



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

MESTRADO

**MAPEAMENTO QUALI-QUANTITATIVO DO PROCESSO DE
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: UMA ANÁLISE DO
FOTOTRATAMENTO DE ANTIBIÓTICOS, ANTI-HIPERTENSIVOS E
ANTI-INFLAMATÓRIOS (AINE'S)/ANALGÉSICOS**

RAQUELINE CALDAS DO NASCIMENTO

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para
obtenção do grau de Mestre

João Pessoa – Paraíba

Setembro de 2021



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E

AMBIENTAL

MESTRADO

**MAPEAMENTO QUALI-QUANTITATIVO DO PROCESSO DE
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: UMA ANÁLISE DO
FOTOTRATAMENTO DE ANTIBIÓTICOS, ANTI-HIPERTENSIVOS E
ANTI-INFLAMATÓRIOS (AINE'S)/ANALGÉSICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre.

Raqueline Caldas do Nascimento

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisângela Maria Rodrigues Rocha

João Pessoa – Paraíba

Setembro de 2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

N244m Nascimento, Raqueline Caldas do.

Mapeamento quali-quantitativo do processo de fotocatalise heterogênea : uma análise do fototratamento de antibióticos, anti-hipertensivos e anti-inflamatórios (AINE's)/analgésicos / Raqueline Caldas do Nascimento. - João Pessoa, 2021.

95 f. : il.

Orientação: Elisângela Maria Rodrigues Rocha.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Fotocatálise. 2. Análise bibliométrica. 3. Fármacos. 4. Meta-análise. 5. Revisão sistemática. I. Rocha, Elisângela Maria Rodrigues. II. Título.

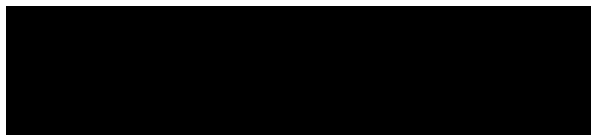
UFPB/BC

CDU 544.526.5(043)

***“MAPEAMENTO QUALI-QUANTITATIVO DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA: UMA ANÁLISE DO FOTOTRATAMENTO DE ANTIBIÓTICOS,
ANTIHIPERTENSIVOS E ANTI-INFLAMATÓRIOS (AINE's)/ANALGÉSICOS”***

RAQUELINE CALDAS DO NASCIMENTO
Dissertação aprovada em 21 de setembro de 2021

Período Letivo: 2021.2



Profa. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha – UFPB
Orientadora



Profa. Dra. Vivian Stumpf Madeira – UFPB
Examinadora Interna



Profa. Dra. Geralda Gilvania Cavalcante de Lima - UEPB
Examinadora Externa

João Pessoa/PB
2021

*Tomara que as pessoas,
como os homens da ciência,
se preocupem com o mundo
e botem na consciência
que cada pequena ação
é sinal de inteligência
(José Acaci Rodrigues)*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Manoel Renato do Nascimento e Maria Alice Caldas, responsáveis por todas as minhas conquistas, ele por ser meu maior incentivador, me encorajar e me ensinar o apreço pelos estudos, ela por me educar com firmeza, me apoiar nos momentos difíceis e me dar todo o amor necessário para que eu me tornasse a pessoa que sou. Amo vocês.

Aos meus irmãos, Rosângela Caldas, Romeu Caldas, Raquel Caldas, Renata Caldas, Renato Caldas e Adeilza Caldas, pelo apoio incondicional, carinho e amor, e por me darem as joias mais preciosas da minha vida, meus sobrinhos (Marcus Vinícius, Iury, Sofia, Murilo, Maria Eduarda, Anny Gabriele e Rafael). Amo vocês!

Ao meu marido, Caio Rodrigues, por dividir comigo as lágrimas, os sorrisos, as conquistas, as noites de insônia, os dias de alegria, de cansaço, de sol e de chuva. Por me incentivar e não me deixar desistir. Pelo seu amor e companheirismo incondicionais. Te amo.

Aos meus melhores amigos, Rafaella Baracho, Jaquiele Ferreira, Pedro Godeiro, Júlia Pazzini e Rômulo Fidelis que, mesmo distantes, conseguiram se fazer presentes, sempre me incentivando a continuar e a manter o foco, oferecendo os melhores conselhos. Vocês me inspiram todos os dias!

Os meus sogros, Judite Ferreira e José Acaci Rodrigues, pelo carinho, acolhimento e amizade. Vocês são pessoas muito especiais.

A todos os amigos do grupo de pesquisa GPOAST (Amanda Gondim, Arthur Cahino, Iana Chaiene, Samara Teixeira e Guenter Carlos) pelo companheirismo e por dividirem comigo esse período de tanto aprendizado.

À minha orientadora, professora Dr.^a Elisângela Maria Rodrigues Rocha, por todos os ensinamentos, conselhos, e por me direcionar de uma forma tão leve a ponto de fazer com que este trabalho fosse concluído com êxito.

À banca examinadora, professoras Dr.^a. Vivian Stumpf Madeira e Dr.^a. Geralda Gilvania Cavalcante de Lima pela disponibilidade, atenção e às contribuições oferecidas durante a defesa. Muito obrigada.

RESUMO

A contaminação das águas por meio do lançamento de compostos orgânicos persistentes/recalcitrantes em matrizes aquáticas é um problema recorrente da sociedade. Um dos tratamentos conhecidos e utilizados é o processo de fotocatalise heterogênea, que é capaz de destruir e mineralizar diversos tipos de contaminantes persistentes no meio. Com isso, o objetivo desta pesquisa foi realizar um mapeamento quali-quantitativo das produções científicas a cerca da fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos, a partir da revisão sistemática e bibliométrica do portfólio bruto e bibliográfico final, seguida de uma análise sistêmica a respeito das lacunas e tendências futuras sobre o tema, utilizando o método construtivista *PROKNOW-C*. Os artigos foram localizados em duas bases de dados, *Scopus* e *WoS*, por meio de dois eixos norteadores que geraram a *string* de busca ("*emerging pollutants*" OR "*emerging contaminants*" OR *pharmaceuticals* OR *caffeine*) AND (*photocatalysis* OR "*photocatalyticdegradation*"), no período de 2010 a 2020. Dos 3.498 artigos do banco de dados bruto, 1.257 estavam duplicados. Dos artigos restantes foi realizada a leitura dos títulos e selecionados 1.030. Na etapa de relevância acadêmica, obteve-se 270 artigos (repositório A) e dos artigos sem reconhecimento científico, ficaram 28 (repositório B) para leitura do resumo, obtendo-se um total de 133. Após a leitura completa, foram aceitos 52 (repositório C). Destes, ficaram 40 artigos que abordavam três classes de compostos farmacêuticos investigadas e assim foram escolhidos para compor o Portfólio Bibliográfico Final (PBF), para os quais foram escolhidas 4 lentes norteadoras para a análise das lacunas existentes na temática. No cenário internacional observou-se que a China, os Estados Unidos e a Espanha constituem os países que mais publicam sobre essa temática, sendo que o Brasil ocupa a 8ª posição no *ranking*. O periódico que mais se destacou é o *Chemical Engineering Journal*, com a área de Ciências Ambientais concentrando a maioria das publicações no mundo, seguida da área de química e engenharias. Também foi possível identificar que os principais autores que constituíram o portfólio bruto foram Faria, J. L., Dionysiou, D. D., e Silva A. M. T. O estudo de metanálise incluiu quatro trabalhos do PBF e os resultados confirmaram que a utilização do TiO_2 aliado a outros compostos metálicos em diversas formas mostrou-se eficiente na degradação dos fármacos estudados em mais de 80% para concentrações iniciais de 0,4 g/L. Entre as lacunas estudadas destacaram-se: (1) o número limitado de estudos das interações das variáveis de entrada; (2) o grande número de experimentos realizados em efluentes sintéticos e com concentrações de fármacos fora da realidade dos efluentes reais; (3) a falta de estudos sobre os coeficientes de biodegradabilidade, de forma a constatar a viabilidade de sistema combinado de tratamento biológico e fotoquímico; (4) a inexistência de resultados relativos à análise de custos do processo de fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos; (5) o pouco uso de novos tipos catalisadores no tratamento de fármacos a partir de resíduos alternativos e sustentáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Análise bibliométrica; Fármacos; Fotocatalisadores; Lentes; Meta-análise; Revisão sistemática.

ABSTRACT

Water contamination through the release of persistent/recalcitrant organic compounds into aquatic matrices is a recurring problem in society. One of the known and used treatments is the heterogeneous photocatalysis process, which is capable of destroying and mineralizing several types of persistent contaminants in the medium. Thus, the objective of this research was to carry out a qualitative-quantitative mapping of scientific productions about heterogeneous photocatalysis applied to drug treatment, based on a systematic and bibliometric review of the raw and final bibliographic portfolio, followed by a systemic analysis regarding the gaps and future trends on the subject, using the constructivist method PROKNOW-C. The articles were located in two databases, Scopus and WoS, through two guiding axes that generated the search string ("emerging pollutants" OR "emerging contaminants" OR pharmaceuticals OR caffeine) AND (photocatalysis OR "photocatalytic degradation"), in the period from 2010 to 2020. Of the 3,498 articles in the raw database, 1,257 were duplicates. Of the remaining articles, the titles were read and 1,030 were selected. In the academic relevance stage, 270 articles were obtained (repository A) and of the articles without scientific recognition, 28 (repository B) were left for reading the abstract, obtaining a total of 133. After complete reading, 52 were accepted (repository C). Of these, 40 articles were left that addressed three classes of investigated pharmaceutical compounds and thus were chosen to compose the Final Bibliographic Portfolio (PBF), for which 4 guiding lenses were chosen for the analysis of the existing gaps in the theme. In the international scenario, it was observed that China, the United States and Spain are the countries that publish the most on this topic, with Brazil occupying the 8th position in the ranking. The most outstanding journal is the Chemical Engineering Journal, with the Environmental Sciences area concentrating most publications in the world, followed by the chemistry and engineering areas. It was also possible to identify that the main authors that constituted the crude portfolio were Faria, JL, Dionysiou, DD, and Silva AMT. The meta-analysis study included four PBF works and the results confirmed that the use of TiO₂ combined with other metallic compounds in several forms proved to be efficient in the degradation of the studied drugs in more than 80% for initial concentrations of 0.4 g/L. Among the gaps studied, the following stand out: (1) the limited number of studies on the interactions of input variables; (2) the large number of experiments carried out on synthetic effluents and with drug concentrations outside the reality of real effluents; (3) the lack of studies on the biodegradability coefficients, in order to verify the feasibility of a combined biological and photochemical treatment system; (4) the lack of results related to the cost analysis of the heterogeneous photocatalysis process applied to drug treatment; (5) the little use of new types of catalysts in the treatment of drugs from alternative and sustainable residues.

KEY WORDS: Bibliometric analysis; Drugs; Photocatalysts; Lenses; Meta-analysis; Systematic review.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE QUADROS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 JUSTIFICATIVA	17
1.2 OBJETIVOS	18
1.2.2 Objetivo Geral	18
1.2.3 Objetivos Específicos	18
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	19
2.2 DESTINO E TRATAMENTO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES	23
2.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	28
2.4 REVISÃO SISTEMÁTICA E ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA	31
2.5 <i>PROKNOW-C</i>	33
2.6 METANÁLISE	34
3 METODOLOGIA.....	35
3.1 DESCRIÇÃO GERAL DA PESQUISA	35
3.2 MÉTODO <i>PROKNOW-C</i>	35
3.2.1 Análise bibliométrica	40
3.2.2 Análise sistêmica.....	40
3.3 DELINEAMENTO DO ESTUDO DA METANÁLISE	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 REVISÃO SISTEMÁTICA – <i>PROKNOW-C</i>	43
4.2 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA DO PORTFÓLIO BIBLIOGRÁFICO BRUTO.....	44
4.2.1 Evolução temporal das publicações	44
4.2.2 Publicações por Países	46
4.2.3 Publicações por Periódicos.....	47
4.2.4 Publicações por Área de pesquisa	48

4.2.5 Publicações por Autores.....	49
4.2.6 Publicações por Palavras-Chave	50
4.3 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA DO PORTFÓLIO BIBLIOGRÁFICO FINAL (PBF).....	52
4.3.1 Publicações por Área de pesquisa	52
4.3.2 Evolução temporal das publicações	53
4.3.3 Publicações por Países	54
4.3.4 Publicações por Periódicos.....	55
4.3.5 Publicações por Palavras-Chave	57
4.3.6 Publicações por Autores do PBF.....	57
4.4 ANÁLISE SISTÊMICA DO PORTFOLIO BIBLIOGRÁFICO FINAL (PBF)	60
4.4.1 Classes de compostos	60
4.4.1.1 Anti-hipertensivos (β bloqueadores)	60
4.4.1.3 Antibióticos	62
4.4.2 Condições experimentais.....	62
4.4.3 Identificação e Análise das lentes e lacunas Portfólio Bibliográfico Final	67
4.4.4 Delineamento do estudo da Metanálise.....	78
4.4.4.1 Análise de correlação para o conjunto de dados	78
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	84
REFERÊNCIAS	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de estudos sobre compostos farmacêuticos por matriz ambiental na América Latina no período de 2007 a 2019	19
Figura 2: Técnicas de tratamento utilizadas para remoção de produtos farmacêuticos no período 1993 a 2019	23
Figura 3: Representação gráfica do conjunto de contaminantes emergentes mais investigados no período de 1993 a 2019	25
Figura 4: Caminhos dos compostos farmacêuticos no meio ambiente	27
Figura 5: Reação fotocatalítica	30
Figura 6: Plataformas de dados e <i>softwares</i> utilizados na realização da pesquisa	36
Figura 7: Etapas do processo estruturado de seleção do portfólio bibliográfico bruto e final da metodologia PROKNOW-C	37
Figura 8: Etapas de identificação, triagem e seleção dos artigos do Portfólio Bibliográfico final das plataformas científicas <i>Scopuse Web of Scince</i> no período de 2010-2020	42
Figura 9: Divisão utilizada por classes de fármacos.....	44
Figura 10: Quantidade de artigos publicados por Ano nas bases <i>WoS</i> e <i>Scopus</i> no período de 2010-2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes	45
Figura 11: Número de artigos publicados por periódico nas bases <i>WoS</i> e <i>Scopus</i> no período de 2010 a 2020sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes	47
Figura 12: Quantidade de artigos publicados por área de pesquisa nas bases <i>Scopus</i> e <i>WoS</i> no período de 2010 a 2020sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes	49
Figura 13: Nuvem de palavras-chave do portfólio bibliográfico bruto da base <i>WoS</i> no período 2010-2020sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes	51
Figura 14: Nuvem de palavras-chave do portfólio bibliográfico bruto da base <i>Scopus</i> no período 2010-2020sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes	51
Figura 15: Quantidade de artigos do portfólio bibliográfico final publicados por área de pesquisa na base <i>WoS</i> no período de 2010 a 2020sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos.....	53
Figura 16: Quantidade de artigos do Portfólio Bibliográfico Final publicados por Ano na base <i>WoS</i> no período de 2010-2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de contaminantes fármacos	54
Figura 17: Ranking dos 10 países do Portfólio Bibliográfico Final que mais publicaram na base <i>WoS</i> no período de 2010 a 2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de contaminantes fármacos	54
Figura 18: Número de artigos publicados por periódico na base <i>WoS</i> no período de 2010 a 2020sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos	55
Figura 19: Relevância dos periódicos presentes nos artigos do Portfólio Bibliográfico Final e nas suas referências	56
Figura 20: Nuvem de palavras-chave do portfólio bibliográfico final da base <i>WoS</i> no período 2010-2020sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos.....	57
Figura 21: Nuvem de Autores do portfólio bibliográfico bruto da base <i>WoS</i> no período 2010-2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos	58
Figura 22: Autores de maior destaque no Portfólio Bibliográfico Final e nas suas referências	59
Figura 23: Representação gráfica de pontos dos parâmetros concentração do catalisador epH utilizados nos artigos do Portfólio Bibliográfico Final	69

Figura 24: Representação gráfica de pontos do quantitativo de reutilização do catalisador dos artigos do portfólio bibliográfico final	71
Figura 25: Representação gráfica Boxplot da degradação dos compostos mais empregados no portfólio bibliográfico final	75
Figura 26: Representação gráfica de pontos da porcentagem de degradação referente aos catalisadores utilizados no portfóliobibliográfico final	76
Figura 27: Teste de normalidade dos dados	79
Figura 28: Ajuste do modelo de regressão	80
Figura 29: Tabela ANOVA	81
Figura 30: Superfície de contorno da eficiência vs tempo e concentração.....	82
Figura 31: Superfície de contorno da Eficiência vs tempo e pH	82
Figura 32: Representação gráfica de efeitos principais para eficiência com relação à concentração	83
Figura 33: Gráfico de efeitos principais para eficiência com relação ao pH.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações de contaminantes emergentes em amostras ambientais entre 1998 e 2006	20
Tabela 2: Concentrações mínimas e máximas (ng/L) para cada classe de contaminantes em diferentes matrizes aquáticas brasileiras no período de 1997 e 2016.....	20
Tabela 3: Eficiência do tratamento de contaminantes emergentes em estações de tratamento convencional de efluentes domésticos entre 1998 e 2003.....	25
Tabela 4: Eficiência do tratamento de contaminantes emergentes em estações de tratamento convencional de efluentes domésticos entre 1997 e 2010.....	26
Tabela 5: Resumo das condições experimentais do Portfólio Bibliográfico Final (PBF) para os diferentes fármacos tratados por fotocatalise heterogênea no período de 2010-2020.....	63

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Faixa de concentração de CEs selecionados em afluente bruto (ng/L) e efluente tratado (ng/L) de ETEs em escala real em três continentes nas décadas de 2000 e 2010.	22
Quadro 2: Síntese do método de pesquisa	35
Quadro 3: Eixos temáticos, palavras-chave e <i>string</i> utilizadas na pesquisa bibliográfica	38
Quadro 4: Lentes norteadoras da revisão sistêmica.....	41
Quadro 5: Ranking dos 10 países que mais publicaram nas bases <i>Scopus</i> e <i>Web of Science</i> no período de 2010 a 2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes	46
Quadro 6: Lista dos dez autores com quantitativo de publicações nas bases <i>Scopus</i> e <i>WoS</i> no período de 2010-2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes	50
Quadro 7: Lentes e lacunas do Portfólio Bibliográfico Final	77

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AINEs – Anti-Inflamatórios não esteróides

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

CE – Contaminantes Emergentes

COT – Carbono Orgânico Total

ETEs – Estação de Tratamento de Efluentes

FH – Fotocatálise Heterogênea

LabMCDA – Laboratório de Metodologias Multicritério em Apoio à Decisão

LaPES – Laboratório de pesquisa em Engenharia de Software

POAs – Processos Oxidativos Avançados

OH• – Radical Hidroxila

PROKNOW-C - Knowledge Development Process – Constructivist

PBF – Portfólio Bibliográfico Final

TiO₂ – Dióxido de titânio

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UFSCAR – Universidade Federal de São Carlos

WOS – Web of Science

1 INTRODUÇÃO

A partir da intensificação das atividades humanas e do desenvolvimento econômico, começaram a surgir novos problemas devido ao lançamento inadequado de compostos orgânicos recalcitrantes nocivos ao meio ambiente.

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

A temática dos CE ganhou destaque na década 1990 e vem sendo abordada em diferentes aspectos por pesquisadores, sendo amplamente investigados nos últimos 20 anos (MOMPELAT; BOTE; THOMAS, 2009; MONTAGNER; JARDIM, 2011; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016). São centenas de compostos presentes em compartimentos ambientais (solo, água e ar), provenientes tanto das atividades antrópicas (efluentes domésticos, industriais, hospitalares, das atividades agrícolas e pecuárias), quanto de ocorrência natural, como em muitas espécies de plantas (MONTAGNER *et al.*, 2014; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

As estações de tratamento de águas residuais urbanas, uma das tecnologias mais utilizadas no tratamento de efluentes líquidos, são poucos eficientes na remoção de novos contaminantes, uma vez que necessitam de um longo tempo para que o efluente possa atingir os padrões de lançamentos exigidos. Com isso, ocorre uma remoção altamente variável para muitos produtos orgânicos, principalmente farmacêuticos, devido às suas diversas propriedades físico-químicas (estrutura química, solubilidade), bem como às condições operacionais do processo biológico. Ademais, ainda podem ser consideradas fontes de liberação de produtos farmacêuticos em vários compartimentos do meio ambiente em todo o mundo (NOGEUIRA; JARDIM, 1997; MICHAEL *et al.* 2013; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

Nesse contexto, têm surgido novos métodos de destruição de contaminantes por oxidação química, dentre eles, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais são de grande interesse para a remoção de compostos orgânicos de difícil degradação. Uma das

principais razões para a utilização dos POAs é a possibilidade de causar a mineralização dos contaminantes orgânicos presentes, transformando-os em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos ou, pelo menos, a sua transformação em produtos inofensivos, em condições normais de temperatura e pressão, utilizando uma tecnologia limpa (ANDREOZZI *et al.*, 1999; RIBEIRO *et al.*, 2015). Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada nas últimas décadas. As mais diversas publicações referentes à fotocatalise abordam a aplicação do processo ao tratamento de contaminantes emergentes como ácido tereftálico, cafeína, antibióticos, estrona, e alguns anti-inflamatórios como diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, ácido mefenâmico; e analgésicos paracetamol ou acetaminofeno (SHAFAR, NIKAZAR; ARAMI, 2010; BUENO *et al.*, 2011; ZIYLAN; INCE, 2011; MARQUES *et al.*, 2013; MALEKSHOAR *et al.*, 2014; LEE; PALANIANDY; DAHLAN, 2017; ZHAO *et al.*, 2018; MALAKOOTIAN; YASERI; FARAJI, 2019).

A complexidade do processo de fotocatalise heterogênea, a dinâmica dos catalisadores utilizados e as características do efluente a ser tratado têm se tornado um campo de pesquisa com um número expressivo de publicações nos últimos dez anos devido, principalmente, aos problemas ambientais existentes e ao avanço das tecnologias dos processos oxidativos (TAOUFIK *et al.*, 2020; BARBOZA *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2018; FAGAN *et al.*, 2016; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016; RIZZO *et al.*, 2019). A partir dessa constatação, estabeleceram-se as seguintes perguntas-chave da pesquisa: de que maneira encontra-se a literatura de referência acerca da aplicação do processo de fotocatalise heterogênea empregada na degradação de fármacos? Quais as possíveis lacunas ainda precisam ser preenchidas em termos de investigação científica, a fim de que haja uma contribuição substancial para o tema?

A partir dessas perguntas-chave, foi proposto um mapeamento quali-quantitativo usando como instrumento a revisão sistemática e bibliométrica por meio da ferramenta *Proknow-C*, onde se pretende investigar e analisar, a partir dos eixos norteadores elegidos (Eixo I: catalisador/processo Eixo II: contaminantes), como a produção científica da fotocatalise heterogênea aplicada aos fármacos tem chamado a atenção da comunidade científica na última década.

Embora existam estudos científicos acerca de poluentes emergentes e suas fontes, um número muito menor de investigações sistemáticas aprofundadas foi conduzido sobre a remoção de fármacos por fotocatalise heterogênea agregando as lacunas dessa tecnologia de remediação para as pesquisas futuras.

1.1 Justificativa

A justificativa pela escolha do tema da pesquisa é dada em razão da problemática trazida pela presença de diferentes tipos de contaminantes emergentes nas matrizes ambientais nos últimos anos (ZHANG; GEIßEN; GAL, 2008; MONTAGNER; JARDIM, 2011; BUENO *et al.*, 2011; MONTAGNER *et al.*, 2014; LOOS *et al.*, 2017; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABAB, 2017; RIBAS *et al.*, 2021), os quais ainda são um desafio para países e a comunidade científica, no que diz respeito aos tratamentos e maiores eficiências de remoção para uma implementação satisfatória.

Analogamente, a opção por analisar a produção científica do tema de tratamento de contaminantes emergentes por fotocatalise heterogênea decorre da relevância desse conhecimento para pesquisadores e profissionais de diversas áreas (HOMEM; SANTOS 2011; ZIYLAN; INCE, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2015; FAGAN *et al.*, 2016; MALAKOOTIAN; YASERI; FARAJI, 2019; MALAKOOTIAN *et al.*, 2020). Essa análise baseada no produto científico foi escolhida devido à possibilidade de mapeamento do conhecimento construído ao longo do tempo, da identificação de lacunas e das tendências de pesquisa, de maneira a selecionar o que é importante para o tema na atualidade.

A escolha do método *PROKNOW-C* como meio de intervenção nessa pesquisa se justifica pela forma estruturada de realizar uma revisão, podendo, assim, serem verificadas as contribuições científicas acerca do tema e as lacunas ainda existentes para as futuras pesquisas (GOFFI *et al.*, 2018; GULARTE *et al.*, 2018; ENSSLIN *et al.*, 2015; REBELLO *et al.*, 2021). Embora estudos com enfoque bibliométrico ou revisão sistemática tenham sido realizados em diversos temas relacionados aos contaminantes emergentes e fotocatalise heterogênea, observou-se a existência de algumas lacunas de pesquisa, que serão aqui abordadas.

No mais, esta dissertação apresenta algumas contribuições importantes no âmbito metodológico, exibindo um recorte das principais características necessárias para a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea em determinadas classes de fármacos, compostos emergentes de grande relevância econômica, ambiental e de saúde pública. No aspecto teórico, contribui ao identificar e caracterizar a evolução da produção intelectual, assim como apresentar as lacunas da pesquisa, gerar discussões acerca do aporte literário encontrado e motivar mais pesquisas relativas à temática.

1.2 OBJETIVOS

1.2.2 Objetivo Geral

Realizar o mapeamento quali-quantitativo da aplicação do processo de fotocatalise heterogênea na fotodegradação de fármacos (antibióticos, anti-inflamatórios e analgésicos), no período de 2010 a 2020.

1.2.3 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar o cenário da produção científica por meio da análise bibliométrica dos dois portfólios bibliográficos gerados, Bruto e Final, no período de 2010-2020;
- ✓ Identificar os principais parâmetros de entrada, as variáveis respostas e os tipos de contaminantes e catalisadores utilizados no período estudado;
- ✓ Identificar as lacunas para as pesquisas científicas futuras a partir das lentes da análise sistêmica;
- ✓ Analisar o fototratamento de quatro fármacos por meio do estudo de meta-análise em um grupo de artigos do Portfólio Bibliográfico Final.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Contaminantes Emergentes

Nas últimas décadas, a existência de novos contaminantes no ambiente aquático tem se tornado um problema de conhecimento global. Esses micropoluentes denominados de contaminantes emergentes (CE) são substâncias muito pesquisadas e detectadas no meio ambiente, e que ainda não foram inseridas em programas de monitoramento oficial, mas que podem, potencialmente, produzir efeitos desfavoráveis aos ecossistemas aquáticos e aos seres humanos. Dentro dessa gama de poluentes incluem-se os produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, desreguladores endócrinos e compostos perfluorados, poluentes orgânicos persistentes, microconstituintes, cianotoxinas, pesticidas e herbicidas, subprodutos de desinfecção, pseudo-persistentes e uma série de outros compostos, frequentemente encontrados na faixa de ng/L a µg/L em diversas matrizes ambientais (LA FARRE *et al.*, 2008; MOMPELAT; BOT; THOMAS, 2009; KUMMERER, 2009; JARDIM *et al.*, 2012; TIJANI; FATOBA; PETRIK, 2013; MONTAGNER *et al.*, 2014; EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017; ZHAO *et al.*, 2018; PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019). Um estudo de revisão liderado por Valdez-Carrillo *et al.*, (2020) analisou 79 documentos publicados de 2007 a 2019 sobre a ocorrência, concentrações e fontes de compostos farmacêuticos ativos e hormônios em águas superficiais, águas residuais e águas residuais tratadas da América Latina, constatando um número expressivo de artigos que observou a presença desses contaminantes em diferentes matrizes aquáticas (Figura 1).

