



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA – UNEB
PROGRAMA PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM
CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS – PPGFARMA**

TAÍS PEREIRA DOS SANTOS

**DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA EM EFLUENTE MODELO SINTÉTICO**

Salvador

2023

TAÍS PEREIRA DOS SANTOS

**DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA EM EFLUENTE MODELO SINTÉTICO**

Dissertação apresentada ao Programa
Pós-Graduação *Stricto Sensu* Em Ciências
Farmacêuticas (PPGFARMA), da Universidade
do Estado da Bahia (UNEB) como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em
Ciências Farmacêuticas.

Orientadora: Profa. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza

Coorientadora: Profa. Dra. Débora de Andrade Santana

Linha de Pesquisa: Linha I – Prospecção de Fármacos e Recursos Naturais

Salvador

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Biblioteca Professor Edivaldo Machado Boaventura - UNEB – Campus I

Bibliotecária: Célia Maria da Costa – CRB5/918

S237d Santos, Taís Pereira dos

Degradação de fármacos por fotocatalise heterogênea em efluente modelo sintético / Taís Pereira dos Santos . – Salvador, 2023.

68 f.: il.

Orientadora: Marluce Oliveira da Guarda Souza.

Coorientadora: Débora Andrade Santana.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) – Universidade do Estado da Bahia.
Departamento Ciências da Vida. Campus I. Programa de Pós-Graduação
Stricto Senso em Ciências Farmacêuticas – PPGFARMA, 2023.

Contém referências.

1. Água - Purificação. 2. Água – Remoção de poluentes. 3. Poluentes da água. 4. Água – Estação de tratamento. 5. Propranolol. 6. Biomassa. I. Souza, Marluce Oliveira da Guarda. II. Santana, Débora Andrade. III. Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências da Vida. Campus I. IV. Título.

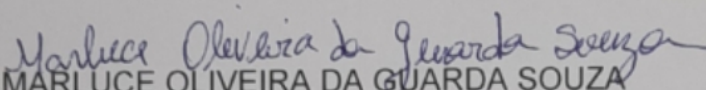
CDD: 628.162

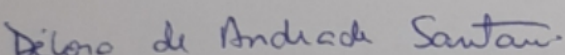
FOLHA DE APROVAÇÃO

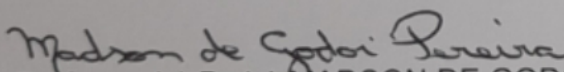
"DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM EFLUENTE MODELO SINTÉTICO"

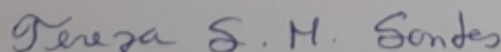
TAÍS PEREIRA DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Farmacêuticas – PPGFARMA, em 26 de setembro de 2023, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Farmacêuticas pela Universidade do Estado da Bahia, conforme avaliação da Banca Examinadora:


Professor(a) Dr.(a) MARLUCE OLIVEIRA DA GUARDA SOUZA
Universidade do Estado da Bahia - UNEB
Doutorado em Química
Universidade Federal da Bahia


Professor(a) Dr.(a) DEBORA DE ANDRADE SANTANA
Universidade do Estado da Bahia - UNEB
Doutorado em Química
Universidade Federal da Bahia


Professor(a) Dr.(a) MADSON DE GODOI PEREIRA
Universidade do Estado da Bahia - UNEB
Doutorado em Química
Universidade Estadual de Campinas


Professor(a) Dr.(a) TEREZA SIMONNE MASCARENHAS SANTOS
Universidade Estadual de Feira de Santana - UEFS
Doutorado em Química
Universidade Estadual de Campinas

DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM EFLUENTE MODELO SINTÉTICO

TAÍS PEREIRA DOS SANTOS

Linha de Pesquisa: Linha I – Prospecção de Fármacos e Recursos Naturais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Farmacêuticas (PPGFARMA), em 26 de setembro de 2023, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Farmacêuticas, pela Universidade do Estado da Bahia (UNEB), conforme avaliação da Banca Examinadora:

Professora. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza
Instituição de atuação: Universidade do Estado da Bahia–UNEB
Doutorado em Química pela Universidade Federal da Bahia– UFBA

Professora. Dra. Débora de Andrade Santana
Instituição de atuação: Universidade do Estado da Bahia–UNEB
Doutorado em Química Analítica pela Universidade Federal da Bahia – UFBA

Professor Dr. Madson de Godoi Pereira
Instituição de atuação: Universidade do Estado da Bahia–UNEB
Doutorado em Ciências (área de concentração em Química Analítica) pela Universidade Estadual de Campinas- Unicamp

Professora Dra. Tereza Simonne Mascarenhas Santos
Instituição de atuação Universidade de Feira de Santana, Bahia–UEFS
Doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas-Unicamp

Dedicatória

A minha mãe e ao meu pai (em memória) que abdicaram de muitas coisas para que eu pudesse estar aqui hoje.

A minha afilhada que ela possa trilhar pelos mais belos caminhos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu bom Deus, por todas as bênçãos e por me fazer seguir nos dias bons e em dias ruins. A minha mãe Guiomar e meu pai Pedro (em memória) por sempre me apoiarem, aos mestres Anderson Silva, Aline Báfica por tanto apoio e incentivo. A meu namorado Henrique, a minha família (Lorena, Carla, Juciney e Mayrla) aos amigos que me deram forças todos os dias (Maísa e Gustavo).

A minha orientadora Marluce da Guarda Souza pela paciência e por dividir tanto conhecimento a minha co-orientadora Débora Santana, pela colaboração e parceria, ao grupo de materiais e catálise do PGQA em especial Vanessa Reis por me acompanhar, Lucas Malone Letícia, Igor e Dona Antônia pelo apoio e ensinamentos.

Aos professores do PPGFARMA pelas aulas e ensinamentos aos meus companheiros nessa jornada por ouvirem e por dividirmos tantas experiências meus amigos Abdon Latif, Daniel Batista, Tainara Macedo e toda a turma V do mestrado.

Minha Gratidão.

RESUMO

Poluentes emergentes incluem compostos farmacêuticos, substâncias de cuidados pessoais, desreguladores endócrinos, produtos químicos industriais, entre outros, podendo, ser classificados como orgânicos e inorgânicos. Tais poluentes não são completamente eliminados nos processos realizados nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e podem chegar aos cursos de água. Assim, torna-se necessário encontrar alternativas para o tratamento dos poluentes. Nesse contexto, no presente trabalho, foi investigado o emprego da fotocatalise heterogênea na degradação de um fármaco amplamente utilizado para tratamento da pressão arterial, o cloridrato de propranolol. Inicialmente, foi necessário estabelecer as condições de processo, incluindo tempo, temperatura, reator e fotocatalisadores mais eficazes, preparar uma solução na concentração 20 mg L^{-1} . Como parte do processo catalítico utilizou-se o dióxido de titânio (TiO_2) e compósitos baseados em TiO_2 /material carbonáceo (obtido partir da semente de manga). Testes de fotólise e adsorção, no reator, foram realizados, nas mesmas condições da fotocatalise. As análises das alíquotas recolhidas em diversos intervalos de tempo foram realizadas por espectrofotometria UV-Vis, e por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O *band gap* de cada amostra foi determinado por Espectroscopia UV-Vis com Reflectância Difusa, verificando que a combinação com biomassa não alterou o *band gap*, significativamente, em relação ao dióxido de titânio. A conversão observada na fotólise foi de aproximadamente 52%, enquanto que ao utilizar TiO_2 , observou-se dificuldade em realizar a quantificação do valor em % da conversão. Por outro lado, os compósitos TiO_2 /material carbonáceo conduziram a conversões do cloridrato de propranolol de 76% (DTB3), 82% (DTB2), e 85% (DTB1), após 120 minutos de teste, utilizando 0,05 g de fotocatalisador e 82% (DTB3), 91% (DTB2), e 90% (DTB1) com 0,1 g da amostra. Ao utilizar a massa de 0,2 g dos compósitos, observou-se dificuldade em separação das partículas, o que inviabilizou as medidas no espectrofotômetro UV-vis. As análises por CLAE mostraram que, provavelmente, são formados subprodutos ao longo da reação, por meio de picos não identificados nos cromatogramas obtidos em diferentes intervalos de tempo. De um modo geral, os ensaios foram, ao todo, de grande relevância, sendo obtidas condições ótimas e sistemas promissores para realização da fotocatalise de fármacos.

Palavras-chave: Fotocatalise Heterogênea; propranolol; Água; Biomassa; Estação de tratamento.

ABSTRACT

Emerging pollutants include pharmaceutical compounds, personal care substances, endocrine disruptors, industrial chemicals, among others, and can be classified as organic and inorganic. These pollutants are not completely eliminated in the processes carried out at sewage treatment plants (STPs) and can reach watercourses. It is therefore necessary to find alternatives for treating these pollutants. In this context, this study investigated the use of heterogeneous photocatalysis in the degradation of a drug widely used to treat blood pressure, propranolol hydrochloride. Initially, it was necessary to establish the most effective process conditions, including time, temperature, reactor and photocatalysts, and to prepare a solution at a concentration of 20 mg L^{-1} . Titanium dioxide (TiO_2) and composites based on TiO_2 /carbonaceous material (obtained from mango seeds) were used as part of the catalytic process. Photolysis and adsorption tests were carried out in the reactor under the same photocatalysis conditions. The aliquots collected at different time intervals were analyzed using UV-Vis spectrophotometry and High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The band gap of each sample was determined by UV-Vis Spectroscopy with Diffuse Reflectance, verifying that the combination with biomass did not alter the band gap significantly in relation to titanium dioxide. The conversion observed in photolysis was approximately 52%, while when using TiO_2 , it was difficult to quantify the conversion value in %. On the other hand, the TiO_2 /carbonaceous material composites led to propranolol hydrochloride conversions of 76% (DTB3), 82% (DTB2), and 85% (DTB1), after 120 minutes of testing, using 0.05 g of photocatalyst and 82% (DTB3), 91% (DTB2), and 90% (DTB1) with 0.1 g of the sample. When using a mass of 0.2 g of the composites, it was difficult to separate the particles, which made UV-vis spectrophotometer measurements impossible. The CLAE analyses showed that by-products are probably formed during the reaction, by means of unidentified peaks in the chromatograms obtained at different time intervals. Overall, the tests were highly relevant, with optimum conditions and promising systems being obtained for carrying out drug photocatalysis.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; propranolol; Water; Biomass; Treatment plant.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AINES- antiinflamatórios não esteróides

BV- banda de valência

BC- banda de condução

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

CL- cromatografia líquida

CLAE- Cromatografia Líquida De Alta Eficiência

CG/MS- Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio

EMBASA-Empresa Baiana de Águas e Saneamento

ETA- Estações de Tratamento de Águas

ETE- Estações de Tratamento de Esgoto

EUA- Estados Unidos da América

FE- fases estacionárias

HPLC/MS- Cromatografia Líquida de Alta Performance acoplada à Espectrometria de Massa

ONU- Organização das Nações Unidas

PPCPs- Produtos Farmacêuticos e de Cuidados Pessoais

PGQA- Programa de Pós-graduação em Química Aplicada

PPGfarma- Programa De Pós-Graduação Em Ciências Farmacêuticas

POA- Processo Oxidativo Avançado

ROS- Espécies Reativas de Oxigênio

SANEP - Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas

SINIS- Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento

UV- Ultra Violeta

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

Figura 1 - Fonte e destino dos poluentes emergentes nos recursos hídricos.	
Figura 2 - Estrutura do cloridrato de propranolol	24
Figura 3- Ciclo do abastecimento da água adaptado de Diagnóstico Temático	27
Figura 4- - Esquema do tratamento convencional da água	27
Figura 5- Esquema representativo da partícula de um semicondutor	30
Figura 6- Dióxido de titânio comercial	32
Figura 7- Constituição do caroço da manga	32
Figura 8- Sistema com lâmpada suspensa e b) lâmpada submersa-	37
Figura 9- Fotocatalisadores utilizados nos testes	39
Figura 10- Conversão-de cloridrato de propranolol em função do tempo de Fotólise	41
Figura 11- obtidas nos ensaios de adsorção no reator	42
Figura 12- Conversão em função do tempo usando 0,1 g	43
Figura 13- Conversão em função do tempo usando 0,05 g	44
Figura 14- Cromatograma de HPLC-DAD da solução padrão do cloridrato de propranolol 10 mg L ⁻¹	46
. Figura 15- Espectros de reflectância difusa em função de Kubelka-Munk	49

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas e farmacêuticas do cloridrato de propranolol	
24	
Tabela 2 - Propriedades do dióxido de titânio nas três formas	30
Tabela 3 - Conversão do cloridrato de propranolol 20 mg L ⁻¹ em 120 minutos	44
Tabela 4- Resultado da cromatografia dos pontos 30, 60, 90 e 120 minutos da fotocatalise heterogênea	46
Quadro 1- Problemas associados à contaminação por fármacos no meio ambiente	22
Quadro 2- Fármacos presentes no ambiente aquático	25
Quadro 3- Classificação dos POAs	31
Quadro 4- Fotocatalisadores utilizados nos testes fotocatalíticos	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO GERAL	17
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	Qualidades da água	18
3.2	POLUENTES EMERGENTES	20
3.3	Impactos ambientais dos poluentes emergentes fármacos	22
3.4	FÁRMACOS PRESENTES NA ÁGUA	24
3.5	Cloridrato de Propranolol	26
3.5	TRATAMENTO DE EFLUENTES	28
3.6	Processos oxidativos avançados empregados no tratamento da água	30
3.7	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	31
3.8	Fotocatalisadores	32
3.6	MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO PARA CONTAMINANTES EMERGENTES	36
3.7	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Materiais	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
5	MÉTODOS	38
5.1	Avaliação fotocatalítica	38
	Testes preliminares	38

5.1	Testes fotocatalíticos nas condições estabelecidas	40
6	TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS APÓS TESTES FOTOCATALÍTICOS	41
6.1	Espectroscopia UV-Visível	41
6.2	Cromatografia Líquida De Alta Eficiência	42
7	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	42
7.1	Espectroscopia UV-Vis com Reflectância Difusa	42
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
8.1	Avaliação preliminar	42
8.2	Testes de adsorção	44
8.3	Testes fotocatalíticos nas condições estabelecidas	45
9	ANÁLISE DO EFLUENTE DO TESTE FOTOCATALÍTICO DO PROPANOLOL POR HPLC	48
	ESPECTROSCOPIA UV-VIS COM REFLECTÂNCIA DIFUSA	51
10	CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
	Referências	54

1 INTRODUÇÃO

A presença de compostos farmacêuticos, ativos no ambiente aquático, tem sido relatada desde 1980. Esses compostos representam uma preocupação ambiental emergente e apresentam-se como um desafio significativo para os sistemas de tratamento de água potável, efluentes e águas de reuso. Esses produtos farmacêuticos têm efeitos fisiológicos em humanos, na flora e na fauna, onde seus efeitos sinérgicos ainda não são totalmente conhecidos (Ponkshe, Thakur *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2010). Esses fármacos e seus metabólitos são identificados como contaminantes ambientais de preocupação crescente (Perkons *et al.*, 2021).

