



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PROCESSOS FOTO-ASSISTIDOS DE DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS: AVANÇOS
RECENTES E PERSPECTIVAS**

Daiane Thais Ludvig

Toledo – PR

2021



PROCESSOS FOTO-ASSISTIDOS DE DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS: AVANÇOS RECENTES E PERSPECTIVAS

Daiane Thais Ludvig

Artigo apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* de Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador(a): Maurício Ferreira Rosa

Toledo – PR

2021

Tp

Thais ludvig, Daiane

Processos foto-assistidos de degradação de fármacos: Avanços recentes e perspectivas / Daiane Thais ludvig; orientador Mauricio Ferreira Rosa. -- , 2021.
32 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) --
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, ,
Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

1. . I. Ferreira Rosa, Mauricio, orient. II.
Título.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Potencial de redução de espécies oxidantes.....	XI
Tabela 2. Classificação dos POA's mais comuns.....	XII
Tabela 3. Principais trabalhos publicados nos últimos 5 anos envolvendo degradação foto-assistida de fármacos da classe antipsicóticos e antidepressivos, destacando as condições experimentais e principais resultados obtidos.....	XVI
Tabela 4. Principais trabalhos publicados nos últimos 5 anos envolvendo degradação foto-assistida de fármacos da classe antineoplásicos, destacando as condições experimentais e principais resultados obtidos.....	XVIII
Tabela 5. Principais trabalhos publicados nos últimos 5 anos envolvendo degradação foto-assistida de fármacos da classe, analgésicos e anti-inflamatórios, destacando as condições experimentais e principais resultados obtidos.....	XIX
Tabela 6. Principais trabalhos publicados nos últimos 5 anos envolvendo degradação foto-assistida de fármacos da classe antibióticos, destacando as condições experimentais e principais resultados obtidos.....	XXI
Tabela 7. Principais trabalhos publicados nos últimos 5 anos envolvendo degradação foto-assistida de fármacos de demais classes, destacando as condições experimentais e principais resultados obtidos.....	XXIII

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de energia dos semicondutores.....	XIV
---	-----

Sumário

I.	Introdução.....	IX
II.	Contaminantes emergentes.....	X
III.	Os tipos de processos oxidativos avançados (POA's).....	XI
IV.	Fundamentos dos principais POA's foto-assistidos.....	XII
V.	Degradação de fármacos por processos foto-assistidos.....	XVI
VI.	Efeito do pH na fotodegradação de Fármacos.....	XXIV
VII.	Efeito da concentração de contaminantes.....	XXV
VIII.	Efeitos da concentração de catalisador na degradação.....	XXV
IX.	Modificação na estrutura do catalisador.....	XXV
X.	Fontes de luz para a degradação.....	XXVII
XI.	Conclusão.....	XXVII
XII.	Referências bibliográficas.....	XXVIII

PROCESSOS FOTO-ASSISTIDOS DE DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS: AVANÇOS RECENTES E PERSPECTIVAS

Daiane Thais Ludvig

Resumo

Os fármacos se enquadram como uma classe de contaminantes de preocupação emergente quando presentes em recursos hídricos devido ao seu potencial de afetar negativamente à saúde humana e ao meio ambiente, já que os tratamentos convencionais da água não são eficientes para remover esses contaminantes devido a sua complexa estrutura molecular. Desta forma são necessários métodos alternativos para minimizar este problema. Nesta perspectiva, os Processos Oxidativos Avançados (POA) ganham destaque e entre os mais comuns e mais promissores estão a fotocatalise heterogênea, Foto-fenton e ozonização. Este artigo apresenta uma revisão de literatura dos artigos publicados na plataforma de busca Web of Science nos últimos cinco anos a respeito da fotodegradação de fármacos, no qual é possível estabelecer o estado da arte sobre o tema, ressaltando os principais fármacos, catalisadores e condições experimentais utilizados para a eficiência da degradação.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; degradação; processos oxidativos avançados.

PHOTO-ASSISTED DRUG DEGRADATION PROCESSES: RECENT ADVANCES AND PERSPECTIVES

Daiane Thais Ludvig

Abstract

Drugs fit as a class of contaminants of emerging concern when present in water resources, due to their potential to negatively affect human health and the environment. Conventional water treatments are not efficient to completely remove these contaminants, usually of complex molecular structure and specific polar nature, requiring alternative methods to minimize this problem. In this perspective, the Advanced Oxidative Processes (POA's) are highlighted and among the most common and most promising are heterogeneous photocatalysis, the photo-Fenton process and ozonation. This article presents a literature review of the articles published on the Web of Science search platform in the last five years, regarding drug degradation, making it possible to establish the state of the art on the subject, highlighting the main drugs, catalysts and experimental conditions used to increase the efficiency of degradation.

Keywords: Emerging contaminants; degradation; advanced oxidative processes.

INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial contribuiu para o avanço da indústria, da tecnologia e da ciência, mas ocasionou como consequência um aumento da poluição atmosférica, na água e no solo. Entre os problemas deste processo de desenvolvimento está a contaminação da água e, com ela, a contaminação com alguns tipos de medicamentos que podem trazer sérios problemas ao ambiente e à saúde humana.

Na década de 70 iniciaram-se os estudos a fim de identificar a presença de fármacos residuais em recursos hídricos. Os casos mais comuns são quando sistemas de esgotos não tratados são lançados diretamente em águas superficiais, visto que os processos de tratamento convencionais não são eficazes para remoção total de fármacos na água (Melo *et al.* 2009).

Grande parte dos fármacos encontrados em estações de tratamento de esgoto (ETE) são oriundos da excreção metabólica humana e veterinária. Estes resíduos são muitas vezes submetidos à degradação biológica, porém devido à complexidade da estrutura química do contaminante e sua polaridade, a biodegradação não é completa e eficaz para remoção do fármaco (Melo *et al.* 2009). Desta forma, a contaminação de fármacos residuais na água merece atenção e vem ao longo dos anos motivando uma série de estudos com intuito de identificar e quantificar esses contaminantes, a fim de propor mecanismos e processos eficientes para minimizar este problema.

Nesta perspectiva, como alternativa aos processos convencionais, os processos oxidativos avançados (POA's) mostraram-se promissores na degradação de contaminantes emergentes, nos quais a geração de radicais hidroxila (OH) provenientes da reação, são capazes de oxidar uma ampla gama de substâncias, como, por exemplo, os fármacos (Jardim *et al.* 2004). Para uma maior eficiência do processo de degradação, devem ser levadas em consideração as condições experimentais do sistema, incluindo as concentrações de contaminante e catalisador, modificações na estrutura do catalisador, pH e as fontes de luz.

Uma revisão bibliográfica estabelece o processo de busca, descrição e análise de um determinado conhecimento e estabelece informações importantes para a síntese dos estudos disponíveis na literatura, o que pode auxiliar profissionais e alunos em sua rotina de trabalho e pesquisa. Uma revisão narrativa determina o estado da arte sobre determinado assunto, na qual pode evidenciar novos métodos e perspectivas que estão recebendo maior ou menor destaque na bibliografia selecionada, sem utilizar critérios sistemáticos e exaustivos de busca.

Esta revisão bibliográfica contempla os artigos publicados na base de busca Web of Science (WoS) nos anos de 2016 a 2020 a respeito da fotodegradação de fármacos, estabelecendo os

seguintes critérios de busca: photodegradation and drug e photodegradation and pharmaceuticals, refinando para título.

Contaminantes emergentes

Os contaminantes emergentes são substâncias possivelmente tóxicas, que não estão incluídos em sistemas de monitoramento ambiental, mas podem se tornar candidatos para legislações futuras de acordo com os estudos de ecotoxicidade e efeitos a saúde humana. Dentre os contaminantes emergentes destacam-se os fármacos, produtos de limpeza e higiene pessoal, cosméticos, corantes, aditivos da gasolina, entre outros. Uma das maiores preocupações desses contaminantes em ambientes aquáticos estão relacionados aos seus efeitos no sistema endócrino. Desreguladores endócrinos são substâncias que podem causar desequilíbrio nas funções endócrinas e destacam-se principalmente hormônios sintéticos e naturais. Alguns dos efeitos mais citados na literatura referem-se aos danos à fauna, como por exemplo feminilização de peixes machos, e danos à saúde humana, como aumento na taxa de câncer de mama e de próstata (Bila *et al.* 2007).