Figura 1: Número de estudos sobre compostos farmacêuticos por matriz ambiental na América Latina no período de 2007 a 2019



Fonte: Valdez-Carrillo *et al.*, (2020)

O estudo de Valdez-Carrillo *et al.*, (2020) constatou que os valores excediam as concentrações ambientais encontradas em outras partes do mundo, apresentando um risco ambiental alto, sendo as estações de tratamento de efluentes as principais fontes desses compostos no ambiente aquático da região em estudo.

Gogoi *et al.*, (2018) observou valores expressivos de concentrações de contaminantes emergentes em diferentes compartimentos ambientais, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Concentrações de contaminantes emergentes em amostras ambientais entre 1998 e 2006

Contaminantes emergentes	Efluente tratado	Água superficial	Água subterrânea	Água potável
Analgésicos e Anti-inflamatórios	60 µg/L	5 µg/L	–	0.12 µg/L
β bloqueadores	9 µg/L	2 µg/L	–	0.27 µg/L
Antibióticos	6 µg/L	1.9 µg/L	0.2 µg/L	–
Reguladores lipídicos	5 µg/L	0.2 µg/L	7.5 µg/L	0.17 µg/L

Fonte: adaptado de Gogoi *et al.*, (2018)

Segundo Gogoi *et al.*, (2018), países como EUA, Japão, Reino Unido, Finlândia e Espanha documentaram a presença de compostos fármacos e produtos de higiene pessoal em concentrações de ng/L a µg/L em estações de tratamento de águas residuais municipais.

Montagner, Vidal e Acayaba (2017) relatam em sua revisão da literatura a ocorrência de compostos emergentes em matrizes aquáticas brasileiras (Tab. 2), fazendo uma discussão sobre seus efeitos biológicos. Foi verificado que a matriz esgoto foi contemplada em 10 dos 58 trabalhos em estudo, enquanto a matriz água de abastecimento foi investigada em 16 trabalhos, a matriz água superficial em 44 trabalhos, e a matriz água subterrânea em 9.

Tabela 2: Concentrações mínimas e máximas (ng/L) para cada classe de contaminantes em diferentes matrizes aquáticas brasileiras no período de 1997 e 2016

Classes/ Compostos*	Esgoto bruto	Esgoto tratado	Água superficial	Água subterrânea	Água de abastecimento público
Fármacos	(13,9 - 3800)	(680 – 3800)	(0,50 - 30421)	-	18,5
Cafeína			(0,29 -753500)	-	-
Hormônios	(0,56 - 3180)	(0,09 - 2080)	(0,31 - 11130)	-	(1,0 – 340)
Produtos de higiene pessoal	-	-	(2,2 - 323,5)	137	(18 – 135,5)

*Concentrações em ng/L

Fonte: adaptado de Montagner, Vidal e Acayaba (2017)

O foco nestes contaminantes se deve ao crescente aumento no consumo de produtos provenientes de diversos setores de alto consumo, como fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, dentre outros (LA FARRE *et al.*, 2008). Ademais, considerando os diferentes tipos de CE e seus limites de detecção, as tecnologias atuais de instrumentação analítica avançaram sobremaneira nas últimas décadas, de forma que puderam revelar a presença de tais poluentes em níveis relativamente baixos no ar, solo e água (BUENO *et al.*, 2011; STARLING *et al.*, 2013; AMORIM; LEÃO, 2019; MALULE; MURILLO; DUQUE, 2020).

Estes compostos são amplamente disseminados no meio ambiente, sendo detectados especialmente em águas superficiais, como estuários, lagos e rios, uma vez que esses corpos d'água recebem a maioria dos poluentes liberados no meio ambiente, por meio das águas residuais. No entanto, podem estar presentes também águas subterrâneas e água potável, com estudos ainda menos numerosos, mas com risco direto muito mais expressivo (MOMPELAT; LE BOT; THOMAS, 2009; MACHADO *et al.*, 2016; BUERGUE *et al.*, 2003; RASHEED *et al.*, 2019).

Ainda que se tenham informações da presença dos CE nos mais diversos compartimentos ambientais, seus efeitos sobre os ecossistemas aquáticos e a saúde humana não são inteiramente conhecidos (JARDIM *et al.*, 2012; TIJANI; FATOBA; PETRIK, 2013). Alguns estudos mostram que eles podem representar um risco significativo para o ecossistema, atuando como substâncias químicas desreguladoras endócrinas, já que foram produzidas para causar efeitos biológicos em seres vivos, sendo responsáveis por alterações no sistema imunológico da vida selvagem, assim como no aumento da incidência de doenças em seres humanos (SUÁREZ; CARBALLA; OMIL, 2008; MONTAGNER; JARDIM, 2011; MACHADO *et al.*, 2016; DIMPE; NOMNGONGO, 2016; MONTAGNER *et al.*, 2017; GRACIA-LOR *et al.*, 2017;).

Esses compostos são liberados continuamente no meio ambiente através de uma série de rotas, que inclui os despejos diretos de águas residuais brutas ou tratadas, vazamento de esgoto/transbordamento de lixo de aterro e escoamento superficial de áreas urbanas, assim como pelas próprias estações de tratamento de efluentes, que funcionam como um meio de reabastecimento desses contaminantes, em uma taxa ligeiramente alta, causando uma pseudo-persistência nos corpos hídricos. Entre as fontes mencionadas, as ETEs são de particular interesse, uma vez que lançam continuamente CEs no meio ambiente. Os CEs são frequentemente detectados tanto em afluentes brutos quanto em efluentes tratados de ETEs em concentrações que variam de ng/L (TRAN; REINHARD; GIN, 2018).

O Quadro 1 apresenta faixas de concentração de alguns contaminantes emergentes selecionados em afluente bruto e efluente tratado de estações de tratamento em escala real em três diferentes regiões geográficas do mundo. Assim, nota-se que as eficiências de remoção para os CEs estudados variam amplamente dependendo do composto. Por exemplo, amoxicilina, tetraciclina, acetaminofeno, ibuprofeno podem ser altamente removidos em ETes biológicas, com remoção média > 80%, enquanto metoprolol, propranolol, carbamazepina pareceram ser mais persistentes, com remoção frequentemente inferior a 40%.

Quadro 1: Faixa de concentração de CEs selecionados em afluente bruto (ng/L) e efluente tratado (ng/L) de ETes em escala real em três continentes nas décadas de 2000 e 2010

Contaminate	Ásia		América do Norte		Europa	
	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
ANTIBIÓTICOS						
Amoxicilina	<MQL* - 5616	<MQL - 1670	n.r.**	<MQL	<MQL	<MQL -190
Azitromicina	1537 - 303.500	60,1 - 980	61 - 2500	57 - 1300	77 - 139	38 - 784
Ciprofloxacino	15.5 - 6453	<MQL - 24,1	<MQL - 246.100	<MQL - 620	<MQL - 13.625	<MQL - 5692
Oxitetraciclina	<MQL - 30.049	<MQL - 2014	<MQL - 47.000	<MQL - 4200	<MQL - 7	<MQL - 5
Tetraciclina	<MQL - 12.340	<MQL - 1536	<MQL - 48.000	<MQL - 3600	<MQL - 790	<MQL - 850
Trimethoprima	19.5 - 570	3,7 - 772	<MQL - 6796	<MQL - 37.000	<MQL - 4342	<MQL - 3052
AINEs						
Paracetamol	67 - 147.700	<MQL - 2568	21.000	<MQL - 62.000	<MQL	<MQL
Diclofenaco	13 - 445	<MQL - 69,2	140 - 2450	<MQL - 359	<MQL - 4869	<MQL - 5164
Ibuprofeno	34.8 - 55.975	<MQL - 1890	2500 - 45.000	16 - 14.600	<MQL - 83.500	<MQL
Naproxeno	<MQL - 7762	<MQL - 159	1700 - 25.000	<MQL - 3500	<MQL	<MQL
β BLOQUEADORES						
Atenolol	<MQL	<MQL - 518,6	500 - 2642	<MQL - 14.200	<MQL - 33.106	<MQL - 7602
Metoprolol	<MQL - 79.500	<MQL - 268	16 - 154	15 - 212	<MQL - 4148	<MQL - 5762
Propranolol	<MQL - 9,56	<MQL - 8,3	-	-	<MQL - 1962	<MQL - 615

*MQL: limite de quantificação do método

**n. r: não reportado

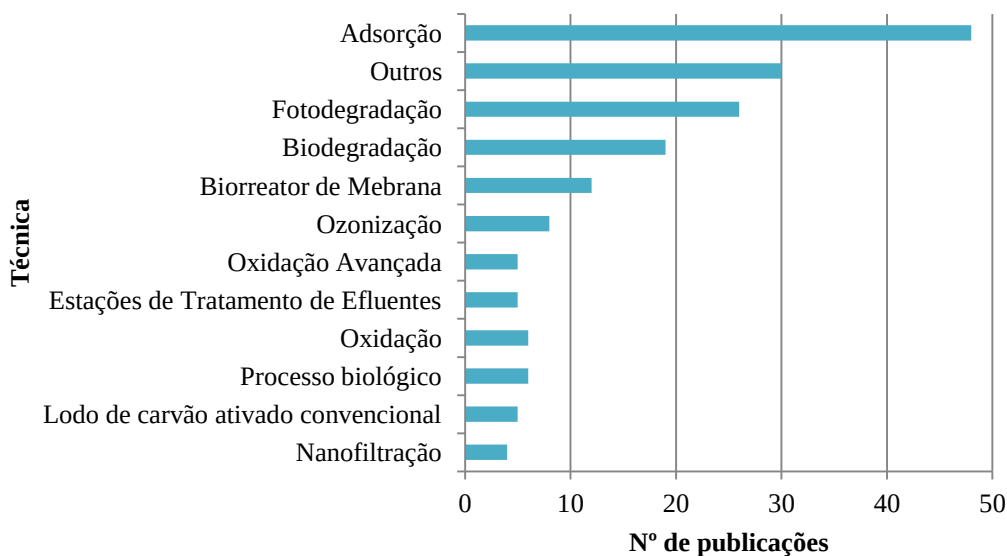
Fonte: adaptado de Tran; Reinhard; Gin, (2018)

As variações nas eficiências de remoção desses produtos podem ser provenientes das diferenças em suas propriedades físicas e químicas, as baixas concentrações em que são encontradas, juntamente com as condições sazonais, design e outras condições operacionais das instalações de tratamento; sendo assim, não precisam ser necessariamente persistentes para causar efeitos adversos nos diferentes organismos (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2013; DAUGHTON, 2016; QIAN *et al.*, 2015; TAHERAN *et al.*, 2018).

Além disso, Taoufik *et al.*, (2020) constataram por meio de um estudo sistemático que existe uma tendência crescente na utilização de novos processos no tratamento de contaminantes emergentes, como os Processos oxidativos avançado (POAs), que tem se tornado uma alternativa muito promissora por sua alta eficiência na eliminação de

micropoluentes persistentes em água (Fig. 2). Ao mesmo tempo, os autores apontam alguns estudos que realizam a associação desses processos com tratamentos biológicos, cuja finalidade é aumentar a remoção de produtos farmacêuticos persistentes e melhorar o desempenho dos processos biológicos.

Figura 2: Técnicas de tratamento utilizadas para remoção de produtos farmacêuticos no período 1993 a 2019



Fonte: adaptado de Taoufik *et al.*, (2020)

A partir dessas constatações, faz-se necessária uma abordagem de forma mais abrangente do monitoramento ambiental, de modo que o destino e os impactos desses contaminantes em todos os compartimentos ambientais possam ser amplamente estudados e minimizados (PETRIE, 2015).

2.2 Destino e tratamento dos contaminantes emergentes

Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais constituem um grande número de compostos frequentemente consumidos nos dias atuais, sendo categorizados grandes grupos, a saber, anti-inflamatórios não esteróides, antibióticos, anti-hipertensivos, antiepiléticos, antidepressivos, hormônios esteróides, analgésicos, reguladores de lipídios, drogas psicoativas, anti-histamínicos, de acordo com o uso terapêutico e finalidade pretendida. Assim como algumas outras substâncias de interesse ambiental, os produtos farmacêuticos são os compostos mais habitualmente persistentes e bioacumuláveis no ambiente, em especial nas

águas superficiais (SUÁREZ, CARBALLA e OMIL, 2008; MOMPÉLAT; BOT; THOMAS, 2009; KUMMERER, 2009; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Esses produtos são produzidos para surtirem efeitos determinados em humanos. Após a ingestão, os medicamentos são absorvidos pelo organismo e parcialmente convertidos em metabólitos solúveis em água ou completamente metabolizados no corpo por processos bioquímicos. No entanto, uma fração significativa do composto original deixa os organismos humanos ou animais de forma não metabolizada por meio da urina ou fezes. De acordo com Suárez, Carballa e Omil (2008) e Noguera-Oviedo e Aga (2016), os compostos farmacêuticos mais representativos detectados em águas residuais urbanas são antibióticos, reguladores de lipídios, anti-inflamatórios, antiepilépticos, antidepressivos, entre outros, provenientes principalmente de descargas de estações de tratamento de águas residuais municipais (ETE).

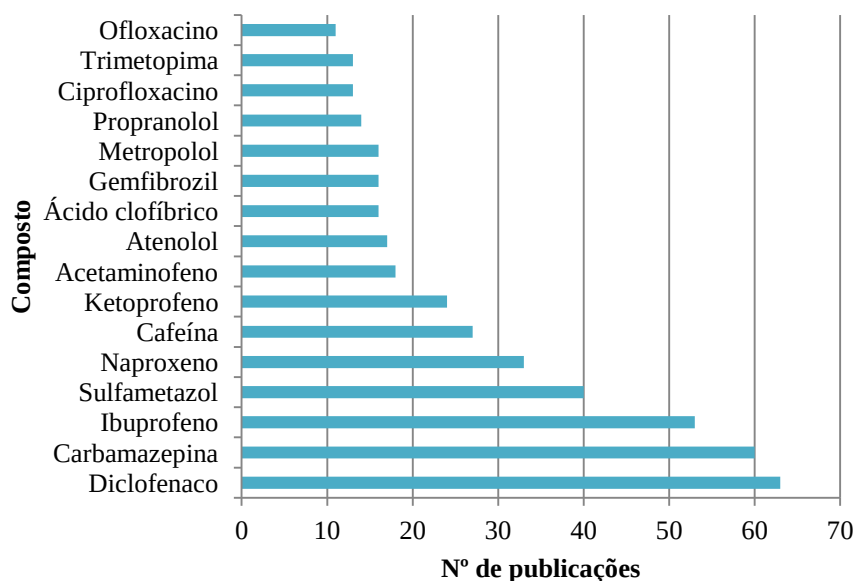
Dentre esses grupos destacam-se, principalmente, os antibióticos, considerados uma das drogas de maior sucesso para a terapia humana e animal, e os anti-inflamatórios (AINEs) e analgésicos, que são usados como analgésicos e redutores da inflamação. Os antibióticos são caracterizados por uma grande variedade de substâncias (macrolídeos, sulfonamidas, β -lactamas, quinolonas, etc.), enquanto os AINEs são representados essencialmente por ibuprofeno e diclofenaco.

Trabalho de revisão realizado por Mompelat, Le Bot e Thomas (2009) demonstrou que cerca de 40% dos estudos levantados referem-se a anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), sendo os outros três anticonvulsivantes, antibióticos e reguladores lipídicos representados por 25 e 30% das referências. Destacou-se também que apenas metade dos artigos citados nesta revisão foram publicados antes de 2007.

Estudo bibliométrico conduzido por Qian, *et al.*, (2015) constatou que, dentre os contaminantes mais frequentemente encontrados em águas residuais farmacêuticas e estudados pelos pesquisadores no período de 1994 a 2013, os que mais se destacaram foram carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, ácido clofíbrico e triclosan.

Taoufik *et al.*, (2020) examinaram, por meio da revisão sistemática, 172 estudos no período de 1993 a 2019 na biblioteca *Science Direct*, revelando o tratamento de 174 compostos, classificados em várias classes terapêuticas, sendo os mais investigados descritos na Figura 3. Assim, foi possível verificar que o alvo de 34% dos estudados abordados foram os antibióticos, seguido dos anti-inflamatórios e dos analgésicos, ambos com 17% dos estudos, onde o diclofenaco foi o composto mais tratado pelos diversos tipos de processos existentes.

Figura 3: Representação gráfica do conjunto de contaminantes emergentes mais investigados no período de 1993 a 2019



Fonte: adaptado de Taoufik *et al.*, (2020)

Estudo conduzido por Petrović, Gonzalez e Barceló (2003) determinou que a eliminação de compostos emergentes durante a passagem por um tratamento de esgoto municipal pode variar de muitas maneiras, podendo apresentar eficiências entre 35 e 90%, sendo baixa na maioria dos casos (ver Tabela 3). Alguns compostos, como a carbamazepina, exibem uma remoção extremamente baixa (apenas 7%). Consequentemente, através dos efluentes de esgoto, os CE podem entrar nas águas superficiais receptoras e, assim, apresentar um risco na produção de água potável.

Tabela 3: Eficiência do tratamento de contaminantes emergentes em estações de tratamento convencional de efluentes domésticos entre 1998 e 2003

Composto/Fármacos	Eficiência média (%)	Concentrações de efluentes (µg / l)
Ibuprofeno	65–90	0.37–0.60 (3.4)*
Diclofenaco	69–75	0.06–0.81 (2.1)
Ácido clofíbrico	34–51	0.12–0.36 (1.6)
Naproxeno	45–66	0.27–0.61 (2.6)
Ketoprofeno	69	0.02–0.38 (0.87)
Gemfibrozil	46–69	0.31–0.40 (1.9)
Carbamazepina	7	0.30–2.1 (6.3)

*Faixa de valores médios detectados (entre parênteses: concentração máxima detectada)

Fonte: adaptado de Petrović; Gonzalez; Barceló (2003)

Outro estudo realizado por Deblonde, Cossu-Leguille, Hartemann (2011) concluiu que a taxa de remoção para antibióticos foi de cerca de 50% e 71% para Bisfenol A. Analgésicos, anti-inflamatórios e betabloqueadores são os mais resistentes ao tratamento (30-40% de taxa de remoção), sendo os contaminantes menos efetivamente removidos. A tabela 4 traz alguns dados de eficiências de remoção em ETes analisados em um período de 13 anos.

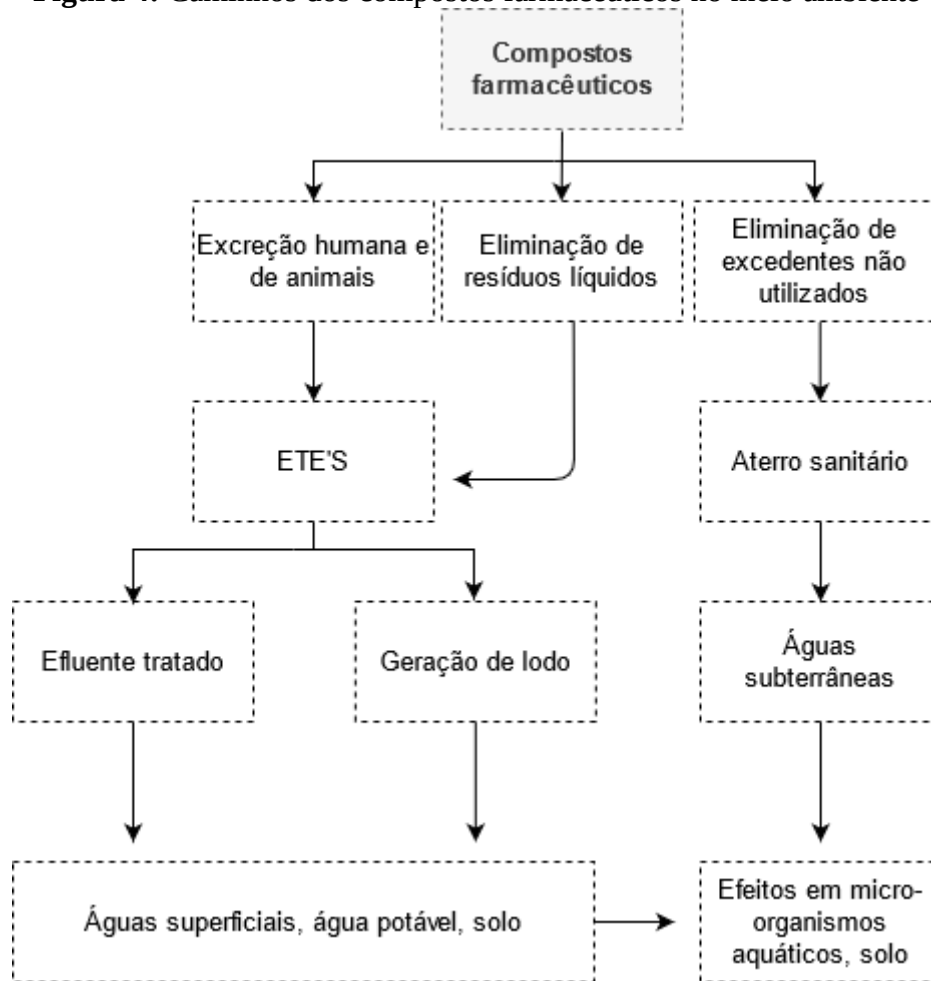
Tabela 4: Eficiência do tratamento de contaminantes emergentes em estações de tratamento convencional de efluentes domésticos entre 1997 e 2010

Classe	Composto	Remoção %
Antibiótico	Ciprofloxacino	62,3
	Tetraciclina	95,1
	Trimethoprima	1,4
Analgésicos e anti-inflamatórios	Diclofenaco	34,6
	Ibuprofeno	74,2
	Naproxeno	81,6
Betabloqueadores	Metoprolol	55,8
	Propanolol	48,5

Fonte: Deblonde; Cossu-Leguille; Hartemann (2011)

Essas variações de eficiências se relacionam a inúmeros parâmetros presentes nas estações de tratamento de efluentes, que devem ser considerados na análise de remoção de um contaminante. Esses dados referem-se apenas à fase dissolvida da ETes.

A maioria desses produtos farmacêuticos é projetada para atingir vias metabólicas específicas em humanos e animais domésticos, no entanto, sua ação em organismos não-alvo pode ser prejudicial mesmo em concentrações muito baixas. Além disso, devem-se considerar os efeitos sinérgicos produzidos por esses compostos, uma vez que eles geralmente estão presentes em misturas complexas nas matrizes ambientais, como representado na Figura 4 (ZIYLAN; INCE, 2011; MOMPELAT; LE BOT, 2009; SUÁREZ; CARBALLA; OMIL, 2008; HOMEM; SANTOS 2011; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMOLLER, 2014; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Figura 4: Caminhos dos compostos farmacêuticos no meio ambiente

Fonte: adaptado de Ziylan; Ince (2021)

2.3 Fotocatálise Heterogênea

A temática dos contaminantes emergentes desperta também a problemática do tratamento desses poluentes. Alguns estudos constataram que os métodos de tratamento secundários convencionais consagrados nas ETEs não destroem os poluentes orgânicos de maior preocupação, devido o caráter recalcitrante dos efluentes contendo esses resíduos farmacêuticos, que impossibilitam chegar aos níveis exigidos pelo padrão de descarga ou essenciais para a reutilização de águas residuais (HOMEM; SANTOS, 2011; MICHAEL *et al.*, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2015; ARFANIS *et al.*, 2017; TRAN; REINHARD; GIN, 2018; ZHAO *et al.*, 2018). Sendo assim, torna-se necessário, então, o uso de tecnologias mais avançadas para a realização desses tratamentos, a fim de garantir a degradação de contaminantes e, conseqüentemente, a manutenção da qualidade dos ambientes aquáticos. Além disso, regulamentos de qualidade mais severos têm sido publicados para as substâncias que exercem efeitos tóxicos na biota e que muitas vezes impedem a utilização de processos naturais de degradação biológica, a fim de minimizar o impacto ambiental (NOGUEIRA E JARDIM, 1997; ANDREOZZI, 1999; RIBEIRO *et al.*, 2015).

Portanto, novas tecnologias de tratamento são necessárias para fornecer água de qualidade para as necessidades humanas e ambientais, sendo uma alternativa a aplicação dos processos de oxidação avançados (POAs), que são alternativas reconhecidas por destruir compostos recalcitrantes ou, pelo menos, transformá-los em espécies biodegradáveis. O tratamento avançado de efluentes tem como objetivo reduzir os efeitos ambientais adversos dos produtos farmacêuticos, como os efeitos hormonais e patogênicos do efluente. Nos últimos anos, esse tipo de tratamento avançado de efluentes tem sido amplamente estudado. Atualmente, muitos esforços de pesquisa e desenvolvimento estão sendo direcionados para avanços no tratamento de águas residuais municipais com o objetivo de reduzir a carga de micropoluentes e patógenos dos efluentes (KÜMMERER, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2015).

Comninellis *et al.*, (2008) afirmam que, nos últimos 30 anos, a pesquisa e o desenvolvimento dos processos oxidativos avançados (POAs) foram grandes devido a maior diversidade das tecnologias envolvidas, à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes, assim como as diversas áreas de aplicação existentes. Dentre os POAs mais utilizados, destaca-se a Fotocatálise Heterogênea (FH), um processo que utiliza da luz solar ou artificial para ativar um material semicondutor nanoestruturado, caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. Essa ativação acelera ou facilita as fotorreações, não havendo consumo do

catalisador, maximizando, assim, a absorção de fótons. Seu principal mecanismo baseia-se na geração do radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), um oxidante altamente reativo e não seletivo que, devido à sua alta reatividade ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) e capacidade de reagir com uma ampla gama de contaminantes sem quaisquer aditivos, promovendo uma mineralização completa para substâncias inócuas como CO_2 e água (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; COMNINELLIS *et al.*, 2008; KANAKARAJU *et al.*, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2015; FAGAN *et al.*, 2016).

Essa técnica é fundamentada na degradação de poluentes presentes nos efluentes aquosos por meio de uma reação que ocorre na superfície fotocatalítica do catalisador empregado, sendo ativada pela luz com comprimento de onda específico (BORGES *et al.*, 2016). Para tanto, são utilizados semicondutores sólidos de gap largo, que podem ser ativados por fótons de energia maior (ou igual a) seu bandgap que corresponde ao intervalo de banda do semicondutor. Um catalisador ideal deve apresentar estabilidade química e fotoestabilidade, ter baixo custo e estar facilmente disponível. As partículas dos semicondutores ativadas vão gerar elétrons e orifícios que atuarão como redutores e oxidantes (ZIYLAN; INCE, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2015; MALEKSHOAR *et al.*, 2014). Alguns dos principais fotocatalisadores conhecidos são o Dióxido de Titânio, Sulfeto de Cádmio, Óxido de Zinco, Trióxido de Tungstênio, Sulfeto de Zinco, Óxido férrico, contendo óxidos de metal único ou combinados com componentes catalíticos (ZnFe_2O_4 , WO_3 , C_3N_4 , Nb_2O_5 , Co_3O_4 e Cu_2O) (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; ZIYLAN; INCE, 2011; ZHAO *et al.*, 2019).