A crescente urbanização e industrialização são fatores primordiais no aumento da quantidade de poluentes depositados em águas residuais e potáveis, aumentando, assim, a necessidade de controle. Os poluentes incluem compostos farmacêuticos, substâncias de cuidados pessoais, desreguladores endócrinos, produtos químicos e industriais, entre outros, que podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos (Gondi *et al.*, 2022).

Durante a Assembleia Geral realizada em 2015, pela Organização das Nações Unidas- ONU foram estabelecidos alguns objetivos que devem ser cumpridos até 2030, dentre eles destacam-se a melhoria na qualidade, disponibilidade de saneamento e gerenciamento da água. A meta é reduzir a poluição e eliminar ou diminuir os despejos de produtos químicos, assim reduzindo a quantidade de águas residuais não tratadas, garantindo reuso seguro para todos (D'inverno *et al.*, 2018).

Estudos sobre produtos farmacêuticos e seus metabolitos são importantes para o meio ambiente. Visto que esses compostos podem contaminar os corpos d'águas superficiais, por exemplo, rios, lagos e, em algumas regiões, nas águas do mar. Desta forma, os poluentes emergentes, que não são totalmente eliminados, atingem os cursos de água. Várias técnicas de detecção laboratorial são empregadas para monitorar a poluição das águas como: medida de pH, análises espectroscópicas, condutividade e turbidez, (Yadava *et al.*, 2019; Grzegorzcyk *et al.*, 2022).

As normas regulamentadoras pela Secretaria de Saúde Pública trazem a última atualização a PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021, que abordam os valores máximos para algumas substâncias químicas (BRASIL, 2021). Há padrões

estabelecidos para classificação dos corpos d'água no Brasil, porém ainda não existe uma legislação voltada para os níveis de medicamentos na água para consumo humano devido à ausência de dados toxicológicos conclusivos (Veras *et al.*, 2019; Marson *et al.*, 2022). Estudos recentes identificaram o cloridrato de propranolol um anti-hipertensivo que é comumente utilizado em águas fluviais no norte do Brasil em concentrações de 26 ng L⁻¹ (Nascimento *et al.*, 2021).

As Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) convencionais são incapazes de eliminar muitos dos compostos encontrados nas águas residuais. (Rogowska *et al.*, 2020). Isto impulsionou o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas eficazes como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que se destacam pela possibilidade de redução dos poluentes orgânicos, decompondo produtos potencialmente perigosos e transformados em espécies menos nocivas (Motamedi *et al.*, 2022).

Nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), destacam-se a ozonização catalítica, fenton, fotocatalise heterogênea e a oxidação de persulfato. Que são baseados em reações catalíticas e consideradas estratégias alternativas altamente eficazes para a remoção de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no ambiente aquático. Essas técnicas são reconhecidas por seu forte potencial de oxidação e ampla aplicabilidade (Dong *et al.*, 2022).

Estudos voltados para o emprego da fotocatalise na remoção de poluentes vêm aumentando e bem como os debates sobre a eficácia no tratamento de águas residuais. Desde a sua descoberta na década de 1970, a fotocatalise se destaca por envolver uma tecnologia com boa relação custo/benefício e ser ambientalmente amigável (Long *et al.*, 2020). Como uma tecnologia pertencente aos POAs, a fotocatalise heterogênea possui vantagens interessantes como a utilização da irradiação solar, e reutilização do potencial catalisador chamados de semicondutores (Djouadi *et al.*, 2018; Paredes *et al.*, 2019).

Os semicondutores são sólidos que consistem em uma rede tridimensional infinita de átomos. Eles possuem duas bandas principais: a banda de valência (BV), que possui a menor energia, e a banda de condução (BC), que possui a maior energia. Entre essas bandas, existem intervalos de energia nos quais não existe estados eletrônicos "permitidos", cada um desses intervalos é conhecido como bandgap (Marques, Stumbo, Canela, 2017).

Um semicondutor bem utilizado é o dióxido de titânio (TiO₂), utilizado em forma de mistura completa ou suspenso, o que estabelece diversas vantagens como maior área superficial

sua estabilidade física, química e biológica, baixo custo, possui baixa toxicidade e apresenta alta atividade fotocatalítica. Porém, diversos autores descrevem sobre a dificuldade em trabalhar com este material, devido à aplicação do TiO_2 suspenso ser muito limitada, tanto em escala piloto, quanto em escala real, pois o pequeno tamanho do catalisador dificulta sua recuperação ao final do tratamento, o que acaba por reduzir seu potencial de reutilização e comprometendo a qualidade do efluente tratado. A fim de superar esta desvantagem, são apresentadas técnicas de imobilização de partículas de TiO_2 em diferentes materiais e associações (Borges *et al.*, 2016; Murgolo *et al.*, 2019).

Diante dessa limitação alguns trabalhos apresentam para utilização do TiO_2 alternativas com formas de imobilização em suporte, utilizando diferentes materiais como vidro, zeolitas, materiais cerâmicos, entre outros. A incorporação a uma matriz carbonácea oriunda de biomassa, também é uma possibilidade como semente de manga, bagaço de cana e outros materiais, o que resulta em um material alternativo para emprego na fotocatalise heterogênea (Nascimento *et al.*, 2020; Da Silva *et al.*, 2017).

A escolha para trabalhar com essa temática decorre da necessidade em contribuir com os estudos sobre a degradação de compostos farmacêuticos presentes no ambiente aquático, utilizando a fotocatalise heterogênea.

Estudos chamam a atenção para a classe dos anti-hipertensivos, desde que 1,39 bilhões de pessoas adultas no mundo (31,1%) tinham hipertensão em 2010. Pesquisas demonstram haver prevalência maior de hipertensos em países de baixa renda e trabalhos apontam impactos causados por traços de vários produtos farmacêuticos e outros contaminantes lançados nos efluentes que contaminam as águas superficiais, o solo, águas e, finalmente, o abastecimento de água potável (Mills; Stefanescu; He, 2020; Beijer *et al.*, 2017)

A partir do conhecimento sobre a ocorrência de fármacos nos efluentes domésticos, esta dissertação avaliou o emprego da fotocatalise heterogênea na degradação do cloridrato de propranolol, empregando fotocatalisador oriundo de uma matriz carbonácea e utilizando efluente modelo sintético como modelo.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o emprego da fotocatalise heterogênea na degradação do composto farmacêutico cloridrato de propranolol, utilizando um efluente sintético como modelo.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Investigar as condições do teste fotocatalítico: massa do fotocatalisador e concentração do fármaco empregando dióxido de titânio comercial;

Investigar as condições do teste fotocatalítico: massa do fotocatalisador e concentração dos fármacos empregando compósitos baseados em dióxido de titânio comercial e biomassa;

Avaliar a eficiência da fotocatalise heterogênea na degradação do fármaco;

Acompanhar a degradação dos fármacos e a formação de subprodutos da reação, utilizando a espectroscopia UV-Vis e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Qualidades da água

Um dos principais desafios para os países em desenvolvimento é lidar com a poluição das águas. Estima-se que grande parte dessa poluição afeta um terço dos rios, segundo dados do programa das Nações Unidas, que trata sobre o meio ambiente e destaca diversos poluentes orgânicos e nutrientes como descargas de águas residuais do esgoto doméstico (Loi *et al.*, 2022).

A Lei nº 14.026/2020 criada para que todas as esferas de Governo (federal, estadual e municipal), os órgãos da Administração Pública e a sociedade civil possam somar esforços para universalizar o acesso e a efetiva prestação do serviço público de saneamento básico (BRASIL 2020). Assim também há a Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011 que trata diretamente das condições e dos padrões de lançamento de efluentes, e estabelece valores de concentração de parâmetros orgânicos e inorgânicos.

Chiang e colaboradores (2021) afirmam que, apesar das inúmeras tecnologias e políticas relacionadas à água aplicada ao longo de um sistema de abastecimento hídrico para manter a qualidade desse recurso, os impactos gerados tornam-se um alvo crítico para o controle da poluição. Embora as tecnologias de monitoramento e mitigação hídrica tenham avançado de forma contínua em todo o mundo, as soluções institucionais para lidar com a poluição nas nascentes variam em diferentes contextos históricos, políticos e econômicos.

A importância da água como fator determinante no contexto ambiental tem gerado a necessidade de reavaliar conceitos, a fim de possibilitar uma abordagem que abranja todas as fases do ciclo de abastecimento hídrico, desde a captação até o uso pelo consumidor final. Está cada vez mais claro que o aprimoramento dos sistemas de monitoramento da qualidade da água requer uma colaboração e alianças crescentes entre diferentes departamentos, setores e organizações que permita a integração de dados e a produção de informações úteis para a tomada de decisão (Roncalli *et al.*, 2019).

Os excessos verificados em relação aos limites dos parâmetros físicos, químicos e biológicos como pH, temperatura, turbidez, sólidos totais, coliformes, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), alcalinidade, entre outros, podem ocasionar uma ameaça à saúde

humana e, assim, uma avaliação desses parâmetros é essencial, para a qualidade da água (Hossain; Patra, 2020).

Boelee e colaboradores (2019) relatam a prática da gestão da água, que deve atuar na saúde humana de diversos modos, incluindo o abastecimento de água potável e saneamento. Com tais práticas, espera-se evitar doenças advindas das fezes e a reduzir a carga de patógenos no meio ambiente.

Existem diversas técnicas de desinfecção para o tratamento das águas residuais, como a ozonização e cloração, porém, o tratamento com UV se mostra uma tecnologia mais aplicada nas Estações de Tratamento Águas (Paredes *et al.*, 2019). A avaliação da qualidade da água, saneamento e do ar demonstra a necessidade de fortalecer os sistemas de monitoramento e aprimorar a aplicação de tecnologias e comunicações. Isso implica em estender o uso desses sistemas para diversos níveis da sociedade (Roncalli *et al.*, 2019).

Atualmente, preocupações com a alta demanda de água potável e a crescente urbanização e pesquisas sobre os poluentes emergentes denotam uma procura maior pela qualidade de vida, gerando percepções e entendimentos sobre a preservação ambiental (Chiang *et al.*, 2021). Vergili e colaboradores (2019) relatam algumas propriedades dos fármacos presentes nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) que podem dificultar o processo de remoção. Os tratamentos tradicionais, não conseguem remover por completo os compostos farmacêuticos, sendo esses compostos ativos considerados poluentes emergentes.

Com o crescimento e desenvolvimento humano e à medida que a indústria e a economia se tornam mais significativas na sociedade o ciclo natural da água tornou-se ineficaz. De forma que controlar a poluição da água é essencial para evitar mais danos a todas as formas de vida na Terra, incluindo os seres humanos (Priyadharshini *et al.*, 2022).

A prevenção da deterioração dos corpos d'água é uma questão urgente nos dias de hoje. Entre outras questões, é necessário monitorar com precisão a presença de uma grande variedade de contaminantes orgânicos, a fim de preservar o estado ecológico dos ecossistemas aquáticos. Neste contexto, os produtos farmacêuticos são uma preocupação atual devido ao seu uso generalizado e detecção frequente no ciclo da água (Fonseca *et al.*, 2020).

3.2 POLUENTES EMERGENTES

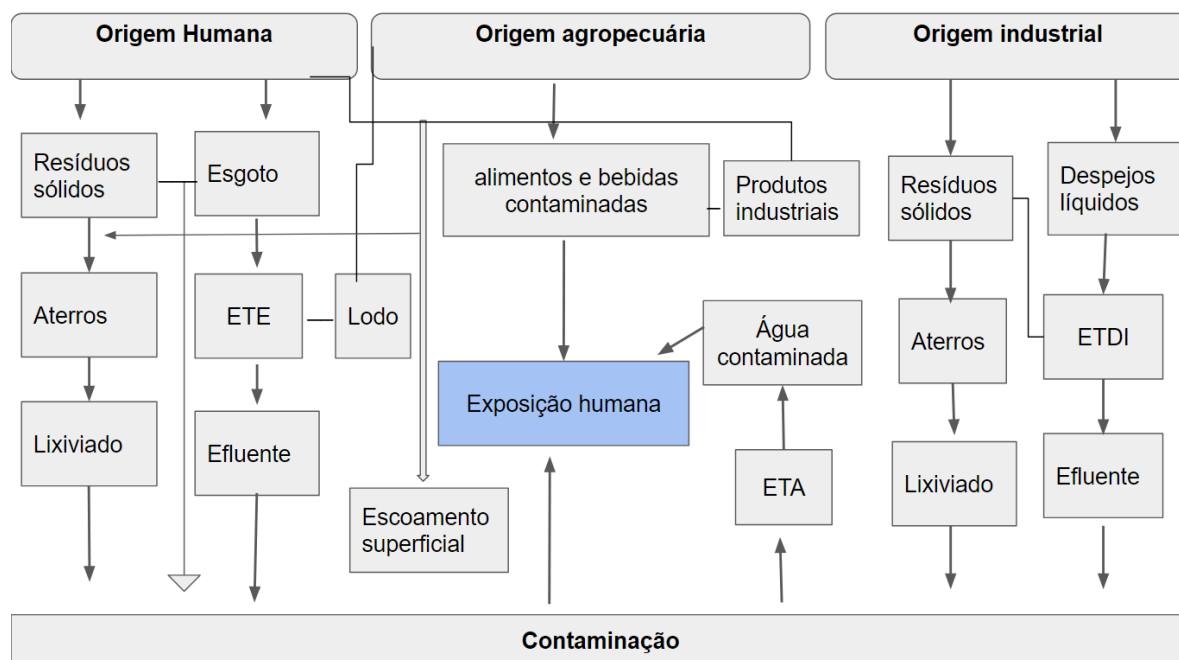
Os poluentes emergentes são substâncias para as quais não há monitoramento, que, atualmente, necessitam de controle. Fontes mais importantes desses poluentes, no meio ambiente, advêm das atividades industriais e domésticas (Egbuna *et al.*, 2021). Estes contaminantes são identificados como novos grupos de produtos químicos, que ainda não foram regulamentados ou não obtiveram registro na autoridade regulamentadora de descargas, sendo os impactos causados na saúde ainda não totalmente conhecidos (Ahmad e Danish, 2018).

Incluindo diversos produtos como químicos industriais, surfactantes, produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal, os poluentes emergentes se destacam pelo alto nível dos impactos ambientais que podem causar (Enyoh *et al.*, 2020). Os produtos farmacêuticos e de cuidados especiais tornam-se poluentes emergentes devido à utilização crescente em humanos e animais. Por outro lado, as estações de tratamento de água residuais descarregam em corpos d'água com e sem tratamento (Ahmad *et al.*, 2022).

Ziembowicz e kida, (2022) apresentam uma relação de micropoluentes presentes na água e destacam os produtos farmacêuticos, inibidores de corrosão, pesticidas, surfactantes, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e ftalatos. Estes que nas últimas décadas, tem se destacado nas pesquisas sobre detecção e remoção no ambiente aquático.

Geissen e colaboradores (2015) descrevem, em seu trabalho, pontos-chave sobre os poluentes emergentes serem persistentes ou bioacumuláveis, estando, possivelmente, associados a problemas de saúde como toxicidade renal, neurotoxicidade e carcinogênese. Lima e coautores (2017) descrevem como produtos farmacêuticos, aqueles advindos das atividades humanas (uso de medicamentos, produtos de limpeza e higiene pessoal), ligados a agropecuária (aplicação de promotores de crescimento animal, drogas de uso veterinário e pesticidas) e da indústria (farmacêutica, tecido e cosméticos) podem atingir corpos d'água via lançamento de lixiviados de aterro (Figura 1).