De acordo com a resolução Nº 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), efluentes só poderão ser lançados em corpos hídricos após o tratamento adequado, atendendo todos os parâmetros dispostos em sua legislação, entre eles estão: pH, temperatura, substâncias sedimentáveis, óleos graxos, minerais e vegetais, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), parâmetros orgânicos e inorgânicos (CONAMA, 2011)¹. Entretanto, grande parte dos contaminantes emergentes polares não são totalmente removidos em tratamentos convencionais em consequência da sua solubilidade. Por outro lado, compostos hidrofóbicos ou apolares têm tratamento por sedimentação e floculação favorecido, sendo capaz de removê-lo da água. (Montagner *et al.* 2017).

Os fármacos se enquadram como uma das principais classes de contaminantes de preocupação emergente. O consumo exacerbado de medicamentos tem incentivado o número de pesquisas relacionadas ao tema. O Brasil é um dos países que mais utilizam medicamentos no mundo, o que leva a uma maior preocupação de pesquisadores a respeito do destino desses rejeitos (Eickhoff *et al.* 2009).

Países como Estados Unidos e Nova Zelândia já implementaram ações para monitorar contaminantes emergentes com efeito desregulador endócrino. A Agência de Proteção Ambiental dos

¹ <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>, acessada em abril 2021.

Estados Unidos (USEPA)² desenvolveu o programa denominado *Endocrine Disruptor Screening Program* (EDSP) no qual visa elaborar uma classificação de interferentes endócrinos. A partir disso, disponibilizou em 2015 a *Contaminant Candidate List-4* (CCL-4), onde estão listados contaminantes candidatos a futura regulamentação e destacam-se compostos como estrogênios, fármacos, produtos de higiene pessoal e pesticidas. No Brasil, embora as pesquisas acadêmicas contribuam significativamente para nos fornecer subsídios para regulamentações, ainda não existem programas oficiais que tratam da problemática (Montagner *et al.* 2017).

Os tipos de processos oxidativos avançados (POA's)

O método de oxidação avançada consiste em transformar contaminantes orgânicos em dióxido de carbono (CO₂) água e ânions inorgânicos (mineralização) e se caracterizam por ser um conjunto de processos que visam a geração de radicais hidroxila. Um dos principais objetivos do processo é tornar os produtos obtidos na degradação menos tóxicos que o contaminante utilizado inicialmente (Jardim *et al.* 2004). Estes processos podem ser realizados por meio de degradação com espécies oxidantes, que possuam altos valores de potencial padrão de redução (Tabela 1).

Tabela 1. Potencial de redução de espécies oxidantes

Espécie	E° (V)
Radical Hidroxila, HO•	+2,80
Ozônio, O ₃	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H ₂ O ₂	+1,77
Hipoclorito, ClO ⁻	+1,43
Radical Peridroxil, HO ₂ •	+1,42
Cloro, Cl ₂	+1,36
Oxigênio, O ₂	+1,23

Fonte: (Shin *et al.* 2008).

As espécies oxidantes, por si próprias, possuem o potencial de degradar os contaminantes orgânicos, porém algumas vezes quando utilizados em processos fotocatalíticos, podem agir

² <https://www.epa.gov/environmental-topics/water-topics>, acessada em abril de 2021.

sinergicamente para a degradação. Um exemplo são os sistemas na presença de ozônio (O₃) que se mostraram promissores pela capacidade de geração de radicais hidroxila. Embora o processo de ozonização seja eficiente, quando aliado a catalisadores semicondutores, a denominada ozonização fotocatalítica, demonstra uma diminuição na recombinação do par elétron-lacuna, aumentando o potencial oxidativo (Yin *et al.* 2016).

Os radicais hidroxila nos processos oxidativos podem ser provenientes de reações com oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ou semicondutores como óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂) submetidos à radiação ultravioleta. Em degradações fotocatalíticas, quando são utilizados catalisadores sólidos, o processo é denominado heterogêneo, e quando na reação são utilizados catalisadores dissolvidos em solução o sistema é chamado homogêneo (Jardim *et al.* 2004). Entre alguns principais processos utilizados para a geração de radicais hidroxila estão os tratamentos com reações de foto-Fenton, fotólise direta com peróxido de hidrogênio (H₂O₂), fotocatalise heterogênea, utilizando catalisadores sólidos, como por exemplo o TiO₂ e ozonização fotocatalítica, conforme observado na Tabela 2.

Tabela 2. Classificação dos POA's mais comuns

Processos fotoquímicos	Processos não-fotoquímicos
UV oxidação	Ozonização
UV/H ₂ O ₂	Fenton
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	Ultrassom (US)
UV/ultrassom	US/H ₂ O ₂ , US/O ₃ , US/Fenton
Foto-Fenton	Oxidação eletroquímica
Fotocatalise	Oxidação de água supercrítica
Sonofotocatalise	Ionização por radiação
Vácuo UV	Irradiação por feixe de elétrons
Microondas	Oxidação por ar úmido
UV/O ₃	Plasma pulsado

Fonte: (Gueltelkin *et al.* 2007).

Fundamentos dos principais POA's foto-assistidos

Dentre os processos foto-assistidos com geração de radicais hidroxila, um dos principais são os baseados nas reações de Fenton. Estas reações são amplamente utilizadas e são influenciadas por fatores como pH, catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio (Firak, 2015). Em reações de *Fenton* é proposto que o radical hidroxila como espécie oxidante da reação, é capaz de oxidar uma

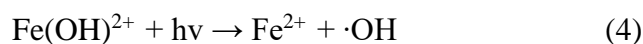
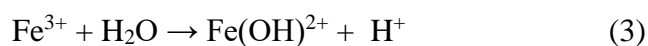
ampla gama de compostos orgânicos, em uma reação espontânea e que ocorre no escuro, conforme equação 1 (Paterlini *et al.* 2005).



Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado a partir da equação (1), pode oxidar outro íon Fe^{2+} e formar Fe^{3+} de acordo com a equação 2 (Paterlini *et al.* 2005).



A utilização de íons férricos na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação é denominada reação de *Foto-Fenton*. Nestes processos, a taxa de regeneração dos íons férricos é aumentada significativamente devido a interação da luz com complexos presentes na solução, produzindo ainda radicais hidroxila (equação 3 e 4) (Paterlini *et al.* 2005).



O íon Fe^{2+} formado a partir da reação (4) reage com H_2O_2 , dando continuidade à reação de Fenton (equação 1), caracterizando uma reação catalítica onde Fe^{2+} é regenerado (Paterlini *et al.* 2005). Segundo Pignatello (1992) e Zepp *et al.* (1992), o processo Foto-Fenton é um POA que tem recebido atenção crescente nos últimos anos, devido à maior eficiência quando comparado ao processo Fenton. A foto-redução do Fe^{3+} à Fe^{2+} é considerada como responsável pelo aumento do efeito oxidativo do processo.

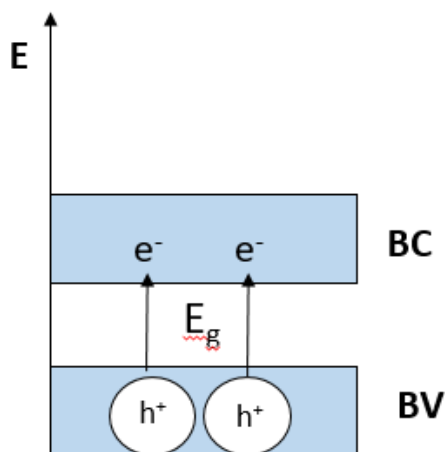
Sistemas homogêneos fotolíticos também são muito utilizados para a degradação e podem ocorrer de duas formas distintas: fotólise direta por irradiação ou por geração de radical hidroxila. Na *fotólise direta*, a radiação ultravioleta é a única fonte de degradação do contaminante, portanto, tem uma eficiência menor em relação à fotocatalise envolvendo radicais hidroxila. Desta forma, este tipo de processo é geralmente utilizado para quantificar a contribuição da radiação direta para a destruição do poluente orgânico. Na *fotólise do H_2O_2* há geração de radicais hidroxila e a eficiência é maior por possuir alto potencial de oxidar componentes orgânicos. Os radicais são oriundos de oxidantes como Ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de irradiação, conforme equação 5. (Jardim *et al.* 2004).