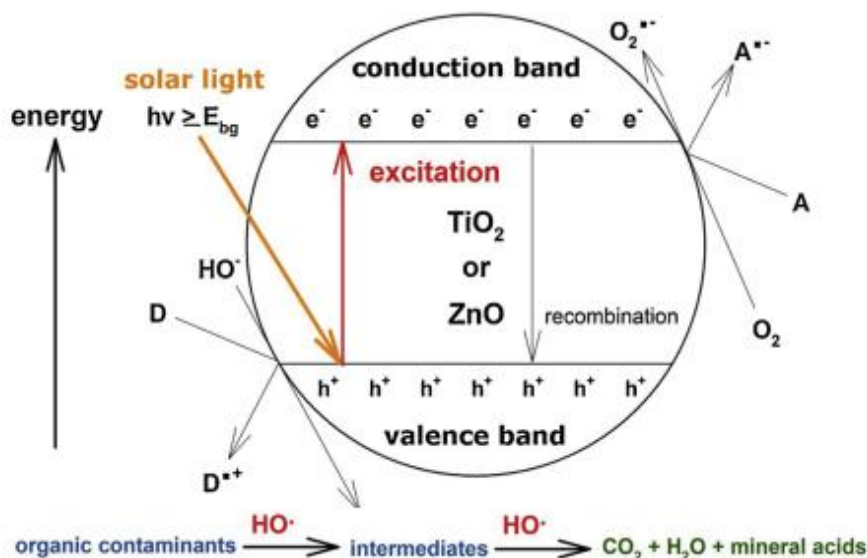
Tendo como premissa a tecnologia de fotocatalise heterogênea, alguns catalisadores têm desempenhado função de destaque na degradação de poluentes de difícil remoção, sendo um dos mais utilizados na degradação fotocatalítica o dióxido de titânio (TiO_2) devido às suas características de alta estabilidade, não toxicidade, resistência à corrosão, insolubilidade na água e custo-benefício, com pesquisas focadas no impacto da concentração inicial de soluto, dose de semicondutor e pH (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; SHAFAEI; NIKAZAR; ARAMI, 2010; ZIYLAN; INCE, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2018; GOSH, 2019).

No entanto, o TiO_2 apresenta uma alta taxa de recombinação, que geralmente resulta em baixo desempenho fotocatalítico para remoção de contaminantes orgânicos. Além disso, o TiO_2 só é ativado após irradiação com fótons de luz no ultravioleta $< 400 \text{ nm}$, sendo que, do espectro solar, apenas 4 – 5% é luz UV (FAGAN *et al.*, 2016), o que limita a eficiência da luz solar visível. Consequentemente, um grande número de lâmpadas UV é necessário para maximizar a fotodegradação dos poluentes alvo, aumentando assim o custo operacional. Essa desvantagem limita as aplicações de UV/ TiO_2 como tecnologia de remediação prática em escalas maiores. Portanto, é necessário intensificar a busca por um fotocatalisador alternativo

para resolver essa lacuna. Além disso, uma dose ótima de fotocatalisador é necessária para tornar a fotodegradação eficaz. A quantidade ideal de fotocatalisador precisa ser determinada para maximizar a absorção de fótons de radiação para promover uma fotodegradação eficiente (KURNIAWAN *et al.*, 2018).

Em geral, no processo de fotocatalise heterogênea, os orifícios da banda de valência, formados após ativação do catalisador reagem com a água ou com o íon hidróxido (OH^-) para formar um radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), um componente não seletivo e poderoso oxidante (HERRMANN, 1995). A eficiência da fotocatalise depende do processo de competição entre o momento em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e a recombinação desse par elétron/lacuna (NOGUEIRA; JARDIM, 1997), como representado na Figura 5.

Figura 5: Reação fotocatalítica



Fonte: Gosh *et al.*, (2019)

Nessa situação, em que um semiconductor sólido é usado como fotocatalisador, quando exposto à luz, ele absorve os fótons da energia luminosa incidente. À medida que a energia luminosa absorvida é maior que o intervalo de banda do fotocatalisador, os elétrons são transferidos da banda de valência preenchida para a banda de condução vazia. Esta reação resulta em uma lacuna positiva na banda de valência e um elétron negativo na banda de condução, criando assim um par elétron-lacuna (e^-/h^+). Dessa forma, ocorrem simultaneamente dois eventos: O h^+ deixado na banda de valência pode oxidar o OH^- ou água na superfície para produzir o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), que atua como um oxidante extremamente poderoso de poluentes orgânicos, enquanto o oxigênio molecular é reduzido na

banda de condução para formar o ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$). Essas espécies oxidantes reativas são fundamentais na transformação e degradação fotocatalítica de compostos orgânicos (HERRMANN, 1995; DANIEL *et al.*, 2001; PELAEZ *et al.*, 2012; CHIANG; LIN, 2013; FAGAN *et al.*, 2016).

É importante considerar que o processo de degradação fotocatalítica possui fatores que desempenham papel importante para seu bom funcionamento, sendo eles: a intensidade da luz incidente, o pH, a concentração inicial do poluente, as concentrações do fotocatalisador, assim como o tempo (ZHÃO *et al.*, 2018; GOSH *et al.*, 2019; LEE; PALANIANDY; DAHLAN, 2017).

2.4 Revisão sistemática e Análise bibliométrica

A revisão sistemática da literatura com abordagem bibliométrica consiste em apresentar um histórico do que tem sido realizado no campo do tema de pesquisa, sendo caracterizada por um levantamento de material já existente de artigos publicados, desenvolvido em bases de dados conhecidas. Esse método faz uso tanto da contagem da bibliografia, que avalia e quantifica o quanto a literatura tem crescido em uma determinada área, como identifica, avalia e interpreta as lacunas das pesquisas disponíveis e relevantes. Essas abordagens analíticas são eficazes para fornecer evidências do efeito desse tema na literatura e na comunidade científica, além de fornecer uma visão geral de um assunto ou problema de pesquisa (KITCHENHAM, 2007; SAMPAIO; MANCINI, 2007; CHEN *et al.*, 2015; SINGH; BORTHAKUR, 2018; SNYDER, 2019).

Malakootian, Yaseri e Faraji (2019) realizaram a revisão sistemática como objetivo de revisar as publicações mais relevantes relatando o uso de diferentes nanopartículas para remover antibióticos de soluções aquosas. Além disso, foi realizada meta-análise dos resultados de alguns artigos que provaram que diferentes nanopartículas podem remover os antibióticos com uma eficiência aceitável de 61%. A revisão também revelou que as nanopartículas são materiais promissores e eficientes para a degradação e remoção de antibióticos de soluções de água e esgoto. Além disso, as perspectivas futuras da nova geração de adsorventes nanoestruturados também foram discutidas neste estudo.

Zhao *et al.*, (2018) revisaram nanomateriais relatados para a remoção de contaminantes emergentes por adsorção e/ou fotocatalise, e sua capacidade de remoção, mecanismo e fatores de influência. Para tanto, uma análise bibliométrica realizada durante

1998–2017 foi conduzida sobre as tendências dos contaminantes emergentes, nanoadsorventes, nanofotocatalisadores e tópicos de pesquisa relacionados da literatura.

Já Taoufik *et al.*, (2020) conduziram uma revisão do Estudo de Mapeamento Sistemático (SMS) investigando estudos relatados de 1993 a 2019 na biblioteca *Science Direct*, encontrando e analisando 4.164 artigos que resultaram em 172 estudos primários relevantes e identificando o tratamento de 174 moléculas. O referido trabalho objetivou revisar as tendências existentes e recentes nas técnicas de remoção de fármacos presentes em matrizes aquosas variadas e apresentar um breve panorama das diferentes classes de compostos farmacêuticos investigadas.

Daughton (2016) estudou a evolução e o impacto da literatura publicada em torno do tópico dos produtos farmacêuticos como contaminantes no meio ambiente pela primeira vez em um contexto histórico. O foco do estudo foi no surgimento de aspectos-chave da literatura publicada e dos trabalhos mais citados, a fim de fornecer uma nova perspectiva para o tema, facilitar a revisão mais eficiente e eficaz da literatura por outros autores e reconhecer as contribuições mais significativas para o avanço dos produtos farmacêuticos como um campo de pesquisa.

Qian *et al.*, (2015) realizou uma análise bibliométrica baseada no índice de citações científicas expandido da *Web of Science* (WoS) a fim de avaliar o padrão de pesquisa e as tendências do tratamento de águas residuais farmacêuticas no período de 1994 a 2013. Os resultados mostraram que a produção anual de artigos científicos relacionados aumentou de forma constante, com aproximadamente 88% de todos os artigos sobre tratamento de águas residuais farmacêuticas publicados desde 2003. A principal pesquisa relacionada às águas residuais farmacêuticas foi sobre métodos de tratamento de águas residuais e os contaminantes relacionados. Adsorção, ozonização e fotocatalise foram as técnicas de tratamento mais comuns encontradas. Já os contaminantes de águas residuais farmacêuticas comumente pesquisados foram carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, ácido clofíbrico e triclosan.

Malule, Murillo e Duque (2020) apresentaram uma análise bibliométrica da literatura científica revisada por pares sobre contaminantes emergentes publicada de 2000 a 2019. Um total de 4.968 documentos (entre artigos de pesquisa e artigos de revisão) coletados do banco de dados *Scopus* foram analisados. De acordo com os resultados, o tema chamou a atenção dos pesquisadores ao longo dos anos e os últimos cinco anos do período de análise corresponderam ao período de maior produtividade científica sobre o assunto, onde 70,4% de todos os documentos analisados foram publicados.

2.5 Proknow-C

Para alcançar o objetivo desejado desta pesquisa foi necessário utilizar algumas estratégias de busca e critérios de seleção para refinar o escopo da literatura, resultando na construção de um portfólio bibliográfico de ampla relevância científica, onde o pesquisador é capaz de identificar as lacunas e a importância do tema.

Dessa forma, utilizou-se da metodologia empregada para sistematização do processo de busca e seleção de artigos do referencial bibliográfico *PROKNOW-C (Knowledge Development Process – Constructivist)* (ENSSLIN *et al.*, 2014) desenvolvida pelo Laboratório de Metodologias Multicritério em Apoio à Decisão (LabMCDA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

O principal mecanismo dessa metodologia consiste em realizar uma sequência bem definida de procedimentos, a qual se inicia com a definição do mecanismo de busca de artigos científicos a ser utilizado, seguida por uma série de fases de filtragem, resultando na seleção de um portfólio bibliográfico de prestígio e grande relevância científica.

O *PROKNOW-C* é um método bem difundido no meio científico composto por três etapas principais, a saber: seleção do portfólio bibliográfico; análise bibliométrica e análise sistêmica de um conjunto relevante de documentos criteriosamente selecionados (LINHARES *et al.*, 2019; COSTA; STARLING; AMORIM, 2021).

Sendo assim, essa metodologia tem por objetivo gerar informação relevante, ao mesmo tempo em que minimiza o processo de seleção dos conteúdos. No entanto, é importante considerar que o pesquisador é parte fundamental deste processo, podendo, em algumas etapas da metodologia, influenciar nos resultados obtidos por meio de suas escolhas, as quais devem ser devidamente justificadas pelo pesquisador (AFONSO *et al.*, 2011).

Com o auxílio dessa ferramenta, diversos artigos foram produzidos, inclusive abrangendo temas como ciclo de vida de estações de tratamento de águas residuais urbanas (REBELLO *et al.*, 2021), seleção de alternativas para tratamento de efluentes (GOFFI *et al.*, 2018) e avaliação de desempenho em empresas de saneamento (ENSSLIN *et al.*, 2015).

2.6 Metanálise

Uma metanálise visa extrair informação de dados preexistentes através da união de resultados de diferentes trabalhos por meio da aplicação de uma técnica estatística. É um método quantitativo que permite combinar os resultados de estudos realizados de forma independente e sintetizar as conclusões ou mesmo extrair uma nova conclusão. A metanálise também é realizada para fornecer uma estimativa resumida precisa após uma revisão sistemática das evidências disponíveis (LUIZ, 2002; MALAKOOTIAN; YASERI; FARAJI, 2019; MALAKOOTIAN *et al.*, 2020).

Utilizando a ferramenta da meta-análise Malakootian, Yaseri e Faraji (2019) provaram que diferentes nanopartículas (Fe_3O_4 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$, ZnO e TiO_2) podem remover antibióticos (amoxicilina, cinoxacina, ciprofloxacina, eritromicina e metronidazol) com uma eficácia aceitável de 61%.

Malakootian *et al.*, 2020 incluíram seis estudos para revisão, onde observaram que a porcentagem média combinada de POA para degradação de pesticidas foi de 66,8%. Além disso, determinaram que os pesticidas mais estudados foram o clorpirifós e o diazinon em que, de acordo com os resultados da metanálise, o processo fotocatalítico apresentou a maior eficiência de eliminação do diazinon com um percentual médio de 79,2%.

Já Yeganeh *et al.*, 2021 comprovaram por meio da meta-análise que os processos fotocatalíticos podem remover os pesticidas com uma eficiência de degradação aceitável média de 93,36%.

3 METODOLOGIA

3.1 Descrição geral da pesquisa

Um estudo combinado de revisão sistemática e análise bibliométrica da literatura foi empregado para determinar os últimos desenvolvimentos em relação à aplicação do processo de fotocatalise heterogênea em compostos farmacêuticos de diferentes matrizes aquosas nos últimos 11 anos (2010–2020).

Para alcançar o objetivo desta pesquisa, foi utilizada a metodologia *PROKNOW-C*, que visou identificar e analisar um conjunto de artigos para formação do portfólio bibliográfico bruto e final voltado ao tema de análise, cujas principais delimitações foram: artigos publicados apenas em periódicos científicos indexados pelas bases *Web of Science* e *Scopus*; artigos publicados a partir de 2010; e disponibilizados em formato integral pelo portal da capes em outubro de 2020. A combinação da revisão sistemática, análise bibliométrica e metanálise conferem a este estudo características bem definidas conforme sintetizado no Quadro 2.

Quadro 2: Síntese do método de pesquisa

Tipo de pesquisa	Exploratório e descritivo
Abordagem de pesquisa	Quantitativo e qualitativo
Objeto de estudo	Produção científica sobre fotocatalise heterogênea aplicada na degradação de fármacos
Métodos de pesquisa	Revisão sistemática, Análise bibliométrica e Metanálise

3.2 Método *Proknow-C*

O processo *PROKNOW-C* desta pesquisa foi dividido em quatro etapas estruturadas dando início por meio da escolha das bases de dados que melhor se adequaram ao tema, definição das palavras-chave, construção da *string* de busca e realização de teste de aderência das palavras-chave. Em seguida, foi realizada a pesquisa nas bases selecionadas para formação do banco de artigos bruto, no qual foi realizada a análise bibliométrica, buscando identificar, dentre os artigos, os que apresentaram maior relevância científica.

A partir do conjunto de artigos bruto, foi então executada a filtragem dos documentos para construção do Portfólio Bibliográfico final (PBF). Com o propósito de garantir a

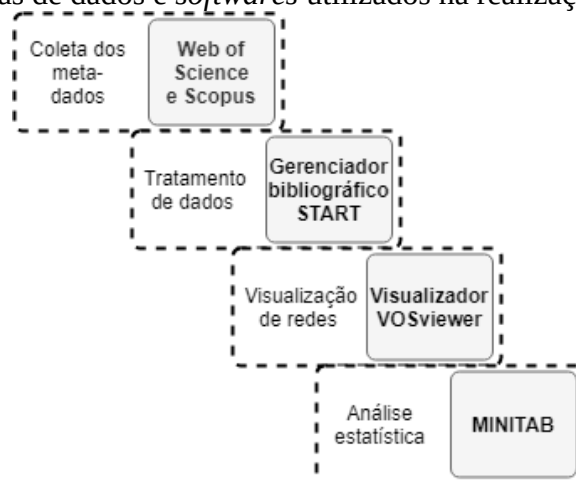
permanência apenas dos artigos de maior interesse sobre o tema, seguiu-se as etapas previstas no método com critérios de inclusão e exclusão a partir da leitura dos títulos e resumos e, por conseguinte, a escolha dos artigos que se mostraram mais relevantes para o tema em estudo.

Por fim, com o portfólio bibliográfico final determinado, realizou-se também uma revisão bibliométrica, com o objetivo de identificar as conexões formadas pelos metadados da amostra. Além disso, foi produzida uma análise sistêmica, por meio da qual se fez uma investigação do conteúdo dos artigos do portfólio, a partir de lentes que auxiliaram na percepção das lacunas e tendências da pesquisa para a construção da revisão de literatura.

Complementando o diagnóstico dos artigos, foi realizada uma metanálise nos documentos que apresentaram melhor correlação após o refinamento estatístico.

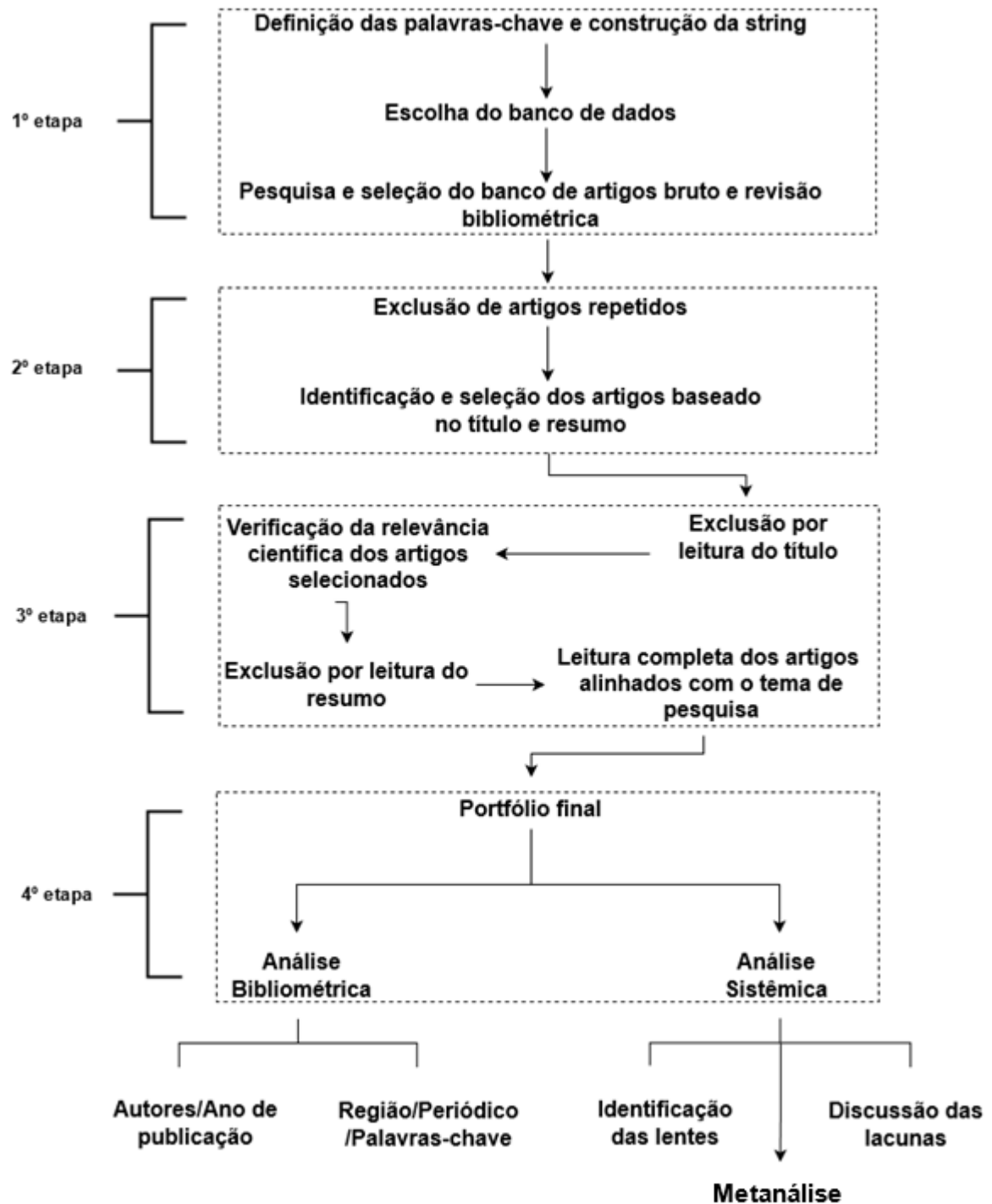
A conclusão dessas etapas foi possibilitada por meio de plataformas e *softwares* que auxiliaram na construção desse conhecimento para pesquisas futuras, como elencado no protocolo da Figura 6.

Figura 6: Plataformas de dados e *softwares* utilizados na realização da pesquisa



O procedimento completo do método *PROKNOW-C* desta pesquisa está descrito de maneira resumida na Figura 7.

Figura 7: Etapas do processo estruturado de seleção do portfólio bibliográfico bruto e final da metodologia *PROKNOW-C*



A primeira etapa (Fig.7) consistiu na construção da *string* de busca, onde foram analisadas e selecionadas palavras-chave de diferentes artigos referentes à pesquisa exploratória, não apresentada neste trabalho, a partir da base de dados *Scopus*, no Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes). As palavras-chave escolhidas foram então divididas em dois eixos temáticos e norteadores da pesquisa, e posteriormente combinadas por meio de operadores lógicos booleanos (*OR*, *AND*), formando a *string* de busca, como apresentado no Quadro 3.

Quadro 3: Eixos temáticos, palavras-chave e *string* utilizadas na pesquisa bibliográfica

Eixo I: Catalisador/processo	Eixo II: Contaminantes
Photocatalysis	Emergingcontaminants
	Emergingpollutants
Photocatalyticdegradation	Pharmaceuticals
	Caffeine
<i>String</i>	TITLE-ABS-KEY ("emerging pollutants" OR "emerging contaminants" OR pharmaceuticals OR caffeine) AND (photocatalysis OR "photocatalytic degradation")

As bases de dados utilizadas para a pesquisa dos artigos foram selecionadas considerando o acesso a textos completos e pela adequação do conteúdo ao tema de pesquisa proposto. Assim, optou-se por considerar de forma integrada para a composição do portfólio bibliográfico bruto as bases de dados *Scopus* e *Web of Science*, que indexam, atualmente, milhares de títulos de periódicos e editoras internacionais, com atualizações diárias. Por serem multidisciplinares, essas bases auxiliam os pesquisadores na busca de uma literatura científica confiável, permitindo uma visão ampla do que está sendo publicado ao redor do mundo. Ademais, mesmo havendo sobreposição de artigos, a utilização de duas bases minimiza a perda de publicações que não estão na intersecção entre as duas, podendo ser perdidos durante a busca.

A coleta das informações foi realizada no dia 22 de novembro de 2020, mediante a opção de busca rápida das bases de dados, que localiza publicações com as palavras-chave contidas no título, no resumo ou nas palavras-chaves do próprio autor. Além disso, foi feito um recorte temporal, delimitando o período de busca de 2010 a 2020, com artigos publicados na língua inglesa, com o tipo de documento se restringindo aos artigos ou revisões publicadas.

Na segunda etapa, importou-se os arquivos para o gerenciador bibliográfico *StArt* (*State of the Art through Systematic Review*), ferramenta computacional de acesso livre do Laboratório de pesquisa em Engenharia de Software (LaPES) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), para realização da filtragem dos artigos. A filtragem deu-se início com a exclusão dos artigos repetidos de forma automática, em que também foi necessária uma confirmação manual, a fim de verificar se as duplicações foram totalmente extintas, uma vez que sempre existe a possibilidade de ocorrer importação inconsistente dos metadados de alguns artigos. Após a exclusão dos documentos repetidos, realizou-se a leitura dos títulos dos artigos remanescentes, verificando o seu alinhamento, ou não, com a pesquisa.

Na terceira etapa, os documentos foram dispostos em planilha do *Microsoft Excel*® 2007 e classificados de acordo com o número de citações conforme o *Google Scholar*, a fim de que fosse verificada a relevância científica de cada artigo. Para isso, fixou-se uma porcentagem relativa à representatividade de um grupo frente ao número de citações, sendo esta arbitrada em 80%. Os artigos considerados aptos nesta etapa compuseram o repositório A. Para o grupo de artigos com reconhecimento científico ainda não comprovado, verificou-se, dentre aqueles com dois anos ou menos de publicação, quais autores também faziam parte do repositório A, fazendo-se a leitura do resumo, a fim de verificar o alinhamento com tema, formando então o repositório B. Posteriormente, realizou-se a leitura dos resumos dos artigos com relevância científica confirmada, verificando também o seu alinhamento, ou não, com a pesquisa. A partir dos artigos alinhados, do repositório A e B, foi elaborada uma listagem dos autores destes trabalhos, gerando o banco de autores.

Por fim, na quarta etapa, após verificar a disponibilidade dos artigos de forma integral na *web* procedeu-se a leitura completa dos mesmos, confirmando o seu alinhamento com o tema de pesquisa. Os artigos que foram considerados alinhados permaneceram na relação e passaram a compor o Portfólio Bibliográfico Final do tema de pesquisa. Os outros remanescentes foram utilizados eventualmente para a construção do referencial teórico desta pesquisa.

3.2.1 Análise bibliométrica

Após a formação do portfólio bibliográfico bruto de todos os artigos localizados nas bases, realizou-se uma revisão bibliométrica preliminar, categorizada de forma a extrair as seguintes informações: (1) a evolução temporal das publicações dessa literatura ao longo dos anos; (2) a distribuição das pesquisas por países; (3) os principais autores que escrevem sobre o tema; (4) os principais periódicos que alocaram a bibliografia; (4) as áreas de pesquisa que mais contribuíram para o desenvolvimento da pesquisa e, (5) as palavras-chave mais utilizadas pelos autores.

Após as etapas de aplicação do método *Proknow-C* no banco de artigos bruto e a construção do Portfólio Bibliográfico Final, seguiu-se uma nova análise bibliométrica neste novo conjunto de artigos, com o objetivo de identificar as principais características relacionadas a esse acervo quanto à sua delimitação temporal e espacial, bem como a relevância de parte dessa coleção reconhecida pelos dados estatísticos.

Para a análise da taxa média de crescimento percentual do número de artigos produzidos anualmente em cada base de dados foi realizado o seguinte cálculo, representado por meio da equação 1.

$$q_i \times (\%)^{11} = q_T \rightarrow (\%) = \sqrt[11]{q_T/q_i} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

q_i : quantidade de artigos publicados em 2010;

q_t : quantidade total de artigos publicados entre 2010 e 2020.

As ilustrações onde podem ser identificados grupos importantes ou sub-redes de colaboração foram realizadas utilizando a ferramenta *VOSiwer*, um *software* de criação e exploração de mapas bibliométricos baseados em metadados de bases indexadoras.

3.2.2 Análise sistêmica

Por fim, seguiu-se o desenvolvimento da revisão sistêmica do conteúdo dos artigos do Portfólio Bibliográfico Final, onde foram desenvolvidos pressupostos (lentes), apresentadas no Quadro 4, que nortearam a análise integrada dos documentos, facilitaram a visualização de

algumas observações das áreas consolidadas sobre o tema, assim como auxiliaram na identificação das lacunas existentes que poderá embasar o desenvolvimento de pesquisas futuras.

Quadro 4: Lentes norteadoras da revisão sistêmica

Lentes	
1	Varáveis operacionais e condições do experimento
2	Investigação dos compostos intermediários do processo e utilização de tratamentos combinados
3	Reutilização do catalisador e viabilidade do processo em matrizes reais
4	Custos estimados (investimento, operacionais e de manutenção) no tratamento avançado de águas residuais farmacêuticas
5	Fotocatalisadores mais viáveis ao processo

3.3 Delineamento do estudo da Metanálise

Para realização da metanálise foram incluídos dados contínuos extraídos dos artigos em que os experimentos foram realizados e cujas variáveis preditoras e respostas estavam disponíveis em seus textos completos. A análise foi conduzida usando o *software* estatístico MINITAB (*Statistical Software Data Analysis Software*), versão 17.

