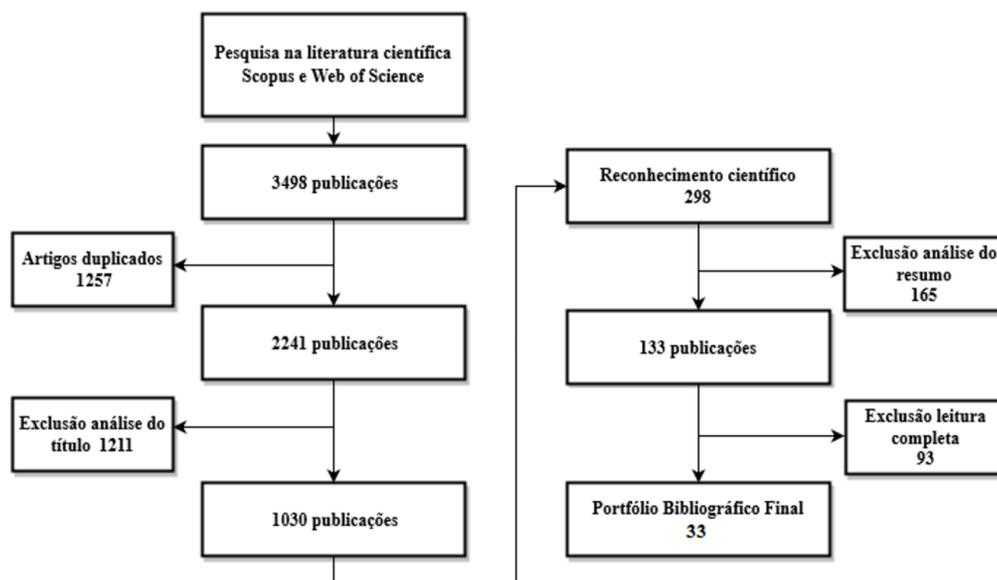


Figura 3. Fluxograma geral de seleção e filtragem do banco de artigos bruto para a obtenção do portfólio bibliográfico final no período de 2010 a 2020.

A Tabela 1 apresenta uma síntese temática das publicações do portfólio bibliográfico final, categorizada de acordo com o tipo de catalisador e contaminante utilizados em cada artigo.

Tabela 1. Síntese temática do Portfólio Bibliográfico Final no período de 2010 a 2020.

Composto	Condições experimentais	Tempo e degradação	Referência
ANTI- HIPERTENSIVOS	Metoprolol	$\lambda = 280 \text{ nm}$; LA ⁽¹⁾ ; SINT ⁽²⁾ ; 5%B- TiO ₂ (0.4 g/L); pH 6.3; [C] ⁽³⁾ 50 mg/L	70% - 180min Cavalcante <i>et al.</i> , 2015a
	Atenolol	$\lambda = 365 \text{ nm}$; LA; SINT e AR ⁽⁴⁾ ; TiO ₂ (2.0 g/L); pH 6.8; [C] 37.6 μM	SINT 100% - 60min AR 100% - 180min Ji <i>et al.</i> , 2013
	Propranolol	$\lambda = 290\text{-}400 \text{ nm}$; LA; SINT e ES ⁽⁵⁾ ; 5%Ce-TiO ₂ (0.14 g/L); pH 7.5; [C] 25 mg/L	SINT 100% - 90min ES 100% - 360min Santiago-Morales <i>et al.</i> , 2013
	Propranolol	$\lambda = 280 \text{ nm}$; LA e luz solar; SINT; TiO ₂ (0.4 g/L); [C] 50 mg/L	Artificial 94% - 240min Solar 81% - 240min De La Cruz <i>et al.</i> , 2013
	Metoprolol	$\lambda = 280 \text{ nm}$; LA; SINT e ES; 5%B-TiO ₂ (0.4 g/L AU; 2.0 g/L ES); pH 6.3; [C] 50 mg/L	SINT 70% - 180min ES 44% - 180min Cavalcante <i>et al.</i> , 2015
	Metoprolol Propranolol	$\lambda = 290\text{-}400 \text{ nm}$; LA; SINT; TiO ₂ (0.4 g/L); pH 4.2 e 5.7; [C] 50 mg/L	100% - 300min 100% - 360min Romero <i>et al.</i> , 2011
ANTI-INFLAMATÓRIOS E ANALGÉSICOS	Diclofenaco	$\lambda = 366 \text{ nm}$; LA; SINT; TiO ₂ anatase (0.5 g/L); pH 6.22; [C] 8 mg/L	100% - 30min Martínez <i>et al.</i> , 2011
	Acetaminofeno	$\lambda = 800\text{-}200 \text{ nm}$; LA; SINT; BaTiO ₃ /TiO ₂ (1 g/L); pH 7; [C] 5 mg/L	95% - 240min Kurniawan <i>et al.</i> , 2018)
	Acetaminofeno Antipirina	$\lambda = 320 \text{ nm}$; LA; SINT; TiO ₂ -0.5%ZnO/argila (0.25 g/L); [C] 10 mg/L	95% - 360min Tobajas, <i>et al.</i> , 2017
	Paracetamol	$\lambda = 200\text{-}800 \text{ nm}$; LA; SINT; 3%WO ₃ /TiO ₂ /SiO ₂ (1.5 g/L); pH 9; [C] 5 mg/L	95% - 240min Yanyan <i>et al.</i> , 2017
	Ibuprofeno	$\lambda = 382 \text{ nm}$; LA; SINT e FARM ⁽⁶⁾ ; TiO ₂ (1.0 g/L); pH 5.3; [C] 213 mg/L	SINT - 100% - 30min FARM - 18% - 30min Jallouli <i>et al.</i> , 2018
	Paracetamol	$\lambda = 420 \text{ nm}$; LA; SINT; 0.1%Cu-TiO ₂ (4 g/L); pH 6.0; [C] 50 mg/L	100% - 180min Lin e Yang, 2014
	Acetaminofeno	$\lambda = 254 \text{ nm}$; LA; SINT; 40% TiO ₂ /zeólito (1.0 g/L); pH 6.4; [C] 15 mg/L	96% - 180min Chang <i>et al.</i> , 2015
	Ácido salicílico Ibuprofeno Naproxeno Diclofenaco	SINT; luz solar, P25-TiO ₂ ortossilicato de tetraetila; (3 mg); pH 6; [C] 5 mg/L	76% - 600min 85% - 600min 94% - 600min 65% - 600min Zhang <i>et al.</i> , 2015
	Cetorolaco de trometamina	Luz solar; SINT; TiO ₂ /pontos quânticos (0.5 g/L); pH 4.4; [C] 750 mg/L	99% - 120min Kaur <i>et al.</i> , 2015
	Paracetamol	LA, ES; TiO ₂ /vidro (0.5 g/L); [C] 51 mg/L	100% - 240min Borges <i>et al.</i> , 2015
	Naproxeno	$\lambda = 200\text{-}600 \text{ nm}$; LA; SINT; TiO ₂ (0.1 g/L); [C] 30 mg/L	100% - 25min Kanakaraju <i>et al.</i> , 2015
	Ibuprofeno Aceaminofeno Antipirina	$\lambda = 320 \text{ nm}$; LA; SINT; ZnO/sepiolita (0.25 g/L); [C] 10 mg/L	100% - 600min 85% - 600min 70% - 600min Akkari <i>et al.</i> , 2018
	Antipirina	$\lambda = 300\text{-}400 \text{ nm}$; LA; SINT; Zr-TiO ₂ (0.25 g/L); [C] 10 mg/L	90% - 360min Belver, <i>et al.</i> , 2017
	Nimesulida	$\lambda = 290 \text{ nm}$; LA; SINT; TiO ₂ (0.1 g/L); pH 6; [C] 5 mg/L	100% - 45min Koltsakidou <i>et al.</i> , 2019