Um dos processos mais utilizados para a degradação de fármacos é a *fotocatálise heterogênea* com semicondutores como TiO_2 . A técnica dispõe de boas condições de operação, temperatura e pressão ambientes, baixo custo, possibilidade de trabalhar com luz solar (radiação UV-Vis) e alta taxa de mineralização de poluentes e intermediários.

De acordo com Paschoalino (2008), nos semicondutores existem bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) e a lacuna entre elas é chamada *band-gap*. A energia de band-gap se caracteriza pela energia necessária para promover um elétron da banda de valência (menor energia) para a banda de condução (maior energia) gerando o chamado par elétron/ lacuna (e^-/h^+), como representado na figura 1.

Figura 1. Esquema de energia dos semicondutores



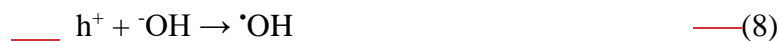
Fonte: os autores

A fotocatalise acontece sob ativação de radiação no semicondutor, fazendo com que os elétrons de menor energia que estão na BV sejam promovidos para um estado de maior energia, a BC. Essas migrações formam os pares elétron-buraco (e^-/h^+) que podem induzir reações redox, conforme equação 6.



A partir daí, pode ocorrer a oxidação de moléculas de água (H_2O) e íons hidróxido (OH^-) para formação de radicais hidroxila (equações 7 e 8). Outra via de reação é a possível redução do oxigênio

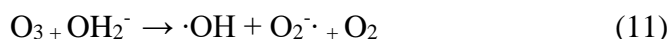
dissolvido para a produção de superóxido e então de radicais hidroxila, peridroxila ou peróxido de hidrogênio (equação 9) (Chen *et al.* 2006).



Embora os semicondutores sejam uma boa alternativa, quando ocorre a promoção do elétron para a banda de maior energia, gerando um par elétron-buraco (e^-/h^+), ocorre um alto nível de recombinação dessas cargas, ocasionando em um baixo rendimento na fotocatalise. Para evitar essa taxa de recombinação, um método que tem se mostrado eficiente é a modificação da superfície dos semicondutores com metais de transição, para diminuir a energia de band gap e melhorar a separação do par e^-/h^+ fotogerado (Anandan *et al.* 2006).

Outro processo oxidativo largamente investigado é o da ozonização fotocatalítica. Em reações de *ozonização*, utiliza-se como precursor o ozônio (O_3). O ozônio se caracteriza como um gás incolor, triatômico, proveniente da dissociação de moléculas de oxigênio, originando o oxigênio atômico, e da colisão deste, com outra molécula de oxigênio. As reações de oxidação dos contaminantes podem ocorrer de modo direto e indireto. No método direto (pH ácido) as reações são por ozônio molecular, mais seletivas e atacam preferencialmente insaturações de moléculas orgânicas. No método indireto (pH básico) ocorre a formação de radicais hidroxila, capazes de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos (Chu *et al.* 2000).

No processo de ozonização o ozônio se decompõe produzindo oxigênio e espécies radicalares, além da capacidade de reagir com uma ampla gama de substâncias devido ao seu potencial de oxidação ($E^0 = 2,08 \text{ V}$) (Almeida *et al.* 2004). Entretanto, a estabilidade do ozônio está diretamente ligada ao pH da reação, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição. Desta forma, o processo é acelerado com o aumento do pH do sistema ou com a adição de peróxido de hidrogênio, como mostra a equação 10 e 11 (Mehrjouei *et al.* 2017).



Em reações de *ozonização fotocatalítica* são adicionados catalisadores semicondutores ao sistema com intuito de acelerar a decomposição do ozônio pelo uso do catalisador, seguido pela geração de radicais hidroxila. Processos combinados ($O_3/UV/Catalisador$) possibilitam uma melhoria na reação

de ozonização, aumentando a taxa de mineralização dos poluentes orgânicos e a diminuição do consumo de ozônio, reduzindo o custo do processo (Mehrjoui *et al.* 2017). Esse é um bom exemplo de um processo sinérgico, pois o O₃ é mais eficiente que o O₂ na captura dos elétrons da banda de condução do TiO₂, aumentando também a eficiência da fotocatalise.

Degradação de fármacos por processos foto-assistidos

Nesta investigação bibliográfica foram selecionados 37 artigos que mais se enquadraram no tema proposto para a revisão. Os principais métodos encontrados para a degradação de fármacos foram as reações de Fenton e foto-Fenton, fotólise e fotocatalise heterogênea, ozonização e ozonização fotocatalítica. Os resultados estão representados em tabelas e divididos nas seguintes classes terapêuticas: Antidepressivos e antipsicóticos; antineoplásicos; anti-inflamatórios e analgésicos; antibióticos e demais classes. A partir dos artigos, foram elencados os tópicos principais ligados a degradação dos fármacos, como os catalisadores utilizados, as condições experimentais, os resultados e as referências.

Entre a classe de antipsicóticos e antidepressivos destacam-se fármacos como a Carbamazepina e Fluoxetina. Brazón *et al.* (2016), utilizaram TiO₂ com hidroxiapatita provenientes de ossos de peixe para a degradação de Fluoxetina e obtiveram 100% de eficiência. Além desses já mencionados, outros fármacos podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3. Principais trabalhos publicados nos últimos 5 anos envolvendo degradação foto-assistida de fármacos da classe Antipsicóticos e antidepressivos, destacando as condições experimentais e principais resultados obtidos

Fármacos	Catalisador	Condições experimentais	Resultados	Referências
Bromazepam, Clonazepam e diazepam	TiO ₂ / Carbono ativado (AC).	pH entre 5-8; Concentração de catalisador 60 a 100 mg/L; Luz UV-A; TiO ₂ /AC 5% e TiO ₂ /AC 10%; Temperaturas de calcinação 300, 400 e 500 °C por 120 min.	TiO ₂ / AC 10% , calcinação de 400 °C sob 60 min de irradiação degradou aproximadamente 97,5% de ambos os fármacos em 120 min de irradiação.	Cunha <i>et al.</i> (2019).
Loxapina	TiO ₂ e SrTiO ₃ .	Comparação entre fotólise direta, fotólise assistida com H ₂ O ₂ (10 mmol) e fotocatalise com TiO ₂ (100 mg/L-1) e SrTiO ₃ ; Irradiação UV-vis por 72h	A fotólise direta obteve 71% de degradação; a fotólise assistida com H ₂ O ₂ obteve 95,99%, porém não é considerado um método eficiente devido à alta concentração de H ₂ O ₂ ; TiO ₂ , foi considerado o mais eficiente com 99,77% de degradação; A maioria dos subprodutos formados eram menos tóxicos que a Loxapina.	Trawinski <i>et al.</i> (2018).
Fluoxetina (FXT)	Hidroxiapatita (HAp) (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂)	Irradiação UV por 24h; concentração dos fármacos em 2 ppm e	100 % de degradação com HAp/ TiO ₂ 1%, e taxa de mineralização de 80%. O	Brazón <i>et al.</i> (2016).

	e HAp/TiO ₂ ; HAp proveniente de ossos de peixe (bacalhau).	de catalisador 4 g/L; HAp dopado com 1% de TiO ₂ .	fotocatalisador se manteve eficaz quando reaproveitado.	
Fluvoxamina (FLX) e Fluoxetina (FXT)	Diclofenaco (DCF), triclosan (TCL) e ácidos Húmicos (HA) como agentes fotolábeis.	Irradiação UV-vis durante 3h.	A FXT não se degradou em nenhum dos ensaios; Diclofenaco e triclosan, aumentaram a fotodegradação da fluvoxamina; a diminuição da toxicidade dos medicamentos após a irradiação se deve a diminuição da sua concentração.	Wawryniuk <i>et al.</i> (2018).
Carbamazepina (CMZ) e Fluoxetina (FLX)	Nitrito de sódio e sulfato de amônio.	Irradiação com luz UV (220 - 280 nm) por 120 e 60 min.	Irradiação em 280 nm em 60 min: Degradação de 50% para CMZ e 57% para FLU; Irradiação em 220 nm em 120 min: 56% para CMZ e 90% para FLU; A reação com radicais ([•] OH) foi responsável por 78-90% da degradação em 280 nm e 70-93% em 220 nm.	Hora <i>et al.</i> (2019).
Carbamazepina (CMZ)	TiO ₂ dopado com Carbono (TiO ₂ /C)	Irradiação de luz visível; concentração de catalisador de 244 mg/L; concentração de CMZ de 79,5 mg/L; pH entre 6,5 e 8,5.	Remoção completa do poluente em 210 min de irradiação visível.	Surenjan <i>et al.</i> (2017).
	Carvão ativado oriundos de cascas da árvore <i>Argania Spinosa</i> impregnados com TiO ₂ (AC/TiO ₂)	AC/TiO ₂ -9%; Irradiação de luz solar simulada por 4 h.	105,3 mg/g de CMZ adsorvida na superfície do catalisador e degradação de 85% após 4 h.	Mouchtari <i>et al.</i> (2020).
	TiO ₂ imobilizado em areia de quartzo.	Luz solar simulada por 96 h; 5 mg/L de CMZ; 25 g de TiO ₂ imobilizado realizado em água deionizada e efluentes de águas residuais.	A CMZ foi degradada em 94% em água deionizada e 100% em águas residuais sob as mesmas condições experimentais.	He <i>et al.</i> (2016).