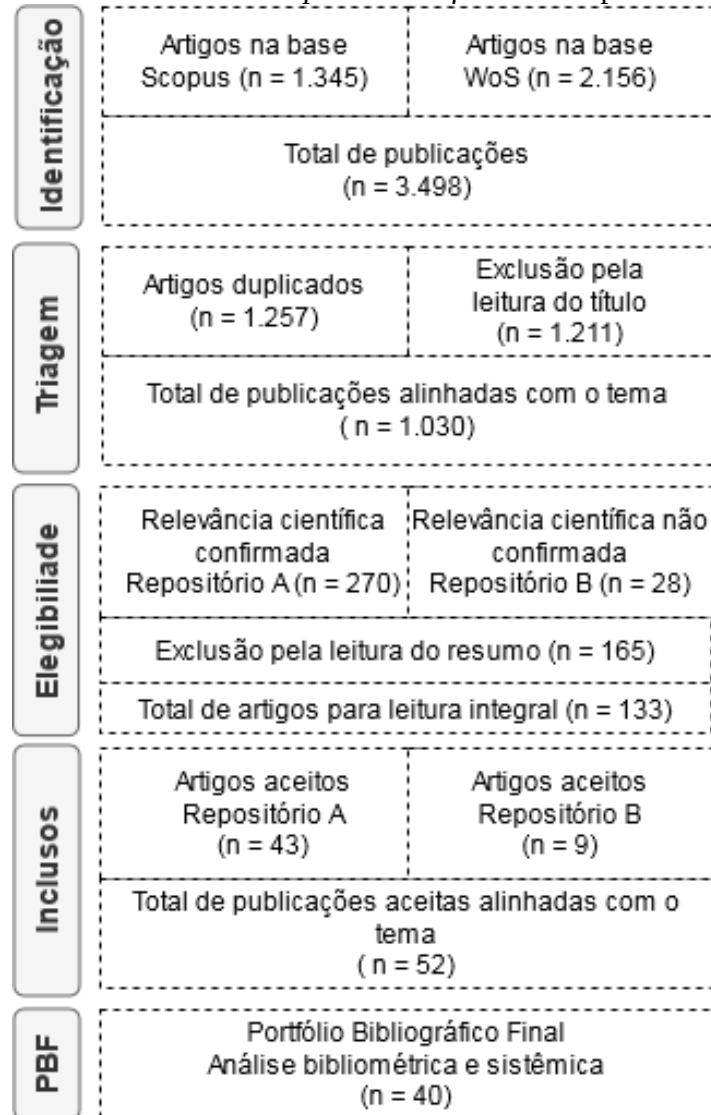
Foram considerados quatro estudos, que utilizaram quatro contaminantes diferentes, a saber, Nimesulida, Diclofenaco, Amoxicilina, Metoprolol, cada um pertencente a uma classe de fármaco investigada nesta pesquisa, cujos catalisadores empregados foram TiO₂, TiO₂ P25 – MWCNT, TiO₂ P25 e TiO₂%B.

Os fatores escolhidos para comporem a metanálise foram a concentração do catalisador, o pH e o tempo, tendo como variável resposta a eficiência de degradação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados quantitativos da análise bibliométrica e metanálise, bem como qualitativo da revisão sistêmica, seguindo o fluxograma da Figura 8.

Figura 8: Etapas de identificação, triagem e seleção dos artigos do Portfólio Bibliográfico final das plataformas científicas *Scopuse Web of Scince* no período de 2010-2020



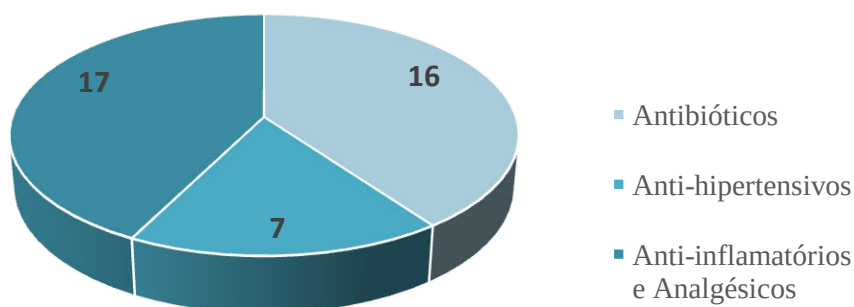
Onde n é o número de artigos remanescentes em cada fase da triagem do Portfólio Bibliográfico Final.

4.1 Revisão sistemática – *PROKNOW-C*

O processo deu-se início com a exportação dos 3.498 artigos para a ferramenta de gerenciamento bibliográfico livre *Start*, onde se realizou a verificação dos artigos repetidos do portfólio bruto, encontrando um total de 1.257 artigos duplicados. Dos 2.241 documentos restantes foi realizada a leitura dos títulos e então selecionados 1.030 que estavam em concordância com o tema, sendo então levados para a fase de relevância acadêmica. Nesta etapa foi utilizada a ferramenta *Google Acadêmico* a fim de verificar a quantidade de citações de cada artigo individualmente. Em seguida, com os dados importados para a planilha *Excel*, realizou-se a organização dos números de citações em ordem decrescente, onde se fixou uma porcentagem de 80% relativa à representatividade do grupo de artigos frente ao número de maiores citações. Com isso, obteve-se um total de 270 artigos para proceder à leitura dos resumos, chamado de repositório A. Para os artigos com reconhecimento científico ainda não comprovado (740), verificou-se que, dentre aqueles com dois anos ou menos de publicação, havia 127 cujos autores estavam presentes no grupo de artigos com reconhecimento científico. Assim, foi realizada a leitura dos resumos, que resultou no número de 28 artigos selecionados para a leitura integral, compondo o repositório B. Após essa etapa, foram lidos todos os resumos de cada artigo de forma criteriosa, a fim de se obter um conjunto relevante e que concentrasse os temas mais pertinentes para o estudo. Ao final, foram excluídos 165, obtendo-se um total de 133 artigos para prosseguir a verificação da disponibilidade na *web* e da leitura integral destes. Após a etapa de leitura completa dos artigos, foram aceitos 43 documentos do repositório A e 9 do repositório B para as fases de análise bibliométrica e sistêmica. O número de documentos final é a composição do repositório A e B, denominado repositório C, com 52 artigos.

Destes 52 artigos, houve uma nova triagem para definir apenas os documentos que abordavam três grandes classes de compostos farmacêuticos, a saber: antibióticos, analgésicos, anti-hipertensivos e anti-inflamatórios (AINEs), onde 40 documentos foram escolhidos para compor o Portfólio Bibliográfico Final (PBF), uma vez que esses medicamentos são consumidos em larga escala em todo mundo, sendo também os mais estudados no tratamento de contaminantes emergentes por fotocatalise heterogênea. A divisão realizada por classes de fármacos está apresentada na Figura 9.

Figura 9: Divisão utilizada por classes de fármacos



4.2 Análise bibliométrica do Portfólio Bibliográfico Bruto

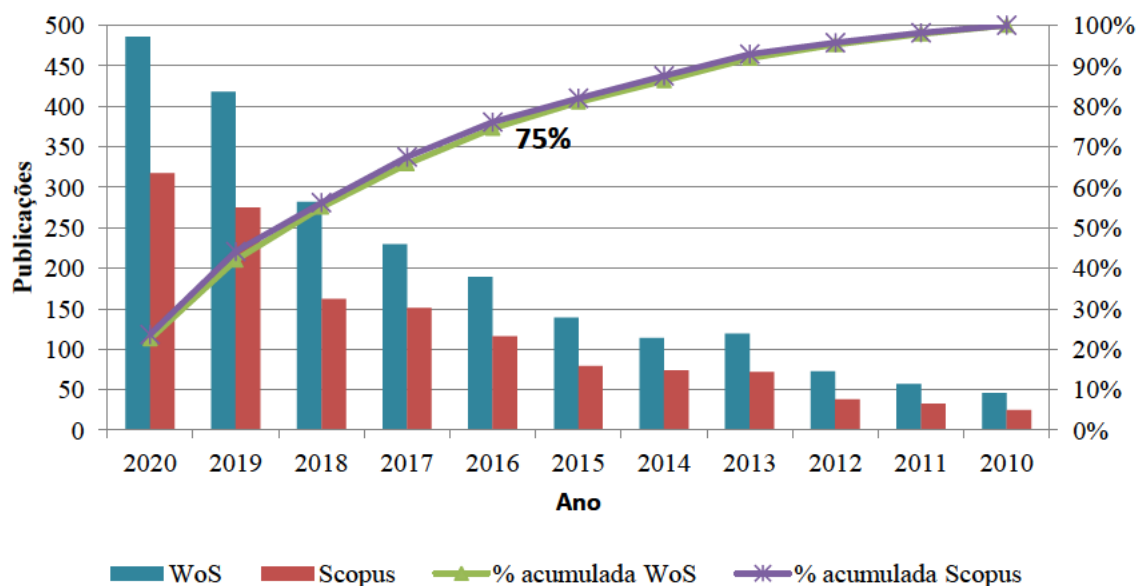
A busca nas bases de dados retornou um total de 3.498 artigos no período determinado de 2010 a 2020. Para revelar uma visão geral da pesquisa de tratamento de contaminantes emergentes por fotocatalise heterogênea, seguiu-se com a revisão bibliométrica.

4.2.1 Evolução temporal das publicações

A avaliação da evolução temporal das publicações demonstra como o tema de pesquisa em questão tem se modificado ao longo dos últimos 11 anos, onde se pode perceber o avanço das tecnologias e inovações e a maior importância dada ao assunto pelos pesquisadores.

A Figura 10 apresenta o número de artigos publicados por ano e o total acumulado nas bases de dados *Scopuse Web of Science*, indicando a tendência de publicações neste tema durante a última década.

Figura 10: Quantidade de artigos publicados por Ano nas bases *WoS* e *Scopus* no período de 2010-2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes



De acordo com a Figura 10 o número de artigos publicados teve maior aumento em 2016 nas duas bases, com 75% do total de documentos indexados a partir desse ano, considerando a soma acumulada de 2016 até 2020. Observa-se também uma tendência de aceleração no crescimento nos últimos anos, onde os estudos dessa área aumentaram de forma mais intensa buscando construir uma maior complexidade tanto na metodologia utilizada quanto nos resultados obtidos, sendo um bom indicador para o desenvolvimento e fortalecimento da área. Deduz-se também que este assunto passou a ser de maior interesse para a comunidade científica, a partir da difusão de novas tecnologias envolvendo a síntese de catalisadores, a demanda por processos mais eficientes, assim como a maior preocupação com o tratamento de contaminantes emergentes, como os fármacos.

Com base no ano de 2010 (ano i), a taxa média de crescimento percentual do número de artigos produzidos anualmente nas bases *Scopus* e *WoS* é de 44 e 42%, respectivamente, demonstrando que ambas indexam quase igualmente um mesmo quantitativo de publicações a cada ano. Cabe ressaltar que não significa que o tema passou a ser estudado somente nesse período de tempo, mas que mais artigos foram indexados nessas bases de dados neste período.

Em sua revisão sobre tratamento de águas residuais farmacêuticas, Qian *et al.*, (2015) observaram que as publicações aumentaram de 34 em 1994 para 606 em 2013 e de 36 em 1994 para 672 em 2013, respectivamente, onde aproximadamente 88% de todos os artigos foram publicados desde 2003. Uma análise de 1991 a 2019 demonstrou que as publicações estão aumentando sobre a aplicação de nanopartículas para remoção de antibióticos, com um

número bastante expressivo a partir de 2015 (20 a 40 publicações) (MALAKOOTIAN; YASERI; FARAJI, 2019).

4.2.2 Publicações por Países

Identificar os países que mais publicam sobre a fotocatalise heterogênea aplicada na degradação de contaminantes emergentes é imprescindível a fim de que se tenha um panorama global acerca de como ocorre à disseminação do tema de pesquisa abordado.

Além disso, muitos contaminantes emergentes, como antibióticos, desreguladores endócrinos, esteroides, antidepressivos, cafeína, foram encontrados em águas superficiais de estudos de vários países ao redor do mundo: Brasil (MONTAGNER *et al.*, 2014; MONTAGNER; JARDIM, 2011; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABAB, 2017); Espanha (BUENO *et al.*, 2011); Itália (LOOS *et al.*, 2017); assim como alguns estudos sobre remoção e tratamento desses contaminantes por Fotocatalise foram desenvolvidos: Brasil (ALMEIDA *et al.*); Itália (KOWALSKA *et al.*, 2020); Espanha (RODRIGUES *et al.*, 2012).

O quadro 5 detalha o ranking de países mais envolvidos em publicações sobre Fotocatalise heterogênea e contaminantes emergentes.

Quadro 5: Ranking dos 10 países que mais publicaram nas bases *Scopus* e *Web of Science* no período de 2010 a 2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes

Scopus		WoS	
País	Publicações	País	Publicações
China	266	China	512
Índia	164	Índia	226
EUA	139	Espanha	204
Espanha	114	EUA	165
Iran	89	Iran	150
Itália	73	Itália	125
Alemanha	66	Brasil	120
Portugal	58	Portugal	92
Brasil	57	Alemanha	91
Coréia do Sul	55	França	81

A partir do quadro observou-se que há uma convergência em ambas as bases entre os países que mais publicam sobre a temática. Nota-se também que o volume de artigos publicados entre os cinco primeiros colocados superou em quase o dobro o número de artigos publicados pelos outros países do ranking, demonstrando o maior interesse da comunidade acadêmica dessas potências no assunto estudado. França possui artigos indexados apenas na

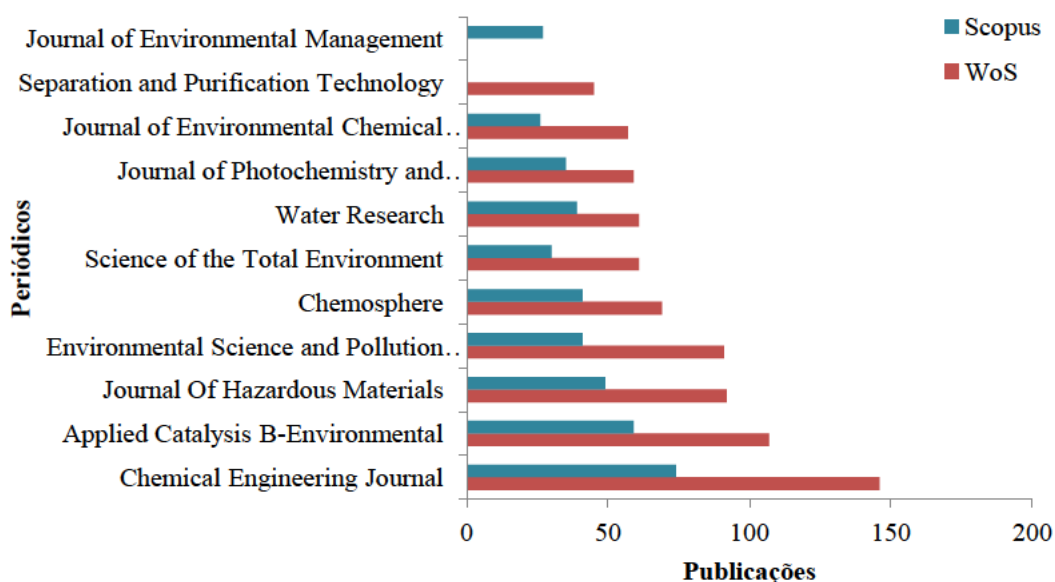
base *WoS*, enquanto Coréia do Sul indexou apenas na base *Scopus*, com números menos expressivos de publicações no período estudado. Observou-se que os países do Hemisfério Norte e Asiático produziram a maioria dos artigos. Enquanto, no hemisfério sul, apenas o Brasil produziu um número significativo de estudos.

Macías-Quiroga *et al.*, (2020) descreve em sua revisão que países de alta renda tratam cerca de 70% das águas residuais que geram, enquanto essa proporção cai para 38% nos países de renda média alta, e para 28% nos países de renda média baixa. Esses dados demonstram que os países desenvolvidos apresentam um interesse particular no tratamento de águas residuais, o que é consistente com as tendências de pesquisa e publicações mostradas no quadro 5.

4.2.3 Publicações por Periódicos

Os 3.498 artigos considerados na revisão sistemática estão distribuídos em 400 periódicos. Destes, foram selecionados os onze principais periódicos das duas bases analisadas, apresentados na Figura 11.

Figura 11: Número de artigos publicados por periódico nas bases *WoS* e *Scopus* no período de 2010 a 2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes



Por meio da figura nota-se que os quatro periódicos que mais publicaram sobre o tema nas duas bases foram o *Chemical Engineering Journal*, *Applied Catalysis B Environmental*, *Journal of Hazardous Materials* e *Environmental Science And Pollution Research* dentre os

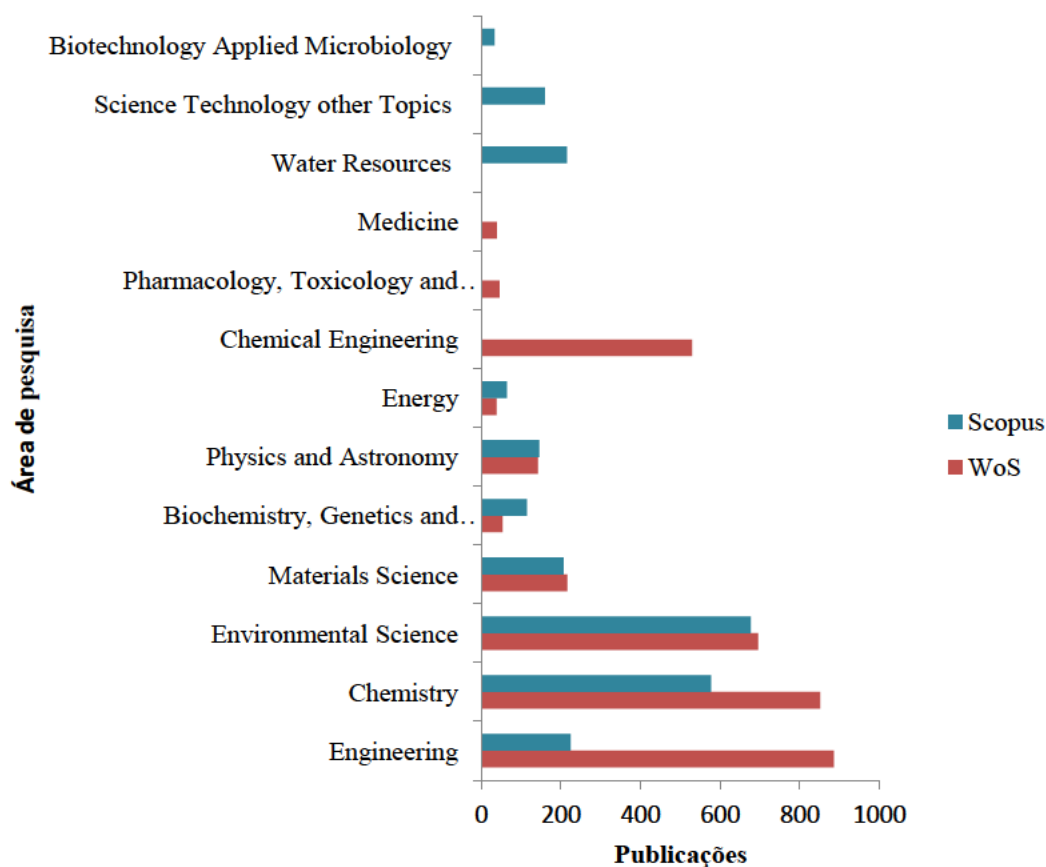
onze com maiores publicações, possuindo, juntos, metade dos artigos indexados, demonstrando a força desses periódicos dentro das bases de dados, que podem servir de referência para futuras pesquisas relativas ao assunto. Esses periódicos possuem um número de artigos indexados bastante semelhantes, indicando a existência de uma paridade entre as principais revistas que publicam sobre o tema dentro das bases abordadas. Ademais, os artigos são geralmente relacionados à questão que está sendo tratada nesta pesquisa.

4.2.4 Publicações por Área de pesquisa

As áreas do conhecimento que se destacaram foram de Ciências Ambientais, Química, Engenharia e Engenharia Química, principalmente, possuindo, juntas, o dobro de publicações frente às outras áreas consideradas (Fig. 12). A maior porcentagem de publicação dos principais periódicos indica a convergência de direção da pesquisa, que se concentra em áreas muito próximas como meio ambiente e engenharias.

Também segundo Qian et al., (2015) as ciências ambientais mantêm a primazia no tratamento de contaminantes emergentes, com o número de artigos em Engenharia Ambiental e Recursos Hídricos aumentando rapidamente desde 2003, e ocupando o 2º e 3º lugar, respectivamente, em 2013.

Figura 12: Quantidade de artigos publicados por área de pesquisa nas bases *Scopus* e *WoS* no período de 2010 a 2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes



Para além dessa constatação, também é conveniente observar que as áreas de saúde demonstraram bastante interesse sobre o tema, incluindo bioquímica, farmacologia e medicina. Uma vez que se trata de um assunto de saúde pública, considerando os impactos da presença de compostos recalcitrantes nos ecossistemas e suas consequências para os seres vivos, esse aspecto demonstra que o tema de interesse está inserido em áreas distintas, mas que possuem o mesmo propósito.

4.2.5 Publicações por Autores

Com o grande número de autores envolvidos no processo de produção de artigos, vale considerar aqueles que mais publicaram sobre o tema, uma vez que eles podem contribuir de maneira decisiva para o desenvolvimento das pesquisas futuras.

Autores com grande número de publicações demonstram que são bem aceitos no meio científico, e que possuem a capacidade de contribuir de maneira acentuada para a área de

pesquisa em questão. O Quadro 6 apresenta a lista dos dez autores com mais publicações no tema aqui abordado.

Quadro 6: Lista dos dez autores com quantitativo de publicações nas bases *Scopus* e *WoS* no período de 2010-2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes

<i>Scopus</i>		<i>WoS</i>	
Autor	Publicações	Autor	Publicações
Faria, J.L.	23	Silva, A M. T.	27
Dionysiou, D.D.	22	Faria, J. L.	22
Silva A.M.T.	21	Dionysiou, D. D.	21
Li, Y.	16	Malato, S.	19
Liu, Y.	16	An, T.	14
Wang, Y.	16	Vilar, V. J. P.	14
Malato, S.	15	Li, G.	13
Kumar, A.	14	Khataee, A.	12
Wang, J.	13	Sanchez, J. A.	12
Zhang, X.	13	Vaish, R.	12

Ao analisar os dados da tabela, podemos observar que os três autores que mais publicaram sobre o tema dentro das duas bases são os mesmos Dionysios D. Dionysiou, Joaquim Luís Faria e Adrián M.T. Silva, com uma porcentagem de aproximadamente 40% do volume total de artigos publicados por todos os autores.

4.2.6 Publicações por Palavras-Chave

Foi obtida a nuvem de palavras-chave dos artigos conforme pode ser visualizado nas Figuras 13 e 14.

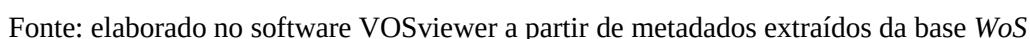
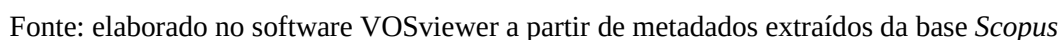


Figura 14: Nuvem de palavras-chave do portfólio bibliográfico bruto da base *Scopus* no período 2010-2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes emergentes



De acordo com o mapa mostrado nas figuras, os produtos farmacêuticos são o grupo de CE mais estudados. O nó correspondente aos fármacos na base WoS está localizado no

centro do mapa, indicando ser comum a todos os outros tópicos abordados em pesquisas relacionadas à CE. A proximidade entre os nós correspondentes aos produtos farmacêuticos e a fotocatalise e dióxido de titânio indica que a maior parte da produção relacionada a esses compostos diz respeito ao seu tratamento por meio de processos avançados, sendo esta uma grande tendência de pesquisa. Ademais, na base *Scopus* observou-se a prevalência dos termos relacionados à utilização da fotocatalise heterogênea, evidenciando que esse tipo de tratamento é bastante requerido no meio acadêmico.

A partir dessa análise visual, observou-se também que os termos empregados na *string* de busca utilizada são os mesmos empregados pelos pesquisadores em seus artigos, sendo este um bom indicador da validade desta pesquisa.

4.3 Análise bibliométrica do Portfólio Bibliográfico Final (PBF)

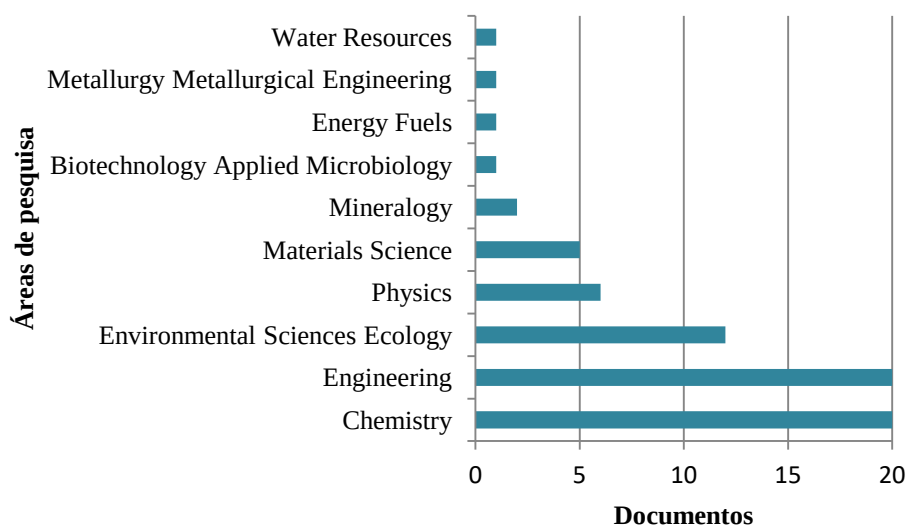
Bem como já definido, o portfólio bibliográfico final foi composto por 40 artigos que abordaram três classes diferentes de compostos farmacêuticos (Antibióticos, Anti-inflamatórios e Analgésicos, e Anti-hipertensivos). Com isso, foi realizada uma análise bibliométrica referente a esse conjunto e às suas referências, a partir dos dados da base *Web of Science*, para identificar as principais tendências desse grupo de publicações.

A plataforma WoS foi escolhida nesse quesito uma vez que ela indexou o maior número de artigos do portfólio bibliográfico bruto (2.156) dispondo, conseqüentemente, em sua interface, de todos os artigos aqui apresentados.

4.3.1 Publicações por Área de pesquisa

Como era previsto, a partir das áreas elencadas no portfólio bibliográfico bruto, os campos do conhecimento que mais se destacaram no Portfólio Bibliográfico Final também foram Química, Engenharia e Ciências Ambientais (Fig. 15).

Figura 15: Quantidade de artigos do portfólio bibliográfico final publicados por área de pesquisa na base WoS no período de 2010 a 2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos



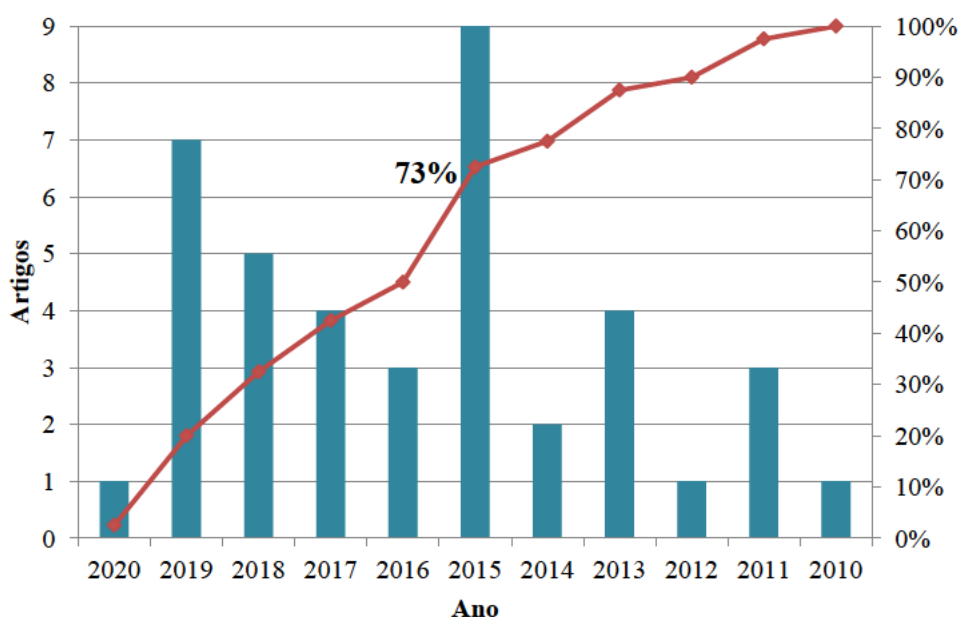
4.3.2 Evolução temporal das publicações

Para verificar a variação no número de publicações relacionadaa esse conjunto de artigos, é apresentado o acumulado de estudos ao longo dos anos na Figura 16. A tendência de publicação neste tema de 2010 a 2020 indica que o número de artigos teve um crescimento tímido de publicaçõesnos primeiros anos da série estudada, alcançando seu pico em 2015 e dcaindo a partir de então, até alcançar novamente um número expressivo em 2019.