ANTIBIÓTICOS	Tetraciclina	$\lambda = 253\text{--}2500$ nm; LA e solar; SINT; Estrutura metal-orgânica Fe/TiO ₂ (1 g/L); pH 7; [C] 20 mg/L	Solar 92.76% - 10min Visível 91.24% -360min	He <i>et al.</i> , 2019
	Amoxicilina	$\lambda = 350\text{--}400$ nm; LA; SINT e ES; TiO ₂ Degussa P25 (0.25 g/L); pH 5 (AUP); 7.5 (ES); [C] 10 mg/L (0.2 g/L); pH 5; [C] 10 mg/L	SINT 100% - 25min ES 100% - 60min	Dimitrakopoulou <i>et al.</i> , 2012
	Tetraciclina	$\lambda = 240$ nm; LA; FARM; Nanotubos de carbono de paredes múltiplas/TiO ₂	100% - 100min	Ahmadi <i>et al.</i> , 2017
	Oxitetraciclina	$\lambda = 420$ nm; LA; SINT; TiO ₂ -Ag (0,5 g/L); pH 5.8; [C] 0.5 mg/L	100% UV-visível - 60mi 100% Visível - 360min	Han <i>et al.</i> , 2014
	Cloridrato de tetraciclina	$\lambda = 254$ nm; LA; SINT; TiO ₂ /biochar (0.5 g); pH 4; [C] 5 mg/L	91% - 360min	Kim e Kan 2016
	Amoxicilina Cloxacilina Ampicilina	$\lambda = 365$ nm; LA; SINT; TiO ₂ (1 g/L); pH 5; [C] 104 AMOX, 105 CLOX, 103 AMP mg/L	100% - 30min	Elmolla e Chaudhuri 2010
	Oxitetraciclina	$\lambda = 290\text{--}400$ nm; LA e luz solar; SINT; TiO ₂ (0.5 g/L); [C] 20 mg/L	Artificial 95% - 35min Solar 95% - 35min	Pereira <i>et al.</i> , 2011
	Trimetoprim	$\lambda = 254$ nm; LA; SINT; TiO ₂ -P25 dopado Au/Ag/Cu/Ni (0.25 g/250ml); [C] 40 mg/L	100% - 40min	Oros-Ruiz <i>et al.</i> , 2013
	Tetraciclina	$\lambda = 254$ nm; LA; SINT; FeNi ₃ /SiO ₂ /TiO ₂ (0.005 g/L); pH 9; [C] 10 mg/L	100% - 200min	Khodadadi <i>et al.</i> , 2018
	Tetraciclina	$\lambda = 400$ nm; LA; ES; BiOCl/TiO ₂ /sepiolita (60mg/100mL); [C] 10 μ M	92% - 180min	Hu <i>et al.</i> , 2019
	Amoxicilina	$\lambda = 200$ e 600 nm; LA; SINT; Adsorventes fotocatalíticos integrados/TiO ₂ /zeólita (2 g/L); [C] 30 mg/L	88% - 240min	Kanakaraju <i>et al.</i> , 2015
	Isoniazida Metronidazol Sulfadiazina Sulfametoxazol Trimetoprima Norfloxacina Moxifloxacina Lincomicina	Luz solar, LA; SINT e ES; Tereftalato de etileno-TiO ₂ (0.5 g/L); [C] 1 mg/L	SINT 100%; ES 90% - 10h SINT 100%; ES 90% - 10h SINT 100%; ES 80% - 14h SINT 100%; ES 80% - 14h SINT 100%; ES 70% - 14h SINT 100%; ES 90% - 10h SINT 100%; ES 90% - 10h SINT 100%; ES 90% - 10h	Malesic- Eleftheriadou <i>et al.</i> , 2019
	Azitromicina	$\lambda = 254\text{--}185$ nm; LA UV-C; SINT e ES; TiO ₂ /vidro; pH 7; [C] 10 mg/L	SINT 100% - 30min ES 95% - 120min	Cizmic <i>et al.</i> , 2019

(1)Luz Artificial (2)Sintético (3) Concentração do composto (4) Água de rio (5) Efluente secundário (6) Farmacêutico

Análise sistêmica

Grande parte dos estudos teve como foco o uso do catalisador TiO₂ puro ou combinado com outros materiais não metais ou semicondutores para degradação de contaminantes farmacêuticos. Do ponto de vista prático, uma combinação de semicondutores estável na forma de um compósito pode ter atividade fotocatalítica favorável devido à formação de uma maior área de superfície, tamanho de partícula e eficiência de utilização da luz visível (Ahmed *et al.*, 2021, Cavalcante *et al.*, 2015). Esses aspectos influenciam diretamente nas espécies reativas que se sobressaem durante o processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de contaminantes emergentes de difícil degradação.

O uso da dopagem (união entre não metais e TiO_2) e de heterojunções (união entre um semicondutor e o TiO_2) permite tanto gerar uma modificação na estrutura eletrônica do material combinado, assim como aumentar a faixa de absorção do espectro solar, situações que favorecem o aumento da eficiência fotocatalítica, em que ocorre a diminuição da taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados (Yalçın *et al.*, 2010; Akpan e Hameed, 2009; Pelaez *et al.*, 2012; Tobajas, Belver e Rodriguez, 2017). Assim, os catalisadores utilizados apresentaram características intrínsecas que determinaram a sua capacidade de degradar o contaminante.

O radical hidroxila $\bullet\text{OH}$, por ser um oxidante móvel que pode se difundir na solução em massa e reagir com a maior parte do composto (Ji *et al.*, 2013), foi uma das principais espécies reativas responsáveis pela rápida degradação de contaminantes fármacos em suspensões com TiO_2 obtidas nos resultados do conjunto de artigos analisados, independente da classe de contaminantes estudados.

Destaca-se que comparar a forma como o TiO_2 é utilizado em cada classe de contaminante durante o processo pode ser útil para avaliar o desempenho geral da sua aplicação no tratamento desses compostos em matrizes aquosas, embora as condições operacionais dos trabalhos analisados no PBF sejam bastante variáveis quanto ao tipo de contaminante, concentração, fontes de luz, energia, matriz, tempo de reação e pH.

Condições operacionais do processo

Radiação

A intensidade da luz incidente determina o quanto ela poderá ser absorvida pelo catalisador, sendo a sua distribuição na solução determinante para a eficiência de degradação (Dong *et al.*, 2010). Kurniawan *et al.* (2018) utilizaram irradiação UV-vis no compósito $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$, que atingiu uma remoção satisfatória de 73% de acetaminofeno após 4h de degradação. Enquanto Jallouli *et al.* (2018) observaram que a taxa de remoção de ibuprofeno utilizando TiO_2 aumentou com o número de lâmpadas LEDs UV utilizadas, uma vez que a irradiação de luz produz os fótons necessários para a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Concentração do catalisador e do poluente fármaco

A taxa de degradação fotocatalítica aumenta em direção a um valor limite a depender das concentrações utilizadas (Martínez *et al.*, 2011), devido aos locais ativos do semicondutor que se tornam mais ou menos acessíveis na solução (Chang *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015). No estudo realizado por Salimi *et al.* (2019), a degradação máxima de cefixima foi obtida com um acréscimo na concentração de catalisador de 10 para 30 mg/L. Kurniawan *et al.* (2018) mostraram que a taxa de remoção de acetaminofeno diminuiu de 81% para 19%, conforme a concentração inicial do contaminante aumentou de 5 para 25 mg/L. Efeito semelhante foi verificado por Yanyan *et al.* (2017), quando a concentração de acetaminofeno aumentou de 5 para 25 mg/L, a sua taxa de

fotodegradação do diminuiu de 85% para 26%. Logo, conclui-se que a concentração do poluente alvo deve ser compatível com a capacidade de absorção do catalisador.