Fonte: os autores

Antineoplásicos são fármacos utilizados para o tratamento de tumores. Entre os principais estudos sobre fotodegradação da respectiva classe, destacam-se os catalisadores TiO₂ e MoS₂ sob luz UV e visível. Os ensaios mostraram bons resultados para as oito substâncias estudadas. Kouchakpour *et al.* (2020) relataram a eficiência do uso de MoS₂ combinado a microalgas sob luz visível para a degradação de Flutamida, um fármaco empregado no tratamento de câncer de próstata. Para este, a taxa de degradação foi de 87% em 30 min de irradiação.

Nipane *et al.* (2018) obtiveram 97% de degradação do 5-fluoracil, fármaco com finalidades inibitórias de células cancerígenas após 90 min de irradiação UV. O catalisador utilizado foi TiO₂ dopado com nanocompósitos de grafeno na proporção molar 2:1 respectivamente. Outras pesquisas relacionadas encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Principais trabalhos publicados nos últimos 5 anos envolvendo degradação foto-assistida de fármacos da classe Antineoplásicos, destacando as condições experimentais e principais resultados obtidos

Fármaco	Catalisador	Condições experimentais	Resultados	Referências
5-fluoracil (5-FU)	Nanocompósitos de óxido de grafeno (RGO) sob TiO ₂ .	90 min sob luz UV, proporção molar RGO 1:2 TiO ₂ ; pH: 6,5.	97% do 5-FU presente foi fotodegradado.	Nipane <i>et al.</i> (2018).
Carboplatina	TiO ₂ P25; TiO ₂ kronos vlp 7000 e TiO ₂ modificado com platina (Pt) (proveniente da fotocatalise da Carboplatina) .	UV-A e luz visível por 60 min; H ₂ O ₂ como oxidante; pH em 6,35; remoção da platina e formação de TiO ₂ modificado e reutilização do catalisador.	Aumento da degradação com H ₂ O ₂ em pH ácido; platina completamente removida da solução; TiO ₂ /Pt mais eficiente que TiO ₂ na redução de DOC; 100% de degradação do corante verde de Malaquias com TiO ₂ /Pt; Notável remoção de 50 % de Pt dentro de 6 reutilizações.	Kitsiou <i>et al.</i> (2018).
Flutamida (FLU)	MoS ₂ (Bissulfeto de Molibdênio) e a microalga <i>Anabaena</i> sp.	Luz visível por 30 min; pH 7 para o processo combinado; Concentração de 15,23 mg de MoS ₂ e 12,12 mL de microalga.	Degradação de 67,2% com microalgas, 66,7% em MoS ₂ e 85,1% em MoS ₂ / microalgas simultaneamente; MoS ₂ gap adequado, grande área superficial e microalgas como alternativa de baixo custo “amigas” do ambiente.	Kouchakpour <i>et al.</i> (2020).
Etoposido, paclitaxel, ciclofosfamida e ifosfamida	TiO ₂	TiO ₂ com irradiação UV-C (LED 255 nm) e UV-A (365 nm); realizado os mesmos ensaios em urina sintética.	Nenhum dos ensaios foi possível degradar ciclofosfamida e ifosfamida; 1,5 g/L de TiO ₂ foi considerado o ideal; TiO ₂ /UV-C possui melhor rendimento energético que TiO ₂ /UV-A; testes de degradação na urina sem sucesso, devido a presença de espécies necrófagas inibidoras.	Janssens <i>et al.</i> (2020).
Doxorrubicina (DOX)	TiO ₂	Estudo da adsorção da DOX em TiO ₂ em 30 min de irradiação UV via alterações de pH e correlação entre adsorção e fotodegradação.	a oxidação da superfície dependente da adsorção de DOX em orifícios induzidos por UV no TiO ₂ , superfícies adsorvidas aumentam o desempenho de fotodegradação.	Curry <i>et al.</i> (2018).

Fonte: os autores

Devido ao grande consumo de fármacos no Brasil e ao uso indevido, sem prescrição médica, os anti-inflamatórios e analgésicos estão entre as classes que mais estão presentes em águas residuais. Ibuprofeno e diclofenaco foram os mais estudados nestes últimos anos. Tamer *et al.* (2019), utilizaram TiO₂ em proporção 61,8 e 38,2% anatase/broquita e obtiveram 100% de degradação para o Ibuprofeno.

Thiruppathi *et al.* (2019), estudaram o diclofenaco sódico em fotocatalise heterogênea com CuWO₄ sob irradiação visível por 120 min em pH 9, alcançando uma taxa de degradação de 98%. Além da eficiência do processo, o catalisador pôde ser reutilizado por cinco ciclos de irradiação. Processos de degradação de anti-inflamatórios e analgésicos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Principais trabalhos publicados nos últimos 5 anos envolvendo degradação foto-assistida de fármacos da classe Analgésicos e anti-inflamatórios, destacando as condições experimentais e principais resultados obtidos

Fármaco	Catalisador	Condições experimentais	Resultados	Referências
Ibuprofeno (IBU)	Anatase/bruquita de TiO ₂	Luz solar simulada por 5 h; pH 10; TiO ₂ 61,8% de Anatase e 38,2% de Bruquita.	100% de degradação devido ao aumento da área superficial e aumento de estrutura mesoporosa. Catalisador estável em 8 ciclos sem perda de desempenho.	Tamer et al. (2019).
	TiO ₂ -Sn	Anatase/rutilo, 96% rutilo na mistura; teor 2,4, 5,1 e 7,2% de Sn, luz visível, 180 min de radiação.	25% de degradação com 7,2% de Sn.	Casados et al. (2017).
	Nanofibras contendo polímero de poliacrilonitrila. (PAN), nanotubos de carbono multifoliados (MWCNT) e nanopartículas de titânia (TiO ₂).	Luz visível por 210 min.	Degradação completa em 210 min de radiação; catalisador estável após 5 ciclos de reciclagem; O uso de fotocatalisador de nanofibras compostas pode melhorar a exposição à luz e evitar a necessidade de operações como separação líquido-sólido.	Khalil et al. (2019).
	TiO ₂ em fase rutilo	Irradiação UV-Vis durante 5h; concentração de catalisador 10 mg e 10 ppm de IBU.	80% de IBU foi degradado após 5 h de irradiação em fase rutilo. Taxa de mineralização de 28% devido a formação de subprodutos da reação.	Huyen et al. (2018).
	TiO ₂ sensibilizado com o corante da planta Begonia.	Irradiação UV-vis; concentração de IBU em 20 ppm.	Corantes naturais tem o potencial de melhorar a eficiência de coleta de luz de TiO ₂ ; o tratamento se mostrou promissor após 30 min de irradiação. O catalisador se mostrou eficiente também para varfarina, trimetoprima e famotidina.	Patterson et al. (2020).
	Nanofibras eletrofiadas de TiO ₂ com nitreto de Boro (TiO ₂ -BN)	Irradiação de luz visível por 2h; TiO ₂ -10% BN.	Nanofibras de TiO ₂ -BN diminuem a taxa de recombinação elétron-furo e possuem maior eficiência na degradação comparado ao TiO ₂ puro, a degradação aumenta com o aumento de BN e chega a 100% após 2h.	Lin et al. (2019).
Ibuprofeno (IBU), Acetaminofeno (ACE) e Diclofenaco (DCF)	Zn-Fe com óxidos de metais mistos (Zn-Fe/MMOs)	Luz solar simulada por 12h; razão molar Zn-Fe em 4; calcinação em 300°C; pH entre 3-9; concentração de catalisador de 0,5 g/L ⁻¹ ; concentração de fármaco em 1,0 g/L.	Após 12h de irradiação solar simulada não foi detectado nenhum contaminante em solução, boa parte oriundos dos h ⁺ fotogerados; catalisador estável após 6 ciclos de reciclagem.	Di et al. (2017).
Ibuprofeno (IBU) e Diclofenaco (DCF)	TiO ₂ e TiO ₂ /O ₂ para fotocatalise heterogênea; DBD em atmosfera de O ₂ /Ar com adição de íons Fe ²⁺	Comparação entre ozonização (O ₃), fotocatalise heterogênea (HF) descarga de barreira dielétrica (DBD)	Ozonização direta no escuro foi o mais eficaz para a degradação e com maior eficiência energética, porém a taxa de mineralização é baixa; Fotocatalise e ozonização combinados resultam em maior taxa de mineralização para ambos os	Aziz et al. (2016).