Nota-se também que houve uma tendência de aceleração a partir de 2017, exceto para 2020, que pode ser devido à demora na indexação de novos artigos pela base, sendo um bom indicador para o fortalecimento da área. O número de artigos publicados teve um aumento significativo em 2015, com 73% do total de documentos indexados a partir desse ano, considerando a soma acumulada de 2016 até 2020. Assim, pode-se deduzir que é um assunto de elevado interesse para a comunidade científica.

Além disso, a taxa média de crescimento percentual do número de artigos produzidos anualmente pelo Portfólio Bibliográfico Final na base WoS foi 40%.

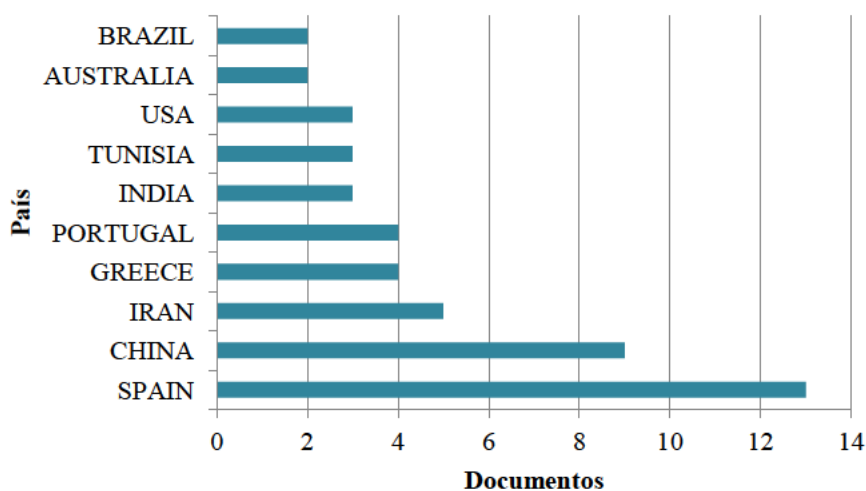
Figura 16: Quantidade de artigos do Portfólio Bibliográfico Final publicados por Ano na base *WoS* no período de 2010-2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de contaminantes fármacos



4.3.3 Publicações por Países

A Figura 17 mostra os 10 países com maior produtividade científica dentro do Portfólio Bibliográfico Final. Espanha e China são as potências que mais se destacam na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento eficiente de contaminantes fármacos.

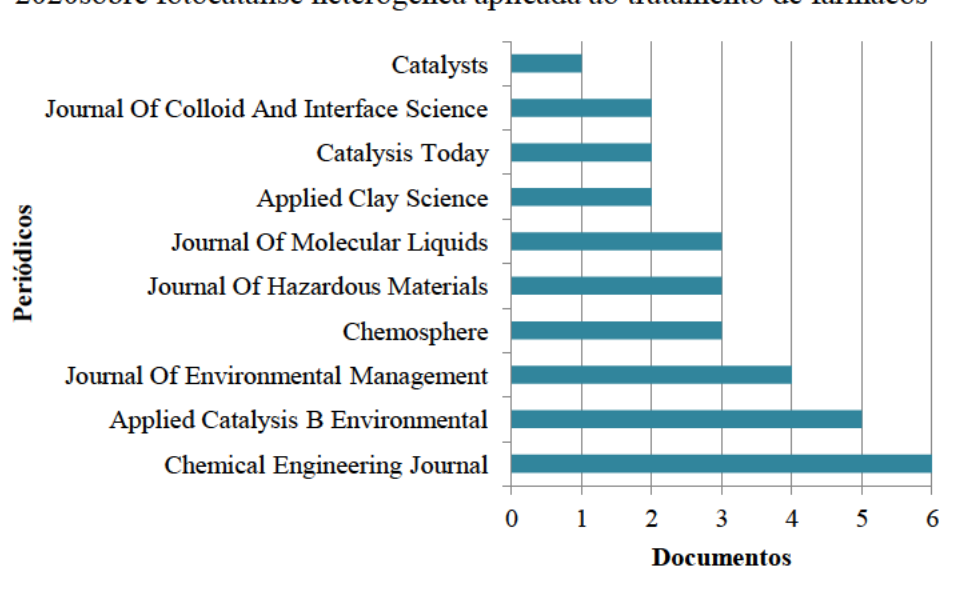
Figura 17: Ranking dos 10 países do Portfólio Bibliográfico Final que mais publicaram na base *WoS* no período de 2010 a 2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de contaminantes fármacos



4.3.4 Publicações por Periódicos

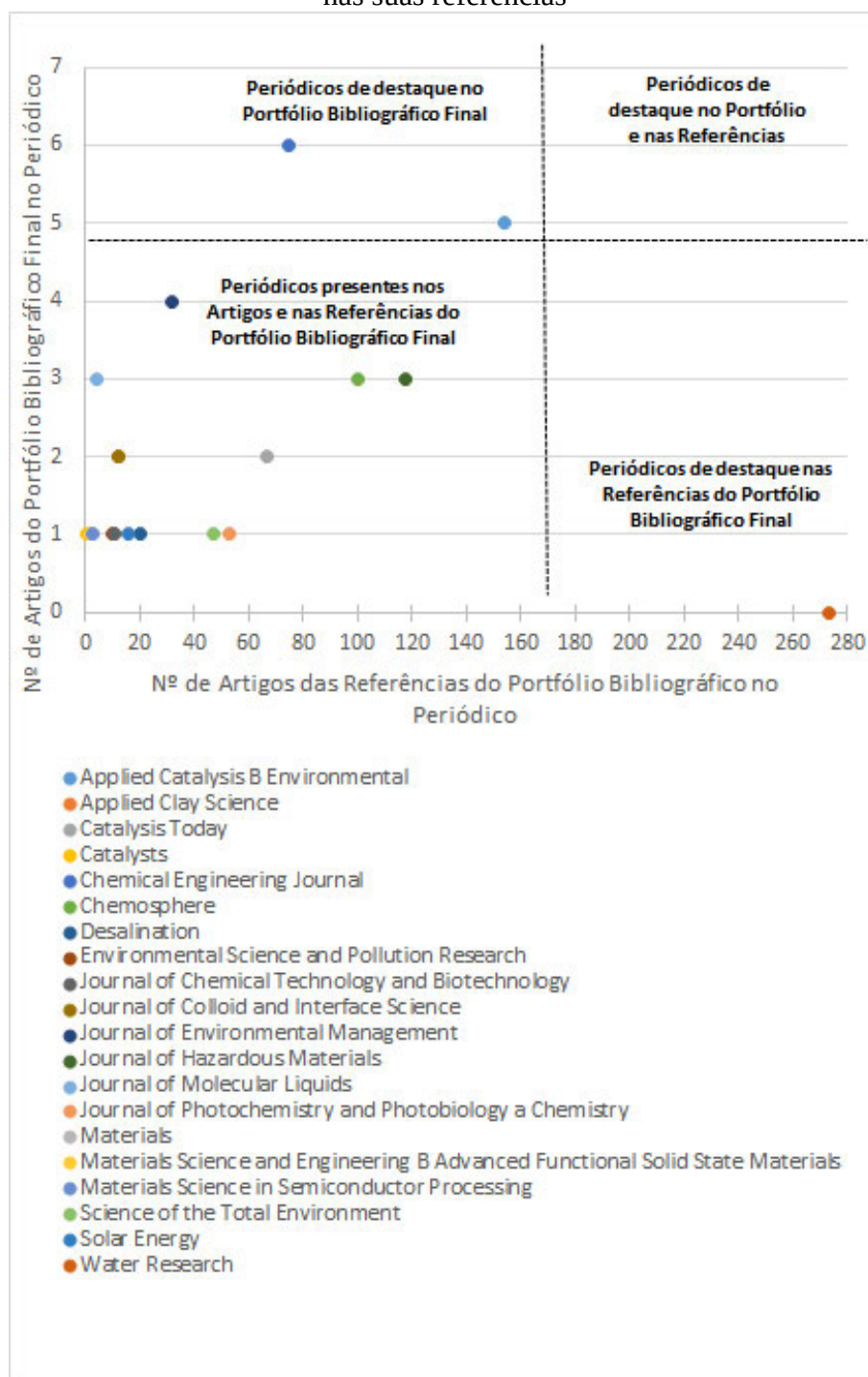
Este item consiste em identificar em quais periódicos foram publicados o maior número de artigos do PBF, das referências desse PBF e qual o resultado da intersecção entre eles. Os artigos do portfólio bibliográfico final foram publicados em vinte e um periódicos distintos, onde os dez mais produtivos aparecem na Figura 18.

Figura 18: Número de artigos publicados por periódico na base *WoS* no período de 2010 a 2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos



Na Figura 19 podemos notar, analisando o primeiro quadrante, que os periódicos *Chemical Engineering Journal* (ponto azul escuro) e *Applied Catalysis B Environmental* (ponto azul claro) são os que mais se destacam no conjunto de artigos do portfólio bibliográfico final, enquanto o *Water Research* (quarto quadrante, ponto laranja escuro), que não aparece no PBF, se sobressai com um número bastante expressivo nas referências desse conjunto. Os periódicos que aparecem em ambos os conjuntos (terceiro quadrante) representam um número maior e estão distribuídos entre os que possuem apenas uma publicação no PBF e mais de uma publicação nas referências (como o *Desalination*), e os que possuem mais de uma publicação no portfólio bibliográfico final e nas suas referências, ao mesmo tempo (como o *Journal of Environmental Management*). Nenhum periódico se destacou em número de publicações no portfólio bibliográfico final e nas suas referências concomitantemente (segundo quadrante).

Figura 19: Relevância dos periódicos presentes nos artigos do Portfólio Bibliográfico Final e nas suas referências

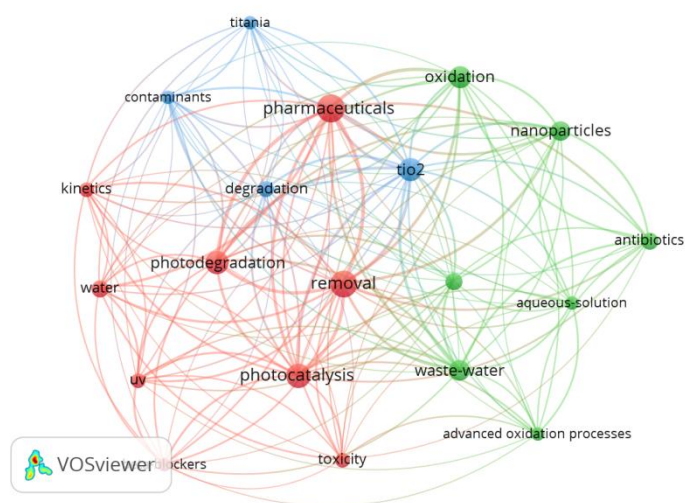


Fonte: elaborado pela autora, 2021

4.3.5 Publicações por Palavras-Chave

Esse item permite identificar como a comunidade científica do conjunto de artigos se comunica acerca do assunto abordado e suas inter-relações observadas nos 40 artigos do PBF (Fig. 20).

Figura 20: Nuvem de palavras-chave do portfólio bibliográfico final da base WoS no período 2010-2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos



Fonte: elaborado no software VOSviewer a partir de metadados extraídos da base WoS

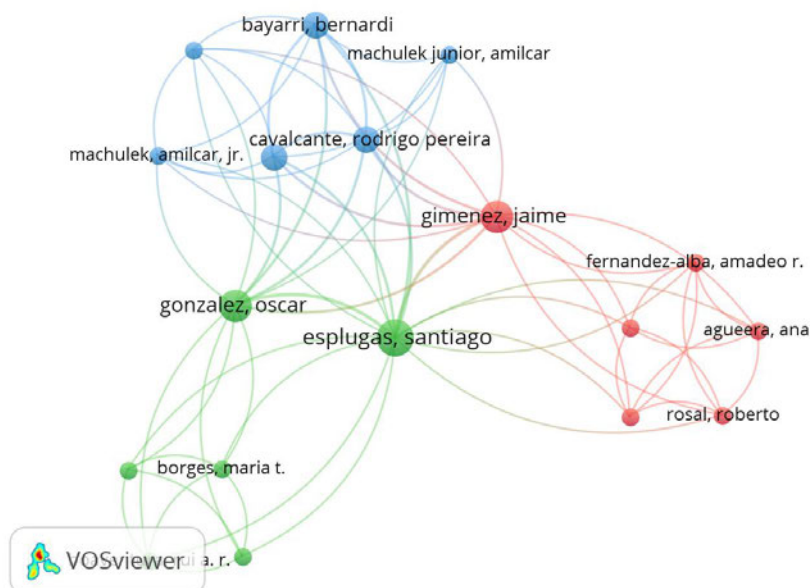
De acordo com o mapa apresentado na figura 19, percebe-se que há três grandes clusters (grupos) de palavras-chave que se inter-relacionam, com alguns termos em destaque. O nó correspondente à palavra “*removal*” está localizado no centro do mapa, indicando que os outros grupos fazem relação direta com ela. Importante destacar que duas das expressões mais utilizadas pelos autores, “*pharmaceuticals*” e “*photocatalysis*”, são palavras-chave selecionadas para a presente pesquisa. Destaca-se ainda que não há repetição entre os termos utilizados, inferindo-se que o tema é abordado de forma dispersa na literatura.

4.3.6 Publicações por Autores do PBF

A análise dos autores de maior destaque considerou o maior número de artigos desses autores no portfólio bibliográfico final, num total de 23, verificando também a presença de cada um deles nas referências do portfólio bibliográfico final, com a finalidade de verificar os autores de destaque nos dois grupos.

A Figura 21 apresenta os principais autores do portfólio bibliográfico final e como eles se inter-relacionam no meio acadêmico.

Figura 21: Nuvem de Autores do portfólio bibliográfico bruto da base WoS no período 2010-2020 sobre fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos



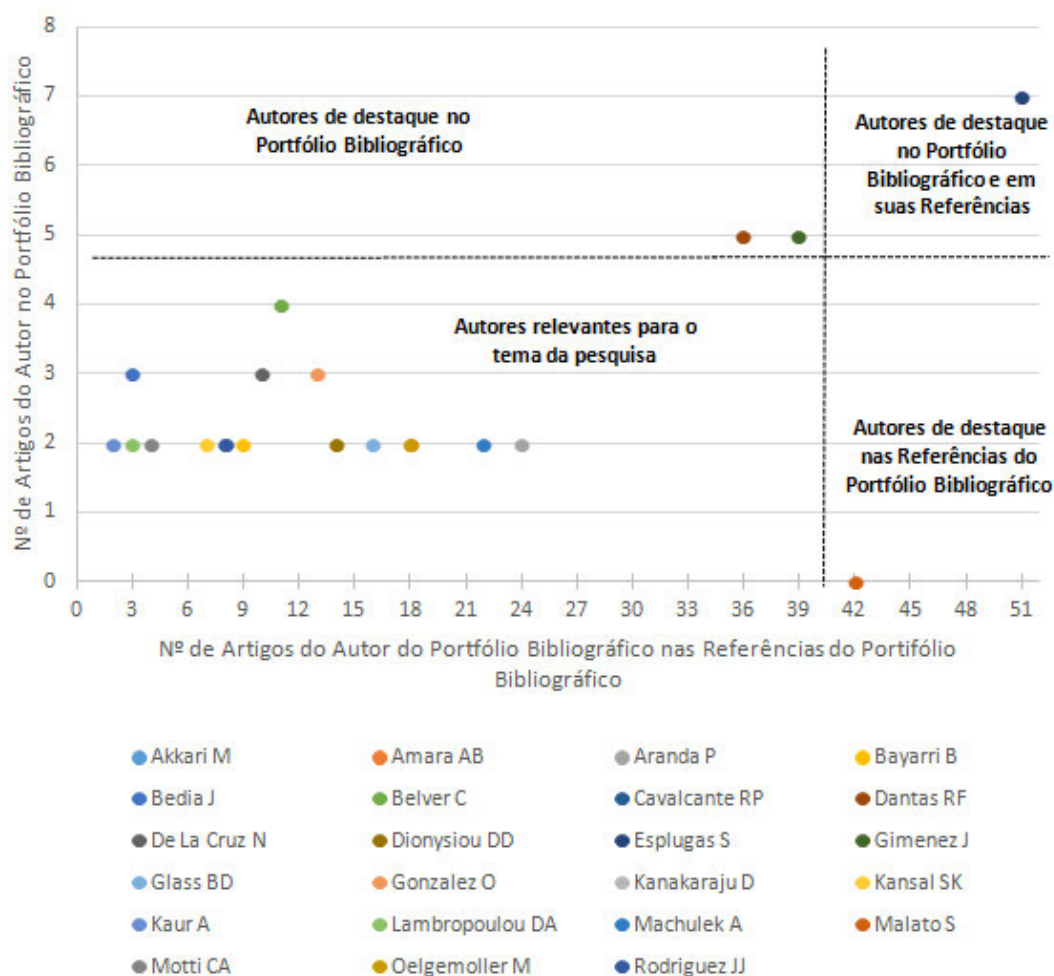
Fonte: elaborado no software VOSviewer a partir de metadados extraídos da base WoS

Como já apresentado neste trabalho, tem havido um crescente interesse em pesquisas sobre remoção de contaminantes emergentes (notadamente fármacos) a partir de 2015, fazendo com que a tendência de citações de publicações sobre o tema aumentasse desde então. A análise seguinte teve como finalidade identificar o reconhecimento científico dos autores, por meio da quantidade de artigos destes, localizados nas referências do portfólio.

A identificação dos autores mais constantes permite saber quem realizou ou está realizando pesquisas sobre determinada temática, verificar ou acompanhar outras e futuras publicações do autor, além de trocar experiências sobre a pesquisa com o objetivo de evoluir o conhecimento sobre o assunto.

Com isso, podemos verificar na Figura 22 a combinação de artigos de diferentes autores tanto no portfólio bibliográfico quanto nas suas referências.

Figura 22: Autores de maior destaque no Portfólio Bibliográfico Final e nas suas referências



Fonte: elaborado pela autora, 2021

A partir da análise gráfica, vemos que os autores que aparecem nos dois grupos de artigos (terceiro quadrante) representam a maioria e estão distribuídos entre os que possuem pelo menos duas publicações em ambos os conjuntos, como o De La Cruz N, sendo de grande relevância para o tema de pesquisa. O autor de maior evidência nas referências do portfólio é Malato S (quarto quadrante), que por sua vez não consta no portfólio final definido nesse estudo. Já o autor Esplugas S, se destaca tanto no portfólio bibliográfico final quanto nas suas referências (segundo quadrante), demonstrando que esse autor apresenta grande importância para o tema em questão. Os autores Dantas RF e Gimenez J se destacam no portfólio bibliográfico final, com cinco artigos publicados (primeiro quadrante).

4.4 Análise Sistêmica do Portfolio Bibliográfico Final (PBF)

4.4.1 Classes de compostos

4.4.1.1 Anti-hipertensivos (β bloqueadores)

Os principais fármacos estudados nessa classe foram Atenolol (JI *et al.*, 2013; (HU *et al.*, 2019) um β bloqueador frequentemente usado para o tratamento de doenças cardiovasculares com função antivascular e antiarrítmica, amplamente detectado em águas superficiais, subterrâneas e águas residuais hospitalares nos últimos anos em concentrações que variam de ng/L a $\mu\text{g/L}$; e Metoprolol e Propranolol (ROMERO *et al.*, 2011; (CAVALCANTE *et al.*, 2015A; CAVALCANTE *et al.*, 2015; CRUZ; GIMÉNEZ; ESPLUGAS, 2013; SANTIAGO-MORALES *et al.*, 2013) ambos usados para doenças como hipertensão, angina de peito, sistema cardiovascular, insuficiência cardíaca crônica, ansiedade e pânico. O propranolol tem a maior toxicidade aguda e crônica, seguido pelo metoprolol. Esses dois β -bloqueadores também foram detectados em águas superficiais na ordem de ng/L – $\mu\text{g/L}$ (OSAWA *et al.*, 2015).

Os artigos utilizaram preferencialmente o Dióxido de Titânio não suportado, puro ou dopado com outros compostos, principalmente metais, como fotocatalisador. Assim, o TiO_2 foi apresentado na forma de fase mista como Degussa P25 na composição 80% anatase e 20% rutilo, livre e modificado com Boro e Cério onde foi notado que, em geral, as nanopartículas em 5% em peso de B- TiO_2 e Ce- TiO_2 apresentaram um desempenho superior em comparação com TiO_2 P25, quando este foi utilizado em concentrações mais baixas (CAVALCANTE *et al.*, 2015; SANTIAGO-MORALES *et al.*, 2013). Outro catalisador empregado foi nanofolhas Oxicloreto de Bismuto (HU *et al.*, 2019).

As concentrações dos catalisadores em cada experimento variaram entre 0,14 a 2,0 g/L, sendo 0,4 g/L o valor mais utilizado para atingir uma eficiência satisfatória de degradação. As amostras para tratamento incluíram água ultrapura, água de rio e efluente de tratamento biológico secundário. Além disso, a maioria dos experimentos utilizou como fonte de irradiação lâmpadas artificiais de xenônio (Xe) ou mercúrio (Hg), que emitem fótons próximos da região UV-A do espectro (300–400 nm) e apenas CRUZ; GIMÉNEZ; ESPLUGAS (2013) utilizaram luz solar.

4.4.1.2 Anti-Inflamatórios (AINEs) e Analgésicos

Os anti-inflamatórios não-esteróides (AINEs) constituem uma das classes de fármacos mais utilizados em todo mundo para o tratamento da dor aguda e crônica musculoesquelética decorrente do processo inflamatório. Possuem propriedades anti-inflamatória, analgésica e antipirética, podendo ser comercializados sem receita médica. Os mais conhecidos são o ácido acetilsalicílico, nimesulida, ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno, piroxicam, meloxicam e diclofenaco. Os AINEs atípicos, como paracetamol e dipirona, que são analgésicos e antipiréticos comuns, possuem baixo potencial de redução de inflamação (SILVA *et al.*, 2014; AOYAMA; DELMÃO, 2021).

Os principais compostos utilizados nos artigos para tratamento foram ibuprofeno (AKKARI *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2015; JALLOULI *et al.*, 2018), nimesulida (EVGENIDOU; LAMBROPOULOU 2019), diclofenaco (BRAZON; MOREIRA; CASTRO, 2016; ZHANG *et al.*, 2015; MARTÍNEZ *et al.*, 2011), ácido salicílico (ZHANG *et al.*, 2015), naproxeno ((ESLAMI *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015; KANAKARAJU *et al.*, 2015), fluoxetina (BRAZON; MOREIRA; CASTRO, 2016), cetorolaco de trometamina (KAUR; UMAR; KANSAL, 2015), acetaminofeno (paracetamol) (AKKARI *et al.*, 2018; BORGES *et al.*, 2015; CHANG *et al.*, 2015; LIN; YANG, 2014; YANYAN *et al.*, 2017; TOBAJAS; BELVER; RODRIGUEZ, 2017; KURNIAWAN *et al.*, 2018), antipirina (AKKARI *et al.*, 2018; BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2017; TOBAJAS; BELVER; RODRIGUEZ 2017) e fenazopiridina (MOTLAGH *et al.*, 2020).

Os artigos que discorreram sobre essa classe utilizaram em sua grande maioria o Dióxido de Titânio suportado como fotocatalisador, puro, dopado ou associado com outras substâncias tais como BaTiO₃, ZnO, WO₃/SiO₂, N, S, Cu, Zr, ZnFe, além de óxido de zinco e hidroxiapatita. Os suportes mais comuns utilizados foram esferas de vidro e argila, enquanto as principais matrizes empregadas foram água ultrapura e efluentes secundários de tratamento biológico. As concentrações dos catalisadores variaram entre 0,5 e 4 g/L, com a luz artificial de lâmpadas LED, de xenônio (Xe) ou mercúrio (Hg) predominando em quase todos os experimentos como forma de irradiação, e apenas KAUR, UMAR e KANSAL (2015) utilizaram luz solar.

4.4.1.3 Antibióticos

Antibióticos é um grupo heterogêneo de substâncias naturais ou sintéticas capazes de inibir o crescimento ou causar a morte de fungos ou bactérias. Exercem ação específica sobre alguma estrutura ou função do microrganismo e podem ser classificados como bactericidas, quando causam a morte da bactéria, ou bacteriostáticos, quando promovem a inibição do crescimento microbiano (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010).

As principais substâncias antibióticas estudadas no portfólio foram tetraciclina (DONG *et al.*, 2019; AHMADI *et al.*, 2017; KIM; KAN 2016; DENG *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2011; KHODADADI *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2019; HAN *et al.*, 2014), levofloxacin (KAUR; KANSAL 2016), amoxilina (DIMITRAKOPOULOU *et al.*, 2012; ELMOLLA; CHAUDHURI 2010; KANAKARAJU *et al.*, 2015), cloxacilina e ampicilina (ELMOLLA; CHAUDHURI 2010), Trimetoprim (OROS-RUIZ, ZANELLA, PRADO 2013; MALESIC-ELEFTHERIADOU *et al.*, 2019), Isoniazida, Metronidazol, Sulfadiazina, Sulfametoxazol, Norfloxacin, Moxifloxacin e Lincomicina (MALESIC-ELEFTHERIADOU *et al.*, 2019).

Os artigos que trataram dessa classe de contaminantes utilizaram também de forma massiva como fotocatalisador o Dióxido de Titânio suportado, puro, dopado ou associado com diferentes compostos (MIL-101(Fe), MWCNTs, Ag, Au,Cu,Ni), assim como novos fotocatalisadores quais sejam o Sulfeto de prata e índio (AgIn₅S₈), Tungstato de bismuto (Bi₂WO₆). A concentração de catalisador utilizada variou de 0,005 g/L a não mais do que 2 g/L, com o valor de 0,5 g/L predominando em praticamente todos os experimentos. As principais matrizes estudadas foram água ultrapura e efluente secundário de tratamento biológico, com luz artificial de lâmpadas utilizadas como fonte de irradiação, ainda que alguns também tenham utilizado luz solar.

4.4.2 Condições experimentais

A Tabela 5 apresenta o resumo das condições experimentais e os principais resultados para os diferentes compostos fármacos tratados por fotocatalise heterogênea.

