

**CEETPS - CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA**  
**PAULA SOUZA**  
**Etec TRAJANO CAMARGO**  
**Curso Técnico em Química**

**Helena Costa Rizzo**  
**Nicolas Lambstein**

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO**  
**HETEROGÊNEO DA TADALAFILA**

**LIMEIRA - SP**  
**2024**

**Helena Costa Rizzo**  
**Nicolas Lambstein**

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO  
HETEROGÊNEO DA TADALAFILA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Técnico em Química da ETEC Trajano Camargo, orientado pelo Prof. Me. Edivaldo Luís de Souza como requisito parcial para obtenção do título de Técnico em Química.

**LIMEIRA - SP**  
**2024**

## **AGRADECIMENTOS**

Aos nossos pais, Sara e Fábio e Maria e Jorge, que nos ajudaram no desenvolvimento deste projeto, e mesmo que indiretamente, com todo o apoio e paciência que tiveram ao ouvir nossas dúvidas e tensões.

Ao nosso orientador, Edivaldo, pela dedicação, apoio e paciência nos atendimentos. A todos os professores pelas dicas e orientações, embora não sendo nossos orientadores, abdicaram um pouco de seu tempo para nos atender, o que nos ajudou na ampliação de novas ideias.

Aos amigos e familiares por todo o incentivo e assistência que recebemos. Além disso, todo o tempo que foi disponibilizado por eles para ajudar na realização do nosso projeto.

## Epígrafe

*“Se cheguei até aqui foi porque me  
apoei no ombro dos gigantes”*

***Isaac Newton***

## Resumo

O tratamento consuetudinário de esgoto possui algumas falhas quando relacionado aos resíduos de fármacos que possuem nas águas, visto que estes, não são totalmente degradados e acabam prejudicando tanto a população, quanto o meio ambiente. Com isso, tal pesquisa foi elaborada com o intuito de transmutar tais substâncias nocivas e aglomeradas em não nocivas e menos prejudiciais aos seres vivos. Por este motivo, a solução que encontramos para a conversão de tal problemática foi através da utilização de processos oxidativos avançados, muito utilizado pelas indústrias farmacológicas que, neste caso, o Ciális, encontrado no fármaco Tadalafila e transformado em moléculas de dióxido de carbono e oxigênio, substâncias não prejudiciais à vida. Para realização desta conversão, utilizamos o processo de fotodegradação, mais especificamente, a fotocatalise heterogênea com utilização de eletrodos nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$ . Com a junção das nanoestruturas e a incidência dos raios da luz ultravioleta o composto em questão será convertido após sua degradação. Portanto, a decomposição do fármaco Tadalafila através do processo fotocatalítico heterogêneo é confirmada por meio das análises de absorvâncias, realizadas nas determinadas escalas de comprimentos de onda no espectrofotômetro, utilizando a substância preparada pelos autores que continha tal fármaco, nos selecionados períodos de tempo.

**Palavras-chave:** Processos oxidativos avançados; Tadalafila (Ciális); processo fotocatalítico heterogêneo; nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

## **Abstract**

The customary treatment of sewage has some flaws when related to the residues of pharmaceuticals that are in the waters, since these are not totally degraded and end up harming both the population and the environment. Thus, this research was developed with the aim of transmuting such harmful and agglomerated substances into non-harmful and less harmful to living beings. For this reason, the solution we found for the conversion of this problem was through the use of advanced oxidative processes, widely used by the pharmaceutical industries, which, in this case, Cyalis, found in the drug Tadalafil and transformed into molecules of carbon dioxide and oxygen, substances not harmful to life. To perform this conversion, we used the photodegradation process, more specifically, heterogeneous photocatalysis with the use of nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes. With the joining of the nanostructures and the incidence of ultraviolet light rays, the compound in question will be converted after its degradation. Therefore, the decomposition of the drug Tadalafil through the heterogeneous photocatalytic process is confirmed by means of absorbance analyses, performed at certain wavelength scales in the spectrophotometer, using the substance prepared by the authors that contained such drug, in the selected time periods.

**Keywords:** Advanced oxidative processes; Tadalafil (Cialis); heterogeneous photocatalytic process; TiO<sub>2</sub> nanotubes.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	10
2. OBJETIVOS .....	11
2.1 Objetivos gerais .....	11
2.2 Objetivos específicos .....	11
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	12
3.1 Processos oxidativos avançados .....	12
3.2 Fotocatálise heterogênea e tipos de bandas/bandgap.....	13
3.2.1 Fotocatálise Heterogênea Direta .....	15
3.2.2 Fotocatálise Heterogênea indireta.....	16
3.3 Espectrofotômetro de duplo feixe .....	17
3.4 TiO <sub>2</sub> e suas estruturas de polimorfo nas fases: Anatase, Rutilo e Brookita .....	18
3.5 Poluentes emergentes.....	20
3.6 Ciális (Tadalafila) .....	20
4. METODOLOGIA.....	24
4.1 Procedimentos para ensaios de degradação do fármaco Tadalafila.....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 Análise da degradação do fármaco .....	28
6. CONCLUSÕES .....	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	34

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - Esquema do processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semicondutor .....	13
<b>FIGURA 2</b> - Processo de excitação do elétron da BV à BC passando pelo intervalo das bandas (bandgap) .....	15
<b>FIGURA 3</b> - Comparação da geometria dos polimorfos de TiO <sub>2</sub> .....	18
<b>Figura 4</b> - Fórmula estrutural da Tadalafila (Ciális).....	21
<b>Figura 5</b> - Imagem da placa com nanoestruturas de TiO <sub>2</sub> .....	25
<b>Figura 6</b> - Aparatos experimentais utilizados para a degradação da Tadalafila: retificador de corrente contínua(1); multímetro digital Minipa(2); reator de vidro contendo os eletrodos e a solução de Tadalafila em 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3); agitador magnético modelo NI 1103(4); espectrofotômetro modelo NOVA 1600UV(5) .....	26
<b>Figura 7</b> - Visão parcial dos aparatos utilizados para a fotodegradação: retificador de corrente contínua (1); reator de vidro contendo os eletrodos e a solução de Tadalafila em 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3); multímetro digital (4); luz ultravioleta (6) .....	26
<b>Figura 8</b> - Fluxograma apresentando as etapas realizadas ao longo dos processos de degradação fotocatalítica das amostras de Tadalafila .....	27
<b>Figura 9</b> - Absorvância da primeira amostra na faixa de 279nm em reação catódica sem luz ultravioleta a 0,5V. ....	28
<b>Figura 10</b> - Absorvância da primeira amostra, retirada no segundo experimento realizado, na faixa de 279nm em reação catódica sem luz ultravioleta a 0,5V.....	29
<b>Figura 11</b> - Absorvância da primeira amostra na faixa de 279nm em reação catódica com luz ultravioleta a 0,5V .....	29
<b>Figura 12</b> - Absorvância da segunda amostra na faixa de 279nm em reação anódica com luz ultravioleta a 0,5V. ....	30
<b>Figura 13</b> - Absorvância da segunda amostra na faixa de 279nm em reação anódica com luz ultravioleta a 1,0V .....	30
<b>Figura 14</b> - Absorvância das amostras nos comprimentos de onda de 200nm à 600nm em reação anódica com luz ultravioleta a 0,5V.....	31
<b>Figura 15</b> - Absorvância das amostras nos comprimentos de onda de 200nm à 600nm em reação catódica sem luz ultravioleta a 0,5V.....	32