Figura 1- Fonte e destino dos poluentes emergentes nos recursos hídricos



Fonte: Adaptado de Lima et al. (2017)

Montagner; Vidal e Acayabab, (2017) refletem, em seu trabalho, sobre o Brasil apresentar os fármacos residuais como a segunda classe mais estudada. Porém, o país não conta com programas oficiais voltados aos contaminantes emergentes. A prática e utilização dos medicamentos são realizadas também em casa, contribuindo para a liberação desses poluentes e seus metabólitos para as estações de tratamento de águas residuais municipais, com a inevitável liberação desses compostos para o ambiente aquático (Chatzimpaloglou *et al.*, 2022)

A contaminação da água pode ser causada de várias formas, incluindo o rápido desenvolvimento das indústrias, o descarte de resíduos industriais as fontes mais poluidoras. Além disso, cerca de dois milhões de toneladas de metais tóxicos, corantes e outros resíduos biológicos de origem diversa estão sendo jogados fora todos os dias no oceano em todo o mundo, causando diversos impactos ambientais (Saravanan *et al.*, 2022).

As Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) não foram projetadas com a finalidade de remover esses contaminantes; portanto, podem representar uma das principais fontes de lançamento no meio ambiente. O destino dos micropoluentes nas ETEs

ainda não é totalmente conhecido; portanto, mais investigações são necessárias para avaliar se é possível explorar as unidades de tratamento existentes para reduzir as concentrações dos micropoluentes (Chiavola; Tedesco; Boni, 2017).

3.3 Impactos ambientais dos poluentes emergentes fármacos

Durante as últimas décadas, a produção e o consumo de compostos farmacêuticos aumentaram significativamente. O que gerou a utilização de grandes volumes de compostos farmacêuticos para a prevenção e tratamento de doenças em humanos e animais (Ghafoori *et al.*, 2015).

Alguns compostos orgânicos e inorgânicos são descartados de forma irregular no meio ambiente, ocasionando doenças perigosas e podendo levar até a morte. Os fármacos também estão presentes de várias formas no meio ambiente, contaminando tanto o solo quanto águas superficiais (Karthik *et al.*, 2022).

Os produtos farmacêuticos desenvolvem um papel preponderante na saúde e no bem-estar dos seres humanos, porém, como diversos produtos eles acabam por se tornar resíduos, aparecendo de maneira inadequada no meio ambiente, detectados e identificados como contaminante de águas superficiais e subterrâneas, tornando-se um problema de escala global (González-gonzález *et al.*, 2022).

Apesar de apresentarem concentrações baixas, esses contaminantes são uma ameaça ao ecossistema. Com os avanços na detecção desses poluentes, pode-se observar diversos problemas (Quadro 1) associados à contaminação ambiental (Starling; Amorim; Leão, 2019).

Quadro 5- Problemas associados à contaminação por fármacos no meio ambiente

Feminização de peixes machos
Mudanças comportamentais em peixes
Distúrbios neurológicos, reprodutivos e imunológicos em animais.
Cânceres
Genes resistentes a antibióticos em bactérias
Obesidade, doenças cardíacas e desenvolvimento de diabetes tipo 2 em humanos
Redução da diversidade de macroinvertebrados em rios
Extinção de aves

Fonte: Adaptado de Starling; Amorim; Leão, (2019)

Os efeitos causados a partir da exposição a estes contaminantes gera grande preocupação, sabendo o que a exposição contínua a estes poluentes emergentes pode causar nos seres vivos. É o que destaca Bottoni e Caroli, (2018) em seu trabalho, que trata sobre a feminização de peixes machos e apontam que a causa é devido à exposição a estrogênios ou a ingestão de frutos-do-mar contaminado.

Também foi observado, no trabalho de Parolini (2020), que a indução de algumas drogas farmacêuticas como naproxeno, ácido acetilsalicílico, paracetamol, diclofenaco, em invertebrados aquáticos, causaram inibição do crescimento e problemas reprodutivos, juntamente com diminuição da estabilidade nos lisossomos e poucas enzimas, juntamente com fragmentação frequente do DNA.

A contaminação por fármacos é detectada em águas de resíduos domésticos, águas superficiais e subterrâneas, chegando a ser encontrado até mesmo na água potável. Esses poluentes podem ter efeito nocivo e tóxico perante a biota marinha (Baciak *et al.*, 2016). González-González e colaboradores (2022) também trazem, em seu trabalho, a preocupação com a exposição aos antibióticos, que, quando liberados no meio ambiente, podem causar efeitos irreversíveis e de longo prazo aos microorganismos, causando troca genética e resistência de patógenos.

Xie e colaboradores (2019) afirmam em seu trabalho que os β -bloqueadores contêm toxicidade aguda e crônica, tornando-se prejudiciais aos organismos aquáticos e à saúde humana. Também permanecem no ambiente aquático por bastante tempo, como resultado, oferecem um novo desafio aos processos tradicionais de tratamento de água.

A ocorrência de fármacos pode levar a efeitos prejudiciais à fauna aquática, o que pode acarretar danos morfológicos, metabólicos e alterações sexuais. Há relatos de efeitos danosos na produção de esperma e feminização de peixes machos, uma diminuição na capacidade de reprodução e até óbitos e danos à continuação da espécie (Lima *et al.*, 2017).

O trabalho de Li e colaboradores (2022) apresentou um estudo sobre os efeitos neurotóxicos do cloridrato de propranolol em organismos aquáticos, identificando redução de neurônios no peixe-zebra recém-nascido, desenvolvimento incompleto e comportamento anormal. Deve-se enfatizar que os produtos farmacêuticos que afetam o comportamento e a reprodução são grande ameaça para os organismos aquáticos e podem levar à destruição de toda a população de peixes (Godlewska *et al.*, 2020).

3.4 FÁRMACOS PRESENTES NA ÁGUA

O monitoramento de resíduos de fármacos no meio ambiente é de grande interesse, uma vez que muitas dessas substâncias são detectadas em ecossistemas aquáticos. A presença desses fármacos e seus metabólitos nas águas superficiais pode indicar a contaminação advinda das estações de tratamento de esgoto. Após a administração, a maioria dos fármacos é excretada pelos seres humanos no sistema de esgoto doméstico, e, em algumas situações, essas substâncias podem ser resistentes aos métodos tradicionais de tratamento da água (Bila *et al.*, 2003).

Os primeiros estudos sobre a ocorrência de fármacos no meio ambiente remetem à década de 1970, nos Estados Unidos da América (EUA), onde pesquisadores encontraram traços de medicamentos cardiovasculares, anticoncepcionais e analgésicos em águas residuais. Já no Brasil, os primeiros trabalhos são datados da década de 1990 com trabalhos que avaliavam o ETE-penha no Rio de Janeiro (Lima *et al.*, 2017).

Bottoni; Caroli (2018) afirmam em seu trabalho, que os medicamentos são, por definição, biologicamente ativos e resistentes à biodegradação. Resíduos e metabólitos de produtos farmacêuticos podem, portanto, poluir significativamente o meio ambiente, os produtos alimentícios e representar uma séria ameaça à saúde humana e ao meio ambiente. Diversos produtos farmacêuticos, incluindo antibióticos, reguladores lipídicos, betabloqueadores e antidepressivos, são atualmente consumidos por seres humanos e

encontrados no ambiente aquático, (Quadro 2). Do grande número de moléculas disponíveis, diversos compostos são utilizados tanto na medicina humana quanto na veterinária (Chiffre *et al.*, 2016).

Quadro 6- Fármacos presentes no ambiente aquático

Medicamento	Classe dos medicamentos	Autor/ano
Cetoprofeno	Anti-inflamatório não esteroidal (AINES)	Djouadi <i>et al.</i> , 2018
Trimetoprima, metoprolol e carbamazepina	Antibacteriano/ Betabloqueador/ antiepilético	Paredes <i>et al.</i> , 2019
Diclofenaco, atenolol, propranolol,	AINE/ betabloqueadores	Rueda-Márquez <i>et al.</i> , 2020
Metoprolol	Betabloqueador	Neves <i>et al.</i> , 2019

Fonte: Autoria própria

Em seu trabalho, Bansal; Verma; Talwar (2018) citam que, com surgimento de novas drogas farmacêuticas, como, por exemplo, os antibióticos aumentam o índice de contaminação da água potável, devido aos métodos de tratamento convencionais não serem tão eficazes. Em países em desenvolvimento, situações como más condições de higiene e o alto consumo de fármacos podem levar a uma situação ainda mais grave segundo os autores.

Trawiński; Skibiński (2019) destacam uma preocupação com o aumento do uso de fármacos psicotrópicos, cujo tratamento quase sempre é feito por longos períodos o que pode levar à identificação desses compostos nos seres aquáticos. Gurung e colaboradores (2019) encontraram resultados promissores em seu trabalho, utilizando apenas 5% do fotocatalisador Ag₂O/P-25 com amostras de efluente real identificado com carbamazepina, um fármaco antiepilético e o diclofenaco um anti-inflamatório comumente utilizado.

O trabalho de Jallouli e colaboradores (2018) trazem debates sobre os anti-inflamatórios não esteroides (AINES), que possuem uma grande utilização como o ibuprofeno, prescrito para tratar febre, enxaqueca, dores musculares e artrite. E esses autores afirmam que os testes fotocatalíticos utilizando TiO₂ foram eficientes na remoção do ibuprofeno das águas residuais da indústria farmacêutica, porém foi menos eficaz no tratamento do efluente da estação de esgoto.

O trabalho de Neves e colaboradores (2019) trata diretamente da fotocátalise heterogênea do metoprolol, um fármaco β bloqueador, utilizando as porfirinas, que são

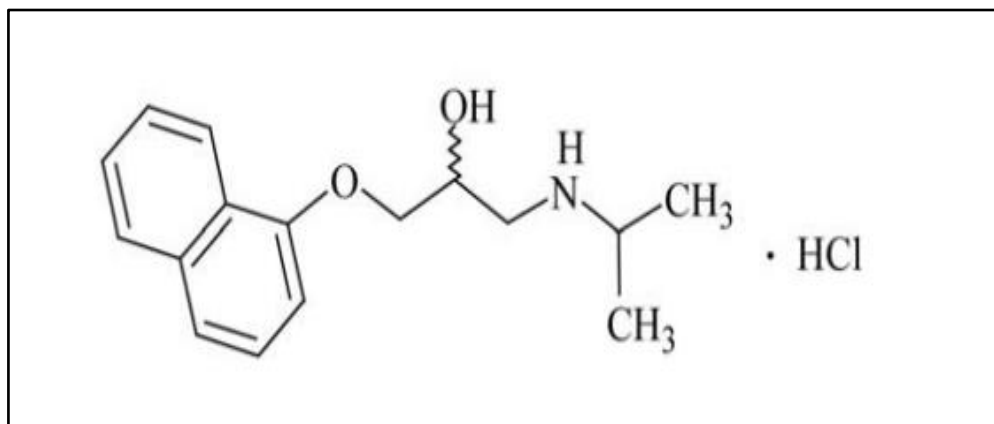
conhecidas como fotossensibilizadores eficazes e podem ser uma alternativa interessante no fototratamento. Como resultado observou-se uma redução de quase 90% do metoprolol após os testes.

3.5 Cloridrato de Propranolol

Utilizado para tratar problemas cardiovasculares, o propranolol (Figura 2) é um Betabloqueador não seletivo, que se destaca como um dos medicamentos mais prescritos para doenças como hipertensão, arritmias cardíacas e até episódios de enxaqueca. Novos estudos apontam o propranolol como terapia de primeira escolha para tumor vascular benigno, que acomete crianças, denominado hemangioma infantil (Bialek *et al.*, 2021).

Os fármacos pertencentes à classe dos betabloqueadores têm propriedades farmacodinâmicas ligadas à seletividade cardíaca, propriedades vasodilatadoras e atividades parcialmente agonistas (Laurent, 2017). Como classe mais utilizada, os betabloqueadores exercem a função de antagonista dos receptores beta adrenérgicos, que reduz o tônus adrenérgico do músculo cardíaco e das células marca-passo (Alsagaff; Mulia, 2021).

Figura 2- Estrutura do cloridrato de propranolol



Fonte: Farmacopeia brasileira 6ª edição

No Brasil, esse fármaco pertence à Lista Nacional de Medicamentos Essenciais, que representa um amplo acesso e consumo pela população. No que diz respeito a

farmacocinética o Propranolol é de liberação imediata, possui pico de concentração plasmática de 1 a 1,5 horas após a administração e meia-vida de 4 a 6 horas (Martins *et al* 2018).

Fármaco altamente lipofílico identificado como base fraca (Tabela 1), o cloridrato de propranolol, após a administração oral, é absorvido pelo trato gastrointestinal (Al Shaker *et al.*, 2017). Altamente solúvel e altamente permeável, o cloridrato de propranolol é quase completamente absorvido após administração oral ($95 \pm 5\%$), mas, devido ao intenso metabolismo no fígado, sua biodisponibilidade é baixa (Kurćubić *et al.*, 2021).

Tabela 1- Propriedades físico-químicas e farmacêuticas do cloridrato de propranolol

Fórmula molecular	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂
Peso molecular [g/mol]	295.8
Log Pow	3.21
pKa	9.23

Fonte: Adaptado de Majid 2021

O fármaco possui taxa de degradação baixa nas estações de tratamento chegando a 20% devido à inefetividade nos processos de remoção. Estudos sobre os efeitos tóxicos em organismos marinhos, com as ostras mostraram danos em concentrações mais baixas que 10 ng L^{-1} quando expostas ao propranolol (Wang *et al.*, 2021)

Pišťková e colaboradores (2015) relatam estudos feitos com Betabloqueadores, que evidenciam o cloridrato de propranolol como composto de maior toxicidade aguda em organismos aquáticos e parte em toxicidade crônica é o efeito adverso que o propranolol pode vir a causar no sistema cardiovascular e também afetar na reprodução dos peixes.

O cloridrato de propranolol aparece no topo das listas referentes aos produtos caracterizados com risco significativo para o ambiente, sendo este medicamento tem sido detectado com frequência nos efluentes (Sumpter *et al.*, 2021). Pesquisas como as de Phan e colaboradores (2022) destacam que o propranolol pode afetar as algas verdes inibindo processos de fotossíntese, diminuindo as taxas de crescimento e interfere na reprodução de alguns animais aquáticos.

Djouadi e colaboradores (2018) destacam que tem crescido o número de pesquisas que tratam da ocorrência de Produtos Farmacêuticos e de Cuidados Pessoais (PPCPs) em sistemas aquáticos. Parte dos PPCPs não é eliminada com os tratamentos convencionais.

3.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Mais de 93,4% dos brasileiros, que vivem em cidades, são atendidos pela rede pública de abastecimento de água, um bem finito e que se torna indispensável para a sobrevivência das espécies. A água, que chega às residências, comércio e indústrias, após o uso, se transformam em esgoto e deve seguir para tratamento antes de ter seu retorno aos corpos hídricos (SINIS, 2020).