Tabela 5: Resumo das condições experimentais do Portfólio Bibliográfico Final (PBF) para os diferentes fármacos tratados por fotocatalise heterogênea no período de 2010-2020

	Composto	Condições do experimento	Tempo de degradação	K (min ⁻¹)	Reuso	Referência
ANTI-HIPERTENSIVOS	Metoprolol	$\lambda = 280$ nm; luz artificial; efluente sintético; 5%B-TiO ₂ (0,4 g/L); pH 6,3; [C] ⁽³⁾ 50 mg/L	70% - 180min	-	-	CAVALCANTE et al., 2015a
	Atenolol	$\lambda = 365$ nm; luz artificial; efluente sintético e água de rio; TiO ₂ (2,0 g/L); pH 6,8; [C] 37,6 μ M	AUP 100% - 60min AR 100% - 180min	0,057	-	JI et al., 2013
	Propranolol	$\lambda = 290$ -400 nm; luz artificial; efluente sintético e efluente real ⁽⁵⁾ ; 5%Ce-TiO ₂ (0,14 g/L); pH 7,5; [C] 25 mg/L	UP 100% - 90min ES 100% - 360min	0,035	-	SANTIAGO-MORALES et al., 2013
	Atenolol	$\lambda = 290$ -400 nm; luz artificial; efluente sintético; Oxidoreto de bismuto (0,4 g/L); pH 5; [C] 10 μ M	100% <50min	0,02	-	HU et al., 2019
	Propranolol	$\lambda = 280$ nm; luz artificial e luz solar; AUP; TiO ₂ (0,4 g/L); [C] 50 mg/L	Artificial 94% - 240min Solar 81% - 240min	0,01085; 0,00785	-	DE LA CRUZ, et al, 2013
	Metoprolol	$\lambda = 280$ nm; luz artificial; efluente sintético; efluente real; 5%B-TiO ₂ (0,4 g/L AU; 2,0 g/L ES); pH 6,3; [C] 50 mg/L	UP 70% - 180min ES 44% - 180min	$7,05 \times 10^{-3}$ $3,29 \times 10^{-3}$	-	CAVALCANTE et al., 2015
AINES	Metoprolol Propranolol	$\lambda = 290$ -400 nm; luz artificial; efluente sintético; TiO ₂ (0,4 g/L); pH 4,2 e 5,7; [C] 50 mg/L	100% - 300min 100% - 360min	$0,0113 \times 10^{-4}$; $0,0118 \times 10^{-4}$	10	ROMERO et al., 2011
	Diclofenaco	$\lambda = 366$ nm; luz artificial; efluente sintético; TiO ₂ anatase (0,5 g/L); pH 6,22; [C] 8 mg/L	100% - 30min	0,9030	-	MARTÍNEZ et al., 2011
	Acetaminofeno	$\lambda = 800$ -200 nm; luz artificial; efluente sintético; BaTiO ₃ /TiO ₂ (1 g/L); pH 7; [C] 5 mg/L	95% - 240min	0.5529 h ⁻¹	-	KURNIAWAN et al., 2018)
	Acetaminofeno Antipirina	$\lambda = 320$ nm; luz artificial; efluente sintético; TiO ₂ -0,5%ZnO/argila (0,25 g/L); [C] 10 mg/L	95% - 360min	$5,4 \times 10^{-3}$; $5,6 \times 10^{-3}$	4	TOBAJAS, BELVER, RODRIGUEZ 2017
	Paracetamol	$\lambda = 200$ -800 nm; luz artificial; efluente sintético; 3%WO ₃ /TiO ₂ /SiO ₂ (1,5 g/L); pH 9; [C] 5 mg/L	95% - 240min	0,70 h ⁻¹	4	YANYAN et al., 2017
	Ibuprofeno	$\lambda = 382$ nm; luz artificial; efluente sintético e efluente real; TiO ₂ (1,0 g/L); pH 5,3; [C] 213 mg/L	UP- 100% - 30min ES- 18% - 30min	-	-	JALLOULI et al., 2018

Fonte: elaborado pela autora, 2021

AINES	Composto	Condições do experimento	Tempo de degradação	K (min ⁻¹)	Reuso	Referência
	Ibuprofeno Naproxeno	$\lambda = 380-900$ nm; luz artificial; efluente sintético; nanopartículas e nanofolhas; N, S-TiO ₂ ; (2 g/L); pH 6,0; [C] 2,5-10 mg/L	NanoP 85%; NanoF 71% - 90min NanoP 99%; NanoF 99% - 90min	0,062 1,73	7	ESLAMI et al., 2015
	Paracetamol	$\lambda = 420$ nm; luz artificial; efluente sintético; 0,1%Cu-TiO ₂ (4 g/L); pH 6,0; [C] 50 mg/L	100% - 180min	0,0243	10	LIN e YANG, 2014
	Acetaminofeno	$\lambda = 254$ nm; luz artificial; efluente sintético; 40% TiO ₂ /zeólito (1,0 g/L); pH 6,4; [C] 15 mg/L	96% - 180min	1,75x10 ⁻⁴	4	CHANG et al., 2015
	Ácido salicílico Ibuprofeno Naproxeno Diclofenaco	Efluente sintético; luz solar, P25-TiO ₂ ortossilicato de tetraetila; (3 mg); pH 6,0; [C] 5 mg/L	76% - 600min 85% - 600min 94% - 600min 65% - 600min	-	-	ZHANG et al, 2015
	Diclofenaco Fluoxetina	$\lambda = 365$ nm; luz artificial; efluente real; hidroxiapatita (4 g/L); pH 6,1; [C] mg/L	92% - 24h 100% - 24h	0,0608 h ⁻¹ 0,1329 h ⁻¹	2	BRAZON, MOREIRA, CASTRO 2016
	Cetorolaco de trometamina	Luz solar; efluente sintético; TiO ₂ /pontos quânticos (0,5 g/L); pH 4,4; [C] 75mg/L	99% - 120min	0,3	3	KAUR, UMAR, KANSAL 2015
	Paracetamol	Luz artificial, efluente real; TiO ₂ /vidro (0,50 g/L); [C] 51 mg/L	100% - 240min	0,02901	-	BORGES et al., 2015
	Naproxeno	$\lambda = 200-600$ nm; luz artificial; efluente sintético; TiO ₂ (0,1 g/L); [C] 30 mg/L	100% - 25min	0,3	-	KANAKARAJU et al., 2015
	Ibuprofeno Aceaminofeno Antipirina	$\lambda = 320$ nm; luz artificial; efluente sintético; ZnO/sepiolita (0,25 g/L); [C] 10 mg/L	100% - 600min 85% - 600min 70% - 600min	6,39x10 ⁻³ 3,12x10 ⁻³ 2,16x10 ⁻³	-	AKKARI et al., 2018
	Antipirina	$\lambda=300-400$ nm; luz artificial; efluente sintético; Zr-TiO ₂ (0,25 g/L); [C] 10 mg/L	90% - 360min	-	-	BELVER, BEDIA, RODRIGUEZ 2017
	Nimesulida	$\lambda = 290$ nm; luz artifical, efluente sintético; TiO ₂ (0,1 g/L); pH 6,0; [C] 5 mg/L	100% - 45min	0,58	-	KOLTSAKIDOU, EVGENIDOU, LAMBROPOULOU 2019
	Fenazopiridina	$\lambda = 400$ nm; luz artificial; efluente sintético; Hidróxido/sulfato/óxido de grafeno (0,015 mg/L); pH 8,0; [C] 15 mg/L	60% - 150min	0,0046	5	MOTLAGH et al., 2020

ANTIBIÓTICOS	Composto	Condições do experimento	Tempo de degradação	K (min-1)	Reuso	Referência
	Tetraciclina	$\lambda = 253\text{--}2500$ nm; luz artificial e solar; efluente sintético; Estrutura metal-orgânica Fe/TiO ₂ (1 g/L); pH 7; [C] 20 mg/L	Solar 92,76% - 10min Visível 91,24% -360min	-	5	HE et al., 2019
	Levofloxacin	$\lambda = 400\text{--}520$ nm; luz artificial; efluente sintético; Tungstato de bismuto (0,1 g/L); pH 7; [C] 750 mg/L	80% - 180min	0,00847	3	KAUR e KANSAL 2016
	Amoxilina	$\lambda = 350\text{--}400$ nm; luz articial; efluente sintético e efluente real; TiO ₂ Degussa P25 (0,25 g/L); pH 5 (ef. sintético); 7,5 (ef. real); [C] 10 mg/L	UP 100% - 25min ES 100% - 60min	-	-	DIMITRAKOPOULOU et al., 2012
	Tetraciclina	$\lambda = 240$ nm; luz artificial; efluente real; Nanotubos de carbono de paredes múltiplas/TiO ₂ (0,2 g/L); pH 5; [C] 10 mg/L	100% em 100 min	0,064	-	AHMADI et al., 2017
	Oxitetraciclinas	$\lambda = 420$ nm; luz artificial; efluente sintético; TiO ₂ -Ag (0,5 g/L); pH 5,8; [C] 0,5 mg/L	100% UV-visível - 60min 100% Visível - 360min	$6,4 \times 10^{-2}$	-	HAN et al., 2014
	Cloridrato de tetraciclina	$\lambda = 254$ nm; luz artificial; efluente sintético; TiO ₂ /biochar (0,5 g); pH 4; [C] 5 mg/L	91% - 360min	-	3	KIM e KAN 2016
	Cloridrato de tetraciclina	$\lambda = 400$ nm; luz artificial; efluente real; Ag/AgIn ₅ S ₈ (0,3 g/L); [C] 10 mg/L	95% - 120min	0,023	-	DENG et al., 2018
	Amoxicilina Cloxacilina Ampicilina	$\lambda = 365$ nm; luz artificial; efluente sintético; TiO ₂ (1 g/L); pH 5,0; [C] 104 mg/L AMOX, 105 mg/L CLOX, 103 AMP mg/L	100% - 30min	0,007 0,029 0,004	-	ELMOLLA e CHAUDHURI 2010
	Oxitetraciclina	$\lambda = 290\text{--}400$ nm; luz artificial e luz solar; efluente sintético; TiO ₂ (0,5 g/L); [C] 20 mg/L	Simulada 95% - 35min Solar 95% - 35min	-	-	PEREIRA et al., 2011
	Trimetoprim	$\lambda = 254$ nm; luz artificial; efluente sintético; TiO ₂ -P25 dopado Au/Ag/Cu/Ni (0,25 g/250ml); [C] 40 mg/L	100% - 40min	Au $5,2 \times 10^{-3}$ Ag $5,2 \times 10^{-3}$ Cu $4,5 \times 10^{-3}$ Ni $3,0 \times 10^{-3}$	-	OROS-RUIZ, ZANELLA, PRADO 2013
	Tetraciclina	$\lambda = 254$ nm ; luz artificial; efluente sintético; FeNi ₃ /SiO ₂ /TiO ₂ (0,005 g/L); pH 9,0; [C] 10 mg/L	100% - 200min	0,022	5	KHODADADI et al., 2018

Fonte: elaborado pela autora, 2021

ANTIBIÓTICOS	Composto	Condições do experimento	Tempo de degradação	K (min ⁻¹)	Reuso	Referência
	Tetraciclina	$\lambda = 400$ nm; luz artificial; efluente real; BiOCl/TiO ₂ /sepiolita (60mg/100mL); [C] 10 μ M	92% - 180min	0,00437	4	HU et al., 2019
	Amoxicilina	$\lambda = 200$ e 600 nm; luz artificial; efluente sintético; Adsorventes fotocatalíticos integrados/TiO ₂ /zeólita (2 g/L);[C] 30 mg/L	88% - 240min	-	3	KANAKARAJU et al., 2015
	Isoniazida	Luz solar, luz artificial; efluente sintético; Efluente real; Tereftalato de etileno-TiO ₂ (0,5 g/L);[C] 1 mg/L	UP 100%; SE 90% - 10h	0,026; 0,005	5	MALESIC-ELEFTherIADO U ET al., 2019
	Metronidazol		UP 100%; SE 90% - 10h	0,037; 0,008		
	Sulfadiazina		UP 100%; SE 80% - 14h	0,009 0,002		
	Sulfametoxazol		UP 100%; SE 80% - 14h	0,015; 0,003		
	Trimetoprima		UP 100%; SE 70% - 14h	0,007; 0,002		
	Norfloxacin		UP 100%; SE 90% - 10h	0,066; 0,014		
	Moxifloxacin		UP 100%; SE 90% - 10h	0,065; 0,012		
	Lincomicina		UP 100%; SE 90% - 10h	0,024; 0,004		
	Azitromicina	$\lambda = 254-185$ nm; luz artificial UV-C; efluente sintético e efluente real; TiO ₂ /vidro; pH 7; [C] 10 mg/L	UP100% - 30min SE 95% - 120min	0,2 0,1	-	CIZMIC et al., 2019
	Cefixima	$\lambda = 320-780$ nm; luz artificial; efluente sintético; ligante misto MIL-125 (Ti)/nanocompósito g-C ₃ N ₄ (0,3 g/L); pH 4,0;[C] 20 mg/L	985 - 120min	0,0113	4	SALIMI et al., 2019

Fonte: elaborado pela autora, 2021

4.4.3 Identificação e Análise das lentes e lacunas Portfólio Bibliográfico Final

A partir da síntese dos principais dados do escopo de artigos foi possível levantar as lentes e identificar as lacunas fundamentais que ainda precisam ser preenchidas em termos de investigação científica sobre o tema.

Lente 1: Variáveis operacionais e condições do experimento

As variáveis operacionais (tipo de radiação, tempo, pH, matriz de água, concentração do catalisador) são fatores preponderantes para o alcance de uma eficiência de degradação satisfatória para o contaminante. A atividade fotocatalítica também está intimamente relacionada com as propriedades do fotocatalisador, como composição cristalina, área de superfície, distribuição do tamanho de partícula, porosidade e tamanho do gap, tanto quanto com o próprio substrato e sua suscetibilidade à fotodegradação (MEHROTRA *et al.*, 2003; GHALY *et al.*, 2011). Essas condições afetam diretamente as constantes de velocidade em estudo, que modelam a eficiência do processo, podendo variar significativamente com as condições do experimento.

A partir dessa análise, observa-se que as velocidades de reação alcançaram resultados mais expressivos em concentrações mais altas do catalisador utilizadas na reação, para uma mesma concentração do contaminante, uma vez que a taxa de degradação fotocatalítica geralmente aumenta com a concentração do catalisador em direção a um valor limite em concentrações relativamente altas.

Os catalisadores utilizados apresentaram características intrínsecas que determinaram a sua capacidade de degradar o contaminante. TiO_2 Degussa P25 com distribuição de cristal de 80% anatase e 20% rutilo proporcionou uma maior atividade fotocatalítica, atribuída à essa mistura de cristalitos com pequenos rutilos se dispersando em uma matriz de anatase, situação que é proveniente das interações eletrônicas entre as duas fases. No entanto, a utilização de TiO_2 apenas com fase anatase também demonstra alta eficiência, uma vez que o titânio possui atividade fotocatalítica dependente da sua forma de cristal (HAQUE; MUNEER; BAHNEMANN, 2006; MARTÍNEZ *et al.*, 2011).

O fotocatalisador Oxidoreto de Bismuto apresentou uma estrutura uniforme, que induziu a transferência de elétrons com maior eficiência de separação de pares elétron-lacuna foto-gerados, facilitando a atividade fotocatalítica. A melhora da atividade fotocatalítica do composto de Bário e Titânio - $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ foi atribuída à capacidade do BaTiO_3 de evitar a

recombinação de pares elétron-buraco fotogerados (KURNIAWAN *et al.*, 2018). O par sintetizado de TiO₂-ZnO/argila cria uma heterojunção que aumentam a eficiência fotocatalítica e diminui a taxa de recombinação dos pares e⁻/h⁺ + fotogerados (TOBAJAS; BELVER; RODRIGUEZ, 2017). O compósito Ag/AgIn₅S₈ exibiu as atividades fotocatalíticas mais altas por apresentar um intervalo de banda mais estreito (DENG *et al.*, 2018).

Foi observado que a partir de um determinado carregamento de catalisador (em torno de 1,5 g/L), a velocidade de reação começou a diminuir, uma vez que ocorreu uma deposição de catalisador no reator ao se utilizar concentrações elevadas. Esse fato pode estar relacionado ao aumento na formação de agregados, que causou uma diminuição no número de sítios ativos na superfície do catalisador, a blindagem ou obstrução da transmissão de luz diminuindo a radiação que passa pela amostra, tornando uma parte da superfície do catalisador indisponível para absorção de fótons, o que enfraquece a taxa de degradação (MEHROTRA *et al.*, 2003; GHALY *et al.*, 2011).

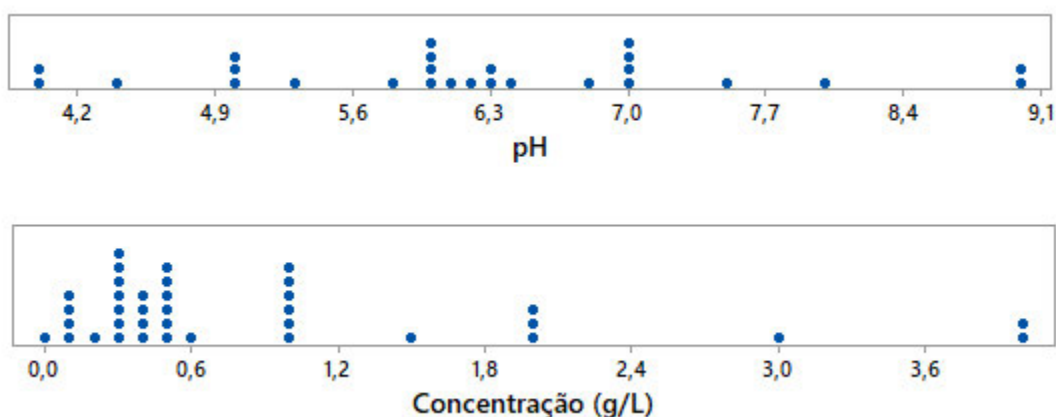
O tipo de radiação utilizada nos experimentos (luz artificial e luz solar) resultou em eficiências distintas para o mesmo catalisador. Sabe-se que apenas uma pequena seção do espectro solar (4-5%) é luz UV, com a luz visível representando aproximadamente 40% do espectro, onde o TiO₂ possui uma baixa resposta, uma vez que ele é excitado em comprimentos de onda menores ou iguais a 380 nm, devido ao seu amplo intervalo de banda. Essas características fazem com que o TiO₂ apresente uma eficiência mais restrita, requerendo o uso de luz ultravioleta artificial para o início do processo (MBOULA *et al.*, 2013; TANG *et al.*, 2016; ESLAMI *et al.*, 2015). Já a luz artificial apresenta radiação inteiramente no espectro UV, situação que facilita a absorção de fótons no comprimento de onda ideal pelo catalisador. Além disso, a matriz de água utilizada exerce uma grande influência na velocidade de reação, uma vez que os constituintes naturais da água competem pelos sítios ativos do catalisador, diminuindo a chance de ocorrer a degradação dos contaminantes.

O pH da solução influencia significativamente a eficiência da degradação fotocatalítica devido à sua capacidade de alterar o estado de carga superficial do fotocatalisador e dos compostos orgânicos, podendo ocorrer repulsão ou atração eletrostática entre ambos. Para o TiO₂ (Degussa P25), o ponto de carga zero (PZC) é amplamente relatado em pH ~6,25. Assim, a superfície de TiO₂ permanecerá carregada positivamente em meio ácido (pH <6,25) e negativamente carregada em meio alcalino (pH > 6,25) (AVISAR *et al.*, 2013; MARTÍNEZ *et al.*, 2011).

A figura 23 apresenta o gráfico de pontos dos parâmetros concentração do catalisador e do pH utilizados nos artigos do Portfólio Bibliográfico Final, acumulando os valores de

acordo com a frequência que os dados se repetem. O pH mais utilizado ficou em torno de 6, enquanto as concentrações menores de 0,6 g/L foram as mais escolhidas, com destaque para a concentração de 1,0 g/L que foi utilizada em seis artigos.

Figura 23: Representação gráfica de pontos dos parâmetros concentração do catalisador e pH utilizados nos artigos do Portfólio Bibliográfico Final



Fonte: elaborado pela autora no MINITAB, 2021

A lacuna associada a essa lente se caracteriza pelo número limitado de estudos relacionados às interações de todas essas variáveis de controle, em que é possível estabelecer um ponto de corte de eficiências de degradação, acima de 80%, por exemplo, em tempos menores de reação. A otimização dessas variáveis complexas proporcionaria uma maior segurança relacionada aos seus efeitos a partir de estudos com planejamentos fatoriais, em que as variáveis são continuamente modificadas até atingirem uma condição ótima de condições experimentais *versus* eficiência de tratamento.

A maioria dos estudos procurou determinar as condições ideais para fotocatalise variando um parâmetro por vez, de forma a isolar os efeitos de cada fator individual. Embora essa abordagem convencional seja amplamente aceita, ela pode negligenciar as interações entre os fatores, uma vez que os parâmetros podem estar inter-relacionados, levando a resultados com menor poder preditivo (CARABIN; DROGUI; ROBERT, 2016).

Na literatura, muitos pesquisadores otimizam seus parâmetros de reação por planejamento fatorial (CRUZ; *et al.*, 2010; CARABIN; DROGUI; ROBERT, 2016; SANTOS; OEHNINGER; WILLIG, 2017), onde são investigados as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta desejada. Alguns exemplos são o Planejamento fatorial completo, Planejamentos fatoriais com ponto central, planejamento composto central com metodologia de superfície de resposta, os quais

apresentam como principal objetivo analisar a condição reacional que apresente a maior influência na fotodegradação, facilitando o entendimento do pesquisador.

Outra lacuna detectada diz respeito à pouca utilização da radiação solar nos experimentos como fonte de luz, com o uso de catalisadores de gap mais estreitos e, consequentemente, mais aptos à excitação em comprimentos de onda fora do espectro UV. O espectro solar traz uma grande vantagem associada a utilização de uma energia limpa e gratuita, facilmente acessível e inesgotável, enquanto a vida útil das lâmpadas convencionais é curta e, portanto, possui um custo relativamente alto (DENG *et al.*, 2021). Além disso, se a luz solar puder ser aplicada à reação fotocatalítica, a tecnologia terá grande potencial de aplicação prática, especialmente em áreas com abundantes recursos de energia solar.

Lente 2: Reutilização do catalisador e viabilidade do processo em matrizes reais

O potencial de reusabilidade do catalisador por diferentes ciclos no durante o processo pode se diferenciar dependendo da matriz aquática utilizada, uma vez que inúmeros efeitos podem influenciar a remoção de contaminantes em águas naturais, sendo difícil isolar quais parâmetros mais influenciam os processos fotocatalíticos separadamente ou em sinergia (AVISAR *et al.*, 2013).

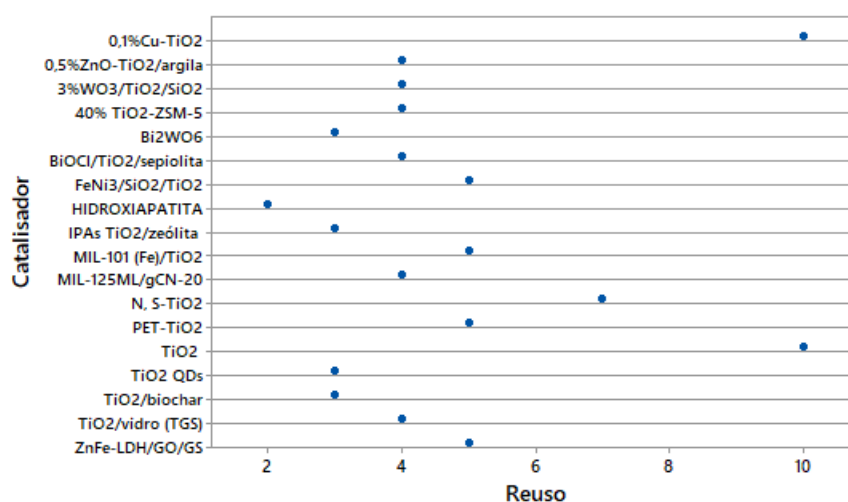
Os diferentes tipos de constituintes presentes na matriz de água utilizada podem determinar a cinética de degradação alterando o mecanismo catalítico final do processo. Com essa premissa, nota-se nos estudos realizados que as maiores taxas de velocidade ocorreram com a utilização da matriz de água ultrapura, que demonstrou desempenho superior, onde o processo se deu de maneira mais acelerada e as maiores conversões foram atingidas em menores períodos de tempo. A presença de uma grande quantidade de matéria orgânica e inorgânica na matriz determina um impacto prejudicial na fotocatalise de contaminantes emergentes, devido à competição dos sítios ativos e da própria absorção de luz UV pelos constituintes naturais da água, assim como a ocorrência da formação de uma película na superfície do catalisador devido aos íons inorgânicos que bloqueiam a acessibilidade ao substrato. A existência de captadores de radicais naturais na água do rio (Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-), também interfere na eficiência de degradação (JI *et al.*, 2013).

Assim, o teste de reusabilidade do catalisador torna-se imprescindível dentre as alternativas a serem escolhidas, a fim de verificar se ocorre ou não diminuição da atividade catalítica em condições com amostras reais e, consequentemente, da taxa de degradação do

contaminante. Além disso, existe a necessidade de se investigar as causas da redução da atividade do catalisador, se houver, após a sua utilização por vários ciclos de degradação.

Dentre os artigos do portfólio bibliográfico final, 45% realizaram testes de reusabilidade do catalisador com amostra sintética, demonstrando um potencial médio para este fim, uma vez que grande parte dos resultados ficou abaixo de seis ciclos sem que houvesse perda de eficiência, sendo quatro a quantidade de vezes que o catalisador apresentou melhor resposta de reutilização, como pode ser verificado na Figura 24.

Figura 24: Representação gráfica de pontos do quantitativo de reutilização do catalisador dos artigos do portfólio bibliográfico final



Fonte: elaborado pela autora no software MINITAB, 2021

A lacuna associada a esta lente diz respeito ao grande número de experimentos realizados que utilizaram efluentes sintéticos e concentrações de fármacos fora da realidade dos efluentes reais e, em consequência disso, a ausência de análise do desempenho do fotocatalisador nessas condições adversas. A realização de testes em escala piloto e real foi bastante escassa, sem ousos de efluentes em fluxo contínuo e com a presença de constituintes interferentes na matriz ambiental real, fatores estes que podem delimitar a maior usabilidade do catalisador. Isso traz grandes dificuldades de garantir a eficiência de degradação que foi alcançada em uma matriz sintética, numa matriz real, em um tempo de reação considerável em escala real.

Neste cenário, foi observado que, à medida que se utiliza uma matriz de água natural, ocorre a necessidade do aumento da concentração do catalisador em uso, para que o substrato

possa ter mais contato e tempo de reagir com o catalisador, diante da situação desfavorável de competição em que o mesmo se encontra.

Este fato torna-se bastante decisivo, uma vez que o número de testes em matrizes reais é bastante limitado para corroborar o uso da aplicação dessa tecnologia em larga escala.

Devido a isso, é extremamente necessário identificar o comportamento do catalisador e sua potencialidade de uso, uma vez que, além de uma boa eficiência de degradação, é necessário haver grande aplicabilidade do catalisador em águas naturais residuais, em processos de fluxo contínuo e com tempos mais prolongados.

Lente 3: Investigação dos compostos intermediários do processo e utilização de tratamentos combinados

A degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos geralmente leva à decomposição da estrutura e, eventualmente, à mineralização em CO₂ e H₂O, que pode ser visualizada pela diminuição do carbono orgânico total (COT), indicando que a oxidação dos intermediários promove uma clivagem (divisão de uma molécula complexa em outras simples) contínua das estruturas orgânicas iniciais (ROMERO *et al.*, 2011). No entanto, apesar do fato de que a remoção completa do composto original pode ser alcançada, a mineralização nem sempre é concretizada. Consequentemente, vários produtos de transformação são formados e é de vital importância que sejam identificados, uma vez que estes podem apresentar impactos diferenciados no meio ambiente ou na saúde humana em termos de mobilidade ou toxicidade. (KOLTSAKIDOU; EVGENIDOU; LAMBROPOULOU, 2019).

Em todos os estudos é observado que a mineralização se processa de forma mais lenta em comparação com a degradação dos compostos, para um mesmo tempo de reação e não ocorre de forma completa. Esse fato pode ser devido à formação de intermediários mais estáveis para a foto-oxidação e subprodutos da reação refratários ao tratamento investigado.

Outro fator que compromete o grau de mineralização dos fármacos em estudo é a presença de matéria orgânica observada em efluentes reais, podendo ser explicada por fatores como o bloqueio de sítios ativos na superfície do catalisador devido à adsorção, a atenuação da luz incidente e a competição com o composto orgânico alvo por radicais reativos não-alvo naturais da água. (TOBAJAS; BELVER; RODRIGUEZ, 2017; JALLOULI, *et al.*, 2018; ESLAMI *et al.*, 2015; (BRAZON; MOREIRA; CASTRO, 2016; (BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2017; DENG *et al.*, 2018;).