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**UV** – Raios ultravioletas

**DQO** – Demanda química de oxigênio

**POA** – Processos Oxidativos Avançados

**BV** – Banda de valência

**BC** – Banda de condução

**E<sub>bg</sub>** - Energia de bandgap

**e - /h+** - Par elétron lacuna

**E<sub>g</sub>** . Energia de gap

**LH** - Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

**UV-VIS** – Raio ultravioleta-visível

**EDTA** – Etilenodiaminotetracético

**THM** – Trialometano

**DE** - Disfunção erétil

**U.A.** – Unidade de absorvância

**nm** – nanômetros

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, muito fala-se sobre a falta de água potável no mundo, mas pouco fala-se sobre a qualidade dessa água que são usadas para o consumo, limpeza, alimentação, indústria, geração de energia elétrica etc. A água mineral natural é o tipo ideal de água para todos os seres vivos, o corpo reage melhor aos minerais presentes e a partir dela podem ser exercidas corretamente as funções dos órgãos. Porém, quando se polui essa água se polui o corpo, já que o peso do ser humano é de aproximadamente 70% de água. Um corpo saudável necessita de condições que gerem benefícios saudáveis tal como a qualidade da água que pode causar doenças, incômodos ou enjoos a curto prazo, ou a longo prazo (CASTRO, 2018).

Sabendo disso, de acordo com o avanço da química e sua utilidade prática, foi possível o ser humano desenvolver tecnologias e medicamentos que o auxiliassem de alguma forma a realizar uma ação que antes era incapaz. Dentre esses medicamentos, se encontra a Tadalafila (Cialis), que é um medicamento com principal função indicada para o tratamento de disfunção erétil. Seu tempo de vida média é de 17,5 dias, muito maior que os fármacos de mesma atuação. Contudo, elas não são suficientes para a absorção completa da Tadalafila, produzindo um excesso indesejado através de fezes e urina que são despejadas e encontradas de forma indesejada em águas residuais para tratamento (NEFRAHMANAHMED *et al.*, 2012).

A água residual muitas vezes contém substâncias poluentes e patogênicas que podem representar riscos à saúde humana e ao meio ambiente se não forem tratadas adequadamente. Com o tratamento adequado ela contribui para a conservação dos recursos hídricos, melhor qualidade de água, a prevenção da contaminação do solo e a promoção da sustentabilidade ambiental. As usinas de tratamento de água convencional que recebem essa água residual, não têm suporte e condição para o tratamento da Tadalafila (Cialis) tendo que recorrer à tratamentos específicos e novas tecnologias que possam cuidar desses poluentes de forma que não desestabilize a usina hídrica ou o ambiente local (TEMUSSI *et al.*, 2013).

Em decorrência disso, essa pesquisa tem o objetivo de analisar e avaliar o tratamento da Tadalafila por fotocatalise heterogênea assistida à luz ultravioleta (UV) para possíveis ampliações em escala.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos gerais**

Investigar a aplicação do processo fotocatalítico heterogêneo para o tratamento por foto-oxidação do fármaco Tadalafila (Cialis) com eletrodo nanoestruturado com dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , na fase anatase, foto assistido por luz ultravioleta e analisar sua efetividade.

### **2.2 Objetivos específicos**

Desenvolver um sistema eletroquímico utilizando eletrodos nanoestruturados e fotoassistido por radiação artificial através de lâmpada de emissão de U.V. para tratar soluções contendo o composto orgânico Tadalafila, princípio ativo do medicamento Cialis<sup>®</sup>. O sistema foi estudado a partir dos seguintes termos:

- tempo de tratamento;
- grau de agitação;
- intensidade de radiação UV;
- tempo de exposição;
- características iniciais do efluente e densidade de corrente elétrica.
- análises de DQO;
- pH;
- absorbância;
- caracterização dos eletrodos nanoestruturados.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Um dos maiores problemas do século XXI é garantir a disponibilidade de água potável e gerenciamento do saneamento básico para todos. A Organização das Nações Unidas (ONU) está realizando um projeto que procura assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos, tal projeto é conhecido como Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Neste projeto um dos itens citados relata sobre uma melhora na qualidade da água, tentando reduzir a poluição, eliminando despejo e diminuindo a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo mais da metade a proporção de águas residuais não tratadas. Para que assim, aumente substancialmente a reciclagem e a reutilização segura globalmente (ONU, 2012).

Portanto, isso explica que encontrar mecanismos para tratar a água é fundamental. Por isso, neste trabalho iremos abordar uma forma de tratamento específica para poluentes orgânicos emergentes. Buscando por um tratamento efetivo, eficaz e que não necessite de grandes instalações ou grandes equipamentos.

#### 3.1 Processos oxidativos avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais livres (MARTINS *et al.*, 2011).

Os radicais hidroxila são formados a partir de oxidantes como  $H_2O_2$  ou  $O_3$ , sendo que a eficiência pode ser aumentada pela combinação com irradiação ultravioleta (UV) ou visível ou catalisadores (íons metálicos, semicondutores). Esses radicais podem reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto-alvo (MELO *et al.*, 2009).

Os POAs podem ser diferenciados em 4 tipos:

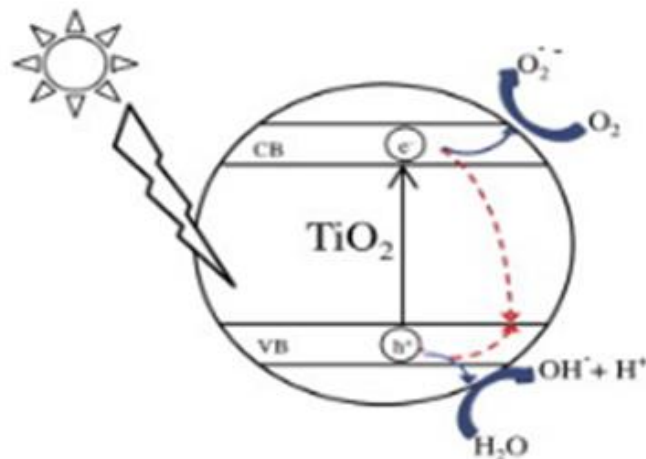
- Químicos - processo Fenton;
- Fotoquímicos – inclui  $O_3/U.V.$ ,  $H_2O_2/U.V.$ ,  $O_3/H_2O_2/U.V.$ , foto-Fenton e fotocatalise heterogênea;

- Sonoquímicos - inclui U.S.,  $O_3/U.S.$ ,  $H_2O_2/U.S.$ , fotocatalise/U.S. e sono-Fenton;
- Eletroquímicos - geração “in situ” de espécies oxidantes

Nesta literatura abordaremos sobre os POAs fotoquímicos, que consistem em tecnologias simples, relativamente baratas e mais eficientes, podendo desinfetar águas e destruir poluentes quase que 100%. Um exemplo de POA Fotoquímico é a fotocatalise heterogênea, uma tecnologia de foto-indução que atua sobre o catalisador sólido (superfície e suspensão) semicondutor, geralmente o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), sob irradiação UV ou luz visível (ARAÚJO *et al.*, 2014).

Cujo processo pode ser visto na figura abaixo:

**Figura 1.** Esquema do processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semicondutor.



Fonte: ARAÚJO *et al.*, 2014.