Tipo de matriz aquática

O tipo de matriz aquática utilizada pode determinar a cinética de degradação, alterando o mecanismo catalítico final do processo e a velocidade de reação, uma vez que os constituintes naturais da solução competem pelos sítios ativos do catalisador, diminuindo a degradação dos contaminantes (Ji *et al.*, 2013). Segundo Jallouli *et al.* (2018), a fotocatalise heterogênea de TiO₂ foi eficiente para remover ibuprofeno de água ultrapura e de águas residuais da indústria farmacêutica, ambos enriquecidos com o contaminante, e menos eficiente no tratamento de águas residuais da estação de tratamento municipal, devido à complexidade dessa matriz.

pH

O pH das águas residuais é variável e desempenha um papel importante na degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos, pois influencia na distribuição das espécies presentes na matriz aquática, determina a carga superficial do fotocatalisador e o tamanho dos agregados que ele forma (Eslami *et al.*, 2015; Malato *et al.*, 2016). No estudo conduzido por Koltzakidou *et al.* (2019), observou-se que a maior taxa de reação inicial ocorreu em pH 6. A remoção de acetaminofeno pelo composto BaTiO₃/TiO₂ tendeu a melhorar com o aumento do pH de 3 para 7. A taxa de remoção máxima de acetaminofeno ocorreu em pH 7 e 95% da degradação foi alcançada (Kurniawan *et al.*, 2018). Segundo Cizmic *et al.*, (2019) a azitromicina foi removida com sucesso de águas residuais reais simuladas durante o processo de fotocatalise usando filme de TiO₂, onde a utilização de um pH alcalino contribuiu para a formação de espécies OH⁻ que, por sua vez, tornou a formação de •OH, principal responsável pela rápida degradação do contaminante.

Mecanismos de degradação do TiO₂ puro e combinado por classe de contaminantes e suas eficiências

Anti-Hipertensivos

Ji *et al.*, (2013) atribuíram ao TiO₂ Degussa P25 a degradação extremamente considerável de atenolol, provavelmente devido à formação dessas espécies transitórias altamente reativas, como o •OH e orifícios de banda de valência positiva. Romero *et al.*, (2011) consideraram que a oxidação do metoprolol e propranolol por TiO₂ foi realizada principalmente devido ao ataque do radical •OH aos anéis aromáticos com a posterior clivagem do grupo naftaleno no caso do propranolol e formação de compostos alifáticos após a oxidação do metoprolol. Ao passo que De la Cruz, *et al.* (2013) verificaram que a principal reação para a remoção do propranolol durante a fotocatalise utilizando TiO₂ foi aquela entre o composto e o radical hidroxila formado durante a reação.

No entanto, quando se utiliza a dopagem do TiO_2 com compostos não metais, como nitrogênio, cério, flúor, enxofre e boro, é observada uma melhora na reatividade fotocatalítica do TiO_2 , uma vez que ocorre uma modificação na estrutura eletrônica do material. Assim, Cavalcante *et al.*, (2015) e Cavalcante *et al.*, (2015a) observaram que as alterações físicas e químicas provocadas nas partículas do catalisador após a dopagem de TiO_2 com 5%B (aumento da área superficial, formação da estrutura mesoporosa, uniformidade no tamanho da superfície das partículas, formação da estrutura de fase dupla de anatásio e rutilo, diminuição do cristal e tamanho da partícula de TiO_2) foram responsáveis pelo excelente desempenho fotocatalítico desse compósito. Essa combinação mostrou uma estrutura de fase dupla de anatase e rutilo, onde a fase de rutilo aumenta com o conteúdo de boro. Isso demonstra que a dopagem com B afeta a estrutura cristalina das amostras, favorecendo uma maior diversidade de fases cristalinas.

Para Santiago-Morales *et al.*, (2013) o TiO_2 dopado com cério provocou uma oxidação nos orifícios do catalisador, sendo responsável por 60% da constante de taxa de degradação do propranolol. A presença de Ce desviou a absorção da luz para comprimentos de onda mais elevados, o que provavelmente é a razão de seu desempenho melhorado. Além do mais, a presença de Ce^{4+} na superfície do catalisador pode promover a produção de radicais hidroxilas a partir do oxigênio dissolvido, aumentando a eficiência pela qual um elétron fotoexcitado é transferido, que resulta na formação da lacuna, criando o par elétron-lacuna (e^-/h^+).

Analgésicos e Anti-inflamatórios

Martínez *et al.*, (2011) utilizaram TiO_2 Degussa P25 com distribuição de cristal de 80% anatase e 20% rutilo na degradação do diclofenaco, que proporcionou uma maior atividade fotocatalítica, atribuída à essa mistura de cristalitos com pequenos rutilos se dispersando em uma matriz de anatase, situação que é proveniente das interações eletrônicas entre as duas fases. Enquanto Jallouli *et al.*, (2018) alcançaram a oxidação do ibuprofeno por meio de radicais $\bullet\text{OH}$ produzidos através dos pares e^-/h^+ gerados quando o TiO_2 puro foi exposto à radiação ultravioleta. Segundo Eslami *et al.*, (2015) a maior atividade do catalisador TiO_2 produzido também pode estar relacionada à sua estrutura que contém anatase (72%) e rutilo (28%), de modo que a atividade da fase mista é maior do que as atividades das fases cristalinas puras.

Por outro lado, a alta atividade fotocatalítica de N, S- TiO_2 foi atribuída aos efeitos colaborativos da co-dopagem de nitrogênio e enxofre em TiO_2 , resultando em melhor separação de elétrons fotoexcitados e lacunas e maior adsorção de luz visível na degradação de ibuprofeno e naproxeno.

Kurniawan *et al.*, (2018) obtiveram uma taxa de fotodegradação de acetaminofeno de águas residuais sintéticas aumentada com o acréscimo da quantidade do compósito BaTiO_3 em todas as amostras contendo TiO_2 . A melhora da atividade fotocatalítica do compósito de Bário e Titânio - $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ foi atribuída à capacidade do BaTiO_3 de evitar a recombinação de pares elétron-

buraco fotogerados, caso contrário, a recombinação impediria a geração de pares de lacunas de elétrons necessários para a produção de $\bullet\text{OH}$. Como a valência e a banda de condução do BaTiO_3 são maiores do que as do TiO_2 , um composto de BaTiO_3 e TiO_2 não apenas estimula uma transferência rápida de elétrons, mas também gera buracos adicionais entre o primeiro e o último sob irradiação de luz UV-vis.

Para Tobajas, Belver, Rodriguez (2017) o par sintetizado de TiO_2 -ZnO/argila criou uma heterojunção que foi capaz de aumentar a eficiência fotocatalítica e diminuir a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ durante a remoção dos compostos acetaminofeno e antipirina. Enquanto Martínez *et al.*, (2011) constataram que, com a utilização do composto nanotubo de carbono de parede múltipla oxidado (MWCNTox) combinado ao TiO_2 na degradação de diclofenaco, foi possível aumentar a absorção de luz solar em comparação ao TiO_2 , devido à ampliação do comprimento de onda.