		sob luz UV-A por 90 min.	fármacos, assim como DBD com Fe ²⁺ .	
	TiO ₂ imobilizado em areia de quartzo.	Luz solar simulada por 96h; 5 mg/L de IBU e DCF; 25g de TiO ₂ imobilizado realizado em água deionizada e efluentes de águas residuais.	IBU degradado em 96% em água deionizada e 74% em águas residuais, já DCF foi totalmente degradado tanto em água deionizada quanto em águas residuais. Ressaltando que no ensaio de fotólise o DCF já obteve 100% de degradação.	He <i>et al.</i> (2016).
	TiO ₂ modificado com Estanho (TiO ₂ /Sn).	Anatase/rutilo, 96% rutilo na mistura; teor 2,4, 5,1 e 7,2% de Sn, luz visível, 180 min de irradiação.	20% de degradação com concentração de 2,4% de Sn.	Casados <i>et al.</i> (2017).
	Nanocompósitos de quitosana-glioxal / polivinilpirrolidona / MoS ₂ (CSG / PVP / MoS ₂)	pH 3-11, concentração de 100 mg/L de Diclofenaco; Irradiação UV-vis durante 50 min.	Taxa de degradação de 94,5 % para DCF após 50 min de irradiação; Resultados provenientes à estrutura grossa e de semifloco e alta taxa de adsorção; catalisador estável após 5 reciclagens.	Li <i>et al.</i> (2019).
Diclofenaco (DCF)	TiO ₂ para fotocatalise heterogênea.	Comparação entre Foto-peroxidação (FP) e fotocatalise heterogênea (HF) com luz UV e luz solar; 10 mg de diclofenaco; para FP 2, 4 e 6 µL de H ₂ O ₂ ; para HF, TiO ₂ nas proporções: 1, 3 e 5 mg; Irradiação de 1h em ambos os processos.	Para o processo (HF) degradações de 95,55 e 97,34% para luz solar e 96,66, 96,46 e 97,37% para luz UV. Para FP, 98,75, 98,88 e 98,80% encontrados, por adicionar 2, 4 e 6 µL com luz UV, não havendo aumento na taxa de degradação com luz solar, mesmo aumentando o tempo de irradiação para 2h.	Rodríguez <i>et al.</i> (2020).
	CuWO ₄	Irradiação visível; 1.10 ⁻⁵ g/mol de DCF; 50 mg de CuWO ₄ .	pH 9 considerado o ideal; 98 % de degradação após 120 min de irradiação; o catalisador permanece estável após 5 ciclos de reutilização.	Thiruppathi <i>et al.</i> (2019).
	Hidroxiapatita (HAp) (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂) e HAp/TiO ₂ ; HAp proveniente de ossos de peixe (bacalhau).	Irradiação UV por 24h; concentração dos fármacos em 2 ppm e de catalisador 4 g/L; HAp dopado com 1% de TiO ₂ .	92 % de degradação com HAp/TiO ₂ 1%, e taxa de mineralização de 60%. O fotocatalisador se manteve eficaz quando reaproveitado.	Brazón <i>et al.</i> (2016).
	TiO ₂ dopado com Carbono (TiO ₂ /C)	Irradiação de luz visível; catalisador 244 mg/L; concentração de DCF de 101 mg/L; pH entre 6,5 e 8,5.	Remoção completa do poluente em 210 min de irradiação visível.	Surenjan <i>et al.</i> (2017).
	TiO ₂ -SnS ₂ obtido hidrotermicamente (TiO ₂ -SnS ₂ -HT).	Irradiação de luz solar simulada por 60 min; pH 4.	TiO ₂ -SnS ₂ dispõe de um melhor estreitamento de gap comparado ao TiO ₂ , o que melhora a atividade fotocatalítica; degradação de 55,8% em TiO ₂ e 71,8% em TiO ₂ -SnS ₂ .	Kovacic <i>et al.</i> (2020).
	TiO ₂ micrométrico e TiO ₂ ancorado com Ag (TiO ₂ -Ag)	Irradiação UV-A e ultrassom (US) pulsado 20 kHz.	TiO ₂ -Ag obteve melhor eficiência que o TiO ₂ puro; O tratamento para degradação de DCF se torna mais eficaz quando utilizado sonofotocatalise e fotocatalise simultaneamente, degradação	Meroni <i>et al.</i> (2020).

			completa após 120 min de irradiação.	
	Carvão ativado oriundos de cascas da árvore Argania Spinosa impregnados com TiO ₂ (AC/ TiO ₂).	AC/TiO ₂ -9%; Irradiação de luz solar simulada por 4 h.	153,8 mg/g de Diclofenaco adsorvido na superfície do catalisador e degradação fotocatalítica de 100% após 4 h de irradiação.	Mouchtari <i>et al.</i> (2020).
Diclofenaco (DCF), Naproxeno (NAP) e Ibuprofeno (IBU).	TiO ₂ para o processo de fotocatalise heterogênea.	Comparação fotocatalise heterogênea (HF) e Eletro-fenton (EF). EF com uma densidade de corrente de 40 mA cm ⁻² e 0,3 mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ ; e HF com 1,4 g TiO ₂ L ⁻¹ em pH 7 sob luz solar.	EF foi o processo mais eficiente para mineralizar os compostos orgânicos, alcançando até 92% de remoção de TOC em água deionizada e 90% no efluente da ETAR após 3 h de reação; HF sob luz solar, produziu 85% de remoção de TOC na água deionizada e 39% no efluente da ETAR também após 3 h tratamento; Tendência de degradação dos Fármacos: diclofenaco > naproxeno > ibuprofeno.	Rodríguez <i>et al.</i> (2019).
Paracetamol (PAR)	TiO ₂ -Sn	Anatase/rutilo, 96% rutilo na mistura; teor 2,4, 5,1 e 7,2% de Sn, luz visível, 180 min de radiação.	18% de degradação com 2,4% de Sn.	Casados <i>et al.</i> (2017).
Nimesulida (NIM)	TiO ₂ para fotocatalise e Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ ; Fe ³⁺ /S ₂ O ₈ e [Fe(C ₂ O ₄) ₃]/H ₂ O ₂ para foto-Fenton	Comparação entre fotólise, fotocatalise (TiO ₂ /H ₂ O ₂ e TiO ₂ /S ₂ O ₈ ²⁻ e foto-Fenton (Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ e Fe ³⁺ /S ₂ O ₈ ²⁻ e [Fe(C ₂ O ₄) ₃]/H ₂ O ₂) sob radiação solar simulada.	Todos os processos foram capazes de degradar a NIM após 45 min de irradiação solar. A degradação mais rápida foi alcançada por [Fe(C ₂ O ₄) ₃]/H ₂ O ₂ seguida por Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ ; altas taxas de mineralização após 180 min de radiação.	Koltsakidou <i>et al.</i> (2019).

Fonte: os autores

Os antibióticos apresentam um dos maiores riscos potenciais à saúde quando presentes em água, devido à resistência bacteriana. Por esse motivo estão entre a classe de fármacos que mais possuem publicações nos últimos anos. Gupta *et al.* (2017), utilizaram a associação entre MnO₂ / NiO sob irradiação de luz UV por 40 minutos, atingindo assim a taxa de 89,55% de degradação para a tetraciclina. Mais publicações podem ser vistas na Tabela 6.