### 3.2 Fotocatálise heterogênea e tipos de bandas/bandgap

A Fotocatálise heterogênea foi descoberta em 1972 por Fujishima e Honda ao realizar análises de foto-oxidação na água em suspensão com  $TiO_2$  envolvendo células eletroquímicas gerando diferentes tipos de gases advindos do processo (SILVA *et. al*, 2013).

O  $TiO_2$  é o semicondutor mais utilizado na fotocatalise heterogênea devido a várias propriedades interessantes tais como: sensibilidade à luz solar, estável fotocataliticamente, baixo custo, apresenta insolubilidade em água, estabilidade química num grande intervalo de faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, reutilização sem alterações químicas em sua estrutura, e ausência de

toxicidade. Por conta disso, o  $\text{TiO}_2$  se tornou um dos semicondutores mais utilizados na fotocatalise de compostos orgânicos em aplicações voltadas a aplicações tecnológicas, tais como: catálise, fotocatalise, foto eletroquímica, sensores e células solares. Sua principal propriedade anteriormente mencionada advém da estrutura cristalina e bandas do material (SILVA *et al.*, 2016).

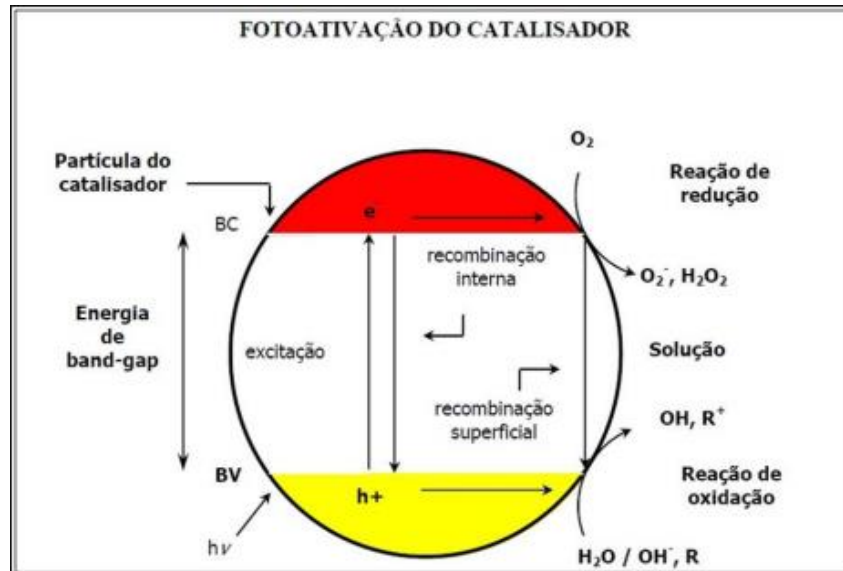
Durante o processo, ocorre o fenômeno de oxidação-redução na superfície do semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ) por conta de um fornecedor de luz UV e da presença de um agente oxidante (oxigênio ou peróxido de hidrogênio). Na superfície do  $\text{TiO}_2$  é colocado a substância a ser degradada, sem que haja alteração química no fotocatalisador. Quando o fotocatalisador está em forma de suspensão, a sua área de ação aumenta; e quando imobilizado em algum suporte é possível evitar uma etapa posterior de separação, permitindo ser usado novamente (GINA *et al.*, 2011).

Semicondutores possuem potencial para serem utilizados como fotocatalisadores por conta de suas estruturas eletrônicas serem formadas por uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), separadas por uma região chamada de bandgap. Quando um fóton entra em contato com a superfície de um semicondutor com energia maior do que a energia de bandgap ( $E_{bg}$ ) do semicondutor, um elétron ( $e^-$ ) é promovido da BV para BC, gerando uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência que atuará como sítios oxidantes e elétrons na banda de condução, de acordo com a Figura 1. O elétron e a lacuna podem se recombinar liberando a energia na forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor (MOURÃO *et al.*, 2009).

A energia necessária para promover o elétron da BV até a BC é chamada de energia de gap ( $E_g$ ). O par de elétrons/lacuna ( $e^-/h^+$ ) resultados da fotoexcitação, promove sítios oxidantes e redutores que funcionam como catalisadores na reação química. Após a transição dos elétrons, eles podem se recombinar e dissipar a energia em calor. A recombinação entre os elétrons e as lacunas de banda é a maior limitação da fotocatalise heterogênea, pois reduz a eficiência do processo. Quando a recombinação acontece, o elétron excitado retorna a banda de valência sem reagir com as substâncias adsorvidas, liberando sua energia em luz ou calor. Se o semicondutor estiver em contato com substâncias capazes de manter os elétrons separados das lacunas, a recombinação não acontece e reações do tipo oxirredução podem acontecer. O oxigênio molecular é muito utilizado para este fim, pois evita o

processo de recombinação do par elétron-lacuna pela captura dos elétrons ( $e^-$ ) da banda de condução (MORAES *et al.*, 2019).

**Figura 2.** Processo de excitação do elétron da BV à BC passando pelo intervalo das bandas (bandgap)



Fonte: SURI *et al.*, 1993.

Tanto a água molecular, como a dissociada (grupos  $OH^-$  ligados à superfície do  $TiO_2$ ) adsorvida no semiconductor atua no processo de catálise reagindo com lacunas ( $h^+$ ) formando radicais hidroxilas altamente oxidantes. A substância orgânica reage com as lacunas de elétrons e principalmente com os radicais hidroxilas resultando em  $CO_2$  e  $H_2O$ . Na presença de oxigênio dissolvido, ocorre a reação entre o oxigênio e elétrons, diminuindo assim a recombinação do par  $e^-_{BC}/h^+_{BV}$  formando o íon radical superóxido ( $O_2^-$ ). Este, reage com o hidrogênio formando a espécie  $HO_2^-$  e posteriormente  $H_2O_2$  com o ânion-radical superóxido (VALENTE *et al.*, 2005).

### 3.2.1 Fotocatálise Heterogênea Direta

Há dois tipos de interações que ocorrem na superfície de um catalizador: a interação entre moléculas ou átomos adsorvidos em locais adjacentes na superfície, conhecida como mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH); e uma interação que ocorre como resultado da colisão das moléculas de gás de um dos reagentes e das moléculas adsorvidas do outro, que é conhecida como mecanismo de Eley-Rideal (FARIAS *et al.*, 2011).

No modelo LH, tanto as moléculas de compostos orgânicos voláteis quanto de oxigênio são adsorvidas na superfície do catalisador. As duas moléculas reagentes podem ser adsorvidas em locais diferentes ou podem competir pelo mesmo local. Após a reação entre os reagentes adsorvidos, os produtos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) são libertos da superfície do catalisador (BRATAN *et al.*, 2022).

No mecanismo de Eley-Rideal não ocorre a adsorção da matéria orgânica e as vacâncias são aprisionadas por defeitos na superfície da partícula do catalisador, produzindo centros ativos na superfície. O decaimento do estado excitado do defeito superficial pode apresentar decaimento físico, onde ocorre a restauração do defeito superficial ao seu estado inicial e a liberação de calor decaimento térmico, sendo a primeira um decaimento de primeira ordem onde a carga positiva se desprende do defeito superficial pelo aumento da temperatura, enquanto o segundo decaimento é de segunda ordem, com desprendimento ocasionado por uma excitação fotoinduzida (ANDERSEN *et al.*, 2011).