Yanyan *et al.*, (2017) compreenderam que a incorporação do SiO_2 ao TiO_2 aumentou seu valor de band-gap, levando a uma menor recombinação dos portadores de carga, o que contribuiu para uma degradação eficiente de acetaminofeno em águas residuais sintéticas. Por sua vez, quando mais um composto (WO_3) foi incorporado a esse compósito ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), a área de superfície do $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi ligeiramente ainda maior do que a do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

Por fim, Lin e Yang (2014) verificaram que a introdução de cobre em mesoestruturas de TiO_2 exibiu um aumento considerável na fotodegradação do paracetamol sob irradiação de luz visível, devido à alta área de superfície e à melhor cristalização. Quando o cobre é superdopado, os nanocristais de CuO isolados se formam para transformar levemente a anatase em uma estrutura de rutilo e diminuir amplamente a área de superfície específica. As esferas de TiO_2 com dopagem de 0,1% em peso de Cu têm uma taxa máxima de degradação fotocatalítica do paracetamol que é cerca de quatro vezes a das esferas de TiO_2 não dopadas.

Antibióticos

Nos estudos de He *et al.*, (2019), foi verificado que a eficiência de degradação do antibiótico tetraciclina utilizando o catalisador de estrutura metal orgânica à base de Fe acoplado ao TiO_2 apresentou maior eficiência de degradação sob luz solar, quando comparada a sua degradação sob luz visível. Essa característica pode ser devido ao fato de que a luz ultravioleta na luz solar pode ativar o Ti^{4+} para gerar vários radicais $\bullet\text{O}^{2-}$ e radicais $\bullet\text{OH}$.

Para Ahmadi *et al.*, (2017), a degradação da tetraciclina iniciou pela absorção de luz UV pelo compósito formado por nanotubo de carbono de parede múltipla oxidado e TiO_2 (MWCNTox/ TiO_2), levando à formação de elétrons excitados e que, posteriormente, foram transferidos para a banda de condução do TiO_2 . A difusão dos pares e^-/h^+ para a superfície do

fotocatalisador foi mais eficaz do que a sua recombinação e, na presença de oxigênio molecular, foi reduzida pelo e- excitado na superfície do TiO₂ para formar o radical superóxido. Além disso, os elétrons localizados na banda de valência do TiO₂ migraram para a superfície do MWCNTox para gerar lacunas, que por sua vez oxidaram os ânions hidróxidos para formar radicais hidroxila e, assim, decompor as moléculas do contaminante.

A atividade fotocatalítica aprimorada de TiO₂ depositado em prata foi estudada por Han *et al.*, (2014), que observaram que a absorção de luz visível de TiO₂ para degradação fotocatalítica da oxitetraciclina pode ser aumentada porque o metal nobre doa elétrons livres para formar espécies reativas sob iluminação de luz visível. Além disso, os átomos de prata podem desempenhar um papel como centros de separação elétron-lacuna e transferir elétrons para moléculas de oxigênio ou água, formando espécies reativas para o aumento da atividade fotocatalítica de TiO₂ sob iluminação de luz visível.

Não obstante vários fotocatalisadores possam ser aplicados, os principais fatores na seleção para o tratamento de contaminantes emergentes em águas residuais são sua atividade fotocatalítica e a taxa de remoção desses poluentes (Yanyan *et al.*, 2017).

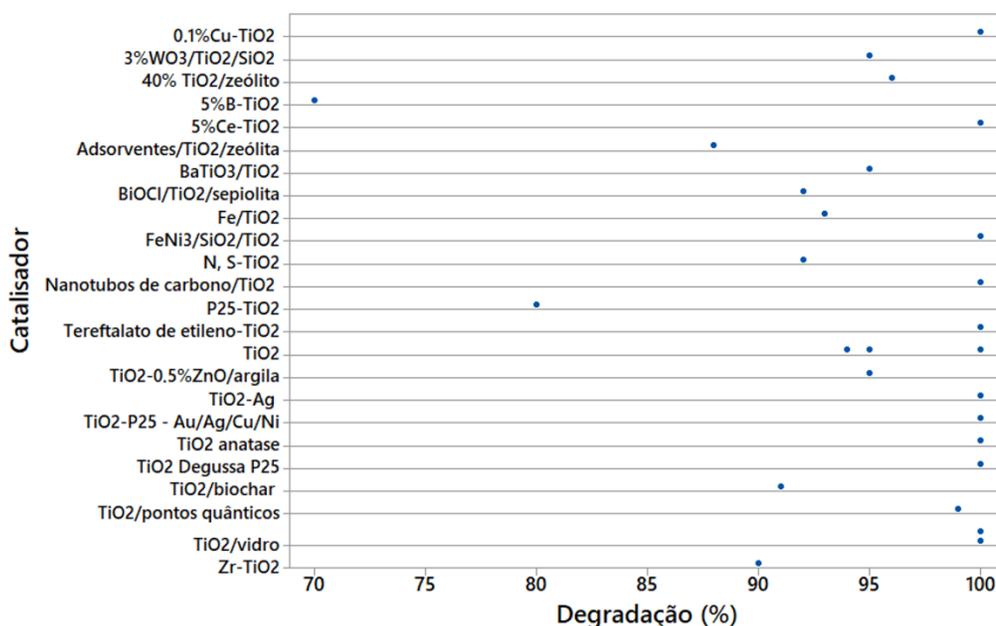


Figura 4. Porcentagem de degradação do contaminante em efluente sintético por tipo de catalisador utilizado no portfólio bibliográfico final, no período de 2010-2020.

Sendo assim, a seleção de um novo catalisador deve considerar a triagem e o detalhamento de diversos materiais para comparar sua atividade com um catalisador de referência (TiO_2 P25) na degradação fotocatalítica dos contaminantes sob irradiação, considerando sua estabilidade e eficiência, a fim de que sejam definidos a melhor maneira de implementação dos fotocatalisadores.

A Figura 4 mostra que o material semiconductor TiO_2 combinado com outros compósitos apresentou desempenho excelente entre os diversos fotocatalisadores, com a grande maioria das eficiências de degradação acima de 90%.

Compostos intermediários do processo

A degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos provoca uma transformação química do composto original, desejável para eliminar sua toxicidade e persistência. (Romero *et al.*, 2011; Malato *et al.*, 2016; Ahmed *et al.*, 2021). A oxidação contínua de compostos promovida pela reação com radicais hidroxilas favorece a formação de subprodutos intermediários que podem ser mais ou menos tóxicos ou biodegradáveis, a depender do tipo de contaminante em estudo e do tempo de tratamento total do efluente (Taoufik *et al.*, 2020; Koltsakidou *et al.*, 2019). No entanto, apenas alguns artigos discutem os mecanismos e intermediários gerados na degradação fotocatalítica de compostos farmacêuticos.

Um fator que compromete o grau de mineralização e a consequente formação de intermediários de fármacos é a presença de matéria orgânica na matriz de água. O bloqueio de sítios ativos na superfície do catalisador, a atenuação da luz incidente e a competição com o composto orgânico alvo por radicais reativos não-alvo leva a uma diminuição da eficiência de degradação (Tobajas *et al.*, 2017; Jallouli, *et al.*, 2018; Eslami *et al.*, 2015; Brazon *et al.*, 2016; Belver; *et al.*, 2017; Deng *et al.*, 2018).