Tabela 6. Principais trabalhos publicados nos últimos 5 anos envolvendo degradação foto-assistida de fármacos da classe Antibióticos, destacando as condições experimentais e principais resultados obtidos

Fármaco	Catalisador	Condições experimentais	Resultados	Referências
Sulfametazina (SMZ), sulfametoxipiridazina (SXZ), amitriptilina (AMT) e Clomipramina(CLO).	UV com H ₂ O ₂	pH: 6,1; concentração: 3 – 5 mmol/L; Irradiação por 7h sob luz solar simulada e UV/ H ₂ O ₂ .	Todos os fármacos foram degradados sob UV/ H ₂ O ₂ .	Nassar <i>et al.</i> (2017).
Sulfametazina (SMTZ)	Carbano ativado com partículas de TiO ₂ (TiO ₂ /AC).	Irradiação UV-A por 3h; TiO ₂ /AC com razão molar de 0,5.	Degradação de 94% de SMTZ foi evidenciado por meio do envolvimento de radicais hidroxila formados pela	Briche <i>et al.</i> (2020).

			excitação do fotocatalisador.	
Metronidazol (MTZ)	ZnO e NiO apoiados na zeólita clinoptilolita (NC)	Calцинаção de NC trocada por Ni (II) -Zn (II) à 400°C por 4h; radiação UV-Vis.	NiO atuou como fonte de e ⁻ /h ⁺ e ZnO como um sumidouro de elétrons; melhor temperatura de calcinação-400°C consistiram de partículas quase cúbicas que apresentaram melhor intensidade de fotoluminescência e atividade fotocatalítica; pH 3, confirma que MTZ em sua a forma protonada contém melhores grupos de saída durante o ataque do radical OH.	Derikvand <i>et al.</i> (2017)
Tetraciclina (TCN)	Nanocompósitos de NiO e MnO ₂ / NiO.	Os catalisadores preparados por co-precipitação, calcinados à 400°C por 2h; Irradiação UV.	NiO degradação de 67,80% e MnO ₂ /NiO degradação de 89,55% após 40 min de irradiação. A melhor atividade fotocatalítica do MnO ₂ /NiO se deve em grande parte à formação da estrutura de Ni-Mn-O.	Gupta <i>et al.</i> (2017).
Imatinibe (IMA) e Imipenem (IMI)	Nanocompósito biogênico de Fe ₃ O ₄ / Au usando extrato aquoso de Sementes de Carum carvi L.	UV e luz visível; Concentração dos fármacos em 10 ppm.	As sementes possuem as funções de agentes redutores, protetores, e estabilização durante o processo de fabricação de nanocompósitos; Eficiência de degradação é de 92% para IMA e 96% para IMI em 1200 s sob UV e 82% para IMA e 84% para IMI em 3600 s sob luz visível.	Mirsadeghi <i>et al.</i> (2020).
Sulfametoxazol (SMTXZ)	N-Cu co-dopado com TiO ₂ decorado em nanotubos de Carbono (CNTs).	pH 6; 0,8 g/L de catalisador; 60 mg/L de SMTXZ e intensidade de luz 200 W por 60 min.	Degradação total de SMTXZ após 60 min; o sono-fotocatalisador sintetizado pode ser utilizado após 6 ciclos de degradação; O tratamento eliminou 93 % de COD e 89% de TOC em 180 min.	Isari <i>et al.</i> (2019).
	Carvão ativado oriundos de cascas da árvore Argania Spinosa impregnados com TiO ₂ (AC/TiO ₂).	AC/TiO ₂ 9%; Irradiação de luz solar simulada por 4 h.	125 mg/ g de SMTXZ adsorvida na superfície do catalisador e degradação de 67% após 4h.	Mouchtari <i>et al.</i> (2020).
Cefalexina (CFLX)	WO ₃ e O ₃	Ozonização fotocatalítica, Radiação UV-vis por 60 min; WO ₃ preparado de três formas obtendo morfologias e fases cristalinas diferentes.	WO ₃ exibindo facetas de 100 nm e picos de difração em 14,3° foi responsável pela degradação de 98,6% de CFLX após 60 min de irradiação e remoção de TOC de 53% após 120 min.	Yang <i>et al.</i> (2018).
Trimetoprima (TRI)	Nitrito de sódio e sulfato de amônio.	Irradiação com luz UV (220 - 280 nm) por	Irradiação em 280 nm: Degradação de 47% e em 220 nm 52%; a reação	Hora <i>et al.</i> (2019).

		120 min e 60 min, respectivamente.	com radicais ($^{\circ}\text{OH}$) foi responsável por 78-90% da degradação em 280 nm e 70-93% em 220 nm.	
Azitromicina (AZI) Eritromicina (ERI) Tilosina (TIL)	N/A	pH 3, 7 e 9; Luz UV-C por 10 min; Adição de H_2O_2 ; 20 mg/L de fármaco;	Melhores resultados em pH 3 e 7; degradação completa com H_2O_2 ; formação de 11 produtos de degradação que necessitam investigação.	Voigt <i>et al.</i> (2016).

Fonte: os autores

Outras classes também são alvo de estudos de degradação, como fármacos utilizados no tratamento de Alzheimer, hormônios, antialérgicos, antigripais, antiarrítmicos entre outros. Gumieniczek *et al.* (2020), estudaram a fotólise direta do Cetotifeno com luz UV/Vis sob 14 h de irradiação e obtiveram 100% de degradação. Esse e outros processos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Principais trabalhos publicados nos últimos 5 anos envolvendo degradação foto-assistida de demais classes de fármacos, destacando as condições experimentais e principais resultados obtidos

Fármaco	Catalisador	Condições experimentais	Resultados	Referências
Memantina (MEM)	$\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ ($\text{TiO}_2\text{-SnS}_2\text{-HT}$).	Irradiação de luz solar simulada por 60 min; pH 4.	$\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ dispõe de um melhor estreitamento de gap comparado ao TiO_2 , o que melhora a atividade fotocatalítica, porém a degradação da MEM foi <5,3%.	Kovacic <i>et al.</i> (2020).
Estradiol (EST) Verapamil (VER) Hidrocortisona (HID)	Fase homogênea com íons férricos e heterogênea com TiO_2	Luz solar simulada por 400 min.	Fotodegradação com Fe (III), embora mais viável, não leva a mineralização dos fármacos, já a fotocatalise com TiO_2 leva a mineralização de 31 % de hidrocortisona, 32 % de estradiol e 18 % de verapamil.	Klementova <i>et al.</i> (2017).
Varfarina (VAR)	SnTe e SnTe imobilizado em sílica SBA-15	pH entre 3-9; Concentração de catalisador de 0,003 g; 100 mg/L de varfarina; SnTe dopado com 5% de SBA-15; Irradiação por UV e visível por 90 min.	A degradação foi maior em luz visível que em UV; concentração de VAR em solução antes da radiação era de 71,18% e após a irradiação: 39,67% com SnTe e 7,12% para SnTe/SBA-15; Fotocatalisador estável após 4 ciclos de reutilização.	Vadaei <i>et al.</i> (2018).
Emedastina (EME), Epinastina	N/A	pH: 3-10; UV/Vis luz com energias de 18,902, 37,804,	Degradação de 100% de CET em pH 10 com energia de 37,804	Gumieniczek <i>et al.</i> (2020).

(EPI) e cetotifeno (CET)		56,706, 75,608, e 94,510 kJ/m ² por 7, 14, 21, 28, e 35 h, respectivamente.	KJ/mol; Degradação de 32,38- 41,52% de EME em 94,510 KJ/mol; Degradação de 8,10-19,10 em pH decaindo de 10 para 3 e energia de 94,510 KJ/mol.	
Atenolol (ATE)	Nitrito de sódio e sulfato de amônio.	Irradiação com luz UV (220 - 280 nm) por 120 e 60 min, respectivamente.	Irradiação em 280 nm: Degradação de 60% e em 220 nm 69 %; A reação com radicais ([•] OH) foi responsável por 78-90% da degradação em 280 nm e 70-93% em 220 nm.	Hora <i>et al.</i> (2019).
Propranolol (PRO)	TiO ₂ imobilizado em areia de quartzo.	Luz solar simulada por 96h; 5 mg/L de PRO; 25g de TiO ₂ imobilizado realizado em água deionizada e efluentes de águas residuais	Degradação de 100% tanto em água deionizada quanto em águas residuais, Ressaltando que, no ensaio de fotólise, o PRO já obteve 100% de degradação.	He <i>et al.</i> (2016).