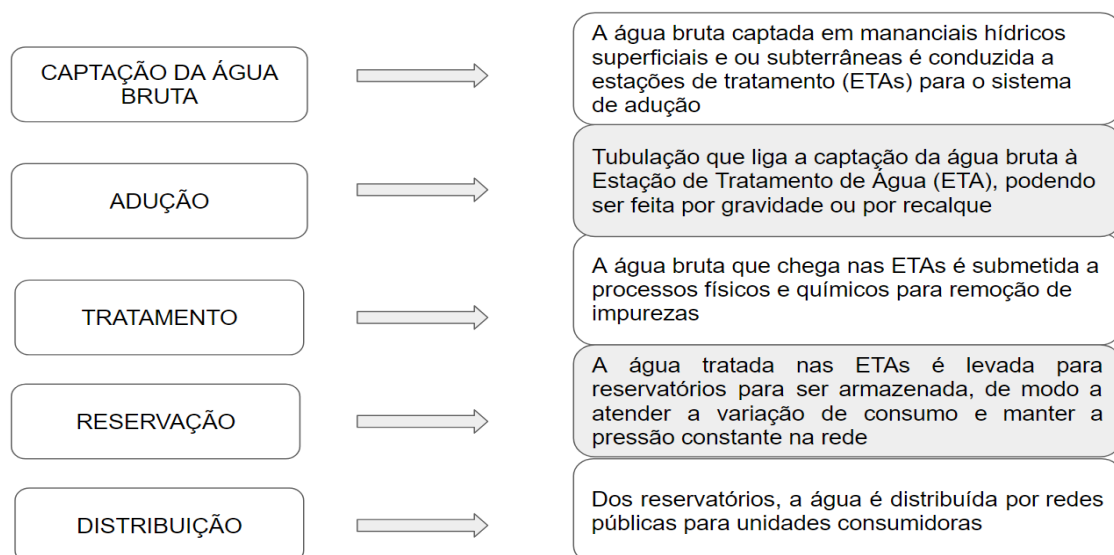
Efluentes industriais, agrícolas e municipais são comumente conhecidos como as principais fontes poluidoras, espalhando um grande volume de contaminantes no meio ambiente. Poluentes orgânicos recalcitrantes, incluindo produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, pesticidas, surfactantes e hormônios representam um vasto grupo de contaminantes (Motamedi *et al.*, 2022).

Gruchlik; Linge e Joll (2018) indicam que há poucos estudos sobre a remoção de micropoluentes e, ainda, que as análises em águas residuais se concentram nos processos como lodo ativado ou biorreatores de membrana. Os métodos de tratamento convencionais envolvem a remoção de sólidos em suspensão a partir de processos de floco-coagulação e decantação, sendo ineficazes na remoção de poluentes emergentes já que as práticas utilizadas não têm essa finalidade (Padovan *et al.*, 2021).

O ciclo do abastecimento de água (Figura 3) é composto por cinco etapas principais: captação de água bruta, adução, tratamento, reserva e distribuição de água tratada. O esgoto coletado é tratado por processo biológico e segue como efluente livre de carga orgânica e microorganismos, utilizando as bactérias como principal agente de tratamento.

Segundo Archer e colaboradores (2021), a ocorrência destes poluentes deve-se às características físico-químicas e seu alto consumo pela população e, ainda, enfatiza que as tecnologias existentes não são totalmente eficazes na remoção do grande número de poluentes relatados continuamente nos últimos anos.

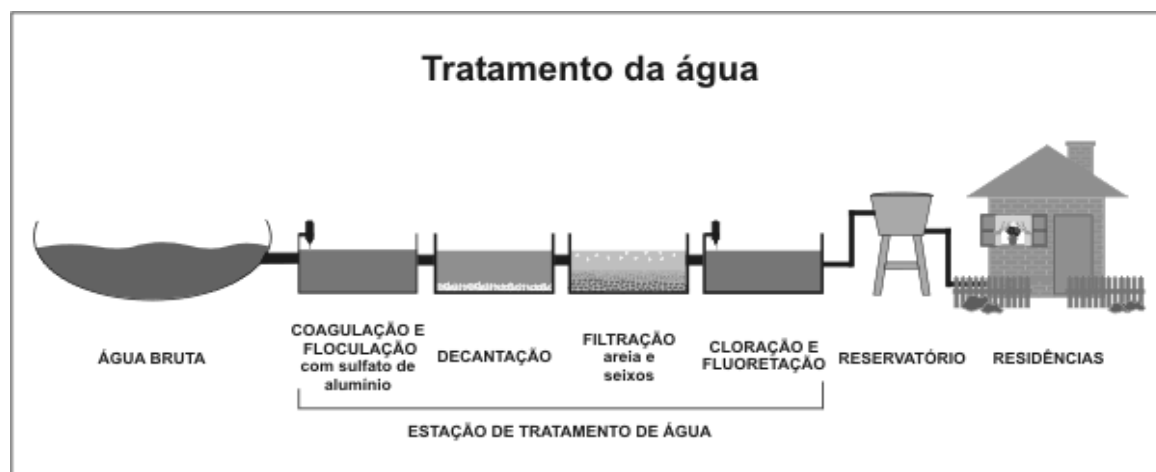
Figura 3- Ciclo do abastecimento da água adaptado de Diagnóstico Temático



Fonte: Adaptado de Serviços de Água e Esgoto, 2023

As estações de tratamento convencionais (Figura 4) se empenham na função de remover compostos como carbono, nitrogênio, fósforo, e organismos microbiológicos que são facilmente biodegradáveis (Santos *et al.*, 2020).

Figura 4-Esquema do tratamento convencional da água



Fonte: SANEP, 2023

3.6 Processos oxidativos avançados empregados no tratamento da água

Diversos trabalhos na literatura relatam o aumento na contaminação da água, que, de certa forma, impulsiona o desenvolvimento de novos métodos para o tratamento da água e os Processos Oxidativos Avançados (POAs) estão dentre novos métodos que são considerados uma tecnologia emergente (John *et al.*, 2021). O processo de oxidação avançada envolve a liberação de espécies reativas de oxigênio em quantidades suficientes para tratar os efluentes. As espécies reativas facilmente oxidam outras moléculas, sendo esses radicais a chave para iniciar o processo de oxidação avançada (Saravanan *et al.*, 2022).

Durante os Processos Oxidativos Avançados (POAs), ocorre a mineralização dos poluentes orgânicos, transformando-os em substâncias menos prejudiciais ou inertes. Esses processos são utilizados no tratamento de águas residuais e formam um radical hidroxila de tempo de vida curto, com a finalidade de oxidar e destruir uma variedade de poluentes orgânicos em água e em efluentes (Pereira *et al.*, 2020).

Trabalhos como o de Araújo e colaboradores (2016), apontam vantagens e desvantagens na utilização dos POAs. Condições operacionais de temperatura, poder oxidante, versatilidade, eficiência, menor dano ao meio ambiente e mineralização total dos poluentes são vantagens apresentadas. E, como desvantagens, o trabalho cita as limitações econômicas, que estão relacionadas a custos elevados da fonte de radiação UV.

Dong e colaboradores (2022) destacam em seu trabalho que, embora várias tecnologias baseadas em POA possam ser usadas para reduzir as concentrações de poluentes aquosos a níveis aceitáveis, suas limitadas eficiências de processo e altas taxas de consumo de energia continuam sendo as principais preocupações para aplicações extensas. Os processos oxidativos avançados (POAs) utilizados são especialmente os fotoinduzidos, como UV/H₂O₂, UV/O₃, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea e homogênea, que auxiliam no tratamento de águas residuais (Kulišťáková, 2023).

Os POAs têm se tornado destaque na remoção e desinfecção de águas e efluentes, realizando a degradação de contaminantes. Entretanto, ao utilizar essas alternativas para a degradação de poluentes, podem-se gerar produtos até mesmo mais tóxicos que os compostos originais e menos biodegradáveis, tornando-se um ponto crucial, que deve ser avaliado quando se trabalha com tecnologias para tratamento de água (Vallejo *et al.*, 2015).

Araújo e colaboradores (2021) destacam que os POAs propícios para degradação e mineralização dos poluentes são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos (Quadro 3) como: foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2^+/\text{UV}$), ozônio (O_3), fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV), e/ou ultravioleta.

Quadro 7- Classificação dos POAs

Sistemas Heterogêneos	Com irradiação	$\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ - $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ - TiO_2/UV
	Sem irradiação	Eletro-Fenton- Eletroquímico
Sistemas Homogêneos	Com irradiação	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ - Foto-Fenton - O_3/UV
	Sem irradiação	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2^+$ - $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ - Cavitação

Fonte: Adaptado de Araújo et al., (2021)

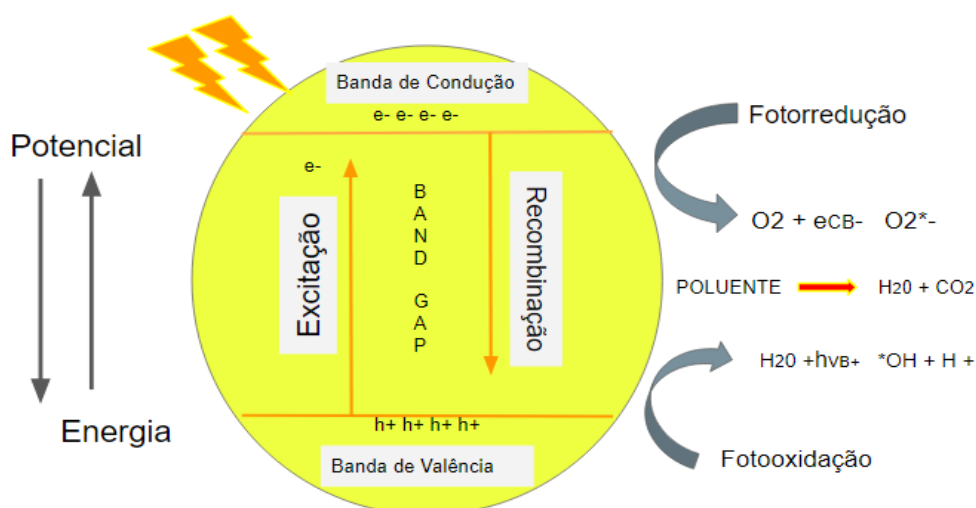
Assim, a preocupação com a formação de subprodutos impulsionou diversas pesquisas frente a métodos alternativos de desinfecção de águas e efluentes e a utilização da fotocatalise heterogênea (Teodoro *et al.*, 2017).

3.7 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tem relatos de descobertas em 1972 e apresenta diversas vantagens, como possibilidade de uso da luz solar, sendo um recurso sustentável, uma taxa de reação rápida e de baixo consumo de energia quando comparada com as tecnologias convencionais de tratamento que incluem, separação por membrana, sedimentação química e bioprocessos, entre outros, além de condições de reação mais brandas do que as da catálise térmica tradicional (Wang *et al.*, 2022).

O mecanismo de fotocatalise se inicia pela absorção da luz irradiada com energia superior ao *band gap* do fotocatalisador (Figura 5), causando a transferência de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando portadores de carga. Os elétrons e lacunas participam das reações de oxidação e redução, produzindo espécies reativas de oxigênio, que degradam os poluentes orgânicos e inativam os microrganismos nocivos (Jabbar; Esmail Ebrahim, 2022).

Figura 5- Esquema representativo da partícula de um semiconductor



Fonte: adaptado de Bora e Mewada, (2017).

A fotocatalise heterogênea é um dos processos de oxidação avançado (POA's), que vem se destacando como método complementar ao tratamento de efluentes antes do despejo no esgoto ou no ambiente aquático (Długosz *et al.*, 2015).

Pesquisas voltadas à utilização da fotocatalise heterogênea descrevem que os semicondutores mais utilizados são dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) (Diaz-angulo *et al.*, 2019). Desta forma, a fotocatalise é fundamentada na relação de absorção da luz UV de semicondutores foto estimulando os elétrons para a banda de valência, possibilitando a geração de elétrons foto gerados (Castañeda-juárez *et al.*, 2019).

3.8 Fotocatalisadores

Quando se utiliza efluente líquido, muitos estudos fazem uso do TiO_2 em dispersão ou mistura completa, com o propósito de aumentar a área superficial e minimizar a resistência à transferência de massa. O Dióxido de titânio apresenta diversas propriedades (Tabela 2) e suas formas são anatase, brookita e rutilo, produzidas em laboratório. O rutilo é uma das formas presente no dióxido de titânio, anatase a forma que pode ser convertida em rutilo em temperaturas mais altas por transformação de fase, é também estável quimicamente. A brookita por sua vez, possui pouco valor comercial. O TiO_2 é utilizado em

produtos como tintas, papel, medicamentos, plástico, cosméticos, móveis, alimentos e entre outros produtos, tudo graças a fatores como alta estabilidade térmica e química alta disponibilidade, atividade fotocatalítica e preço acessível (Pourghorbani; Fadavieslam; Zavareh, 2022; Antonopoulou *et al.*, 2021).

Tabela 2- Propriedades do dióxido de titânio nas três formas

Propriedades	Anatase	Rutilo	Brookita
Massa molar(g/mol)	79,88	79,88	79,88
Ponto de fusão (°C)	1825	1825	1825
Densidade Relativa	3.9	4.0 /	4.08 a 4.18
Absorção de luz λ	$\lambda \leq 385$	$\lambda \leq 415$	--
Estrutura do cristal	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômico
Massa Específica (g/cm ³)	3.79	4.13	3.99

Fonte: Adaptado de Sunny e colaboradores (2022)

A utilização do TiO₂ como fotocatalisador é bem sucedida devido ao seu potencial de oxidação da banda de valência, pela produção de espécies reativas de oxigênio (ERO), bem como sua alta estabilidade, baixo custo e não toxicidade, absorvendo luz apenas na região do UV (Hasan *et al.*, 2018).

Assemelhando-se a um pó branco e fino, que lembra um talco (Figura 6), o TiO₂ apresenta limitações devido a essas características e apresenta baixa velocidade de sedimentação (Borges *et al.*, 2018).

Figura 6- Dióxido de titânio comercial

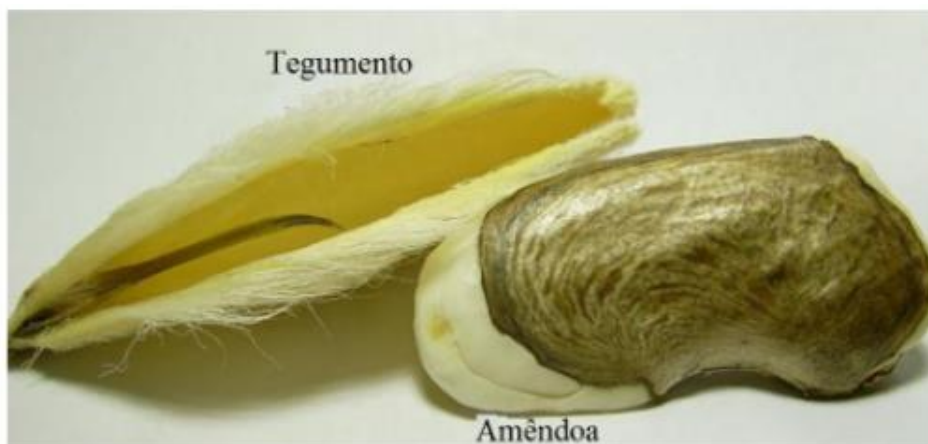


Fonte: autoria própria

No entanto, o uso de TiO_2 puro tem limitações, como menor atividade sob irradiação solar do que a luz UV (400 nm), baixa capacidade de adsorção e a dificuldade de recuperá-lo da água tratada. Várias técnicas, como a utilização de semicondutores acoplados, dopados com cátions, dopados com ânions são testados no desenvolvimento de sistemas baseados em TiO_2 (Awfa *et al.*, 2018). Visando a facilidade de recuperação desses fotocatalisador, utilizam-se métodos de imobilização, principalmente por ligação térmica e recobrimento por sol-gel, sobre diversos suportes como carvão ativado, zeólita, quartzo e vidro.