Os defeitos que permanecem no seu estado excitado participam do processo de degradação das substâncias orgânicas por quimissorção. Após este processo, a matéria orgânica pode ser degradada por duas reações. Na primeira ocorre o consumo da carga positiva e, assim os defeitos são restaurados ao seu estado inicial. A segunda é catalisada por fótons e os defeitos permanecem no seu estado excitado (SILVA *et al.*, 2013).

### 3.2.2 Fotocatálise Heterogênea indireta

No mecanismo por via indireta a molécula orgânica não possui capacidade de adsorção na superfície do fotocatalisador e sua degradação se dará pela reação com radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Nelas os buracos,  $h^+$ , na BV reagem com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  para formar as espécies  $\bullet\text{OH}$  e  $\text{H}^+$ . Esse radical  $\bullet\text{OH}$  pode se combinar para formar  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou atacar o substrato para produzir intermediários e produtos finais. Já os  $e^-$  fotogerados presentes na BC podem reagir com o  $\text{O}_2$  molecular para produzir radicais aniônicos superóxidos ( $\text{O}_2^-$ ), os quais podem desencadear reações subsequentes, produzindo finalmente o radical  $\bullet\text{OH}$  (SOUZA *et al.*, 2019).

É proposto que moléculas de oxigênio dissolvido atuam como sequestradores de elétrons para formar íons superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), precursores de peróxido de hidrogênio o qual pode dissociar-se em radicais  $\bullet\text{OH}$ , como  $\text{HO}_2^\bullet$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  são espécies detectadas em solução aquosa de  $\text{TiO}_2$  irradiada (ZIOILLI *et al.*, 1998).



Algumas estratégias podem ser adotadas para aumentar a eficiência do processo e tornar o processo mais vantajoso e aplicável. A correta escolha do sistema catalisador/irradiação é uma boa forma de minimizar a recombinação e favorecer as reações mais desejadas. A separação efetiva das cargas fotogeradas pode ser realizada pela deposição dos metais na superfície do semicondutor. Essa presença resulta na alteração das propriedades elétricas do catalisador, e com isso podem-se criar interfaces do tipo metal-semicondutor (BUTH *et al.*, 2009).

### 3.3 Espectrofotômetro de duplo feixe

O espectrofotômetro é o aparelho mais eficaz na medição de cores do que o colorímetro e outros aparelhos como o densitômetro. O espectrofotômetro é capaz de obter informações mais completas das cores, como os valores de intensidade de reflectância dentro de determinada faixa do espectro (BERTOLINI, *et al.*, 2010).

Equipamentos de feixe duplo utilizam dois feixes de luz, um que passa numa célula com a amostra e outro numa célula com o solvente, sendo os dois sinais tratados eletronicamente, de modo a obter diretamente a absorvência (transmitância). Os espectrofotômetros mais dispendiosos são de feixe duplo, utilizam duas fontes de radiação (lâmpadas de tungstênio e de deutério), monocromador duplo, e detectores e circuitos elétricos sofisticados, com excelentes razões sinal/ruído (MARTINHO *et al.*, 1994).

Os espectrofotômetros de duplo feixe têm seu feixe de radiação original dividido em dois, um dos quais passa pela referência (cubeta com o solvente) e o outro pela amostra. Existem dois tipos de espectrofotômetros de duplo feixe. Em um tipo, os dois feixes são separados no espaço e simultâneos no tempo; no outro, os feixes são alternados no tempo e quase coincidentes no espaço (FILHO *et al.*, 2010).

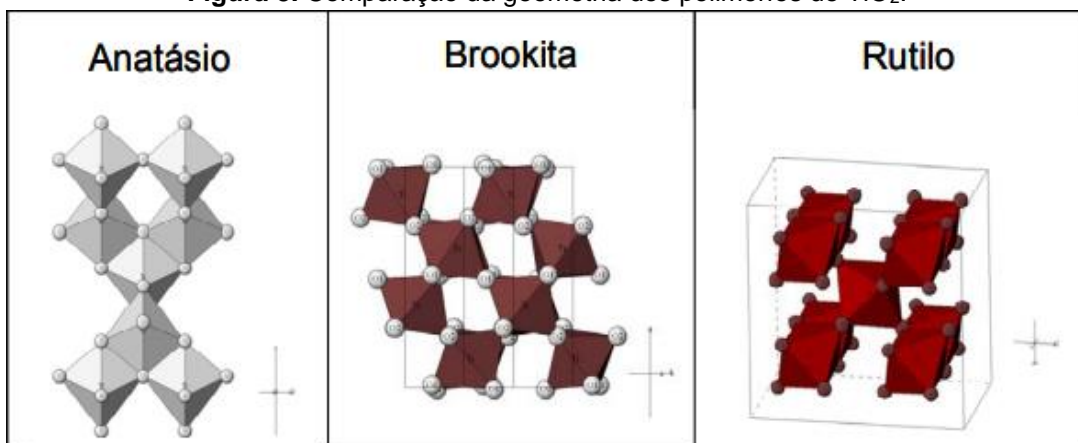
A maioria dos espectrofotômetros UV-VIS de duplo feixe apresentam boa linearidade na região de absorbância entre 0,01 e 3, enquanto medidas com boa precisão são obtidas na faixa de absorbâncias entre 0,1 e 1. Geralmente, estes limites são desimportantes quando se trabalha com amostras com alto coeficiente de absorvidade molar, e/ou disponíveis em quantidade. Entretanto, quando se depara com amostras com baixo coeficiente de absorvidade molar, ou disponíveis em concentrações muito baixas, os limites de detecção característicos da espectroscopia UV-VIS podem requerer a utilização de amostras em cubetas com caminho óptico longo (GALO *et al.*, 2009).

### 3.4 TiO<sub>2</sub> e suas estruturas de polimorfo nas fases: Anatase, Rutilo e Brookita

A possibilidade de utilização de um determinado semiconductor em processos fotocatalíticos está diretamente relacionada também ao tempo de vida das cargas fotogeradas. A rápida recombinação possui efeito deletério uma vez que impede que estas cargas atinjam a superfície do sólido e promovam as reações de oxirredução necessárias. A captura desses elétrons fotoexcitados na banda de condução por compostos passíveis de redução é um importante mecanismo de diminuição da taxa de recombinação. A principal reação desta etapa é a redução do O<sub>2</sub>, entretanto, esta só ocorre quando o potencial de redução da banda de condução do semiconductor é suficientemente negativo para reduzir oxigênio molecular presente no sistema. O TiO<sub>2</sub>, possui o valor de potencial de redução necessário para que seja possível a transferência de elétrons de sua banda de condução para o oxigênio molecular e assim reduzir a velocidade de recombinação das cargas e aumentar a eficiência do processo fotocatalítico (LOPES *et al.*, 2015).

O óxido de titânio é um polimorfo. Encontrado em três fases: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e broquita (ortorrômbico). A fase broquita é instável e de baixo interesse. A fase rutilo é formada em altas temperaturas (> 1000 °C) por outras fases sendo um processo irreversível e a fase anatase é formada a partir de temperaturas acerca de 450 °C. O TiO<sub>2</sub> por não ser tóxico, vem sendo usado em várias aplicações industriais, tais como pigmento branco, sensor de gás, protetor de corrosão e camadas ópticas, placas solares, purificação de meio ambiente, em dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas, na decomposição do gás carbônico e, devido a suas atividades catalíticas, é usado na geração de gás hidrogênio (COSTA *et al.*, 2006).