Cavalcante *et al.*, (2015) demonstraram que um efluente secundário enriquecido é suscetível à oxidação, contudo, é muito resistente à mineralização por fotocatalise, levando a formação de intermediários de degradação. Enquanto Ji *et al.*, (2013) verificaram que na água ultrapura os intermediários atingiram seu máximo de concentrações em torno de 15 minutos e diminuíram progressivamente até o desaparecimento, após 60 minutos. No entanto, na matriz hídrica do rio, os intermediários atingiram o máximo em tempos maiores e desapareceram muito mais lentamente.

Os estudos de Romero *et al.* (2011) demonstraram que alguns compostos, como o propranolol, geraram subprodutos mais tóxicos do que o composto original nas primeiras etapas de oxidação, onde foi necessária a utilização de um tempo de irradiação mais prolongado para que fosse alcançada uma redução geral da toxicidade. Ao passo que Lin e Yang (2014) verificaram que nas

reações fotocatalíticas com Cu-TS, alguns compostos aromáticos e ácidos carboxílicos foram determinados como os intermediários da reação. Após mineralização adicional, ácido oxâmico e amônio foram os produtos finais predominantes. Chang *et al.*, (2015) encontraram Hidroquinona e 1,4-benzoquinona como os principais intermediários da via de reação.

Sendo assim, estimar a eficiência de degradação de poluentes nas etapas iniciais do processo não é suficiente para garantir a ausência de produtos residuais, uma vez que o tratamento fotocatalítico pode dar origem a uma variedade de intermediários orgânicos que podem ser mais persistentes do que o substrato original (Malato *et al.*, 2016).

Reusabilidade do catalisador e viabilidade do processo em escala real

O teste de reusabilidade do catalisador se apresenta como um desafio quando são consideradas as diversas alternativas existentes, uma vez que se deve verificar a ocorrência, ou não, na diminuição da sua atividade catalítica, nas condições operacionais utilizadas e, conseqüentemente, a eficiência da taxa de degradação do contaminante. Além disso, existe a necessidade de investigar as causas da redução da atividade do catalisador, se houver, após a sua utilização por vários ciclos de degradação.

Dentre os artigos do portfólio bibliográfico final, 42% realizaram testes de reusabilidade do catalisador com amostra sintética, demonstrando um potencial médio para este fim (numa escala de 0 a 10). Grande parte dos catalisadores foi reutilizada no máximo até 5 vezes sem que houvesse perda de eficiência, sendo quatro a quantidade de vezes que alguns catalisadores obtiveram maior eficiência após a reutilização, como pode ser verificado na Figura 5.

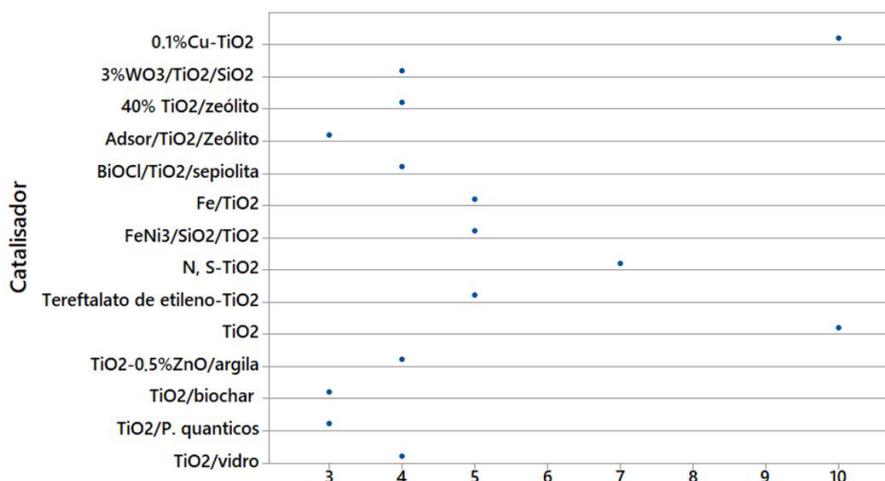


Figura 5. Representação gráfica de pontos do quantitativo de reutilização do catalisador dos artigos do portfólio bibliográfico final no período de 2010 a 2020.

Com isso, foi observado após a análise sistêmica dos artigos, que o uso de novos compósitos sintetizados acoplados ao TiO_2 pode contribuir sobremaneira para a reutilização dos fotocatalisadores em matrizes reais, como pontuado no estudo de He et al. (2019), que mostraram que os compósitos M-MIL-101 (Fe)/ TiO_2 podiam ser separados da suspensão aquosa usando ímã. Os resultados revelaram que o catalisador apresentou eficiência de degradação de tetraciclina mesmo após 5 ciclos de reuso, exibindo uma excelente reutilização.

Foi investigada por Hu *et al.*, (2019) a estabilidade e reutilização do compósito heterogêneo ternário $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ /sepiolita utilizando efluente secundário e os resultados mostraram que a fotoatividade do compósito ainda teve um desempenho fotocatalítico superior após quatro ciclos, indicando que este novo compósito possui uma boa reciclabilidade e estabilidade fotocatalítica. Já Malesic-Eleftheriadou *et al.*, (2019) avaliaram a estabilidade fotocatalítica do compósito poli (tereftalato de etileno) (PET) PET-10% em peso de TiO_2 por 5 ciclos diferentes, sendo bastante estável, uma vez que nenhuma redução significativa na cinética de oxidação fotocatalítica foi observada.

Toda a literatura pesquisada demonstrou que a fotocatalise heterogênea é eficaz na degradação de fármacos, no entanto, a maior parte das pesquisas ainda realizam ensaios em laboratório e com efluentes sintéticos, em que a grande maioria dos estudos foi conduzida sob condições bem planejadas, usando sistemas experimentais que podem não permitir uma aplicação simplificada dos resultados para operações de tratamento em escala real, como observado na Figura 6.

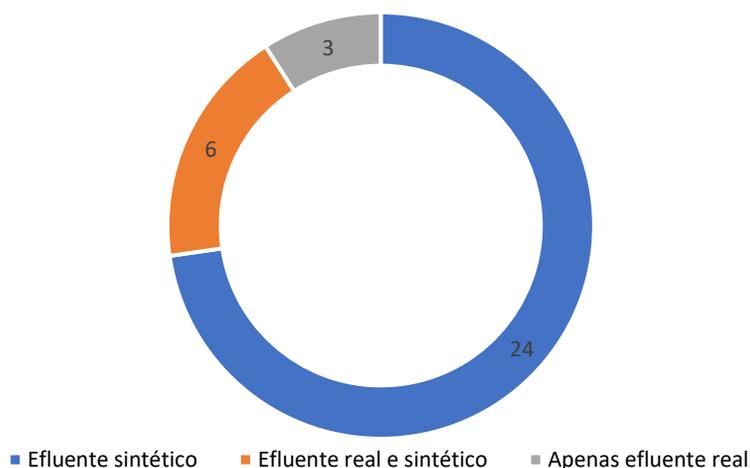


Figura 6. Representação gráfica quantitativa dos tipos de efluentes utilizados em cada artigo do portfólio bibliográfico final, no período de 2010 a 2020.

A realização de testes em escala piloto e real foi bastante escassa durante os estudos, sem o uso de efluentes em fluxo contínuo ou com a presença de constituintes interferentes na matriz ambiental real, fatores estes que podem limitar a maior usabilidade do catalisador. Em consequência disso, compreende-se que existe uma lacuna de análises de desempenho dos fotocatalisadores utilizados em condições mais adversas e complexas. Essa omissão pode desencadear grandes dificuldades de garantir a eficiência de degradação que foi alcançada em uma matriz sintética, numa matriz real, em um tempo de reação considerável e em larga escala, como foi observado por Ji *et al.*, 2013 Cavalcante *et al.*, 2015 e Jallouli *et al.*, 2018.