Uma alternativa é a aplicação do dióxido de titânio com matrizes carbonáceas, que advêm de biomassa. Como exemplo, temos a utilização da semente da manga e essa associação contribui com a sedimentação das partículas e, conseqüentemente, com a separação, mantendo um bom desempenho fotocatalítico (Nascimento *et al.*, 2020). O caroço da manga é composto por duas partes, a primeira sendo o tegumento e a segunda a amêndoa, ilustrados na Figura 7.

Figura 7- Constituição do caroço da manga



Fonte: Andrade, 2015

A biomassa é geralmente convertida em produtos de valor agregado, usando processos químicos, bioquímico-biológicos e termoquímicos. A biomassa é um material complexo composta de carbono, oxigênio e hidrogênio e suas propriedades diferem de um local para outro. A composição de seus constituintes estruturais como celulose, hemicelulose, lignina depende da origem vegetal. No entanto, a composição das cinzas inorgânicas, na biomassa, varia com base na natureza do solo e nas práticas de irrigação (Siddique *et al.*, 2022).

As atividades humanas gerais e industriais produzem diferentes resíduos de biomassa, que quando devidamente tratados, podem ser utilizados para múltiplas aplicações. A casca e a semente da manga são subprodutos agrícolas muito abundantes no Brasil devido à expansão do cultivo da manga (Da Guarda; Rebouças; De Castro, 2019).

Os compósitos de materiais carbonáceos com TiO_2 são uma alternativa inovadora para o aprimoramento da atividade fotocatalítica. Esses compósitos possui capacidade de adsorção, eliminação de elétrons e capacidade de sensibilização e absorção de luz visível estendida em relação ao TiO_2 puro (Awfa et al., 2018)

3.6 MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO PARA CONTAMINANTES EMERGENTES

Avanços nas técnicas analíticas permitiram que os produtos farmacêuticos fossem detectados em nível de traço. O aperfeiçoamento e combinação dos métodos de extração e analíticos aumentaram a capacidade de detecção destes produtos farmacêuticos (Wang; Wang, 2016).

Técnicas instrumentais de análise permitem avaliar a concentração de amostras de água, o que permite detectar compostos com concentrações na ordem dos ng L^{-1} ou até menores. Em paralelo, com o avanço da instrumentação analítica, tem se desenvolvido técnicas novas para a preparação de amostras, o que possibilita a extração dos compostos (Gaffney *et al.*, 2014).

3.7 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Desde o advento da cromatografia líquida (CL), na década de 1950, até os dias de hoje, temos observado inúmeros avanços impulsionados pelo constante desenvolvimento de novas fases estacionárias (FE). Essas FE têm contribuído para a criação de colunas mais seletivas, eficientes e robustas, tanto em termos químicos quanto mecânicos. Nos últimos 40 anos, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) emergiu como a técnica analítica mais amplamente desenvolvida e adotada. Ela se tornou uma ferramenta fundamental em laboratórios de análise em indústrias químicas e farmacêuticas, além de encontrar aplicação em campos médicos e diversas outras áreas científicas, inclusive em órgãos governamentais (Maldaner & Jardim, 2009).

Özbek e colaboradores (2022) relatam que se tratando de análises de produtos farmacêuticos, formulações e impurezas conta-se com o método de grande importância a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) que se destaca nos estudos voltados a quantificação e deteriorização de medicamentos e compostos.

Por estarem presentes no ambiente aquático em concentrações que variam de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , os contaminantes de preocupação emergente, para serem identificados, necessitam de técnicas analítico avançado como Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG/MS) e Cromatografia Líquida de Alta Performance acoplada à Espectrometria de Massa (HPLC/MS) (Marson *et al.*, 2022).

A utilização do espectrômetro de massas e a ionização por impacto de elétrons para detecção é bem comum e tornou-se conhecida pelos excelentes limites de detecção, utilização de softwares para tratamento de dados, que disponibilizam uma biblioteca com milhares de espectros de massas para confirmação das estruturas (Silva Collins, 2011).

O avanço da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) tem se concentrado na demanda por análises mais rápidas, sem sacrificar a qualidade do desempenho cromatográfico (Maldaner & Jardim, 2009)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, estão distribuídos os materiais e os métodos utilizados nos estudos preliminares desenvolvidos.

4.1 Materiais

O padrão do cloridrato de propranolol, $C_{16}H_{21}NO_2$ produzido pela FLUKA (lote LRAA0068), foi disponibilizado pelo Programa De Pós-Graduação Em Ciências Farmacêuticas (PPGfarma), o dióxido de titânio comercial e demais catalisadores apresentados no Quadro 4 utilizados nos testes, foram disponibilizados pelo laboratório de Materiais e Catálises do Programa de Pós-graduação em Química Aplicada (PGQA).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, estão distribuídos os materiais e os métodos utilizados nos estudos preliminares desenvolvidos.

4.1 Materiais

O padrão do cloridrato de propranolol, $C_{16}H_{21}NO_2$ produzido pela FLUKA (lote LRAA0068), foi disponibilizado pelo Programa De Pós-Graduação Em Ciências Farmacêuticas (PPGfarma), o dióxido de titânio comercial e demais catalisadores

apresentados no Quadro 4 utilizados nos testes foram disponibilizados pelo laboratório de Materiais e Catálises do Programa de Pós-graduação em Química Aplicada (PGQA).

Quadro 8- Fotocatalisadores utilizados nos testes fotocatalíticos

Código	Identificação	Tratamento térmico
DT	Dióxido de Titânio	Não
DT-B0	Dióxido de Titânio/ biomassa 1:1	Não
DT-B1	Dióxido de Titânio/ biomassa 1:1	Sim 500 °C
DT-B2	Dióxido de Titânio/ biomassa 2:1	Sim 500 °C
DT-B3	Dióxido de Titânio/ biomassa 1:2	Sim 500 °C

Os testes iniciais utilizando três dos fotocatalisadores apresentados no quadro 4 (DT e DT-B0) não renderam bons resultados, houve dificuldade na separação das partículas, não houve boa sedimentação dos materiais após centrifugação gerando dificuldade para a realização das análises espectrofotométricas, não sendo viável continuar com os testes destas amostras.

5 MÉTODOS

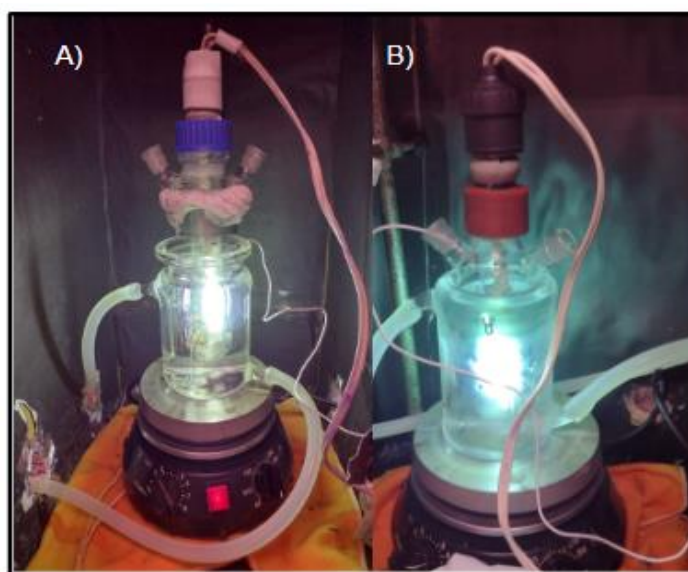
5.1 Avaliação fotocatalítica

Testes preliminares

Os testes fotocatalíticos preliminares foram realizados, utilizando um reator fotocatalítico fabricado artesanalmente, encamisado, volume 350 mL, equipado com lâmpada de mercúrio 125 W e acoplado a um banho termostático. Foram executados

testes iniciais, com base em informações da literatura, com o objetivo de determinar as melhores condições do processo de fotólise e fotocatalise. As soluções foram preparadas, utilizando 0,02 g do cloridrato de propranolol, diluído em 1 L de água deionizada, obtendo a concentração final 20 mg L^{-1} . Os experimentos iniciais (Figura 8) foram realizados, utilizando sistema com a lâmpada suspensa (a) e, na sequência, com a lâmpada submersa (b), baseando-se nos trabalhos de Paniagua e coautores (2020); Lara-Pérez e colaboradores (2020).

Figura 8- a) Sistema de lâmpada suspensa e b) sistema com lâmpada submersa



Fonte: autoria própria

Os experimentos de fotólise (sem o uso de fotocatalisadores) foram conduzidos mediante a incidência direta de luz por 90 min, recolhendo alíquotas de 5 mL de 10 em 10 minutos. No desenvolvimento dos testes fotocatalíticos, foram utilizados fotocatalisadores como o dióxido de titânio e outro composto feito a partir de material carbonáceo (Figura 9).

Após novas consultas à literatura, e compreensão dos trabalhos de Dalponte, (2016) e Fujiwara e colaboradores (2017), optou-se por usar um reator de 250 mL^{-1} e a lâmpada submersa.

5.3 Testes De Adsorção No Reator

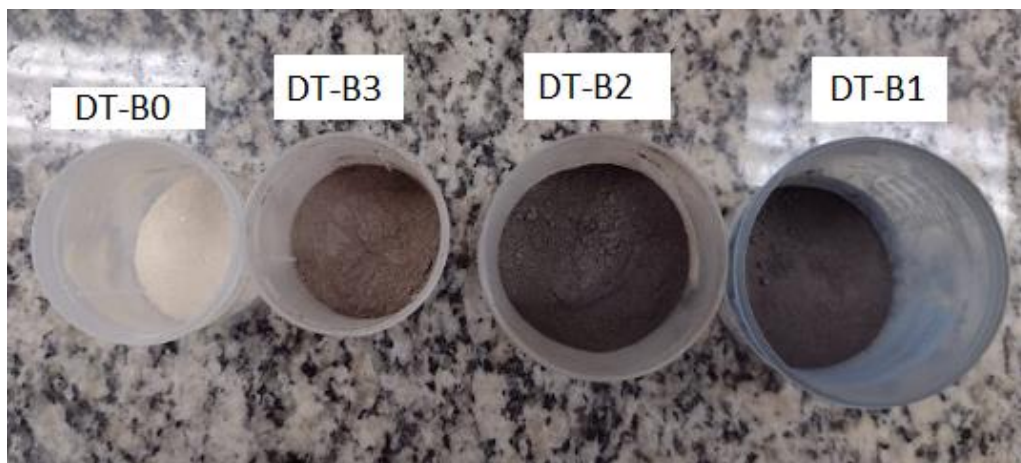
Os testes de adsorção foram realizados a fim de identificar o tempo necessário para o sistema permanecer no escuro, antes de iniciar os testes fotocatalíticos. A adsorção se caracteriza como processo que disponibiliza as espécies presentes no meio para reação com a lacuna e o elétron excitado, acelerando sua degradação (Nascimento *et al.*, 2020).

Os testes de adsorção foram realizados no mesmo reator de 250 mL, empregado na fotocatalise, por 45 minutos e sendo coletadas alíquotas de 0,5 mL em 0, 5, 10, 15, 20, 30, e 45 minutos, utilizando solução de Cloridrato de propranolol 20 mg L⁻¹ e os fotocatalisadores DT-B1, DT-B2 e DT-B3.

5.1 Testes fotocatalíticos nas condições estabelecidas

Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em triplicata, utilizando-se as amostras de códigos DT-B0, DT-B1, DT-B2 e DT-B3 (Figura 9) que foram sintetizadas pelo grupo de Materiais e Catálises do Programa de Pós-graduação em Química Aplicada (PGQA). As respectivas amostras foram sintetizadas por Nascimento e colaboradores (2020) em seu trabalho intitulado “Síntese e caracterização de compósitos de dióxido de titânio e semente de manga para fotocatalise”. No estudo o autor preparou os compósitos para a utilização, estes foram adicionados a um recipiente contendo água ultrapura, e foram mantidos sob agitação magnética por 12 horas a 30 °C. Os sólidos obtidos foram filtrados e secos a 70 °C por 72 horas, As misturas resultante da primeira fase foram tratadas termicamente em um forno tipo mufla Ney-Vulcan, 3-550PD taxa de aquecimento a 10 °C min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 80 mL min⁻¹, a uma temperatura de 500 °C, por 2 horas, obtendo-se bons resultados na fotocatalise de corantes.

Figura 9- Fotocatalisadores utilizados nos testes



Fonte: autoria própria

Inicialmente para realização dos testes fotocatalíticos, o sistema foi preparado com a solução do cloridrato de propranolol a 20 mg L^{-1} , utilizando um reator fotocatalítico de 250 mL, esta solução foi mantida na ausência de irradiação por 30 minutos, período necessário à adsorção. Em seguida a lâmpada foi ligada. Foram coletadas alíquotas, inicialmente, de 0,5 mL e avolumadas com água ultra pura para 10 mL nos tempos de 0, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 minutos. Nos demais testes fotocatalítico as alíquotas recolhidas não foram avolumadas utilizando 0,5 mL para as leituras em espectrofotômetro. Os testes foram repetidos utilizando 0,2 g, 0,1 g e 0,05 g.

6 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS APÓS TESTES FOTOCATALÍTICOS

6.1 Espectroscopia UV-Visível

Após a realização dos testes fotocatalíticos, as amostras foram centrifugadas por 20 minutos, sendo submetidas à análise realizada no espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda máximo do propranolol (290 nm) obtendo-se valores de absorvância que foram utilizados para construção dos gráficos, para cada ponto, foi feito o cálculo de porcentagem de variação da concentração empregando a Equação: 1. Sendo C_0 concentração inicial e C_F concentração final.

$$\text{Conversão (\%)} = (C_0 - C_F / C_0) \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

6.2 Cromatografia Líquida De Alta Eficiência

Para identificar se houve degradação do cloridrato de propranolol, foram feitas análises por Cromatografia Líquida De Alta Eficiência (CLAE), empregando-se um cromatógrafo Shimadzu (modelo Scientific Instruments, Kyoto, Japão), equipado com bomba quaternária de alta pressão (Modelo LC-20AD) e mostrador automático (modelo SIL-20A) e detector de matriz de diodos (Modelo SPD-20A). Para a identificação, inicialmente, a solução padrão de cloridrato de propranolol a 20 mg L^{-1} passou por um processo de diluição com metanol chegando a uma concentração final de 10 mg L^{-1} pois as soluções utilizadas nas análises por CLAE devem ser menos concentradas. A separação cromatográfica foi realizada em coluna C18 (dimensões 4,6 x 150 mm) a fase móvel era composta de 40% etanol e 60% ácido acético 1%, utilizando método isocrático. O volume de injeção- 40 μL e fluxo de 0,05 mL por minuto com tempo total de análise de 15 minutos.