**Figura 3.** Comparação da geometria dos polimorfos de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: MAMBRINI *et al.*, 2008.

A eficiência da fase anatase é reconhecida como melhor em relação ao rutilo, no entanto, a restrição da atividade fotocatalítica dessa fase para a luz UV é a sua principal desvantagem, atribuída ao largo bandgap existente (3,2 eV ou 385 nm). A luz UV constitui aproximadamente 5% do total da luz solar incidente e a luz visível está presente em quase 45%, ou seja, uma pequena fotoatividade adicional na faixa do visível pode aumentar significativamente a eficiência fotocatalítica, principalmente quando considerados os ambientes iluminados artificialmente. Estudos relatam que a presença de rutilo misturado à anatase pode ampliar a fotoatividade para a faixa da luz visível. Esta suposição é por conta do baixo bandgap do rutilo (3,0 eV ou 410 nm) (BOERY *et al.*, 2010).

As propriedades químicas dos materiais nanocristalinos são altamente influenciadas pela elevada área de superfície específica que esses materiais possuem. Estudos demonstram que as energias de superfície são determinantes na estabilização das fases dos materiais que apresentam polimorfismo. No caso do TiO<sub>2</sub>, utilizando a calorimetria de dissolução encontrou-se que a fase rutilo possui maior energia de superfície em relação à fase anatase. Então, um pó de TiO<sub>2</sub> nanométrico que é estável na forma de anatase, quando aquecido, transforma-se em rutilo para uma determinada área de superfície específica crítica que muda devido ao crescimento das partículas por um processo de coalescência (MATTIOLI *et al.*, 2018).

O TiO<sub>2</sub> na fase anatase apresenta propriedades fotocatalíticas induzindo desta forma uma aceleração em reações químicas, minimizando a energia de ativação com a vantagem de não danificar o processo. Tal ativação ocorre utilizando a radiação eletromagnética. As fases mais visadas na área de pesquisa tem sido anatase e rutilo por apresentarem propriedades comuns como o brilho, dureza e densidade. Tais propriedades favorecem aplicações específicas. As propriedades químicas desse óxido são influenciadas diretamente pela estrutura dos cristais como morfologia, defeitos intrínsecos, impurezas, área superficial, distribuição do tamanho das partículas e porosidade (VIDAL *et al.*, 2016).

Broquite tem uma estrutura cristalina ortorrômbica. Em altas temperaturas se transforma em rutilo, essa conversão pode ocorrer diretamente em rutilo ou primeiro através da formação de anatase. Isso depende de fatores como: tamanho do cristal, distribuição de tamanho e área de contato do cristal. Uma das principais razões para os diferentes desempenhos catalíticos do polimorfo do TiO<sub>2</sub> é a profundidade do aprisionamento do portador de carga. Os elétrons na broquita ficam presos em

armadilhas rasas e não em fotogeração, o que reduz a quantidade de elétrons livres, mas, por outro lado, prolonga a vida útil do buraco (EDDY *et al.*, 2023).

### 3.5 Poluentes emergentes

Traços de poluentes emergentes em água potável têm se tornado uma crescente causa de preocupação para governos e autoridades em países desenvolvidos, devido a seus malefícios potenciais. Poluentes emergentes são substâncias com potencial para causar câncer e infertilidade humana, mas seu monitoramento em águas de abastecimento público ainda é incipiente no Brasil (SOARES *et al.*, 2019).

Entre os poluentes emergentes estão fármacos, como analgésicos, antibióticos, anti-inflamatórios, psicotrópicos e outros; esteróides e hormônios; fragrâncias e compostos presentes em protetores solares e repelentes; antissépticos; surfactantes; retardantes de chamas; aditivos e agentes industriais, como o ácido etilendiaminotetracético (EDTA); aditivos de combustíveis; nanomateriais, produtos de desinfecção, como o iodo-THM, bromoácidos e outros; e bactericidas, herbicidas e inseticidas, como o 2,4-diclorofenol e outros (ANDRADE, P. A. W., *et al.*, 2023).

Um dos problemas dos poluentes emergentes é o desconhecimento a respeito dos seus impactos a médio e longo prazo na saúde humana e no meio ambiente. Poucos estudos abordam o destino e comportamento dos fármacos no meio ambiente, não estando claros seus potenciais efeitos toxicológicos em todos os organismos, uma vez que a concentração dessas substâncias muitas vezes está abaixo dos limites de quantificação e de detecção do instrumental analítico disponível (ARAGÃO, R. B. A., *et al.*, 2018).

### 3.6 Ciális (Tadalafila)

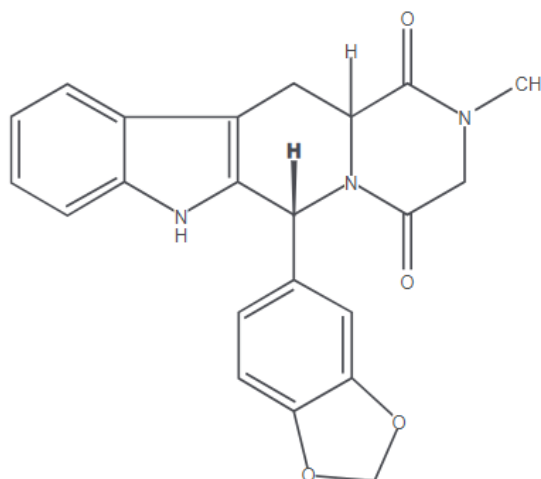
O Ciális é indicado para tratamento da disfunção erétil – DE. Quando o homem é sexualmente estimulado, a resposta normal de seu corpo é o aumento do fluxo sanguíneo no pênis. O que resulta em uma ereção. Com o uso do Ciális, o fluxo de sangue no pênis aumenta e pode auxiliar homens com DE a obter e manter uma ereção desejada para a atividade sexual. Uma vez completa a atividade sexual, o fluxo sanguíneo do pênis diminui e a ereção termina. Porém, o homem não terá uma ereção

apenas por tomar o comprimido de Ciális. É necessário que haja um estímulo sexual (SOUZA *et al.*, 2019).

O Ciális é dividido em duas dosagens: 5mg e 20mg. Para a dose de uso diário cada comprimido revestido contém 5mg de Tadalafila e 1 comprimido com lactose monoidratada, croscarmelose sódica, laurilsulfato de sódio, hiprolose, celulose microcristalina, estearato de magnésio, hipromelose, triacetina, dióxido de titânio e óxido de ferro amarelo. Seu aspecto físico é apresentado na forma de comprimidos revestidos de cor amarela, circular, biconvexos e lisos. Para o uso esporádico cada comprimido revestido contém 20mg de Tadalafila e 1 comprimido com lactose monoidratada, croscarmelose sódica, laurilsulfato de sódio, hiprolose, celulose microcristalina, estearato de magnésio, hipromelose, triacetina, dióxido de titânio e óxido de ferro amarelo. Também se encontra na forma de comprimidos revestidos de cor amarela, circular, biconvexos e lisos (MAFRA *et al.*, 2016).