Fonte: os autores

Efeito do pH na fotodegradação de fármacos

O pH é um dos principais fatores que podem interferir na eficácia ou não de um processo de fotodegradação. Em reações com ozônio é empregado o pH básico pois afeta diretamente na decomposição de O₃ para a formação de [•]OH, fazendo também com que a carga superficial da reação seja alterada favorecendo o processo de ozonização fotocatalítica (Yang *et al.* 2018).

No processo de foto-Fenton é utilizado o pH entre 3 e 4, pois em pH superior a 5 forma-se um precipitado de hidróxido ferroso. Este pode inibir a reação de íons ferrosos responsáveis pela reação de Fenton e conseqüentemente diminuir a passagem de irradiação conforme a solução for ficando turva. Vadaei *et al.* (2018) e Gumieniczek *et al.* (2020), mostraram que em processos de fotocatalise heterogênea o pH varia entre 3 e 9. Semicondutores como TiO₂ mudam sua carga superficial de acordo com o pH da solução, sendo que as variações de carga superficial dependem das propriedades iônicas dos contaminantes. Contaminantes aniônicos em meio ácido atuam como base forte de Lewis, favorecendo sua adsorção na superfície positiva de TiO₂. Contaminantes e TiO₂ aniônicos resultam em adsorção competitiva por OH⁻ em soluções básicas, dificultando a adsorção na superfície do catalisador e comprometendo a eficiência da degradação.

Efeito da concentração de contaminantes

Akpotu, *et al.* (2019) relataram que quanto maior a concentração de contaminante adsorvida na superfície, menor é a probabilidade de irradiação no fotocatalisador, deixando uma menor quantidade de sítios ativos disponíveis para a interação e formação de radicais hidroxila, responsáveis pela degradação desses componentes. Surenjan *et al.* (2017) estudaram a degradação de Carbamazepina usando carbono dopado com TiO₂ e observaram que quanto maior a concentração do contaminante maior a formação de intermediários na solução, que por sua vez, competem com espécies oxidativas no sistema.

Efeitos da concentração de catalisador na fotodegradação

A degradação de fármacos por processos oxidativos avançados é influenciada pela concentração do catalisador no sistema. Na maioria dos casos, à medida que a concentração do catalisador aumenta, a degradação de uma porção fixa de contaminantes também aumenta. Isso acontece devido ao aumento de sítios ativos na superfície do catalisador, que resulta na formação de radicais $\cdot\text{OH}$, as principais espécies responsáveis pela degradação. Porém, nem sempre existe esse aumento diretamente proporcional, pois, quando a concentração de catalisador é excessiva, a solução torna-se turva e dificulta a passagem de irradiação, fazendo com que a eficiência de degradação diminua (Zúñiga *et al.* 2016).

Rodríguez *et al.* (2018) estudaram a degradação dos anti-inflamatórios, ibuprofeno, diclofenaco e naproxeno por fotocatalise heterogênea. Neste procedimento utilizaram catalisadores em três concentrações, 0,7, 1,4 e 2,1 g L⁻¹ como testes. Houve um aumento na taxa de degradação conforme a concentração aumentava, porém selecionaram a concentração intermediária de 1,4 g L⁻¹, tendo em vista que em 2,1 g L⁻¹ a degradação não melhorou tão efetivamente.

Modificação na estrutura do catalisador

A recombinação dos pares elétrons/lacuna no processo de fotocatalise é característica dos semicondutores, fato este que reduz a formação de radicais hidroxila. Desta forma, são necessárias modificações na estrutura desses catalisadores para favorecer a degradação, como por exemplo a modificação com metais de transição.

O conceito de dopagem/modificação está relacionado à incorporação de pequenas quantidades de componente com o objetivo de alterar a estrutura eletrônica pelo aumento de orbitais nos semicondutores, formando subníveis de energia entre a banda de valência e a banda de condução. As principais funções da dopagem, além de reduzir a taxa de recombinação, é o estreitamento do band gap

do catalisador, fazendo com que este absorva comprimentos de onda com menor energia e aumente a adsorção de espécies na superfície do catalisador (Colpani, 2017). Lin *et al.* (2019) utilizaram nanofibras de TiO₂ modificados com nitreto de boro e obtiveram 100% de degradação do ibuprofeno após 2 h de irradiação de luz visível.

Fontes de luz na fotodegradação

Nos processos de oxidação avançados, principalmente na fotocatalise, é comum se utilizar a irradiação UV (200-400 nm) e visível (400-700 nm). Devido a uma energia de fóton mais alta de UV (3,10-12,4 eV) em comparação à luz visível ($\leq 3,10$ eV) ela vem sendo mais utilizada na degradação de contaminantes orgânicos. Mirsadeghi *et al.* 2020, demonstraram em seus estudos dos antibióticos imatinibe e imipenem que a degradação foi de 92% e 96% após 20 h sob luz UV e de 82% e 84% após 60 h, respectivamente.

Uma alternativa que chama atenção atualmente é a luz solar, pois é considerada economicamente viável e eficaz em comparação à outras fontes de luz. He *et al.* (2016), relataram que no ensaio de fotólise, sem o uso de catalisadores, obtiveram 100% de degradação de propranolol sob luz solar após 96 h de irradiação. Koltsakidou *et al.* (2019), também comprovaram a eficiência da luz solar, obtendo 100% de degradação de nimesulida após 45 min de irradiação na presença de TiO₂ e peróxido de hidrogênio. Em contrapartida, a luz solar possui aproximadamente 5% de luz UV, requerendo uma grande área de superfície de aplicação efetiva.

CONCLUSÃO

A presença de contaminantes emergentes em sistemas de água está se tornando cada vez mais comum, tendo em vista o alto consumo de fármacos pela população. Embora a maioria dos danos sejam desconhecidos, já é sabido que esta problemática pode acarretar uma série de prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente em decorrência do aumento da concentração desses contaminantes nos recursos hídricos. Desta forma, é necessário propor alternativas e suporte para a mitigação do problema. Entre os processos mais promissores estão os processos oxidativos avançados, nos quais se enquadram as técnicas de fotocatalise, ozonização, foto-Fenton, e a combinação entre eles. Outro ponto de extrema importância e que não são comumente mencionados, são os ensaios de ecotoxicidade dos subprodutos de degradação. Muitos artigos estudados identificam e/ou quantificam os subprodutos, porém não é possível confirmar se são menos tóxicos que o produto inicial e quais serão os destinos destes subprodutos após os estudos.

Neste artigo foi possível demonstrar várias alternativas para a degradação de fármacos, ressaltando os principais catalisadores e as condições experimentais mais utilizadas para otimização do sistema. Esta revisão de literatura pode ser utilizada como ponto de partida para pesquisadores em diversos estudos posteriores, que necessitam ser cada vez mais aprimoradas tendo em vista a falta de legislação sobre contaminantes emergentes em águas residuais.