7 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

7.1 Espectroscopia UV-Vis com Reflectância Difusa

A espectroscopia por reflectância difusa é utilizada para avaliar as propriedades óticas de materiais sólidos policristalinos. As análises do espectro de reflectância difusa foram empregadas para avaliar o perfil de absorção de radiação UV-Vis e o *Band Gap* dos catalisadores. O aparelho utilizado foi o UV-2600 da Shimadzu, com varredura de 200 a 800 nm e material de referência usada foi o sulfato de bário anidro.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

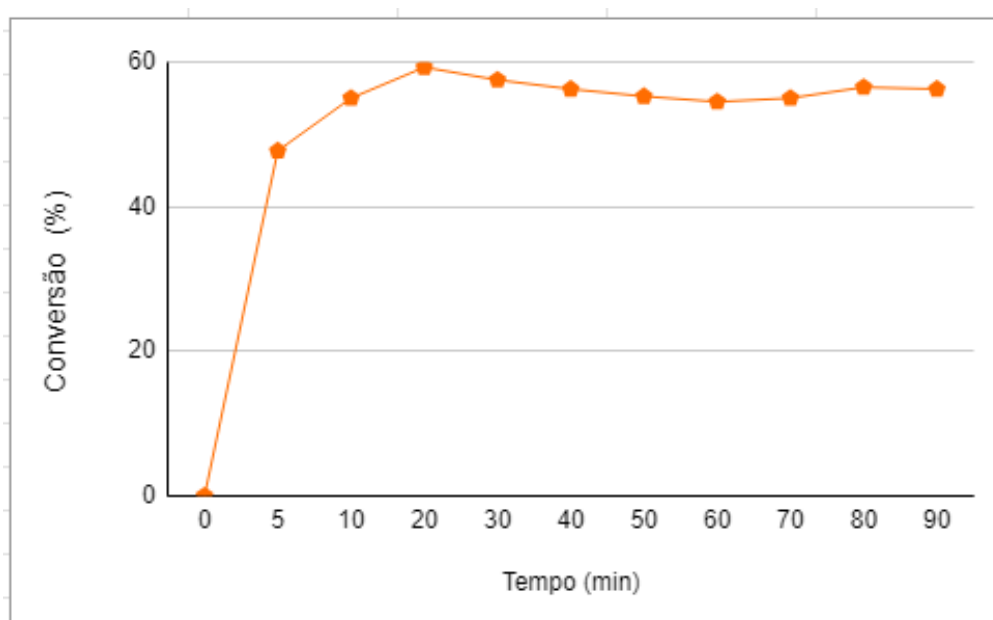
8.1 Avaliação preliminar

Os testes de fotólise da solução de cloridrato de propranolol (concentração final 20 mg L^{-1}) realizados previamente com lâmpada suspensa apresentou valores baixos comparados ao testes seguinte (4,9% de conversão após 90 minutos). Por outro lado,

utilizando lâmpada submersa os valores de conversão chegaram a uma média de 53,3%. O trabalho de Dantas e colaboradores (2010) apresenta ensaios de fotólise do propranolol a 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} com duração de 24 horas, evidenciando que o fármaco iniciou a degradação a partir de 8 horas de teste.

Os ensaios de fotólise ilustrados na Figura 10, utilizando reator de 250 mL e lâmpada submersa obtiveram conversão média de 52% e, considerando a reprodutibilidade dos testes de fotólise, foram iniciados os testes fotocatalíticos.

Figura 10- Conversão de cloridrato de propranolol em função do tempo de Fotólise



8.2- Testes fotocatalíticos

Os testes iniciais realizados apenas com dióxido de titânio (TiO_2), com massas de 0,2 g e 0,1 g, por 120 minutos (90 minutos teste fotocatalítico mais 30 minutos do período de adsorção), a partir dos resultados encontrados após ensaios realizados no espectrofotômetro, apresentaram-se ineficazes na avaliação de conversão, devido ao TiO_2 ser um pó fino que dificultou o processo de separação das partículas. Observou-se que o pó não sedimentou na etapa de centrifugação, dificultando a separação das partículas da solução causando turbidez e inviabilizando as análises no espectrofotômetro UV-Vis. Nos demais testes, foram utilizados sólidos baseados em dióxido de titânio e material carbonáceo.

No teste realizado com o catalisador DT-B0, a amostra obtida a partir da mistura de dióxido de titânio com biomassa sem tratamento térmico observou-se que não houve sedimentação do material, por centrifugação, causando turbidez e, conseqüentemente, dificuldade na medida no espectrofotômetro, não sendo viável. As amostras, que demonstraram melhor desempenho nos testes preliminares, foram a DT-B1, DT-B2 e DT-B3, empregando 0,1g, todas obtidas por tratamento térmico das misturas dióxido de titânio com biomassa. Dessa forma, os ensaios posteriores de adsorção e fotocatalise foram conduzidos empregando esses materiais.

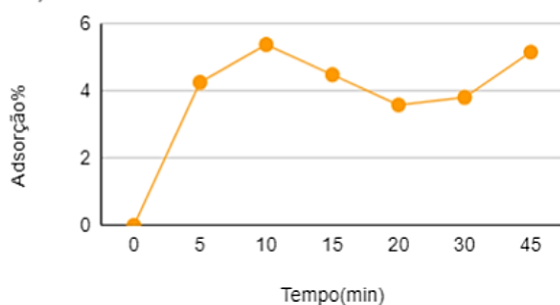
Siddique e coautores (2022) trazem, em seu trabalho, discussões a cerca de partículas que não são viáveis para estas tecnologias, pois os processos de transferência de calor e massa podem ser seriamente dificultados. Portanto, são necessárias operações adicionais de pré-tratamento com uso intensivo de energia, como secagem e moagem, para preparar a matéria-prima em uma faixa específica de tamanho de partícula.

8.2 Testes de adsorção

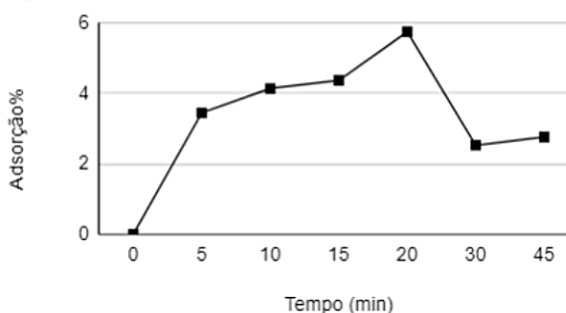
Para avaliar o tempo de adsorção, que foi empregado em todos os testes fotocatalíticos do fármaco, foram realizados experimentos utilizando a solução do cloridrato de propranolol 20 mg L^{-1} utilizando a massa de 0,05 g do fotocatalisador no reator fotocatalítico, na ausência de irradiação, por 45 minutos. A Figura 11 (a, b e c) apresenta os resultados obtidos.

Figura 11- Resultados obtidos nos ensaios de adsorção no reator

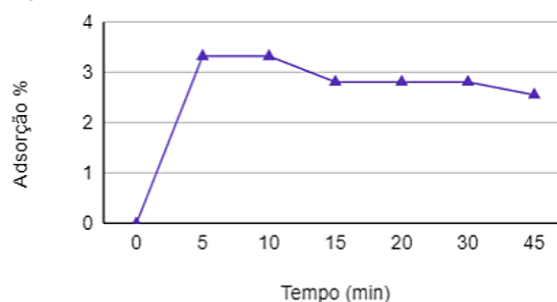
a) Fotocatalisador DT-B1



b) Fotocatalisador DT-B2



c) Fotocatalisador DT-B3



Como se pode observar nas curvas, há uma oscilação da percentagem adsorvida ao longo do tempo. Notam-se valores de 3 a 4% de adsorção após 10 minutos de processo e algumas oscilações até 45 minutos. Considerando esses resultados e a necessidade de otimizar o tempo total do teste fotocatalítico, foram utilizados 30 minutos antes da irradiação para todos os ensaios de fotocatalise.

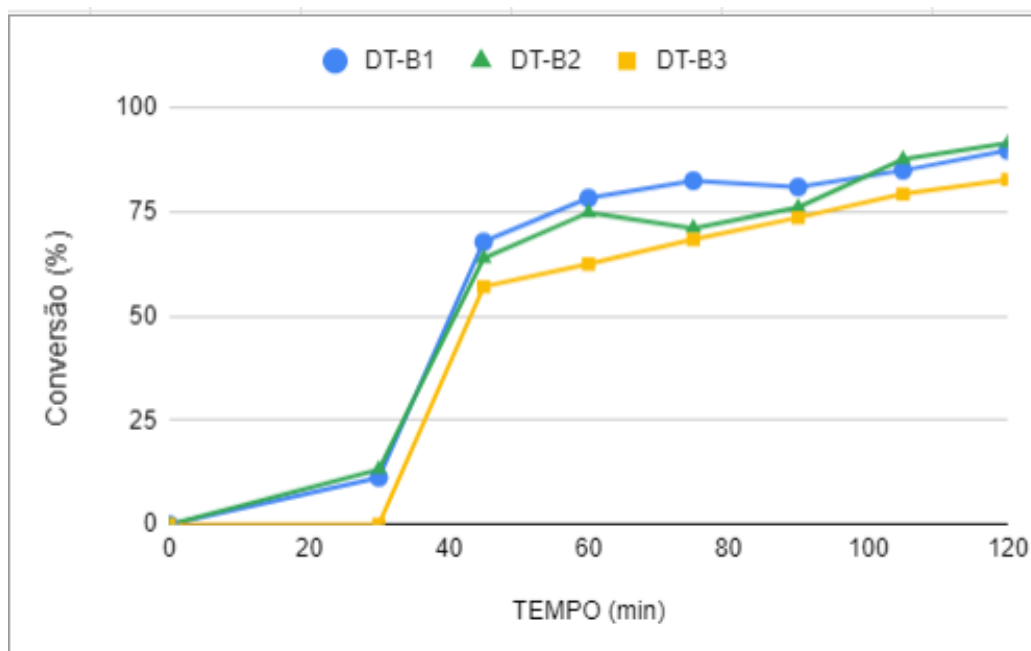
8.3 Testes fotocatalíticos nas condições estabelecidas

Inicialmente, foi avaliado o efeito da fotólise na conversão do cloridrato de propranolol na concentração 20 mg L^{-1} com a lâmpada submersa em reator de 250 mL. Observou-se uma conversão máxima de 52%, mantendo uma estabilidade após o período de 10 minutos (Figura 10).

Para a realização dos testes fotocatalíticos (em triplicata), utilizou-se massa de 0,1 g e 0,05 g dos fotocatalisadores, uma vez que com o emprego de 0,2 g observou-se a dificuldade em separar as partículas, o que dificultou as medidas das absorvâncias. A partir das alíquotas recolhidas e medidas no espectrofotômetro, após período de

centrifugação, e dos dados de absorvância obtidos para cada ponto (intervalo de tempo), foi possível a construção dos gráficos (Figura 12).

Figura 12- Conversão em função do tempo usando 0,1 g



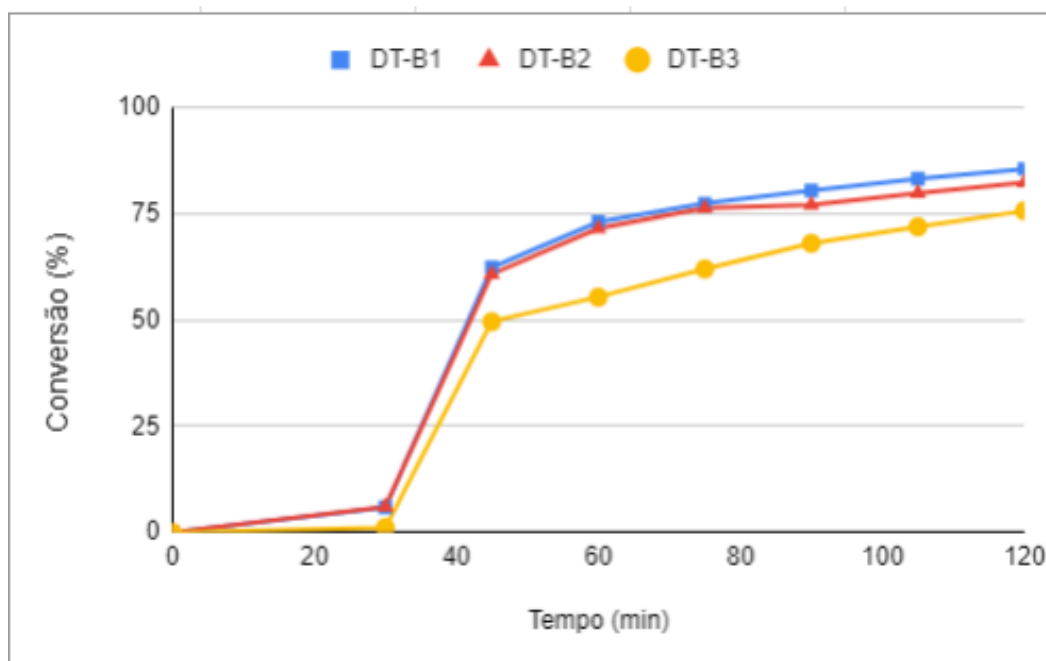
Fonte: Autoria própria

A Figura 12 exibe as curvas de conversão em função do tempo, obtidas a partir dos testes fotocatalíticos das soluções de propranolol (20 mg L^{-1}) com os fotocatalisadores (DTB1, DTB2 e DTB3), até 120 minutos de teste com massa do fotocatalisador 0,1 g.

Após a observação da Figura 12, percebe-se que houve um aumento significativo da conversão com o emprego dos três fotocatalisadores, atingindo 75% em 60 minutos de teste, seguido de um crescimento mais lento, sendo a conversão em 120 minutos DTB1 e DTB2 aproximadamente 91 e 90 %, superior à conversão do DTB3 82% (tabela 3). Os resultados fotocatalíticos foram mais promissores que os de fotólise do propranolol que conduziu a 52% de conversão.

Os testes com massa do fotocatalisador de 0,05 g (Figura 13) apresentaram uma conversão melhor para o DT-B1 em todo tempo de teste, seguido pelo DTB2 e superior ao DTB3.

Figura 13- Conversão em função do tempo usando 0,05 g



Fonte: Autoria própria

O resumo das porcentagens dos testes fotocatalíticos realizados em 120 minutos mostraram boas taxas de conversão, porém o DT-B1 se destaca com conversão 85% ao usar 0,05 g e 90% ao usar 0,1 g.

Portanto as massas tanto de 0,05 g quanto de 0,1 g são adequados nas condições experimentais empregadas nos testes fotocatalíticos, representado na Tabela 3.