O uso da Tadalafila em dose de 20mg demora, em média, a partir de 30 minutos após sua administração, com efeito de duração por até 36 horas. Os pacientes podem iniciar a atividade sexual em tempos variáveis em relação à administração, de maneira que possa determinar seu próprio intervalo ótimo de resposta. Como na dosagem de 5mg de Tadalafila o uso é diário, a ação do remédio acontece logo quando o homem se sentir estimulado sexualmente e termina quando a atividade sexual já foi completa e o fluxo sanguíneo do pênis diminui (JONSSON *et al.*, 2020).

**Figura 4.** Fórmula estrutural da Tadalafila (Ciális)



**Fonte:** COWARD, *et al.*, 2008

Pode-se definir que a Tadalafila, figura 4, tem fórmula empírica  $C_{22}H_{19}N_3O_4$  e massa molecular  $389,41 \text{ g.mol}^{-1}$ . O nome químico é (6R,12aS)-6-(1,3-Benzodioxol-5-

yl)-2-methyl-2,3,6,7,12,12a-hexahydropyrazino[1',2':1,6]pyrido[3,4-b]indole-1,4-dione) (COWARD *et al.*, 2008).

Tal fármaco é um sólido cristalino insolúvel em água e muito pouco solúvel em etanol. Ademais, o Tadalafila possui as seguintes propriedades farmacocinéticas:

- **Absorção:** rapidamente absorvida após administração oral e a concentração plasmática é atingida num tempo médio de 2 horas após a administração.
- **Distribuição:** o volume de distribuição médio é de aproximadamente 63 litros, o que indica que a Tadalafila é distribuída nos tecidos. Menos de 0,0005% da dose administrada aparece no sêmen de indivíduos.
- **Eliminação:** a liberação oral média para a Tadalafila é de 2,5 L/h, e a meia vida-média é de 17,5 horas nos indivíduos saudáveis. O fármaco é excretado principalmente como metabólitos, em maiores quantidades nas fezes (cerca de 61% da dose) e, em menor extensão, na urina (cerca de 36% da dose).

**Observações:** os parâmetros farmacocinéticos da Tadalafila em indivíduos saudáveis são lineares com respeito ao tempo e à dose. A exposição do fármaco varia proporcionalmente com a dose, podendo variar entre 2,5mg e 20mg. (MEDLEY, 2020).

Além disso, em 1997, antilipêmicos, antiinflamatórios e alguns metabólitos foram detectados em esgoto, em efluente de ETE e em águas de rios no estado do Rio de Janeiro. A concentração média, nos efluentes da ETE, da maioria dos fármacos investigados esteve na faixa de 0,1 a 1,0 µg/L. Nos rios, as concentrações médias situaram-se entre 0,02 e 0,04 µg/L, como consequência da remoção incompleta dos fármacos durante sua passagem pela ETE e pelo descarte de esgoto *in natura* – não passou por nenhum tipo de tratamento (BILA *et al.*, 2003).

Metabólitos são produtos intermediários ou finais do metabolismo em uma amostra biológica (CANUTO *et al.*, 2018).

A primeira etapa da biotransformação da Tadalafila envolve a formação de um catecol e, posteriormente, a metilação e glucuronidação extensas, formando o metilcatecol e o metilcatecol glucoronídeo conjugado, respectivamente. O principal metabólito circulante é o metilcatecol glucoronídeo. A concentração de metilcatecol é 10% menor que a concentração de metilcatecol glucoronídeo. O metilcatecol

glucoronídeo é pelo menos 10.000 vezes menos potente que a tadalafila para PDE5 (MATTIOLI, *et al.*, 2018).

O Ciális (tadalafila) possui um comprimento de onda de máxima absorção que varia de 279nm a 289nm (YUNOOS, *et al.*, 2010).

De acordo com dados obtidos por Hong (2021), em análises de amostras de água obtidas de diferentes regiões do rio Han no nordeste da Coreia do Sul, onde se concentram o lançamento de efluentes urbanos, verificaram que a concentração de tadalafila nas mesmas variou entre 10 e 17ng/L (HONG *et al.*, 2021).

#### 4. METODOLOGIA

Pesquisamos a capacidade fotoeletroxidativa do sistema fotoeletroassistido contendo eletrodos nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  para degradar o fármaco Tadalafila, princípio ativo do Cialis®. Soluções apresentando concentrações pré definidas de  $20,0 \text{ mg.L}^{-1}$  do fármaco foram preparadas.

Comprimidos contendo o fármaco Tadalafila foram adquiridos em uma farmácia na cidade de Limeira. Os comprimidos foram micronizados em um almofariz com pistilo, manualmente; pesados em balança analítica Shimadzu AUY 220, apresentando diferentes massas, dos quais  $20,0 \text{ mg}$  são do princípio ativo segundo o fabricante Pfizer.

Os comprimidos foram dissolvidos em água desmineralizada (pH igual a 7), submetidos à agitação mecânica em agitador magnético sob rotação constante por 90 minutos, temperatura ambiente de  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$  para homogeneização. O pH da solução após a dissolução foi de 7,16 a uma temperatura final de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após, preparou-se uma solução com concentração de  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$  em relação ao fármaco em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de sódio,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Volumes equivalentes a  $300 \text{ mL}$  das soluções previamente preparadas foram transferidos para um pequeno reator de vidro. Testes sem refrigeração foram realizados.

O sistema é composto ainda por um ânodo e um cátodo. Utilizou-se anodo de  $\text{TiO}_2$  de  $30,0 \times 30,0 \times 6,1 \text{ mm}$  previamente cristalizado (Figura 5) obtido previamente através das seguintes condições:

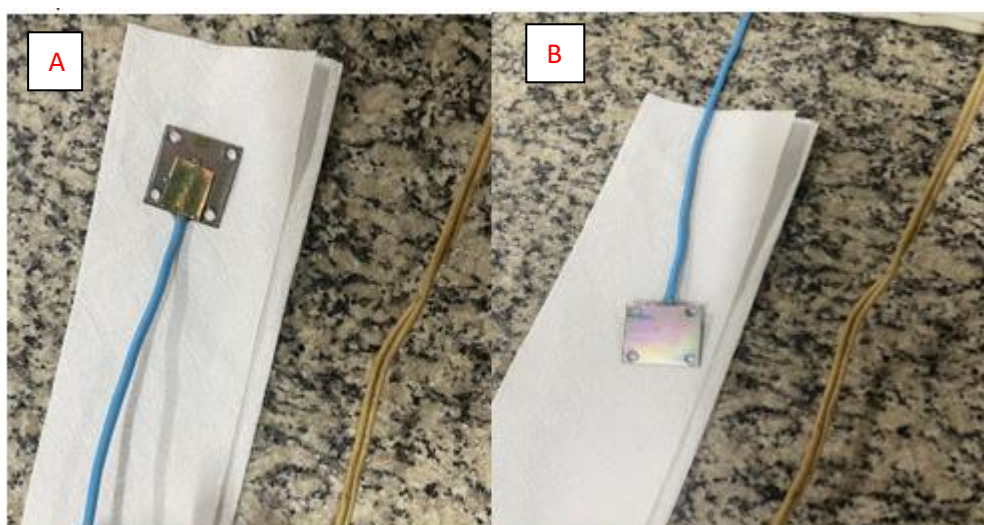
- Anodização a potencial constante de  $20 \text{ V}$ , com rampa de  $2 \text{ V min}^{-1}$ , durante duas horas utilizando-se um contra-eletródo ADE  $70\% \text{TiO}_2/30\% \text{RuO}_2$ ;
- Velocidade de agitação  $700 \text{ rpm}$ ;
- Distância anodo-cátodo  $5,0 \text{ mm}$ ;
- Cristalização em uma mufla, sob atmosfera de ar, e aquecido sob um gradiente de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , até  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, após, seguiu-se de uma rampa de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , até  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo-se nesta temperatura por 150 minutos;
- Altura dos nanotubos  $550 \pm 28 \text{ nm}$ , diâmetro externo médio dos nanotubos de  $120 \pm 19 \text{ nm}$ , diâmetro interno médio dos nanotubos de  $80 \pm 16 \text{ nm}$  e espessura média da parede dos nanotubos de  $18 \pm 5 \text{ nm}$ .