Os resultados dos experimentos demonstraram que o efluente secundário enriquecido é suscetível à oxidação, contudo, é muito resistente à mineralização por fotocatalise usando os catalisadores estudados, que levam a formação de intermediários de degradação. No entanto, indica-se que a mineralização completa poderia ser obtida após um tempo mais longo de fotocatalise, o que poder tornar o processo muitas vezes inviável do ponto de vista econômico (CAVALCANTE *et al.*, 2015)

Além disso, a ocorrência de intermediários de fototransformação se mostrou igualmente dependente da matriz de água. Na água ultrapura, os intermediários atingiram seu máximo de concentrações em torno de 15 minutos e diminuíram progressivamente até o desaparecimento, após 60 minutos. No entanto, na matriz hídrica do rio, os intermediários atingiram o máximo em tempos maiores e desapareceram muito mais lentamente (JI *et al.*, 2013). A oxidação contínua de compostos promovida pela reação com radicais hidroxilas favorece a formação de subprodutos intermediários que podem ser mais ou menos tóxicos ou biodegradáveis, a depender do tipo de contaminante em estudo e do tempo de tratamento total do efluente (TAOUFIK *et al.*, 2020; KOLTSAKIDOU; EVGENIDOU; LAMBROPOULOU 2019).

Para se alcançar uma melhor compreensão sobre a qualidade do efluente tratado pelo processo de oxidação também é necessária uma investigação do efeito da toxicidade dos intermediários nos organismos aquáticos. Dessa forma, os estudos demonstraram que alguns compostos, como o propranolol, geraram subprodutos mais tóxicos do que o composto original nas primeiras etapas de oxidação, onde foi necessária a utilização de um tempo de irradiação mais prolongado para que fosse alcançada uma redução geral da toxicidade (ROMERO *et al.*, 2011).

Nas reações fotocatalíticas com Cu-TS, alguns compostos aromáticos e ácidos carboxílicos foram determinados como os intermediários da reação. Após mineralização adicional, ácido oxâmico e amônio foram os produtos finais predominantes (LIN; YANG, 2014). Chang *et al.*, (2015) encontraram Hidroquinona e 1,4-benzoquinona como os principais intermediários da via de reação.

A natureza não biodegradável e a persistência de muitos contaminantes emergentes tornam sua remoção muito complexa para um único processo. Com isso, utilizar a abordagem do processo fotoquímico avançado aliado ao tratamento biológico pode ser considerado uma estratégia adequada para buscar tanto o aumento da remoção de produtos farmacêuticos quanto a melhoria do desempenho dos processos biológicos. Essa combinação de processos pode ser capaz de remover COT e DBO (demanda bioquímica de oxigênio) até certo ponto e

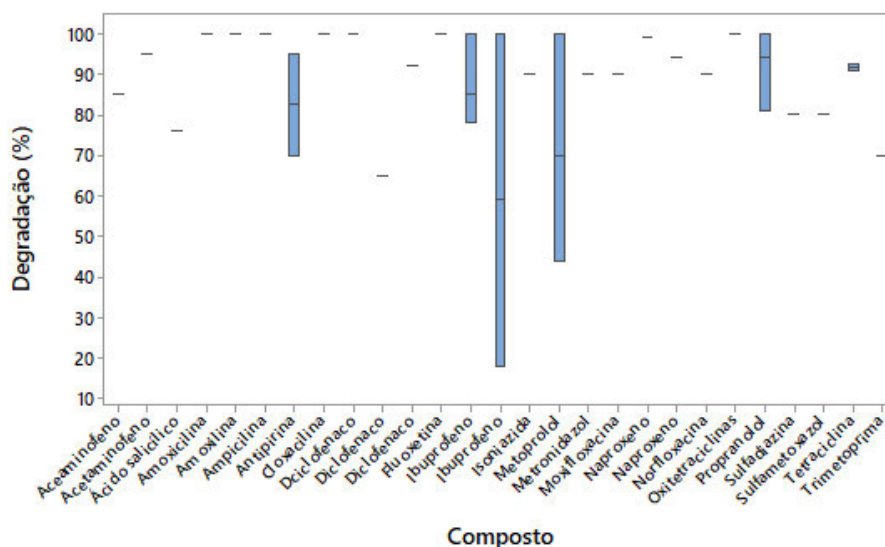
transformar orgânicos refratários em intermediários biodegradáveis, melhorando a biodegradabilidade das águas residuais e garantindo a atividade do lodo no processo de tratamento biológico subsequente (TAOUFIK *et al.*, 2020; DENG *et al.*, 2021). Em resumo, a combinação da fotocatalise heterogênea com tratamentos biológicos gera subprodutos mais biodegradáveis e melhora o desempenho dos tratamentos biológicos em relação à degradação de fármacos.

A lacuna verificada está na realização de estudos sobre os coeficientes de biodegradabilidade, a fim de constatar a viabilidade de um sistema combinado de tratamento biológico e fotoquímico. Uma vez que o processo de fotocatalise pode gerar mais toxicidade ao efluente do que o próprio composto original, ou não torná-lo mais biodegradável para o processo biológico, sua aplicação se configura inviável num processo combinado em escala real. Assim, é preciso realizar um número maior de investigações que levem a uma máxima abrangência sobre como o tratamento por processos oxidativos avançados pode influenciar na qualidade do efluente final, se não houver uma preocupação com os compostos intermediários gerados nos efluentes tratados.

Dessa forma, o processo de fotocatalise heterogênea pode ser um aliado como pré-tratamento para favorecer a biodegradabilidade das águas residuais contendo compostos recalcitrantes, à medida que sejam conhecidas as suas implicações no que se refere à qualidade do produto final da água tratada.

A Figura 25 detalha a diferença na distribuição das eficiências de cada contaminante utilizado no portfólio bibliográfico final, enfatizando assim quais compostos são mais susceptíveis de serem degradados por fotocatalise heterogênea (traços) e quais apresentam mais variabilidade na degradação, a depender do catalisador e das condições do experimento (caixas em azul).

Figura 25: Representação gráfica Boxplot da degradação dos compostos mais empregados no portfólio bibliográfico final



Fonte: elaborado pela autora no software MINITAB, 2021

Lente 4: Custos estimados (investimento, operacionais e de manutenção) para o tratamento fotocatalítico de águas residuais farmacêuticas

A fotoestabilidade e a vida útil do catalisador são parâmetros econômicos muito importantes na fotocatalise. Sendo assim, o reciclo do catalisador em águas naturais e efluentes secundários se mostra inteiramente compreensível, uma vez que velocidades mais baixas de reação nessas matrizes requerem um tempo maior para uma degradação eficiente do contaminante, que acarreta em maiores custos operacional e de manutenção do sistema.

Além disso, para a aplicação desse tratamento de água em grande escala de produtos farmacêuticos não é suficiente considerar apenas o consumo de energia do processo de operação. A avaliação abrangente do custo de produção do catalisador, o custo de fabricação de processos combinados, custo de mão de obra, custo de operação e consumo de energia e vida útil é essencial para a aplicação em escala real (DENG et al., 2021).

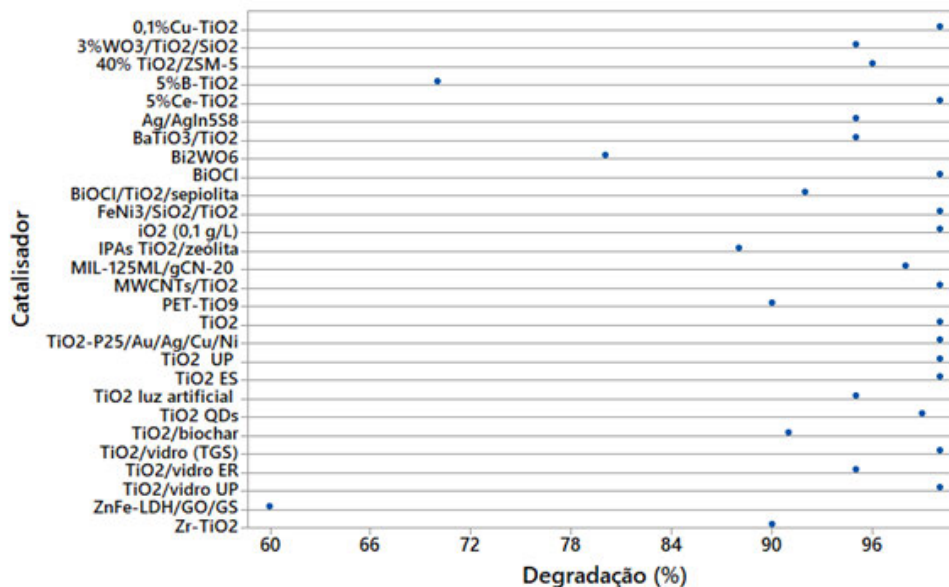
Ademais, dado que os produtos finais sejam biodegradáveis e não tóxicos, a degradação não precisaria, necessariamente, alcançar uma eficiência de 100%, podendo ser realizada a otimização do tempo mínimo e das variáveis de controle necessárias para o pré-tratamento do efluente, a fim de interromper a oxidação fotoquímica e, como consequência positiva, reduzir os custos de operação.

A lacuna desta lente se caracteriza pela não abordagem em nenhum dos artigos do PBF desta pesquisa sobre resultados relativos à análise de custos do processo de fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos.

Lente 5: Fotocatalisadores viáveis para o processo

A imensa maioria dos estudos teve como foco a síntese dos catalisadores (tema que não faz parte do escopo desta pesquisa) para posterior aplicação na degradação de contaminantes farmacêuticos, como relatado anteriormente. Com isso, tem-se que os novos catalisadores, os quais são produzidos com características mais refinadas e, principalmente, quando associados ao dióxido de titânio, estão apresentando maior capacidade de reutilização, frente ao semicondutor utilizado de forma isolada. Embora as condições operacionais sejam bastante variáveis (concentração, fontes de luz, energia, matriz, tempo de reação e pH), comparar os fotocatalisadores pode ser útil para avaliar o desempenho geral em aplicações de tratamento de água. A Figura 26 mostra que o material semicondutor TiO_2 acoplado com outros compostos apresenta desempenho excelente entre os diversos fotocatalisadores.

Figura 26: Representação gráfica de pontos da porcentagem de degradação referente aos catalisadores utilizados no portfóliobibliográfico final



Fonte: elaborado pela autora no software MINITAB, 2021

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

Trabalho conduzido por Brazon, Moreira e Castro (2016) utilizou materiais sustentáveis à base de HAp de origem marinha, obtidos a partir de ossos de bacalhau. Os resultados mostraram que o material multifásico constituído de HAp e TiO₂ (HApTi) foi bastante eficaz. A fluoxetina foi degradada mais facilmente do que o diclofenaco (degradação 100 e 92% respectivamente). Além disso, o fotocatalisador manteve seu desempenho quando reutilizado e mostrou-se eficaz quando empregado em matrizes de efluentes reais.

Estudo conduzido por Silva *et al.*, (2015) constatou que o fotocatalisador suportado produzido pela impregnação de um resíduo da indústria petroquímica (fonte de titânia) em sílica comercial tem potencial atividade fotocatalítica para a degradação de fármacos pertencentes a diferentes classes, apresentando robustez após cinco ciclos de reutilização. Sendo assim, a lacuna consiste em estudar de maneira mais aprofundada os mecanismos de reação, os novos tipos de materiais disponíveis, definir a melhor maneira de implementação (livre, suportado, dopado, heterojunções), identificar os parâmetros influentes e a geração de subprodutos, que são etapas muito importantes para entender o comportamento de um fotocatalisador e melhorar seu desempenho (BRAZON; MOREIRA; CASTRO, 2016).

As seguintes lentes norteadoras propostas são apresentadas no Quadro 7 a fim de relacionar os desafios das novas pesquisas científicas com as lacunas identificadas no portfólio bibliográfico final durante o processo de revisão sistemática.

Quadro 7: Lentes e lacunas do Portfólio Bibliográfico Final

Lentes	Lacunas
1. Varáveis operacionais e condições do experimento	Número limitado de estudos das interações das variáveis de entrada. Apenas um artigo utilizou de planejamentos experimentais para otimização das variáveis de entrada. A radiação solar foi pouco utilizada nos experimentos.
2. Reutilização do catalisador e viabilidade do processo em matrizes reais	Grande número de experimentos realizados em efluentes sintéticos e com concentrações de fármacos fora da realidade dos efluentes reais. Realização de testes em escala piloto e reais bastante escassos, sem uso de efluentes em fluxo contínuo e a presença de constituintes interferentes da matriz ambiental real.

3. Investigação de compostos intermediários do processo e utilização de tratamentos combinados	Poucos estudos trataram de toxicidade, estrogenicidade, bactérias resistentes a antibióticos e de formação de subproduto. Não foram realizados estudos sobre os coeficientes de biodegradabilidade, de forma a constatar a viabilidade de sistema combinado de tratamento biológico e fotoquímico.
4. Custos estimados (investimento, operacionais e de manutenção) para o tratamento fotocatalítico de águas residuais farmacêuticas	Nenhum artigo apresentou resultados relativos à análise de custos do processo de fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de fármacos.
5. Fotocatalisadores mais viáveis ao processo	Apenas um artigo fez o emprego de novos tipos catalisadores estáveis e pouco investigados para sintetização e uso no tratamento de fármacos a partir de resíduos alternativos e sustentáveis.

4.4.4 Delineamento do estudo da Metanálise

A metanálise foi realizada considerando quatro estudos, que utilizaram quatro contaminantes diferentes, a saber: Nimesulida (5 mg/L), Diclofenaco (8 mg/L), Amoxicilina (10 mg/L), Metoprolol (50 mg/L), cada um representando uma classe de fármaco diferente investigada nesta pesquisa, cujos fotocatalisadores empregados foram a base TiO₂ (KOLTSAKIDOU; EVGENIDOU; LAMBROPOULOU, 2019), TiO₂ P25 – MWCNT (MARTÍNEZ *et al.*, 2011), TiO₂ P25 (DIMITRAKOPOULOU *et al.*, 2012) e TiO₂%B (CAVALCANTE *et al.*, 2015A). Todos os experimentos desse conjunto de artigos foram realizados em solução sintética usando água ultrapura com radiação UV artificial e comprimentos de onda na faixa 350-400nm.

Os fatores escolhidos para comporem a metanálise foram concentração do catalisador, pH e tempo, tendo como variável resposta a eficiência de degradação.

4.4.4.1 Análise de correlação para o conjunto de dados

A partir da obtenção dos dados da revisão sistemática foi possível identificar a existência de uma correlação entre as variáveis do tratamento fotocatalítico heterogêneo e os

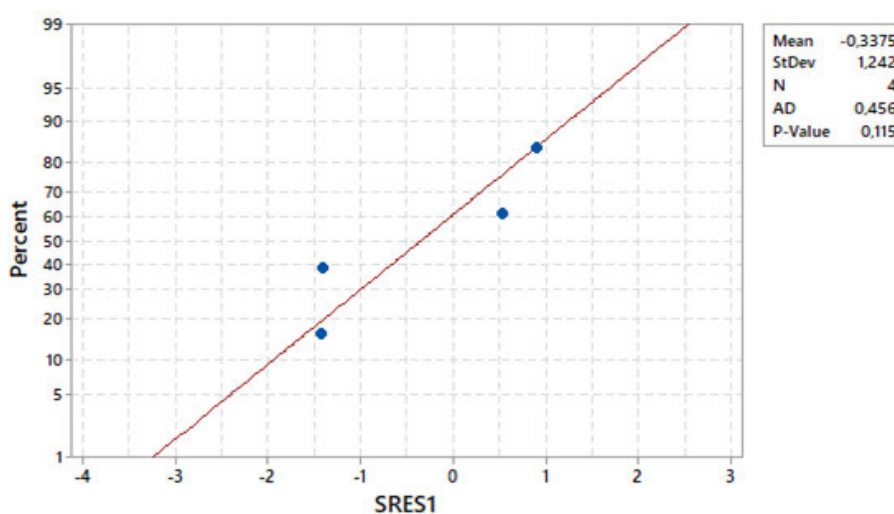
resultados de eficiência de degradação do contaminante obtido por cada estudo primário selecionado. De início, ao analisar as variáveis separadamente, não foi possível estabelecer uma correlação entre estas e a eficiência de degradação onde foi encontrado um R^2 menor que 0,1 (dados não mostrados) para todas as análises.

O fato desses R^2 estarem tão baixos corrobora como hipótese de que não é possível analisar as variáveis independentemente das demais, uma vez que o processo de fotocatalise é controlado por muitos parâmetros, que vão apresentar influência significativa na remoção do contaminante. De modo a comparar todas as variáveis tabeladas, os parâmetros concentração do catalisador e pH foram divididos por faixas, sendo, então, gerado o gráfico de tempo de reação *versus* eficiência de degradação.

A divisão por faixas demonstrou uma correlação entre os dados de um grupo de quatro artigos, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 26. Os intervalos de pH e concentração que melhor correlacionaram o tempo de reação com a eficiência de degradação dos contaminantes foram de 6 - 6,3 e 0,1 - 0,5g/L respectivamente. A variável, tempo, foi escolhida como modelo por ser de grande importância econômica quando da aplicação do processo em escala real.

Os dados selecionados apresentaram distribuição normal de acordo com p-valor $> 0,05$ ($p = 0,115$) apresentado na Figura 27 (SRES1 refere-se o eixo dos resíduos padronizados – *Standardized residuals*)

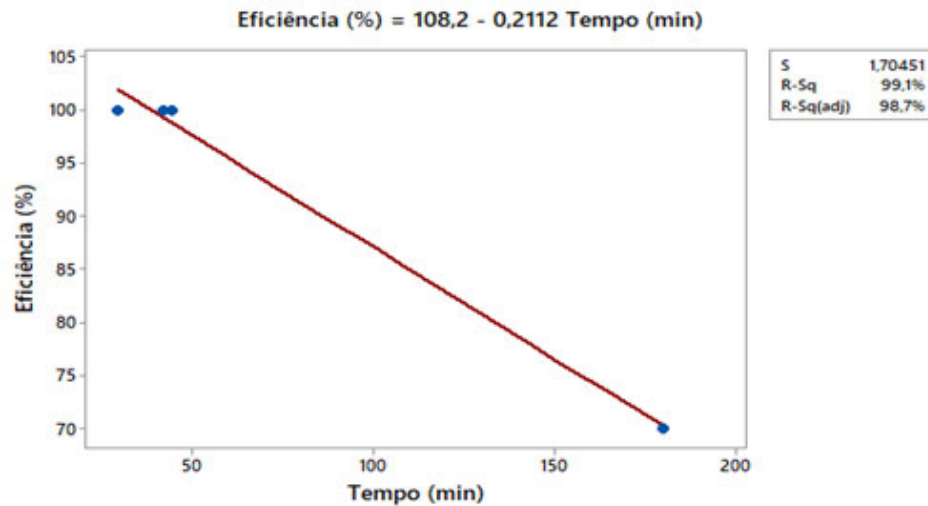
Figura 27: Teste de normalidade dos dados



Fonte: elaborado pela autora no software MINITAB, 2021

Sendo assim, foi realizado o ajuste do modelo de regressão e encontrado o coeficiente de correlação de Pearson, que mensura a relação entre duas variáveis contínuas (valor entre -1 e 1). A partir da análise dos resultados verificou-se que há uma correlação bastante conclusiva entre as variáveis ($R^2 = 98,7\%$ e $p\text{-valor} < 0,05$) (Fig. 28 e 29).

Figura 28: Ajuste do modelo de regressão



Fonte: Fonte: elaborado pela autora no software MINITAB, 2021

A reta de regressão (Fig. 28) dada apresenta uma inclinação negativa, assim como o coeficiente de correlação de Pearson (-0,996) observado na figura 29, demonstrando que o tempo e a eficiência, neste conjunto de dados, são inversamente proporcionais, havendo uma tendência de aumento da degradação à medida que o tempo é menor.

Figura 29: Tabela ANOVA**Regression Analysis: Degradação (%) versus Tempo (min)**

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	1	669,189	669,189	230,33	0,004
Tempo (min)	1	669,189	669,189	230,33	0,004
Error	2	5,811	2,905		
Total	3	675,000			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1,70451	99,14%	98,71%	0,00%

Correlation: Tempo (min); Eficiência (%)

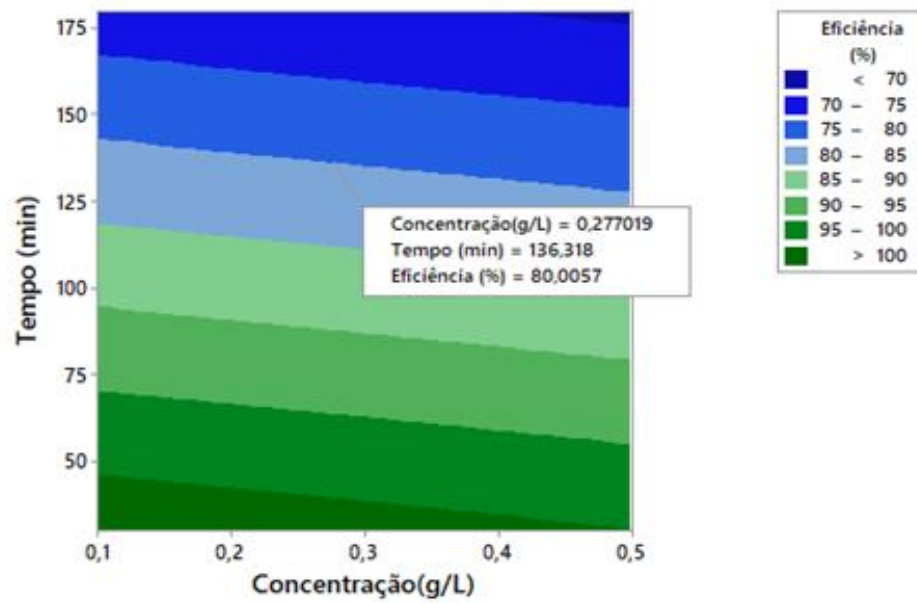
Pearson correlation of Tempo (min) and Eficiência (%) = -0,996
P-Value = 0,004

Fonte: Fonte: elaborado pela autora no software MINITAB, 2021

Foi relatado por Malakootian, Yaseri e Faraji, (2019) que as nanopartículas podem remover compostos emergentes mesmo em baixas concentrações e em condições variadas de pH. Os resultados da meta-análise dos artigos pesquisados provaram que diferentes nanopartículas podem remover os antibióticos com uma eficiência aceitável de 61%.

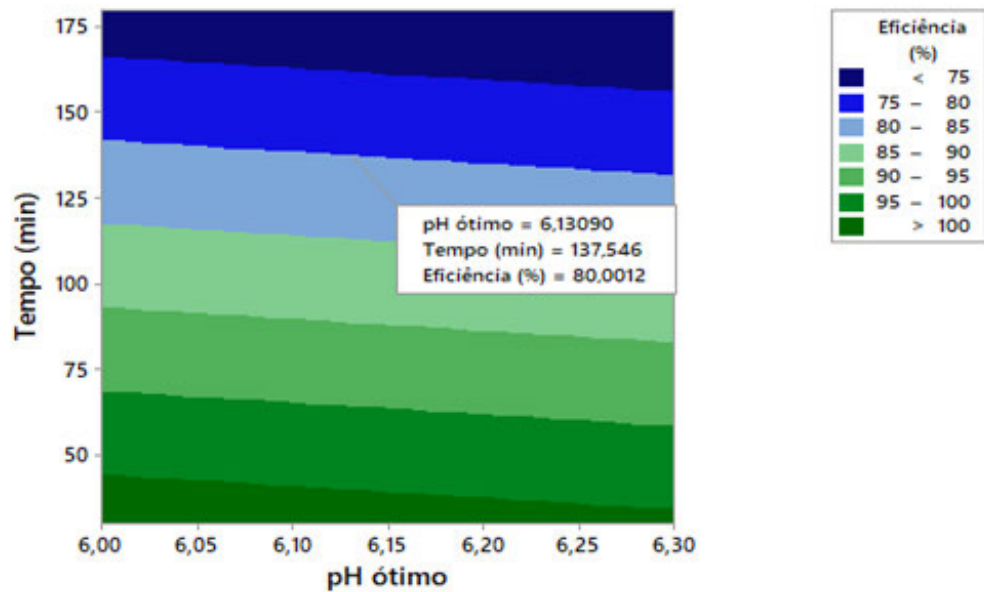
As Figuras 30 e 31 mostram a superfície de contorno da relação tridimensional em duas dimensões com os fatores representados nas escalas x e y e o valor da resposta representado pelos contornos. Os pontos destacados determinam que, para uma eficiência de no mínimo 80%, a concentração e o pH devem ter valores de 0,27 g/L e 6,13, respectivamente, em um tempo médio de 136,9 min. Essa constatação é condizente com outros estudos que encontraram tempos e eficiências semelhantes a essa obtida pelo modelo.

Figura 30: Superfície de contorno da eficiência vs tempo e concentração



Fonte: elaborado pela autora no software MINITAB, 2021

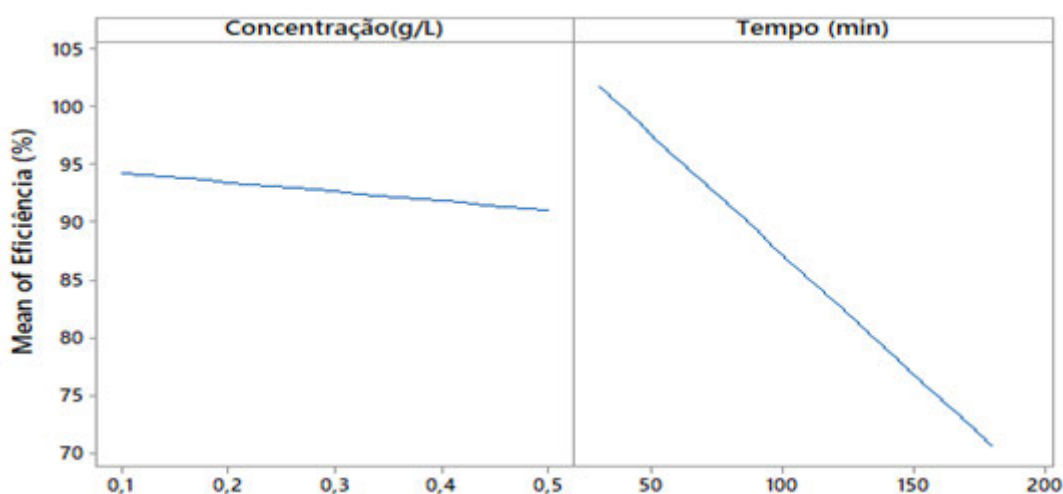
Figura 31: Superfície de contorno da Eficiência vs tempo e pH



Fonte: elaborado pela autora no software MINITAB, 2021

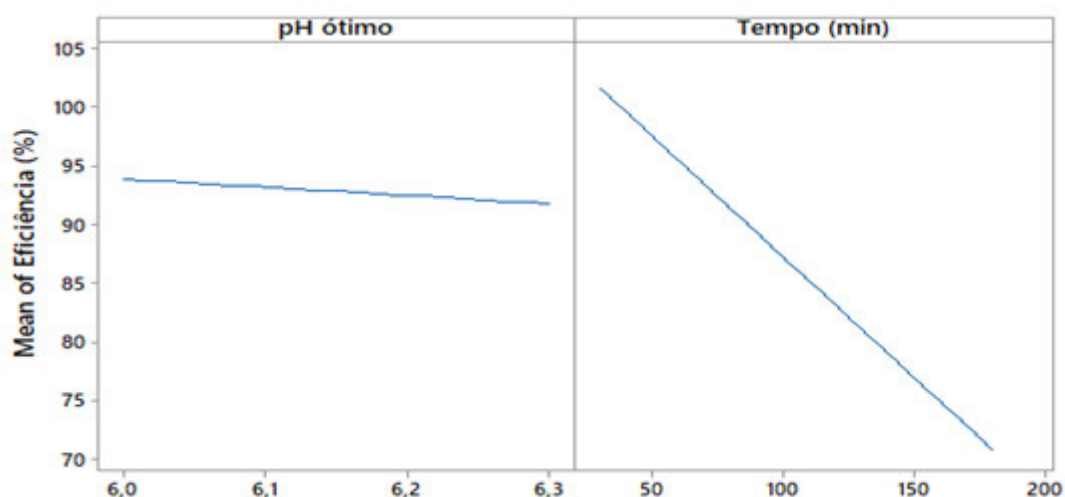
Os gráficos de efeitos principais (Figuras 32 e 33) medem a influência dos fatores e a correlação deles com a resposta. Neste caso, as variáveis concentração e pH apresentam uma correlação negativa com a eficiência de degradação, uma vez que a amplitude da reta nos dois gráficos é pouco expressiva. Já o tempo apresenta uma inclinação bem pronunciada, sendo, neste caso, o fator do experimento que provoca uma maior variação da eficiência.