Tabela 3 - Conversão do cloridrato de propranolol 20 mg L⁻¹ em 120 minutos

Solução de PROP / catalisador	0,1 g	0,05 g
DT-B1	90%	85%
DT-B2	91,0%	82%
DT-B3	82,0%	76%

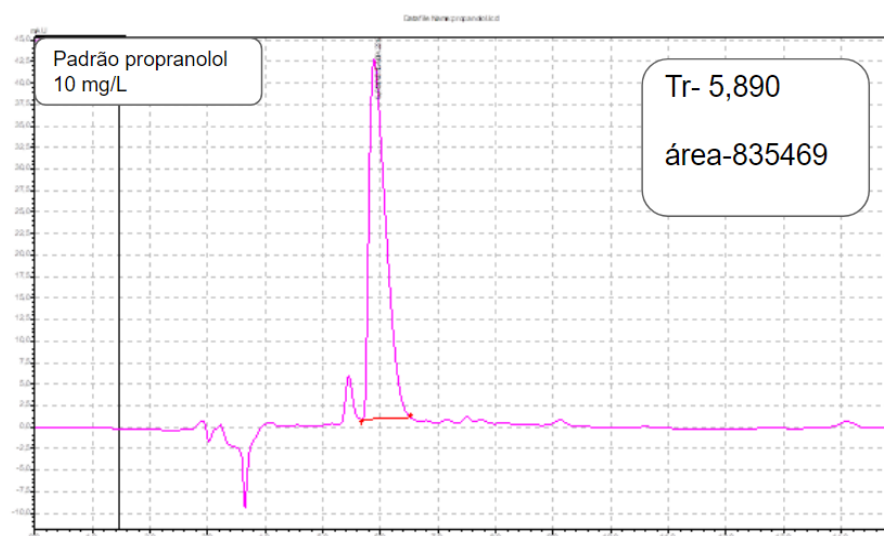
Estudo do emprego da fotocatalise em águas contaminadas com β -bloqueadores como o cloridrato de propranolol também foram realizados por Romero e coautores (2011), que realizaram testes fotocatalíticos utilizando o TiO_2 como catalisador suspenso, e obtiveram 94% de remoção após 4 horas de teste.

Os nossos resultados estão de acordo com os estudos de Awfa e colaboradores (2018), que também encontraram dificuldade na utilização do dióxido de titânio puro nas atividades propostas, principalmente em recuperar o material pós-tratamento, mostrando o efeito de diversas modificações, incluindo a combinação com material carbonáceo. Sui e coautores (2019) também discutem as restrições com o emprego do TiO_2 e a necessidade de desenvolver fotocatalisadores baseados em TiO_2 e outros compostos como nanomateriais carbonáceos com propriedades fotocatalíticas mais adequadas

9 ANÁLISE DO EFLUENTE DO TESTE FOTOCATALÍTICO DO PROPRANOLOL POR HPLC

Inicialmente, um método cromatográfico de análise foi estabelecido, usando um padrão de cloridrato de propranolol para verificação dos possíveis produtos gerados após testes fotocatalíticos. No perfil cromatográfico, o tempo de retenção (t_r) do cloridrato de propranolol 10 mg L^{-1} foi de 5,89 minutos com área referente a 835469 na Figura 14. Essa informação foi usada nas análises dos testes fotocatalíticos.

Figura 14- Cromatograma de HPLC-DAD da solução padrão do cloridrato de propranolol 10 mg L⁻¹



Para avaliação no HPLC foram utilizados tempos específicos dos testes fotocatalíticos, a fim de avaliar a degradação em 30, 60, 90 e 120 minutos, apresentados na tabela 4. Observa-se a formação de produtos de transformação do cloridrato de propranolol identificados com tempo e área além daquele observado no cromatograma do padrão, Figura 14. Apenas o tempo de retenção correspondente ao pico do cloridrato de propranolol é mostrado para cada amostra avaliada, que não foi completamente adsorvido nos 30 minutos mantidos no escuro. Esse resultado está de acordo com as análises por UV-vis que mostrou adsorção de apenas 4% de degradação nesse período.

Em 60 minutos de teste observam-se tempos correspondentes a outros picos, indicando a formação de subprodutos, mas a quantidade de picos diminui em 120 minutos de teste. Isto indica que os subprodutos formados são posteriormente degradados, o que corrobora com os estudos de He e colaboradores (2015), que realizaram fotocatalise heterogênea utilizando o método sol-gel, e também obtiveram resultados com subprodutos formados e, posteriormente, degradados durante a fotocatalise do fármaco.

Tabela 4- Resultado da cromatografia dos pontos da fotocatalise heterogênea

	30 MIN		60 MIN		90 MIN		120 MIN	
	Tempo	Área	Tempo	Área	Tempo	Área	Tempo	Área
DT-B1	4,361	1575051	3,468	60291	3,344	162139	3,354	59049
			3,829	110209	4,923	12130	3,505	105259
			4,940	922	5,325	1635	4,897	1749
			5,344	16847	8,306	2101		
DT-B2	5,041	1390766	3,339	181958	3,345	159324	3,360	147461
			4,934	11047	4,920	11427	4,894	1830
			5,308	16292	5,299	8103		
			8,367	2724	8,365	2337		
DT-B3	5,000	1596668	3,336	280563	3,335	165120	3,34	76169
			5,302	19995	4,909	4103	4,64	3539

Trabalhos como de Morales e colaboradores (2012) e Kuskoski e colaboradores (2021) também identificaram produtos oriundos da transformação do propranolol por meio de picos observados nos cromatogramas obtidos após os testes fotocatalíticos. Nestes ensaios, não foi possível identificar os produtos da degradação, visto que são substâncias desconhecidas, sendo necessário utilizar um espectrofotômetro de massas.

Os estudos de He e colaboradores (2016) realizados pelo método sol gel imobilizando o TiO_2 em areia, também evidenciou a formação de subprodutos que são posteriormente degradados durante a fotocatalise do fármaco.

ESPECTROSCOPIA UV-VIS COM REFLECTÂNCIA DIFUSA

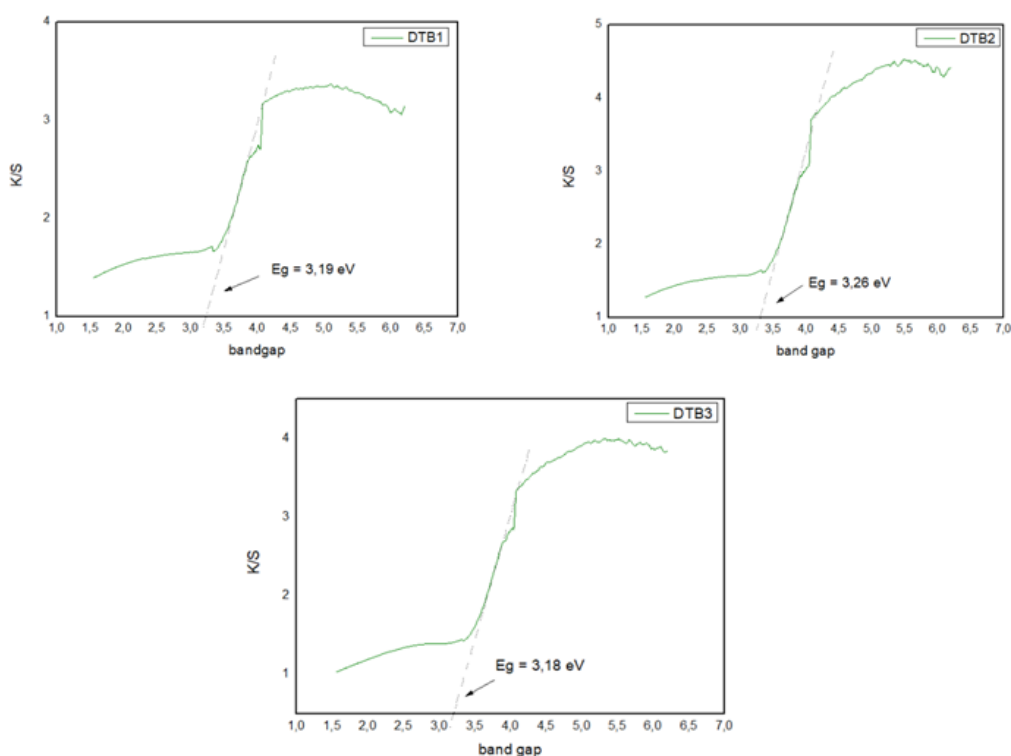
Os espectros de UV-Vis foram obtidos entre 200 e 800 nm e estão dispostos na Figura 15, utilizando a correlação de Kubelka Munk. Com a energia (eV) correspondente ao comprimento de onda (nm) da radiação absorvida pelo fotocatalisador, foi possível estimar, diretamente, a energia de *Band gap* (E_g) dos fotocatalisadores DT-B1, DT-B2 e DT-B3.

Calculou-se o valor do Band-Gap (E_g) através da função de Kubelka-Munk, que relaciona o coeficiente de absorção (α ou k) e o coeficiente de espalhamento (s), através da Equação 2., que foi realizado com auxílio do programa Origin 8.5 para calcular este valor.

Equação 2:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

. Figura 15- Espectros de reflectância difusa em função de Kubelka-Munk



O valor do *Band gap* não variou em relação aos fotocatalisadores utilizados. Como se pode observar na Figura 15, a E_g praticamente não variou nos distintos

fotocatalisadores. Comparando que o dióxido de titânio absorve luz ultravioleta, e tem *band gap* de 3,2 eV (Dette *et al.*, 2014).

Temos uma maior variação na Figura 15 b, que representa 2:1, uma proporção maior de dióxido de titânio que material carbonáceo. Priyanka, Vaeghese, Blakrishna, (2016) trazem a hipótese de que a atividade fotocatalítica aumenta após o TiO_2 ser incorporado ao material carbonáceo, mas por um efeito diferente daquele que esteja relacionado à alteração do *band gap*.

10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos na totalidade foram de grande relevância, a partir da utilização de material carbonáceo obtido da semeste da manga, associado ao dióxido de titânio. A utilização do O TiO_2 puro não foi adequado nas condições propostas para os ensaios, devido a dificuldades na utilização do material, por possuir baixa velocidade de sedimentação deixando as soluções turvas, dificultando a análise.

Os ensaios de fotólise nas condições propostas apresentaram resultados de conversão média de 52%. Ao analisar os resultados da fotocatalise heterógena a partir das análises por CLAE, em distintos intervalos de tempo, observou-se a geração de subprodutos em 60 minutos de teste, diminuindo a quantidade de picos nos cromatogramas, em 120 minutos. Confirmando a degradação do cloridrato de propranolol pelo ensaio fotocatalítico.

Os ensaios de caracterização das amostras por Espectroscopia UV-Vis com Reflectância Difusa mostraram que energia de *band gap* praticamente não variou dos distintos fotocatalisadores. O emprego dos compósitos conduziu a melhores resultados com conversões elevadas do composto estudado, além de vantagens na sedimentação do sólido após o processo, facilitando a separação dos sobrenadantes. Observou-se o efeito da variação da massa de fotocatalisador, sendo obtidas conversões mais elevadas com 0,01 g. obteve 90% e 0,05 g alcançou 85%.

Dessa forma, pode-se inferir que a aplicação dessa tecnologia para a desinfecção de efluentes contaminados por fármacos pode ser realizada utilizando o fotocatalizador com associação de TiO_2 e material carbonáceo.

11 PERSPECTIVAS

Outros parâmetros precisam ser revistos para trabalhos futuros como a identificação dos produtos gerados a partir da degradação do propranolol;

Investigar outros fármacos que são amplamente utilizados pela população;

Investigar outros fotocatalisadores para fármacos, assim como outros materiais carbonáceos;

Realizar testes fotocatalíticos empregando luz solar.

Referências

ANTONOPOULOU, M. et al. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. **Science of The Total Environment**, v. 765, p. 144163, abr. 2021.

AL SHAKER, H. A. et al. Glucosamine modulates propranolol pharmacokinetics via intestinal permeability in rats. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 105, p. 137–143, jul. 2017.

ALSAGAFF, M. Y.; MULIA, E. P. B. Hypertension and COVID-19: Potential use of beta-blockers and a call for randomized evidence. **Indian Heart Journal**, v. 73, n. 6, p. 757–759, nov. 2021.

ARAÚJO, B. A.; SOUZA, J. E. S. de; SARMENTO, K. K. F. .; REBOUÇAS, L. D.; MEDEIROS, K. M. de; LIMA, C. A. P. de . Advanced oxidative processes applied in effluents treatment of membranes production: a review. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. e27210414253, 2021.

ARCHER, E. et al. A two-year study of emerging micro-pollutants and drugs of abuse in two Western Cape wastewater treatment works (South Africa). **Chemosphere**, v. 285, p. 131460, dez. 2021.

ARAÚJO, K. S. DE. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 2, p. 387–401, abr. 2016.

AHMAD, Tanweer ; DANISH, Mohammed. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management** v. 206, p. 330–348, 2018.

AHMAD, H. A. et al. The environmental distribution and removal of emerging pollutants, highlighting the importance of using microbes as a potential degrader: A review. **Science of The Total Environment**, v. 809, p. 151926, fev. 2022.

AWFA, D. et al. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: A critical review of recent literature. **Water Research**, v. 142, p. 26–45, 1 out. 2018.

BACIAK, M. et al. Content of biogenic amines in *Lemna minor* (common duckweed) growing in medium contaminated with tetracycline. **Aquatic Toxicology**, v. 180, p. 95–102, nov. 2016.

BANSAL, P.; VERMA, A.; TALWAR, S. Detoxification of real pharmaceutical wastewater by integrating photocatalysis and photo-Fenton in fixed-mode. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, p. 838–848, out. 2018.

BEIJER, K. et al. Removal of pharmaceuticals and unspecified contaminants in sewage treatment effluents by activated carbon filtration and ozonation: Evaluation using biomarker responses and chemical analysis. **Chemosphere**, v. 176, p. 342–351, jun. 2017.

BIALEK, K. et al. Characterisation and fundamental insight into the formation of new solid state, multicomponent systems of propranolol. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 602, p. 120605, jun. 2021.

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

BOELEEE E. et. Water and health: From environmental pressures to integrated responses. **Acta Trop.** mai 2019

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1393–1421, set. 2017.

BORGES, R. et al. Avanços Químicos No Planejamento E Desenvolvimento De Derivados Do Paracetamol. **Química Nova**, 2018.

BOTTONI, P.; CAROLI, S. Presence of residues and metabolites of pharmaceuticals in environmental compartments, food commodities and workplaces: A review spanning the three-year period 2014–2016. **Microchemical Journal**, v. 136, p. 2–24, jan. 2018.

BRASIL . Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria Nº 888, de 04 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

BRASIL. lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020. “Atualiza o marco legal do saneamento básico e altera a Lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000, para atribuir à Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) competência para editar normas de referência sobre o serviço de saneamento.” Brasília, DF, jul 2020.

CASTAÑEDA-JUÁREZ, M. et al. Synthesis of TiO₂ catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 380, p. 111834, jul. 2019.

COMPANHIA DE INFORMÁTICA DE PELOTAS- COINPEL. Site institucional. 2023

CHATZIMPALOGLOU, A. et al. Degradation of antineoplastic drug etoposide in aqueous environment by photolysis and photocatalysis. Identification of photocatalytic transformation products and toxicity assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 133969, mar. 2022.

CHIANG, H.-H. et al. Capital and symbolic power in water quality governance: stakeholder dynamics in managing nonpoint sources pollution. **Journal of Environmental Management**, v. 290, p. 112587, jul. 2021.