REFERÊNCIAS

- Almeida, E.; Assalin, M. R.; Rosa, R. A.; Durán, N.; *Quim. Nova* 2004, 27, 818–824.
- Anandan, S.; Vinu, A.; Mori, T.; Gokulakrishnan, N.; Srinivasu, P.; Murugesan, V.; Ariga, K.; *Catalysis Communications* 2006, 8, 377–1382.
- Akpotu, S. O.; Oseghe, E.; Ayanda, O. S.; *Clean Technologies and Environmental Policy* (2019), doi:10.1007/s10098-019-01747-4.
- Aziz, K. H. H.; Miessner, H.; Mueller, S.; Kalass, D.; Moeller, D.; Khorshid, I.; Rashid, M. A. M.; *Chemical Engineering Journal* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.137>.
- Bila, D. M.; Dezotti, M.; *Quím. Nova* (2007), doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027>.
- Brazón, E. M.; Piccirillo, C.; Moreira, I. S.; Castro, P. M. L.; *Journal of Environmental Management* 2016, 182, 486-495.
- Briche, S.; Derqaoui, M.; Belaiche, M.; Mouchtari, E. M. E.; Chung, P. W. W.; Rafqah, S.; *Environ Sci Pollut Res* 2020, 27, 25523–25534.
- Casados, S. D. A.; Alarcón, E. L.; Oliván, G. L. M.; Poniatoski, H. E.; Klimova, T.; *Fuel* 2017, 198, 3-10.
- Chen, Y.; Dionysiou, D. D.; *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 62, 255–264
- Chu, M.; Ma, C. W.; *Water Research* 2000; 34, 3153-3160.
- Colpani, G. L.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- Cunha, D. L.; Kuznetsov, A.; Araujo, J. R.; Neves, R. S.; Archanjo, B. S.; Canela, M. C.; Marques, M.; *Water Air Soil Pollut* 2019, 230, 141.
- Curry, D. E.; Kori, A. A.; Carrier, A. J.; Nganou, C.; Scheller, S.; Yang, D.; Youden, B.; Zhang, Y.; Nicholson, A.; Cui, S.; Oakes, K. D.; MacQuarrie, S. L.; Lue, M.; Zhang, X.; *Environ. Sci.: Nano* 2018, 5, 1027-1035.
- Derikvandi, H., Ejhieha, A.; *Journal of Hazardous Materials* 2017, 321, 629–638.
- Di, G.; Zhu, Z.; Zhang, H.; Zhu, J.; Lu, H.; Zhang, W.; Qiub, Y.; Zhu, L.; Küppers, S.; *Chemical Engineering Journal* 2017, 328, 141–151.

- Eickhoff, P.; Heineck, I.; Seixas, L. J.; *Rev. Bras. Farmácia* 2009, 90, 64-68.
- Firak, D. S.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- Gueltekin, I.; *J Environ Manag* 2007, 85, p. 816–832.
- Gumieniczek, A.; Rycerz, A. B.; Hubicka, U.; Żmudzki, P.; Lejwoda, K.; Kozyra, P.; *Pharmaceutics* (2020), doi:10.3390/pharmaceutics12060560.
- Gupta, V. K.; Fakhri, A.; Agarwal, S.; Ahmad, E.; Nejad, P. A.; *Journal of photochemistry & photobiology, B: Biology* 2017, 174, 235-242.
- He, Y.; Sutton, N. B.; Rijnaarts, H.; *Applied Catalysis B: Environmental* 2016, 182, 132–141.
- Hora, P. I.; Novak, P. J.; Arnold, W. A.; *Environ. Sci.: Water Res. Technol* 2019, 5, 897-909.
- Huyen, T. T. T.; Chi, T. T. K.; Dung, N. D.; Kosslick, H.; Liem, N. Q.; *Pharmaceuticals Nanomaterials* 2018, 8, 276.
- Isari, A. A. Hayati, F.; Kakavandi, B.; *Chemical Engineering Journal* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123685>.
- Janssens, R.; Cristovão, B. M.; Bronze, B. R.; Crespo, J. G.; Pereira, V. J.; Luis, P.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020, 59, 647-653.
- Jardim, W. F.; Teixeira, C. P. A. B. *Caderno Temático*, v. 3. 2004. <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acessada em maio de 2019.
- Khalil, A.; Nasser, H. S.; Osmane, T. A.; Muhammet, S. Toprak, Muhammed, M.; Uheida, A.; *Environmental Research*, 2019, 179, 108788.
- Kitsiou, A.; Zachariadis, G. A.; Lambropoulou, D. A.; Tsiplakides, D.; Poullos, I.; *Journal of environmental chemical Engineering* 2018, 6, 2409-2416.
- Klementova, S.; Kahoun, D.; Doubkova, L.; Frejlichova, K.; Dusakova, M.; Zlamal, M.; *Photochem. Photobil. Sci.* 2017, 16, 67–71.
- Koltsakidou, A.; Katsiloulis, C.; Evgenidou, E.; Lambropoulou, D. A.; *Science of the Total Environment* 2019, 689, 245–257.
- Kouchakpour, F.; Chaibakhsh, N.; Naeemi, A. S.; *Environmental technology* (2020), <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1725139>.
- Kovacic, M.; Papac, J.; Kusic, H.; Karamanis, P.; Bozic, A. L.; *Chemical Engineering Journal* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122826>.
- Li, X.; Zhang, X.; Fakhri, A.; Gupta, V. K.; Agarwal, S. *Journal Biological Macromolecules* 2019, 136, 469-475.

- Lin, L.; Jiang, W.; Nasr, M.; Bechelany, M.; Miele, P.; Wang, H.; Xu, P.; *Photochem. Photobiol. Sci.* 2018, 18, 2921–2930.
- Mehrijouei, M.; Müller, S.; Möller, D.; *Chemical Engineering Journal* 2015, 263, 209-219.
- Melo, S. A.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. *Química Nova* 2009, 32, 188-197.
- Meroni, D.; Salcedo, M. J.; Falletta, E.; Bresolin, B. M.; Kait, C. F.; Boffito, D. C.; Bianchi, C. L.; Pirola, C.; *Ultrasonics Sonochemistry* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105123>.
- Meyer, B. N.; Ferrigni, N. R.; Putnam, J. E.; Jacobsen, L. B.; Nichols, D. E.; Mclaughlin, J. L.; *Journal of Medicinal Plant Research* 1982, 45, 35–36.
- Mirsadeghi, S.; Zandavar, H.; Yousefi, M.; Rajabi, H. R.; Pourmortazavi, S. M.; *Journal of Environmental Management* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110831>.
- Montagner, C. C. et al. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova* (2017), <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>.
- Mouchtari, E. M. E; Daou, C.; Rafqaha, S.; Najjar, F.; Anane, H.; Piram, A.; Hamade, A.; Briche, S.; Chung, P. W. W.; *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112183>.
- Nassar, R.; Trivella, A.; Mokh, S.; Al-Iskandarani, M.; Budzinski, H.; Mazellier, P.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2020, 336, 176–182.
- Nipane, S. V.; Lee, S. W.; Gokavi, S.; Kadam, A. N.; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2018, 29, 16553–16564.
- Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A.; *Química Nova* 1998, 21, 1, 69-72.
- Paschoalino, F. C. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.
- Paterlini, W. C.; Nogueira, R. F. P.; *Chemosphere* 2005, 58, 1107.
- Patterson, K.; Howlett, K.; Patterson, K.; Wang, B.; Jiang, L.; *Water Environment Research* 2020, 92, 1152–1161.
- Pignatello, J. J.; *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 944–951.
- Surenjan, A.; Sambandamb, B.; Pradeepb, T.; Philip, L.; *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017, 5, 757–767.
- Tamer, M.; Khedr, T. M.; El-Sheikha, S. M.; Ismaila, A. A.; Bahnemann, D. W.; *Optical materials* 2019, 88, 117-127.
- Thiruppathi, M.; Vahini, M., Devendran, P.; Arunpandian, M.; Selvakumar, K.; Ramalingan, C.; Swaminathan, M.; Nagarajan, E. R.; *Waste. J. Nanosci. Nanotechnol*, 2019, 19, 7026-7034.
- Trawinski, J.; Skibinski, R.; Szymanski, P.; *Chemosphere* 2018, 204, 1-10.

- Vadaei, S.; Faghihian, H.; *Environmental Toxicology and Pharmacology* 2018, 58, 45–53.
- Rodríguez, D. D.; Rayany, M.; Carla, N.; Antón, M. E. P.; *Water Air Soil Pollut* (2020), <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04497-y>.
- Rodríguez, M. V.; Mendoza, B. R.; Ramírez, A. H.; Ruiz, E. J. R. *Environmental technology* 2019, 40, 2436–2445.
- Shin, S.; Yoon, H.; Jang, J.; *Catalysis Communications* 2008, 10, 178-182.
- Voigt, M.; Jaeger, M.; *Sustainable Chemistry and Pharmacy* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2016.12.001>.
- Yang, J.; Xiaoa, J.; Cao, H.; Guo, Z.; Rabeah, J.; Brückner, A.; Xie, Y.; *Journal of Hazardous Materials* 2018, 360, 481–489.
- Yin J.; Liao, G.; Zhou, J.; Huang C.; Ling Y.; Lu P.; Li, L.; *Sep Purif Technol* 2016, 168, 134–140.
- Wawryniuk, M.; Drobniowska, A.; Sikorska, K.; Jawecki, G. N.; *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25, 6890–6898.
- Zepp, R. G.; Faust, B. C.; Hoigne, J.; *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 313–319.