Este fato pode se torna bastante decisivo, uma vez que o número de testes em matrizes reais é bastante limitado para corroborar o uso da aplicação dessa tecnologia em escala real, devido aos custos de obtenção dos catalisadores e aplicação do processo. A Figura 7 demonstra as eficiências de degradação entre os catalisadores utilizados em matrizes de efluentes reais do portfólio bibliográfico final.

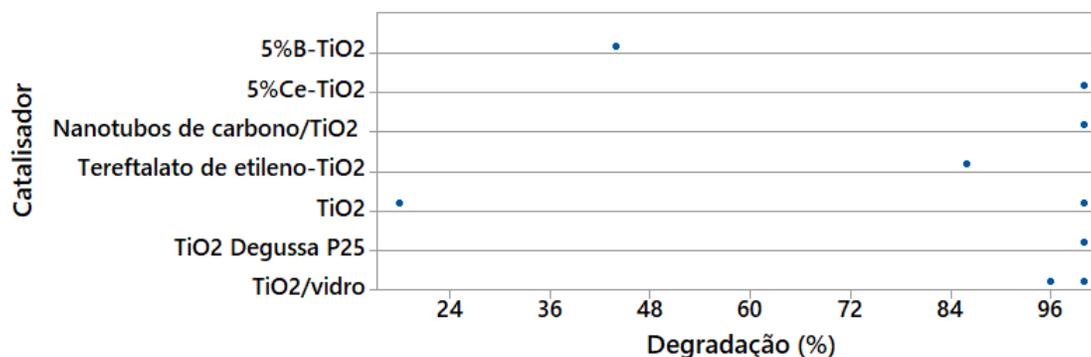


Figura 7. Porcentagem de degradação do contaminante em efluente real por tipo de catalisador utilizado no portfólio bibliográfico, final no período de 2010-2020.

Apesar dos resultados apresentados se mostrarem bastante promissores, é necessário, antes de tudo, compreender quais condições operacionais foram utilizadas durante o processo, uma vez que diversos autores demonstraram dificuldades em atingir boas eficiências de degradação de contaminantes fármacos em matrizes reais, devido às características intrínsecas de cada efluente considerado.

Malesic-Eleftheriadou *et al.* (2019) e Dimitrakopoulou *et al.*, (2012) observaram que cinéticas mais lentas são obtidas conforme a complexidade da matriz aumenta. Menores valores de velocidade e maiores metades de vidas foram registrados para todos os fármacos estudados,

quando a fotocatalise foi realizada no efluente de esgoto em comparação com a água destilada. A grande quantidade de matéria orgânica no efluente constitui um dos principais retardadores, pois consome grande parte dos radicais hidroxila formados e das espécies oxidativas em geral, competindo com a degradação dos fármacos. Além disso, os constituintes orgânicos ou inorgânicos podem ser adsorvidos na superfície do catalisador, deixando menos locais ativos disponíveis para o composto alvo (Kanakaraju *et al.*, 2015).

Malesic-Eleftheriadou *et al.* (2019) e Dimitrakopoulou *et al.*, (2012) observaram que cinéticas mais lentas são obtidas conforme a complexidade da matriz aumenta. Menores valores de velocidade e maiores metades de vidas foram registrados para todos os fármacos estudados, quando a fotocatalise foi realizada no efluente de esgoto em comparação com a água destilada. A grande quantidade de matéria orgânica no efluente constitui um dos principais retardadores, pois consome grande parte dos radicais hidroxila formados e das espécies oxidativas em geral, competindo com a degradação dos fármacos. Além disso, os constituintes orgânicos ou inorgânicos podem ser adsorvidos na superfície do catalisador, deixando menos locais ativos disponíveis para o composto alvo (Kanakaraju *et al.*, 2015).

Com isso, é imprescindível identificar o comportamento do catalisador e sua potencialidade de uso em escala real, uma vez que, além de uma boa eficiência de degradação, é necessário haver grande aplicabilidade do catalisador, especialmente em águas naturais residuais farmacêuticas, em processos de fluxo contínuo e com tempos mais prolongados de processo.

Estudos de revisão recentes desenvolvidos por diferentes autores corroboram o entendimento de que a viabilidade da fotocatalise heterogênea utilizando diferentes catalisadores em escala real ainda é insipiente, possuindo um longo caminho a ser percorrido, de maneira que os problemas decorrentes do processo sejam minimizados. Alguns desafios elencados são, principalmente, a natureza da amostra empregada, a formação de subprodutos intermediários e toxicidade do efluente gerado, a reusabilidade do catalisador, a relação custo-benefício, designs simples e configurações descomplicadas de equipamentos, que possam coletar a luz solar com eficiência ou usar iluminação LED de baixo custo, testes com degradação de vários produtos farmacêuticos, entre outros (Velemplini *et al.*, 2021; Ahmed *et al.*, 2021; Khasawneh e Palaniandy, 2021). Assim, tem-se que essa discussão apresenta uma lacuna de pesquisa, sendo necessária a realização de futuros projetos para a construção de sistemas de fotocatalise de aplicação prática para a remoção de poluentes emergentes de águas contaminadas.

Conclusão

O presente estudo teve como objetivo realizar uma revisão sistemática seguida de uma análise sistêmica de um portfólio bibliográfico final. A utilização da metodologia *ProKnow-C* para esta

finalidade demonstrou-se bastante eficaz, no que tange à seleção de artigos publicados em bases de dados relevantes e de reconhecimento científico. O portfólio bibliográfico resultante desta análise, constituído por 33 artigos, revelou, portanto, o estado da arte a respeito do tratamento de fármacos por fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 puro e combinado no período de 2010-2020.

Diante da análise dos mecanismos observadas no portfólio bibliográfico final, o TiO_2 combinado com outros compósitos foi o catalisador bastante promissor para o tratamento dos antibióticos, anti-hipertensivos, anti-inflamatórios/analgésicos em águas residuais sintéticas na presença de luz, seja ela artificial ou solar, uma vez que diminuiu as chances de recombinação dos pares elétrons-buraco que, por sua vez, permaneceram livres para a produção da principal espécie reativa identificada na fotocatalise, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Ainda que sejam utilizados diferentes semicondutores e contaminantes, os mecanismos de degradação se repetem durante a reação, sendo intensificados, ou não, pelas características de ambos, assim como pelas condições experimentais empregadas.

Com isso, concluiu-se também que os novos catalisadores, os quais são produzidos com características mais refinadas e, principalmente, quando associados ao dióxido de titânio, estão apresentando maior capacidade de reutilização, estabilidade e eficiência frente ao semicondutor utilizado de forma isolada, especialmente quando utilizados em efluentes sintéticos. Grande parte dos catalisadores foi reutilizada no máximo até 5 vezes sem que houvesse perda de eficiência, sendo quatro a quantidade de vezes que alguns catalisadores obtiveram maior eficiência após a sua reutilização.

A maior parte das pesquisas realizaram ensaios em laboratório e com efluentes sintéticos, com a grande maioria dos estudos sendo conduzido sob condições bem planejadas, usando sistemas experimentais que podem não permitirem uma aplicação simplificada dos resultados para operações de tratamento em escala real. Esse fato pode desencadear grandes dificuldades de garantir a eficiência de degradação que foi alcançada em uma matriz sintética, numa matriz real.