CHIAVOLA, A.; TEDESCO, P.; BONI, M. R. Fate of selected drugs in the wastewater treatment plants (WWTPs) for domestic sewage. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 2, p. 1113–1123, 30 mai 2017.

CHIFFRE, A. et al. Occurrence of pharmaceuticals in WWTP effluents and their impact in a karstic rural catchment of Eastern France. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 24, p. 25427–25441, 3 out. 2016.

DALPONTE, I. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato. **Química Nova**. 2016

DANTAS, R. F. et al. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 143–147, 1 abr. 2010.

DA SILVA, et al. Synthesis of composites and study of the thermal behavior of sugarcane bagasse/iron nitrate mixtures in different proportions. **JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY**, v. 131, p. 611-620, 2017.

DETTE, C. et al. TiO₂ Anatase with a Bandgap in the Visible Region. **Nano Letters**, v. 14, n. 11, p. 6533–6538, 2 out. 2014.

DA GUARDA, M.; et al. Characterization and thermal decomposition study of mango residue biomass (*Mangifera indica* L.). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, n. 3, p. 1811–1816, 20 jul. 2019.

DIAZ-ANGULO, J. et al. Coupling of heterogeneous photocatalysis and photosensitized oxidation for diclofenac degradation: role of the oxidant species. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 383, p. 112-015, out. 2019.

DŁUGOSZ, M. et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO₂-expanded perlite photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 298, p. 146–153, 1 nov. 2015.

D'INVERNO, G. et al. Water pollution in wastewater treatment plants: An efficiency analysis with undesirable output. **European Journal of Operational Research**, v. 269, n. 1, p. 24–34, ago. 2018.

DJOUADI, L. et al. Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using Bi₂S₃/TiO₂–Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 27–37, dez. 2018.

DONG, G. et al. Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities. **Water Research**, v. 211, p. 118047, mar. 2022.

FUJIWARA, S. Photocatalytic Degradation of Sinvastatin, Amoxicillin and Fluoxetine Using TiO₂ Immobilized in Cellulose Acetate. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 6, p. 2332–2350, 2017.

EGBUNA, C. et al. Emerging pollutants in Nigeria: A systematic review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 85, p. 103638, jul. 2021.

ENYOH, C. E. et al. An overview of emerging pollutants in air: Method of analysis and potential public health concern from human environmental exposure. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 28, p. e00107, dez. 2020.

FONSECA, E. et al. Occurrence and ecological risks of pharmaceuticals in a Mediterranean river in Eastern Spain. **Environment International**, v. 144, p. 106004–106004, 1 nov. 2020.

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, mar. 2015.

GAFFNEY, V. DE J. et al.. Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 138–149, 2014.

GHAFOORI, S. et al. Sonophotolytic degradation of synthetic pharmaceutical wastewater: Statistical experimental design and modeling. **Journal of Environmental Management**. v. 150, p. 128–137, 1 mar. 2015.

GONDI, R. et al. Algal-based system for removal of emerging pollutants from wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126245, jan. 2022.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, R. B. et al. Decontamination of emerging pharmaceutical pollutants using carbon-dots as robust materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, p. 127145, fev. 2022.

GODLEWSKA, k et al. Pollutant analysis using passive samplers: principles, sorbents, calibration and applications. A review. *Environmental Chemistry Letters*. 19, pages465–520 set. 2020

GURUNG et al. Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from real membrane bioreactor (MBR) effluents by photocatalytic degradation using composite Ag₂O/P-25 photocatalyst. **Separation and Purification Technology**. mai. 2019

GRZEGORCZYK, M.; POGORZELSKI, S.; ROCHOWSKI, P. Towards a novel class of photoacoustics-based water contamination sensors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107983, jun. 2022.

GRUCHLIK, Y.; LINGE, K.; JOLL, C. Removal of organic micropollutants in waste stabilisation ponds: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 202–214, jan. 2018.

HASAN, N. et al. Visible light-induced degradation of sulfa drugs on pure TiO₂ through ligand-to-metal charge transfer. **Separation and Purification Technology**, v. 203, p. 242–250, set. 2018.

HE, Y. et al. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B-Environmental** 2016 Mar

HOSSAIN, M.; PATRA, P. K. Water pollution index – A new integrated approach to rank water quality. **Ecological Indicators**, v. 117, p. 106668, out. 2020.

JALLOULI et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. **Chemical Engineering**. fev. 2018.

JABBAR, Z. H.; SHAHLAA ESMAIL EBRAHIM. Recent advances in nano-semiconductors photocatalysis for degrading organic contaminants and microbial disinfection in wastewater: A comprehensive review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 17, p. 100666–100666, 1 maio 2022.

JOHN, D. et al. Integration of heterogeneous photocatalysis and persulfate-based oxidation using TiO₂-reduced graphene oxide for water decontamination and disinfection. **Heliyon**, v. 7, n. 7, p. e07451, jul. 2021.

LAURENT, S. Antihypertensive drugs. **Pharmacological Research**, v. 124, p. 116–125, out. 2017.

LARA-PÉREZ, C. et al. Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies. **Environmental Earth Sciences**, v. 79, n. 11, 1 jun. 2020.

LIMA, D. R. S. et al.. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, nov. 2017.

LOI, J. X. et al. Water quality assessment and pollution threat to safe water supply for three river basins in Malaysia. **Science of The Total Environment**, v. 832, p. 155067, ago. 2022.

LONG, Z. et al. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 395, p. 122599, ago. 2020.

KARTHIK, V. et al. Recent advances in electrochemical sensor developments for detecting emerging pollutant in water environment. **Chemosphere**, v. 304, p. 135331, out. 2022

KUSKOSKI, Yassmin et al.. **Degradação De Cloridrato De Propranolol Por Fotocatálise Heterogênea Empregando Nanopartículas De TiO_2 Modificadas Com Neodímio**. In: Anais do 10º Seminário Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão da Unochapecó. Anais. Chapecó (SC) Chapecó, 2021

KULIŠŤÁKOVÁ, Alena. Removal of pharmaceutical micropollutants from real wastewater matrices by means of photochemical advanced oxidation processes – A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103727–103727, 2023.

KURČUBIĆ, I. et al. Mucoadhesive buccal tablets with propranolol hydrochloride: Formulation development and in vivo performances in experimental essential hypertension. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 610, p. 121266–121266, 1 dez. 2021.

MAJID, H.; BARTEL, A.; BURCKHARDT, B. B. Predictivity of standardized and controlled permeation studies: Ex vivo – In vitro – In vivo correlation for sublingual absorption of propranolol. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 169, p. 12–19, dez. 2021.

MALDANER, L.; JARDIM, I. C. S. F.. O estado da arte da cromatografia líquida de ultra eficiência. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 214–222, 2009.

MALTA, D. C. et al. Prevalência da hipertensão arterial segundo diferentes critérios diagnósticos, Pesquisa Nacional de Saúde. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 21, n. suppl 1, 2018.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias E Materiais Utilizados Em Fotocatálise Heterogênea Para Geração De Hidrogênio Através Da Fotólise Da Água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–571, jun. 2017.

MARSON, E. O. et al. A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. **Science of The Total Environment**, v. 836, p. 155605, ago. 2022.

MILLS, K. T.; STEFANESCU, A.; HE, J. The global epidemiology of hypertension. *Nature Reviews Nephrology*, v. 16, n. 4, p. 223–237, 5 fev. 2020.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, 11 jul. 2017.

MARTINS, S.M. et al. Development and validation of analytical methodology for quantification of propranolol hydrochloride in a multiparticulate biphasic system by UV-vis spectrophotometry. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 40, e30754, 2018

MOTAMEDI, M. et al. Recent developments in photocatalysis of industrial effluents : A review and example of phenolic compounds degradation. *Chemosphere*, v. 296, p. 133688–133688, 1 jun. 2022.

MURGOLO et al. Degradation of emerging organic pollutants in wastewater effluents by electrochemical photocatalysis on nanostructured TiO₂ meshes. *Water Research*. nov. 2019.

MCCRAE J.C. et al. Long-term adverse effects of paracetamol – a review. *British Journal of Clinical Pharmacology*. 2018;

NASCIMENTO, S. S.; SILVA, F. S.; SANTOS, A. V. dos; SOUZA, M. O. da G. Síntese e caracterização de compósitos de dióxido de titânio e semente de manga para fotocatalise / Synthesis and characterization of titanium dioxide and mango seed composites for heterogenous photocatalysis. *Brazilian Journal of Development*, [S. l.], v. 6, n. 12, p. 99210–99222, 2020.

NASCIMENTO, D. C.; SILVA M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of propranolol hydrochloride from aqueous solutions onto thermally treated bentonite clay: A complete batch system evaluation. *Journal of Molecular Liquids*, v. 337, p. 116442, set. 2021.

NEVES et al. Photodegradation of metoprolol using a porphyrin as photosensitizer under homogeneous and heterogeneous conditions. *Journal of Hazardous Materials*. mai. 2019.

ÖZBEK, O. et al. HPLC–based methods for the determination of levetiracetam in biological and pharmaceutical samples. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n. 5, p. 100348, mai. 2022.

PADOVAN, R. N. et al. Degradation of hormones in tap water by heterogeneous solar TiO₂-photocatalysis: Optimization, degradation products identification, and estrogenic activity removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106442, dez. 2021.

PAROLINI, M. Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. **Science of The Total Environment**, v. 740, p. 140043–140043, 1 out. 2020.

PAREDES et al. Application of immobilized TiO₂ on PVDF dual layer hollow fibre membrane to improve the photocatalytic removal of pharmaceuticals in different water matrices. **Applied Catalysis B: Environmental**. 2019.

PANIAGUA et al. Matrix Effects on the Degradation of Gemfibrozil, Hydrochlorothiazide, and Naproxen by Heterogeneous Photocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 1 jan. 2020.

PEREIRA, F. et al. Fotodescoloração dos corantes alimentícios vermelho eritrosina e azul brilhante por fotólise direta/ Photodiscoloration of erythrosine red and bright blue food dyes by direct photolysis. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 46707–46718, 2020.

PERKONS, I. et al. Rapid determination of pharmaceuticals in wastewater by direct infusion HRMS using target and suspect screening analysis. **Science of The Total Environment**, v. 755, p. 142688, fev. 2021.

PÍŠŤKOVÁ, V. et al. Photocatalytic degradation of β -blockers by using immobilized titania/silica on glass slides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 305, p. 19–28, jun. 2015.

PONKSHE, A.; THAKUR, P. Significant mineralization of beta blockers Propranolol and Atenolol by TiO₂ induced photocatalysis. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 1162–1175, 2019.

POURGHORBANI DINACHALI, KH.; FADAVIESLAM, M. R.; ZAVAREH, S. A study of the effect of the synthesis conditions of titanium dioxide on its morphology and cell toxicity properties. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 104022, set. 2022.

PRIYADHARSHINI, S.D, Graphene oxide-based nanomaterials for the treatment of pollutants in the aquatic environment: Recent trends and perspectives – **A review. Environmental Pollution** 306, 2022.

PRIYANKA,K.P. VAEGHESE,T. BLAKRISHNA K,M. Influence of La doping on structural and optical properties of TiO₂ nanocrystals. **Materials Characterization**, v. 113, p. 144–151, 2016.

PHAN, H. et al. Visible light-induced degradation of propranolol with peroxymonosulfate as an oxidant and a radical precursor. **Separation and Purification Technology**, v. 289, p. 120764–120764, 1 maio 2022.

RONCALLI, A. G. et al. Fluoretação da água no Brasil: distribuição regional e acurácia das informações sobre vigilância em municípios com mais de 50 mil habitantes. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 35, n. 6, 2019

ROGOWSKA, J. et al. Micropollutants in treated wastewater. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, v. 49, n. 2, p. 487–503, 10 jul. 2020.

ROMERO, V. et al. Photocatalytic treatment of metoprolol and propranolol. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 115–120, 1 mar. 2011.

RUEDA-MÁRQUE, et al. Photocatalytic degradation of pharmaceutically active compounds (PhACs) in urban wastewater treatment plants effluents under controlled and natural solar irradiation using immobilized TiO₂. *Solar Energy* [Internet]. 2020 Sep 1 [cited 2023 Nov 9];208:480–92.

SANTOS, A. V. et al. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in water supply systems in Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141011, dez. 2020.

SILVA, G. COLLINS, C. Aplicações De Cromatografia Líquida De Alta Eficiência Para O Estudo De Poluentes Orgânicos Emergentes. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 4, 665-676, 2011.

SIDDIQUE et al. Technical challenges in scaling up the microwave technology for biomass processing. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 153, p. 111767–111767, 1 jan. 2022.

SARAVANAN, A. et al. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere** v. 308, p. 136524–136524, 2022.

SUI, X. et al. Carbonaceous–TiO₂ materials: unique morphologies for photocatalytic applications. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 7, p. 2725–2740, 19 nov. 2019.

SUMPTER, J. P. et al. A comprehensive aquatic risk assessment of the beta-blocker propranolol, based on the results of over 600 research papers. **Science of The Total Environment**, v. 793, p. 148617, nov. 2021.

SUNNY, N. E. et al. Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using plant biomass and their applications- A review. **Chemosphere**, v. 300, p. 134612, ago. 2022.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 17–36, jun. 2019.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO – SNIS. Diagnóstico dos serviços de água e esgotos. Site institucional, 2020.

TEODORO, A. et al. Desinfecção de água cinza por fotocatalise heterogênea. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 22(5), 1017–1026. 2017.

TRAWIŃSKI, J.; SKIBIŃSKI, R. Rapid degradation of clozapine by heterogeneous photocatalysis. Comparison with direct photolysis, kinetics, identification of

transformation products and scavenger study. **Science of The Total Environment**, v. 665, p. 557–567, mai 2019.

VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F. S. R.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, p. 44–56, 2015.

VERAS, T, B. et al., (2019) Analysis Of The Presence Of Anti-Inflammatories Drugs In Surface Water: A Case Study In Beberibe River - Pe, Brazil. **Chemosphere**. 2019.01.167

VERGILI, I. et al. Occurrence and Prioritization of Pharmaceutical Active Compounds in Domestic/Municipal Wastewater Treatment Plants. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 102, n. 2, p. 252–258, 21 jan. 2019.

XIE, P. et al. Application of vacuum-ultraviolet (VUV) to degrade β -blocker propranolol in aquatic environment: Efficiency, kinetics, pathways and acute toxicity. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 103, p. 75–84, 1 out. 2019.

ZIEMBOWICZ, S.; KIDA, M. Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review. **Chemosphere**, v. 296, p. 134041, jun. 2022.

WANG, J. et al. Dichlorine radicals ($\text{Cl}_2\bullet$) promote the photodegradation of propranolol in estuarine and coastal waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 414, p. 125536, jul. 2021.

WANG, H. et al. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178–214, fev. 2022.

WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 620–640, nov. 2016.

YADAVA, M. K. et al. Removal of emerging drugs of addiction by wastewater treatment and water recycling processes and impacts on effluent-associated environmental risk. **Science of The Total Environment**, v. 680, p. 13–22, ago. 2019.

YANG, H. et al. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of β -blockers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 834–839, jul. 2010.