#### 4.1 Procedimentos para ensaios de degradação do fármaco Tadalafila

Durante os procedimentos, utilizamos um eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo, retificador de corrente contínua de 20 volts, com controle variável, um multímetro digital Minipa, um agitador magnético modelo NI 1103, um reator de vidro, depositado sobre agitador magnético, um espectrofotômetro modelo NOVA 1600UV e as bases e hastes de suporte universal. Cabos metálicos de cobre metálico de 2,5 mm foram utilizados para concepção dos eletrodos ao retificador de corrente e multímetro.

**Figura 5.** Imagem da placa com nanoestruturas de TiO<sub>2</sub>. (A) verso, (B) frente.



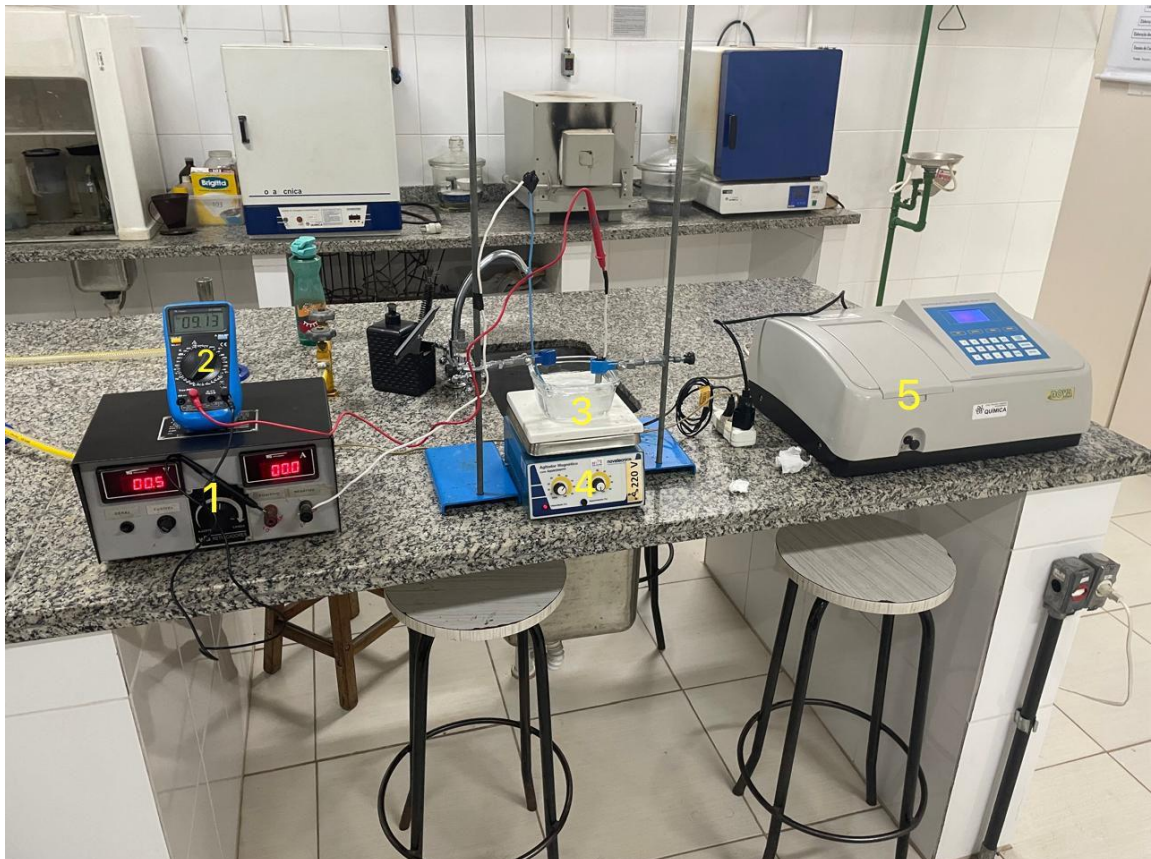
**Fonte:** Arquivo pessoal dos autores, 2024.

Trabalhamos com reação anódica, utilizamos ânodo nanoestruturado de TiO<sub>2</sub> (eletrodo de trabalho) e como cátodo um eletrodo na forma de uma liga metálica constituído de 70% titânio, Ti, e 30% nióbio, Nb (contra-eletrodo). Ou seja, o polo positivo do gerador de corrente contínua (retificador de corrente) esteve em contato com o eletrodo de trabalho, e o negativo em contato com o contra-eletrodo. Realizamos também processos em que o eletrodo de trabalho foi constituído da liga Ti/Nb e o contraeletrodo de nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Para a medida da corrente, interpomos ao sistema um multímetro Minipa e medidas de corrente foram realizadas a intervalos constantes de dois minutos.

O sistema operou em batelada sob agitação de 100 rpm, utilizando-se um agitador magnético. O reator atuou a temperatura ambiente. Foi aplicado um potencial externo constante de 0,5 volt e também 1,0 volt. Realizamos processos onde os eletrodos de nanotubos foram ativados por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 250W (Figura 7). Testes sem irradiação de luz também foram realizados.

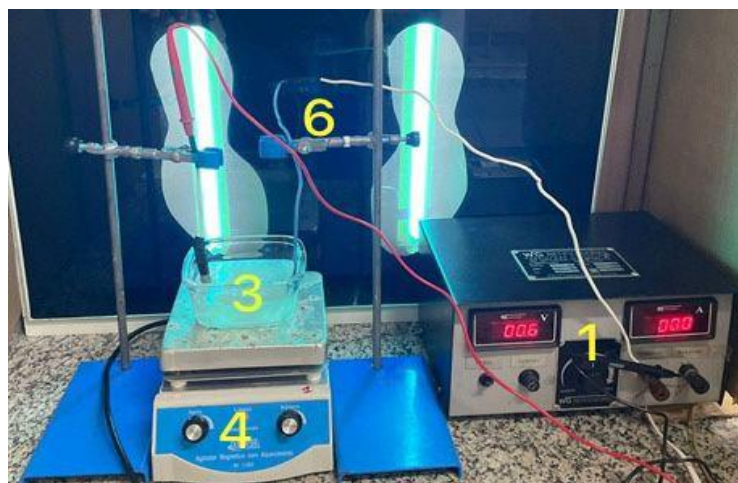
Foram medidas as potências da lâmpada de vapor de mercúrio e do simulador solar.