Nesse sentido, as pesquisas futuras, para que possam avançar no campo do tratamento dos contaminantes fármacos em efluentes reais, deverão estar cada vez mais focadas em combinações de semicondutores e não-metals, uma vez que essa tem se tornado uma técnica promissora para o tratamento de contaminantes de difícil degradação por fotocatalise heterogênea. Além de se propuserem a realizar um maior número de testes em escala piloto, onde podem ser identificados os impactos e a eficiência dessas estruturas durante o tratamento, de forma que possa maximizar os benefícios da sua aplicação e reutilização num futuro próximo.

Referências bibliográficas

- Ahmadi, M., Motlagh, H. R., Jaafarzadeh, N., Mostoufi, A., Saeedi, R., Barzegar, G., Jorfi, S. (2017) Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nanocomposite, *Journal of Environmental Management*, **186**(1), 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.088>
- Ahmed, S., Khan, F. S. A., Mubarak, N. M., Khalid, M., Tan, Y. H., Mazari, S. A., Karri, R. R., Abdullah, E. A. (2021) Emerging pollutants and their removal using visible-light responsive photocatalysis – A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, 1-27. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106643>
- Barboza, L. S., Sánchez, P. S. V., Gil, S. A. A. (2019) Removal of estrone in water and wastewater by photocatalysis: a systematic review. *Revista Producción + Limpia*, **14**(1), 18-32. <https://doi.org/10.22507/pml.v14n1a7>
- Belver, C., Bedia, J., Rodriguez, J.J. (2017) Zr-doped TiO₂ supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, **322**, 233-242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.028>
- Borges, M. E., García, D. M., Hernández, T., Ruiz-Morales, R. C. Esparza, P. (2015) Supported Photocatalyst for Removal of Emerging Contaminants from Wastewater in a Continuous Packed-Bed Photoreactor Configuration. *Catalysts*, **5**, 77-87. <https://doi.org/10.3390/catal5010077>
- Cavalcante, R. P., Dantas, R. F., Wender, H., Bayarri, B., González, O., Giménez, J., Esplugas, S., Machulek, A. Jr. (2015) Photocatalytic treatment of metoprolol with B-doped TiO₂: Effect of water matrix, toxicological evaluation and identification of intermediates. *Applied Catalysis B: Environmental*, **176**(177), 173-182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.007>
- Cavalcante, R. P., Dantas, R. F., Bayarri, B., González, O., Giménez, J., Esplugas, S., Machulek, A. Jr. (2015) Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol, *Catalysis Today*, **252**, 27-34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.030>
- Comminellis, C., Kapalka, A., Malato, A., Parsons, S. A., Poullos, I., Mantzavinos, D. (2008) Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal Chemical Technology Biotechnology*, **83**(6), 769-776. <https://doi.org/10.1002/jctb.1873>
- Cizmic, M., Davor Ljubas, D., Rozman, M., Asperger, D., Curkovic, I., Sandra Babic, S. (2019) Photocatalytic Degradation of Azithromycin by Nanostructured TiO₂ Film: Kinetics, Degradation Products, and Toxicity. *Materials*, **12**(873) 1-16. <https://doi.org/10.3390/ma12060873>
- Chang, C-T., Wang, J-J. Ouyang, T., Zhang, Q., Jing, Y-H. (2015) Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO₂/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation. *Materials Science and Engineering B*, **196**, 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.12.025>
- De la Cruz, N., Dantas, R.F., Giménez, J., Esplugas, S. (2013) Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. *Applied Catalysis B: Environmental*, **130**(131), 249-256. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.003>
- Dimitrakopoulou, D., Rethemiotaki, I., Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N. P., Venieri, D., Mantzavinos, D. (2012) Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management*. **98**, 168-174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.010>
- Dong, D., Li, P. Li, X., Zhao, Q., Zhang, Y, Jia, C., Li, P. (2010) Investigation on the photocatalytic degradation of pyrene on soil surfaces using nanometer anatase TiO₂ under UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 859-863. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.132>
- Ebele, A. J., Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, M. A-E., Harrad, S. (2017) Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, **3**(1), 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>

- Elmolla, E. S., Chaudhuri, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*, **252**, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>
- Ensslin, S. R., Ensslin, L. Processo estruturado de revisão da literatura e análise bibliométrica sobre avaliação de desempenho de processos de implementação de eficiência energética. *Revista Brasileira de Energia*. **20**(1), 21–50
- Eslami, A., Amini, M. M., Yazdanbakhsh, A. R., Anoushiravan Mohseni-Bandpei, A., Safari, A. A., Asadi, A. (2015) N,S co-doped TiO₂ nanoparticles and nanosheets in simulated solar light for photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water: a comparative study. *Journal Chemical Technology Biotechnology*, **91**(10), 2693-2704. <https://doi.org/10.1002/jctb.4877>
- Fagan, R., Declan E. McCormack, D. E., Dionysiou, D. D., Pillai, S. C. (2016) A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **42**, 2–14. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.052>
- Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L., Barceló, D. (2008) Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, **27**(11). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>
- Ghosh, M., Manoli, K., Shen, X., Wang, J., Ray, A. K. (2019) Solar photocatalytic degradation of caffeine with titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, **377**, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.03.029>
- Han, C., Likodimos, V., Khan, J. A., Nadagouda, M. N., Andersen, J., Falaras, P., Rosales-Lombardi, P., & Dionysiou, D. D. (2014) UV-visible light-activated Ag-decorated, monodisperse TiO₂ aggregates for treatment of the pharmaceutical oxytetracycline. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 11781–11793. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2233-5>
- Haque, M. M., Muneer, M., Bahnemann, D. W. (2006) Semiconductor-Mediated Photocatalyzed Degradation of a Herbicide Derivative, Chlorotoluron, in Aqueous Suspensions. *Environmental Science & Technology*, **40**, 4765–4770. <https://doi.org/10.1021/es060051h>
- He, L., Dong, Y., Zheng, Y., Jia, Q., Shan, S., Zhang, Y. (2019) A novel magnetic MIL-101(Fe)/TiO₂ composite for photo degradation of tetracycline under solar light. *Journal of Hazardous Materials*. **361**, 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.079>
- Hu, X., Sun, Z., Song, J., Zhang, X., Li, C., Zheng, S. (2019) Synthesis of novel ternary heterogeneous BiOCl/TiO₂/sepiolite composite with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity towards tetracycline. *Journal of Colloid and Interface Science*, **533**, 238–250. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.077>
- Jallouli, N., Pastrana-Martínez, L. M., Ribeiro, A. R., Moreirab, N. F. F., Faria, J. L., Hentatia, O., Adrián M.T. Silva, A. M. T., Ksibi, M. (2018) Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.045>
- Jardim, W. F., Montagner, C. C., Pescara, I. C., Umbuzeiro, G. A., Bergamasco, A. M. D., Eldridge, M. L., Sodr e, F. F. (2012) An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Separation and Purification Technology*, **84**, 3 – 8. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.020>
- Ji, Y., Zhou, L., Ferronato, C., Yang, X., Salvador, A., Zeng, C., Chovelon, J-M. (2013) Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: Kinetics, intermediates and degradation pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **254**, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.01.003>
- Kaur, A., Umar, A., Kansal, S. K. (2015) Sunlight-driven photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drug based on TiO₂ quantum dots. *Journal of Colloid and Interface Science*, **459**, 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.08.010>