Figura 32: Representação gráfica de efeitos principais para eficiência com relação à concentração



Fonte: elaborado pela autora no software MINITAB

Figura 33: Gráfico de efeitos principais para eficiência com relação ao pH



Fonte: elaborado pela autora no software MINITAB

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Esta pesquisa desenvolveu um estudo de mapeamento sistemático com análise bibliométrica e sistêmica da literatura relacionada à degradação de contaminantes emergentes especificamente o grupo dos fármacos pelo processo de fotocatalise heterogênea, por meio da investigação das publicações científicas das bases de dados *Scopus* e *Web of Science*.

Com a análise bibliométrica do portfólio bibliográfico bruto observou-se que as pesquisas sobre compostos emergentes e tratamento por fotocatalise heterogênea ganharam bastante relevância ao longo dos anos. Mais precisamente, notou-se que, a partir do ano de 2016, o número de estudos apresentou uma tendência cumulativa crescente. China e Índia foram os países com maior número de publicações sobre o tema. Os periódicos que mais se destacaram foram *Chemical Engineering Journal* e *Applied Catalysis B Environmental*, com as áreas de Ciências ambientais, Química e Engenharia sendo as mais produtivas nas duas bases. Os autores de maior relevância foram Faria, J. L. Dionysiou, D. D. e Silva, A. M. T. A partir da análise visual, observou-se também que os termos empregados na string de busca utilizada são os mesmos empregados pelos pesquisadores em seus artigos.

A bibliometria do Portfólio Bibliográfico Final apresentou uma tendência semelhante ao portfólio bruto, com as mesmas áreas de pesquisa e periódicos em destaque. O ano de maior publicação foi o de 2015, com Espanha e China sendo os países mais produtivos. Ao confrontar o número de publicações dos periódicos de destaque no portfólio bibliográfico final com os periódicos das referências do mesmo portfólio viu-se que o *Chemical Engineering Journal* e *Applied Catalysis B Environmental* são os que mais se destacam nos dois conjuntos de artigos. O autor Esplugas S. se apresenta como o de maior reconhecimento científico, se destacando tanto no portfólio bibliográfico final quanto nas suas referências, demonstrando ser de grande importância para o tema em questão.

As classes de componentes fármacos trabalhadas nos experimentos do. Nas condições experimentais observadas no portfólio bibliográfico final desta pesquisa, para os Antibióticos, Anti-hipertensivos, Anti-inflamatórios e Analgésicos, as concentrações dos catalisadores variaram entre 0,14 a 4,0 g/L, sendo o Dióxido de Titânio suportado, puro, dopado ou associado com outras substâncias, o mais utilizado. As amostras investigadas no tratamento incluíram água ultrapura (efluente sintético), água de rio e efluente de tratamento biológico secundário. Além disso, a maioria dos experimentos utilizou como fonte de irradiação, lâmpadas artificiais de xenônio (Xe) ou mercúrio (Hg), ainda que alguns tenham utilizado luz

solar. As variáveis respostas buscadas foram sempre a eficiência de degradação e mineralização dos fármacos.

Com base na literatura pesquisada observou-se que a fotocatalise heterogênea é eficaz na degradação de fármacos, no entanto, a maior parte da pesquisa ainda está em estágio de laboratório, e ainda existem alguns desafios como segue: (1) a grande maioria dos estudos foi conduzida sob condições bem planejadas, usando sistemas experimentais que não permitem uma aplicação simplificada dos resultados para operações de tratamento em escala real, uma vez que os experimentos foram realizados utilizando concentrações de micropoluentes (mg/L – g/L) muito maiores do que as encontradas em matrizes aquosas reais (ng/L – µg/L); (2) o contaminante alvo é, na maioria das vezes, estudado na ausência de constituintes que estão normalmente presentes em matrizes naturais de água em concentrações de ordens de magnitude mais altas. (3) a fotocatalise pode ser utilizada como pré-tratamento das tecnologias convencionais onde, o processo oxidativo não precisaria, necessariamente, atingir 100% de eficiência de degradação, sendo a combinação de ambos os processos uma medida eficaz de reduzir os custos gerais de tratamento.

Dentro do conjunto de dados analisados, os testes de correlação juntamente com as superfícies de contorno e os gráficos de efeitos principais determinaram que, para uma eficiência de no mínimo 80%, a concentração do catalisador e o pH reacional devem ter valores de 0,27 g/L e 6,13, respectivamente, em um tempo médio de 136,9 min de reação, com concentração dos fármacos na faixa de 5 a 50 mg/L utilizando como catalisador o TiO_2 . A análise multivariada também concluiu que o tempo em cada experimento foi considerado o fator que provoca uma maior variação da eficiência, devido a maior ou menor capacidade do catalisador reagir com o contaminante.

Para os próximos passos, devem ser explorados e otimizados o processo de produção de baixo custo e em larga escala, além da utilização de catalisadores sustentáveis, além de maiores aplicações do processo com a utilização da irradiação solar, que está disponível em abundância em alguns países, inclusive no Brasil, e que vêm proporcionando eficiências compatíveis àquelas obtidas por meio da utilização de lâmpadas artificiais. A elucidação da estrutura química e do potencial de reutilização do catalisador é uma demanda importante, sendo necessário dar mais ênfase nessa temática.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, M. H. F. et al. Como construir conhecimento sobre o tema de pesquisa? Aplicação do processo proknow-c na busca de literatura sobre avaliação do desenvolvimento sustentável. **Revista de Gestão Social e Ambiental** - RGSA, São Paulo, v.5, n. 2, p.47-62, 2011.
- AOYAMA, E. A.DELMÃO, F. M. Anti-inflamatórios não esteroides (AINES) mais vendidos em farmácias comunitárias: revisão de literatura. **RevBrasInterdiscip Saúde** - ReBIS. Vol. 3(2), p. 29-35, 2021.
- AHMADI, M. et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite. **Journal of Environmental Management**. Vol. 186, p. 55-63, 2017.
- ALMEIDA, L. N. B. et al. Performance Evaluation of Catalysts of ZnO in Photocatalytic Degradation of Caffeine Solution. **Chemical Engineering Transactions**. Vol.57, p. 667 – 672, 2017.
- AKKARI, M. et al. ZnO/sepiolite heterostructured materials for solar photocatalytic degradation of pharmaceuticals in wastewater. **Applied Clay Science**. Vol. 156, p. 104–109, 2018.
- ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**. Vol.53, p. 51–59, 1999.
- ARFANIS, et al. Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. **Chemical Engineering Journal**. Vol.310, p. 525 – 536, 2017.
- AVISAR, D, et al. Impact of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by N-doped TiO₂ photo-catalytic thin film surfaces. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 244–245, p. 463–471, 2013.
- BARBOZA, L. S. et al., Removal of estrone in water and wastewater by photocatalysis: a systematic review. **Revista Producción + limpia**. Vol. 14, nº 1, 2019.
- BELVER, C. BEDIA, J. RODRIGUEZ, J.J. Zr-doped TiO₂ supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 322, p. 233–242, 2017.
- BORGES, M. E. et al. Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. **Solar Energy**. Vol. 135, p. 527 – 535, 2016.
- _____ et al. Supported Photocatalyst for Removal of Emerging Contaminants from Wastewater in a Continuous Packed-Bed Photoreactor Configuration. **Catalysts**. Vol. 5, P. 77-87, 2015.

BUENO, M. J. M. et al. Evaluation of selected ubiquitous contaminants in the aquatic environment and their transformation products. A pilot study of their removal from a sewage treatment plant. **Waterresearch**. Vol. 4, p. 52331 - 2341, 2011.

BUERGE, I. J. et al. Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. **Environ. Sci. Technol.** Vol. 37, p. 691 - 700, 2003.

BRAZON, E. M. et al. Photodegradation of pharmaceutical persistent pollutants using hydroxyapatite-based materials. **Journal of Environmental Management**. Vol. 182, p. 486-495, 2016.

CAIADO ET AL Towards sustainable development through the perspective of eco-efficiency - a systematic literature review. **Journal of Cleaner Production**. Vol. 165, 1, p. 890-904, 2017.

CAVALCANTE, R. P. et al. Photocatalytic treatment of metoprolol with B-doped TiO₂: Effect of water matrix, toxicological evaluation and identification of intermediates. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 176–177, p. 173–182, 2015.

_____, R. P. et al. Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol. **Catalysis Today**. Vol. 252, p. 27–34, 2015.

CARABIN, A., DROGUI, P. ROBERT, D. Photocatalytic Oxidation of Carbamazepine: Application of an Experimental Design Methodology. **Water Air Soil Pollut.** Vol. 227:122 DOI <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2819-x>, 2016.

ČIZMIĆ, M. et al. Photocatalytic Degradation of Azithromycin by Nanostructured TiO₂ Film: Kinetics, Degradation Products, and Toxicity. **Materials**. Vol 12, p. 873, 2019.

COMNINELLIS, C. et al. Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **J. Chem Technol Biotechnol**. Vol. 83, p. 769 – 776, 2008.

COST, E. P. STARLING, M. C. V. M. AMORIM, C. C. Simultaneous removal of emerging contaminants and disinfection for municipal wastewater treatment plant effluent quality improvement: a systemic analysis of the literature. **Environmental Science and Pollution Research**. Doi <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12363-5>, 2021.

CHANG, C-T. et al. Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO₂/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation. **Materials Science and Engineering B**. Vol. 196, p. 53–60, 2015.

CHEN, et al. Global trends of municipal solid waste research from 1997 to 2014 using bibliometric analysis. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Vol. 65 p. 1161–1170, 2015.

CHIANG, Y. J. LIN, C-C. Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts. **Powder Technology**. Vol. 246, p. 137 – 143, 2013.

DANIEL, L. A. et al. Métodos alternativos para desinfecção de água. **Rede cooperativa de pesquisas**. PROSAB. 1º ed., São Carlos, 2001.

Deblonde, T. Cossu-Leguille, C. Hartemann, P. **Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature**. International Journal of Hygiene and Environmental Health. Vol. 214, p. 442-448, 2011.

DENG, F. et al. Engineering paths of sustainable and green photocatalytic degradation technology for pharmaceuticals and organic contaminants of emerging concern. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. Vol. 29, 100465, 2021.

_____, F. et al. Highly efficient visible-light photocatalytic performance of Ag/AgIn₅S₈ for degradation of tetracycline hydrochloride and treatment of real pharmaceutical industry wastewater. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 333, p. 423–433, 2018.

DE LA CRUZ, N. et al. Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 130–131, p. 249–256, 2013.

DIMITRAKOPOULOU, D. et al. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. **Journal of Environmental Management**. Vol. 98, p. 168-174. 2012.

DIOGO, J. S. G. et al. Risk assessment of additives through soft drinks and nectars consumption on Portuguese population: A 2010 survey. **Food and Chemical Toxicology**, Vol. 62, p. 548 – 553, 2013.

ELMOLLA, E. S. Chaudhuri, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. **Desalination**. Vol. 252, p. 46–52, 2010.

ESLAMI, A. et al. N,S co-doped TiO₂ nanoparticles and nanosheets in simulated solar light for photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water: a comparative study. **J Chem Technol Biotechnol**. Vol. 91, p. 2693–2704, 2016.

ENSSLIN, S. R., et al. Processo estruturado de revisão da literatura e análise bibliométrica sobre avaliação de desempenho de processos de implementação de eficiência energética. **Revista Brasileira de Energia**. Vol. 20, p. 21-50, 2014.

ENSSLIN, L. et al. Avaliação de desempenho nas empresas de saneamento básico: construção de um portfólio bibliográfico relevante ao tema. **Revista de Gestão Ambiental e sustentabilidade - GeAS**. Vol. 4, p. 72-90, 2015.

FAGAN, R. et al. A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. **Materials Science in Semiconductor Processing**. Vol. 42, p. 2–14, 2016.

GARDINALI, P. R. Zhao, X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (LC–APCI–MS). **Environment International**. Vol. 28, p. 521 – 528, 2002.

GHOSH, M. et al. Solar photocatalytic degradation of caffeine with titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. Vol. 377, p. 1 – 7, 2019.

GOFFI, A. S. et al. Abordagem multicritério na seleção de alternativas de tratamento de efluentes: uma revisão sistêmica da literatura. **Holos Environment**, Vol. 18, p 28-43. 2018.

GOGOI, A. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**. Vol. 6, p. 169–180, 2018.

GUIMARÃES, D. O. Momesso, L. S. Pupo, M. T. Antibióticos: importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Quim. Nova**, Vol. 33, nº. 3, p. 667-679, 2010.

GRACIA-LOR, E. et al. Measuring biomarkers in wastewater as a new source of epidemiological information: Current state and future perspectives. **Environment International**. Vol. 99, p. 131–150, 2017.

GHALY et al. Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO₂. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 168, p. 446-454, 2011.

HAN, C. et al. UV–visible light-activated Ag-decorated, monodisperse TiO₂ aggregates for treatment of the pharmaceutical oxytetracycline. **Environ Sci Pollut Res**. Vol. 21, p. 11781–11793, 2014.

HAQUE, M. M. MUNEEB, M. BAHNEMANN, D. W. Semiconductor-Mediated Photocatalyzed Degradation of a Herbicide Derivative, Chlorotoluron, in Aqueous Suspensions. **Environ. Sci. Technol**. Vol. 40, p. 4765 - 4770, 2006.

HE, L. et al. A novel magnetic MIL-101(Fe)/TiO₂ composite for photo degradation of tetracycline under solar light. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 361, p. 85–94, 2019.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. **Catalysis Today**. Vol. 24, p. 157 - 164, 1995.

HOMEM, V. SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices: A review. **Journal of Environmental Management**. Vol. 92, p. 2304 e 2347, 2011.

HU, X. et al. Synthesis of novel ternary heterogeneous BiOCl/TiO₂/sepiolite composite with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity towards tetracycline. **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol. 533, p. 238–250, 2019.

HU, J. et al. BiOCl facilitated photocatalytic degradation of atenolol from water: Reaction kinetics, pathways and products. **Chemosphere**. Vol. 220, p. 77-85, 2019.

JALLOULI, N. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 334, p. 976–984, 2018.

JARDIM, W. F. et al. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation and Purification Technology**, Vol. 84, p. 3 – 8 2012.

Jl, Y. et al. Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: Kinetics, intermediates and degradation pathways. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Vol. 254, p. 35–44, 2013.

KAUR, A. UMAR, A. KANSAL, S. K. Sunlight-driven photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drug based on TiO₂ quantum dots. **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol. 459, p. 257–263, 2015.

_____, A. KANSAL, S. K. Bi₂WO₆ nanocuboids: An efficient visible light active photocatalyst for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 302, p. 194–203, 2016.

KANAKARAJU, D. GLASS, B. D. OELGEMOLLER, M. Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. **Environ Chem Lett**. Vol. 12, p. 27–47, 2014.

_____, D. et al. TiO₂ photocatalysis of naproxen: Effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates. **Chemosphere**. Vol. 139, p. 579–588, 2015.

_____, D. et al. Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 166–167 p. 45–55, 2015.

KIM, J. K. KAN, E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO₂ photocatalyst. **Journal of Environmental Management**. Vol. 180, p. 94–101, 2016.

KITCHENHAM, B.; CHARTERS, S. **Guidelines for performing systematic literature reviews in software engineering**. Technical Report EBSE 2007-001, Keele University and Durham University Joint Report, 2007.

KOWALSKA, K et al., Removal of carbamazepine, diclofenac and trimethoprim by solar driven advanced oxidation processes in a compound triangular collector based reactor: A comparison between homogeneous and heterogeneous processes. **Chemosphere**. Vol. 238 124665. 2020.

KOLTSAKIDOU, A. et al. Photolysis and photocatalysis of the non-steroidal anti-inflammatory drug Nimesulide under simulated solar irradiation: Kinetic studies, transformation products and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**. Vol. 689, p. 245–257, 2019.

KHODADADI M. et al. Synthesis and characterizations of FeNi₃@SiO₂@TiO₂ nanocomposite and its application in photo-catalytic degradation of tetracycline in simulated wastewater. **Journal of Molecular Liquids**. Vol. 255, p. 224–232, 2018.

KUMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**. Vol. 90 p. 2354–2366, 2009.

KURNIAWAN, T. A. BaTiO₃/TiO₂ composite-assisted photocatalytic degradation for removal of acetaminophen from synthetic wastewater under UV–vis irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**. Vol. 73, p. 42–50, 2018.

LA FARRE, M. et al. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, Vol. 27, No. 11, 2008.

LEE, C. M. PALANIANDY, P. DAHLAN, I. Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO₂ heterogeneous photocatalysis: a review. **Environ Earth Sci**. p. 76 - 611, 2017.

LIN, C-J. Yang, W-T. Ordered mesostructured Cu-doped TiO₂ spheres as active visible-light-driven photocatalysts for degradation of paracetamol. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 237, p. 131–137, 2014.

LINHARES, J. E. et al. Capacidade para o trabalho e envelhecimento funcional: análise Sistêmica da Literatura utilizando o PROKNOW-C (KnowledgeDevelopmentProcess - Constructivist)**Ciência & Saúde Coletiva**. Vol. 24(1), p. 53-66, 2019.

LOOS et al., Analysis of emerging organic contaminants in water, fish and suspended particulate matter (SPM) in the Joint Danube Survey using solid-phase extraction followed by UHPLC-MS-MS and GC–MS analysis. **Science of the Total Environment**. p. 1201 – 1212, 2017.

LUIZ, A. J. B. Meta-análise: definição, aplicações e sinergia com dados espaciais1. **Cadernos de Ciência & Tecnologia, Brasília**. Vol. 19, n. 3, p. 407-428, 2002.

LUTÉCIA H. DA CRUZ, L. H. FERNANDA G. HENNING, F. G. SANTOS, A. B. E PERALTA-ZAMORA, P. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Quim. Nova**. Vol. 33, nº.6, p. 1270-1274, 2010.

MALAKOOTIAN, M. YASERI, M. FARAJI, M. Removal of antibiotics from aqueous solutions by nanoparticles: a systematic review and meta-analysis. **Environmental Science and Pollution Research** Vol. 26, p. 8444 – 8458, 2019.

MALAKOOTIAN, M. et al., Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides in aqueous matrices: A systematic review and meta-analysis. **Process Safety and Environmental Protection**. Vol. 134, p. 292–307, 2020.

MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**. Vol. 572, p. 138 – 146, 2016.

MALEKSHOAR, C. et al. Enhanced Solar Photocatalytic Degradation of Phenol with Coupled Graphene-Based Titanium Dioxide and Zinc Oxide. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 53, p. 18824 - 18832, 2014.

MALESIC-ELEFTHERIADOU, N. et al. Removal of antibiotics in aqueous media by using new synthesized bio-based poly(ethylene terephthalate) - TiO₂ photocatalysts. **Chemosphere.** Vol. 234, p. 746-755, 2019.

MARTÍNEZ, C. et al. Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. **Applied Catalysis B: Environmental.** Vol. 107, p. 110–118, 2011.

MARQUES, R. R. N. et al. Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. **Catalysis Today.** Vol. 209 p. 108–115, 2013.

MACÍAS-QUIROGA et al., Bibliometric analysis of advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: global and Ibero-American research trends. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020. DOI <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11333-7>.

MEHROTRA, K. YABLONSKY, G. S. RAY A. K. Kinetic Studies of Photocatalytic Degradation in a TiO₂ Slurry System: Distinguishing Working Regimes and Determining Rate Dependences. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 42, p. 2273 – 2281, 2003.

MICHAEL, I. et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. **Water research.** Vol. 47, p. 957 e 995, 2013.

MONTAGNER, C. C. et al. **A cafeína no ambiente.** in: Canela, M.C., Jardim, W. F., Sodré, F. F., Grassi, M. T. (Ed.), *Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil*. Cubo, São Carlos, São Paulo, Brasil, p. 11 - 18, 2014 A.

MONTAGNER, C. C. JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 22, No. 8, p. 1452-1462, 2011 B.

MONTAGNER, C. C. VIDAL, C. ACAYABAB, R. C. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quim. Nova**, Vol. 40, n. 9, p. 1094 - 1110, 2017 C.

MOMPELAT, S. LE BOT, B. THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International.** Vol. 35, p. 803–814, 2009.

MOTLAGH, P. Y. et al. ZnFe-LDH/GO nanocomposite coated on the glass support as a highly efficient catalyst for visible light photodegradation of an emerging pollutant. **Journal of Molecular Liquids.** Vol. 302, p. 112532, 2020.

MBOULA, V. M. et al. Photocatalytic degradation of endocrine disruptor compounds under simulated solar light. **Water research.** Vol. 47, p. 3997 e 4005, 2013.

NOGUEIRA, R. F. P E JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím. Nova**. Vol. 21, n. 1. Instituto de Química - UNICAMP - Campinas – SP

NOGUERA-OVIEDO, K. AGA. D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 316, p. 242–251, 2016.

OROS-RUIZ, S. ZANELLA, R. PRADO, B. Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 263, p. 28–35, 2013.

OSAWA, R. A. et al. Determinação de fármacos anti-hipertensivos em águas superficiais na região metropolitana de Curitiba. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. Versão On-line. Vol. 20,nº.4 Porto Alegre, p. 1039 – 1050, 2015.

PEREIRA, J. H.O.S. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. **Solar Energy**. Vol. 85, p. 2732–2740, 2011.

PEÑA-GUZMÁN, C. et al. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, Vol. 237, p. 408 – 423, 2019.

PETRIE, B. BARDEN, R. KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Waterresearch**. Vol. 72, p. 3 – 27, 2015.

PETROVIC, M. GONZALEZ, S. BARCELO, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trends in Analytical Chemistry**, Vol. 22, No. 10, 2003.

POSSER, Y. M. **Degradação da cafeína através dos processos oxidativos avançados fenton e foto-fenton**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande De Sul, Porto Alegre, 2016.

QIAN, F. et al., A bibliometric analysis of global research progress on pharmaceutical wastewater treatment during 1994-2013. **Environmental Earth Sciences**. Vol. 73, p. 4995 – 5005, 2015.

RAMÍREZ-MALULE, H. QUINONES-MURILLO, D. H. MANOTAS-DUQUE, D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging Contaminants**. Vol. 6, p. 179e193, 2020.

RASHEED, T. et al. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**. Vol. 122, p. 52 – 66, 2019.

REBELLO, T. A. et al. Life cycle assessment of urban wastewater treatment plants: a critical analysis and guideline proposal. **Water Science & Technology**. Vol. 83.p. 501-514, 2021.

RIBAS, P. P. et al. Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**. Vol. 9, n. 1.p. 165-175, 2021.

RIBEIRO, A. R. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**. Vol. 75 p. 33–51, 2015.

RIZZO, L. et al. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of the Total Environment**. Vol. 655, p. 986–1008, (2019)

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

RODRIGUES, L. P. et al., Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 211–212, p. 131-137, 2012.

SALIMI, M. et al. Photocatalytic degradation of cefixime with MIL-125(Ti)-mixed linker decorated by g-C₃N₄ under solar driven light irradiation. **Colloids and Surfaces A**. Vol. 582, p. 123874, 2019.

SANTIAGO-MORALES, J. et al. Transformation products and reaction kinetics in simulated solar light photocatalytic degradation of propranolol using Ce-doped TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 129.p. 13–29, 2013.

SARTORI, S. ET AL., Mapeamento do estado da arte do tema sustentabilidade ambiental direcionado para a tecnologia de informação. **Sustentabilidade Para Tecnologia De Informação**. Vol. 26(1), p. 77-89, 2014.

SANTOS, M. C.OEHNINGER, I. M. E WILLIG, J. C. M. Utilização de fotocátalise heterogênea para a degradação de contaminantes emergentes: cloridrato de norfloxacino. **RQI - 1º trimestre**, 2018.

SAMPAIO, R. F. MANCINI, M.C. Estudos de revisão sistemática: um guia para síntese criteriosa da evidência científica. **Rev. bras. Fisioter.** São Carlos, vol. 11, n. 1, p. 83 - 89, 2007.

SHAF AEI. A. NIKAZAR. M. ARAMI, M. Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study. **Desalination**. Vol. 252, p. 8 – 16, 2010.

SILVA, W. L. S. et al. Photocatalytic degradation of drugs by supported titania-based catalysts produced from petrochemical plant residue. **Powder Technology**. Vol. 279, p. 166-172, 2015.

SILVA, J. M. et al. Anti-inflamatórios não-esteróides e suas propriedades gerais. **Revista Científica do ITPAC**, Araguaína, v.7, n.4, pub. 5, 2014.

SINGH, P. BORTHAKUR, A. A review on biodegradation and photocatalytic degradation of organic pollutants: A bibliometric and comparative analysis. **Journal of Cleaner Production**. Vol. 196, p. 1669 – 1680, 2018.

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**. Vol. 372, p. 17 – 36, 2019.

SOUZA, F. S. **Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe²⁺, O₃/UV/Fe²⁺) visando o tratamento de efluentes hospitalares**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SUÁREZ, S. CARBALLA, M. OMIL, F. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Rev Environ Sci Biotechnol**. Vol. 7, p. 125 – 138, 2008.

TANG, L. et al. Enhanced photocatalytic degradation of norfloxacin in aqueous Bi₂WO₆ dispersions containing nonionic surfactant under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 306, p. 295–304, 2016.

TAOUFIK, N ET AL., Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A systematic mapping study review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Vol. 8, ed. 5, 2020.

TIJANI, J. O. FATOBA, O. O. PETRIK, L. F. A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections. **Water Air Soil Pollut**. p. 224 – 1770, 2013.

TOBAJAS, M. BELVER, C. RODRIGUEZ, J. J. Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO₂-ZnO/clay nanoarchitectures. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 309, p. 596–606, 2017.

TRAN, N. H. REINHARD, M. GIN, K. Y-H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical. **Water Research**. Vol. 133, p. 182-207, 2018.

VALDEZ-CARRILLO, M et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America: a review. **Environmental Science and Pollution Research**. Vol. 27, p. 44863–44891, 2020.

YEGANEH, M. et al. Photocatalytic processes associated with degradation of pesticides in aqueous solutions: Systematic review and meta-analysis. **Chemical Engineering Journal**. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130081>, 2021,

YANYAN, L. A. et al., Enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen from wastewater using WO₃/TiO₂/SiO₂ composite under UV–VIS irradiation. **Journal of Molecular Liquids**. Vol. 243, p. 761–770, 2017.

ZIYLAN, A. INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 187, p. 24 – 36, 2011.

ZHANG, Y. GEIßEN, S-U. GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**. Vol. 73, p. 1151–1161, 2008.

ZHANG, H. et al. Photocatalytic degradation of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in water under visible light by P25-TiO₂/tetraethyl orthosilicate film and determination via ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 262, p. 1108–1115, 2015.

ZHAO, L. et al. Nanomaterials for treating emerging contaminants in water by adsorption and photocatalysis: Systematic review and bibliometric analysis. **Science of the Total Environment**. Vol. 627, p. 1253 – 1263, 2018.