- Kanakaraju, D., Kockler, J., Motti, C. A., Glass, B. D., Oelgemöller, M. (2015a) Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*, **166**(167) 45–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.001>
- Kanakaraju, D., Kockler, J., Motti, C. A., Glass, B. D., Oelgemöller, M. (2015) TiO₂ photocatalysis of naproxen: Effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates. *Chemosphere*, **139**, 579–588. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.070>
- Khasawneh, O. F. S., Palaniandy, P. (2021) Removal of organic pollutants from water by Fe₂O₃/TiO₂ based photocatalytic degradation: A review. *Environmental Technology & Innovation*, **21**, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101230>
- Kim, J. K., Kan, E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO₂ photocatalyst. *Journal of Environmental Management*, **180**, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.016>
- Koltsakidou, A., Katsiloulis, C., Evgenidou, E., Lambropoulou, D. A. (2019) Photolysis and photocatalysis of the non-steroidal anti-inflammatory drug Nimesulide under simulated solar irradiation: Kinetic studies, transformation products and toxicity assessment. *Science of the Total Environment*, **689**, 245–257. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.172>
- Kurniawan, T. A., Yanyan, L., Ouyang, T., Albadarin, A. B., Walker, G. (2018) BaTiO₃/TiO₂ composite-assisted photocatalytic degradation for removal of acetaminophen from synthetic wastewater under UV–vis irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **73**, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.06.048>
- Kummerer, K. (2009) The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, **90**, 2354–2366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>
- Khodadadi M., Ehrampoush M. H., Ghaneian M. T., Allahresani A. Mahvi A. H. (2018) Synthesis and characterizations of FeNi₃@SiO₂@TiO₂ nanocomposite and its application in photo-catalytic degradation of tetracycline in simulated wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, **255**, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.137>
- Lin, C.-J., Yang, W.-T. (2014) Ordered mesostructured Cu-doped TiO₂ spheres as active visible-light-driven photocatalysts for degradation of paracetamol. *Chemical Engineering Journal*, **237**, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.027>
- Malato, S., Maldonado, M. I., Fernández-Ibáñez, P. Oller, Polo, I., Sánchez-Moreno, R. (2016) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almería. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **42**, 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.017>
- Malekshoar, G., Pal, K., He, Q., Yu, A., Ray, A. R. (2014) Enhanced Solar Photocatalytic Degradation of Phenol with Coupled Graphene-Based Titanium Dioxide and Zinc Oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 18824–18832. <https://doi.org/10.1021/ie501673v>
- Malesic-Eleftheriadou, N., Evgenidou, E. N., Kyzas, G. Z., Bikiaris, D. N., Lambropoulou, D. A. (2019) Removal of antibiotics in aqueous media by using new synthesized bio-based poly(ethylene terephthalate) - TiO₂ photocatalysts. *Chemosphere*, **234**, 746-755. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.239>
- Martínez, M., Canle, M. L. Fernández, M.I., Santaballa, J.A., Faria, J. (2011) Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, **107**, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.003>
- Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C.S., Manaia, C.M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Fatta-Kassinos, D. (2013) Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water research*, **47**, 957–995. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>

- Mompelat, S., Bot, B., Thomas, O. (2009) Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, **35**, 803–814. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.008>
- Montagner, C. C., Vidal, V., Sodré, F. F., Pescara, I. C., e Jardim, W. F. (2014) in: Canela, M.C., Jardim, W. F., Sodré, F. F., Grassi, M. T. (Ed.), *Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil*. Cubo, São Carlos, São Paulo, Brasil, 11–18. <https://doi.org/10.13140/2.1.3543.3289>
- Nogueira, R. F. P., Jardim, W. F. (1997) Fotocatálise heterogênea e sua aplica o ambiental. *Química Nova*, **21**(1), 69–72. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>
- Noguera-Oviedo, K., Aga, D. S. (2016) Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *Journal of Hazardous Materials*, **316**, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>
- Oros-Ruiz, S., Zanella, R., Prado, B. (2013) Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. *Journal of Hazardous Materials*. **263**, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.010>
- Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., Rodriguez-Pinz n, M. (2019) Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, **237**, 408–423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>
- Pereira, J. H. O. S., Vilar, V. J. P., Borges, M. T., González, O., Esplugas, S., Boaventura, R. A. R. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy*, **85**, 2732–2740. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.08.012>
- Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F.R., Silva, A. M.T. (2015) An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, **75**, 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
- Rizzo, L., Malato, S., Antaklyali, D., Beretsou, V. G., Doli , M. B., Gernjak, W., Heath, E. Ivancev-Tumbas, I., Karaolia, P. Ribeiro, A. R. L., Mascolo, G. McArdell, C. S., Schaar, H. Silva, A. M. S., Fatta-Kassinos, D. (2019) Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of the Total Environment*, **655**, 986–1008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>
- Romero, V., De la Cruz, N. Dantas, R. F., Marco, P. Giménez, J. Esplugas, S. (2011) Photocatalytic treatment of metoprolol and propranolol. *Catalysis Today*. **161**, 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.026>
- Salimi, M., Esrafil, A., Jafari, A. J., Gholami, M., Sobhi, H. R., Nourbakhsh, M., Akbari-Adergani, B. (2019) Photocatalytic degradation of cefixime with MIL-125(Ti)-mixed linker decorated by g-C₃N₄ under solar driven light irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **582**, 123874. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123874>
- Santiago-Morales, J., Ag era, A., G mez, M. M., Fernández-Alba, A. R., Giménez, J., Esplugas, S. Rosal, R. (2013) Transformation products and reaction kinetics in simulated solar light photocatalytic degradation of propranolol using Ce-doped TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, **129**, 13–29. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.023>
- Shafaei, A., Nikazar, M., Arami, M. (2010) Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study. *Desalination*, **252**, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.008>
- Starling, M. C. V. M., Amorim, C. C., Le o, M. M. D. (2019) Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, **372**, 17–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>
- Taoufik, N., Boumya, W., Janani, F.Z., Elhalil, A., Mahjoubi, F.Z., Barka, N. (2020) Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A systematic mapping study review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 104251. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104251>

- Tijani, J. O., Fatoba, O. O., Petrik, L. F. (2013) A Review of Pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: sources, effects, removal, and detections. *Water Air Soil Pollut*, **224**(1770), 1–29. doi: 10.1007/s11270-013-1770-3. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1770-3>
- Tobajas, M., Belver, C., Rodriguez, J.J. (2017) Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO₂-ZnO/clay nanoarchitectures. *Chemical Engineering Journal*, **309**, 596–606. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.002>
- Tran, N. H. Reinhard, M. Gin, K. Y-H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical. *Water Research*. **133**, 182–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
- Yanyan, L., Kurniawan, T. A., Ying, Z., Albadarin, A. B., Walker, G. (2017) Enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen from wastewater using WO₃/TiO₂/SiO₂ composite under UV–VIS irradiation. *Journal of Molecular Liquids*, **243**, 761–770. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.092>
- Velempini, T., Prabakaran, E., Pillay, K. (2021) Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water: a review. *Materials Today Chemistry*, **19**, 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100380>
- Zhao, L., Deng, J., Sun, P., Liu, J., Ji, Y., Nakada, N., Qiao, Z., Tanaka, H., Yang, Y. (2018) Nanomaterials for treating emerging contaminants in water by adsorption and photocatalysis: Systematic review and bibliometric analysis. *Science of the Total Environment*, **627**, 1253–1263. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.006>
- Ziylan, A., Ince, N. H. (2011) The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials*, **187**, 24 – 36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.057>