**Figura 6.** Aparatos experimentais utilizados para a degradação da Tadalafila: retificador de corrente contínua (1); multímetro digital Minipa (2); reator de vidro contendo os eletrodos e a solução de Tadalafila em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (3); agitador magnético modelo NI 1103 (4); espectrofotômetro modelo NOVA 1600UV(5).



Fonte: Arquivo pessoal dos autores, 2024.

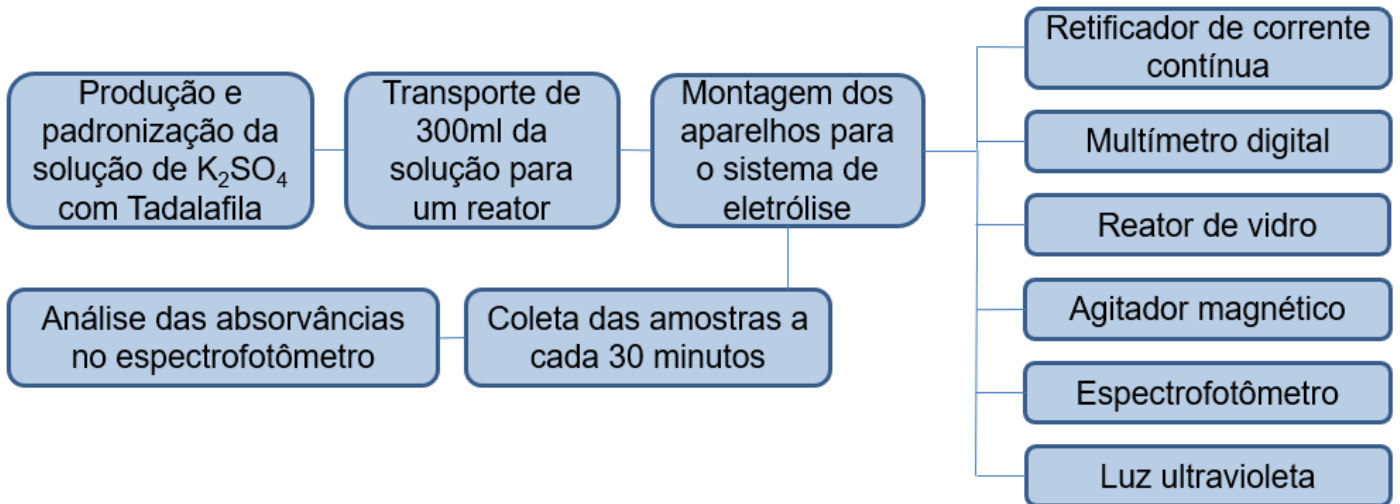
**Figura 7.** Visão parcial dos aparatos utilizados para a fotodegradação: retificador de corrente contínua (1); reator de vidro contendo os eletrodos e a solução de Tadalafila em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (3); multímetro digital (4); luz ultravioleta (6).



Fonte: Arquivo pessoal dos autores, 2024.

A seguir está listado em um fluxograma utilizando a metodologia abordada:

**Figura 8.** Fluxograma apresentando as etapas realizadas ao longo dos processos de degradação fotocatalítica das amostras de Tadalafila.



**Fonte:** Arquivo pessoal dos autores, 2024.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

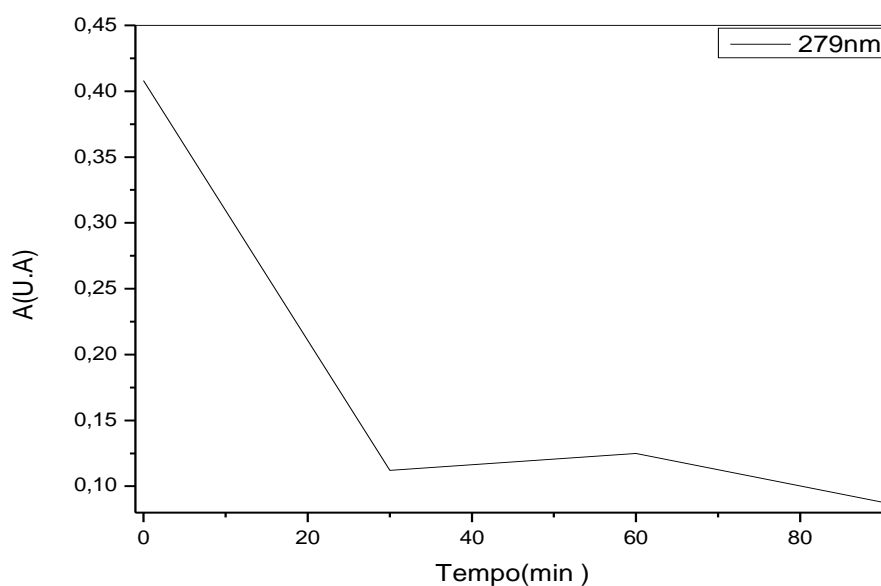
Após o procedimento, foi recolhido as absorvâncias de cada período na faixa de maior absorção tanto com luz, como sem luz UV. Com os valores obtidos das absorvâncias, é possível calcular a degradação percentual em relação ao tempo.

Os valores das absorvâncias não são absolutos, pois os excipientes do fármaco Tadalafila não foram removidos totalmente das amostras analisadas.

### 5.1 Análise da degradação do fármaco

O gráfico abaixo representa as medidas das absorvâncias da primeira amostra de Tadalafila em 279nm na ausência da luz U.V. e em um período de 120 minutos. Foi possível perceber que a absorvância sofreu um declínio nos primeiros 30 minutos, mas depois passou por pequenas variações nos minutos restantes.

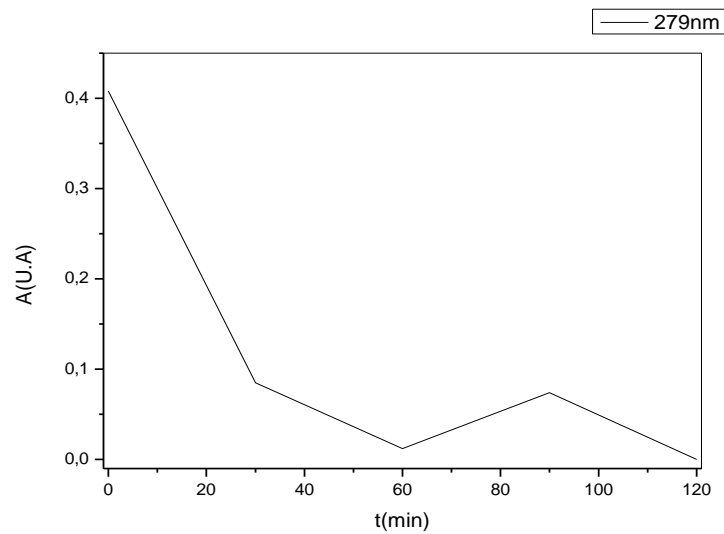
**Figura 9.** Absorvância da primeira amostra na faixa de 279nm em reação catódica sem luz ultravioleta a 0,5V



**Fonte:** Arquivo pessoal dos autores, 2024.

No gráfico ilustrado a seguir foi-se realizado o mesmo procedimento – medimos a absorvância em 279nm na ausência da luz U.V. e em um período de 120 minutos, mas com a primeira amostra do segundo experimento. Porém, analisando e comparando as figuras 9 e 10, é possível identificar um pequeno aumento na figura 10, que não ocorreu na figura 9, entre os minutos 60 e 80.

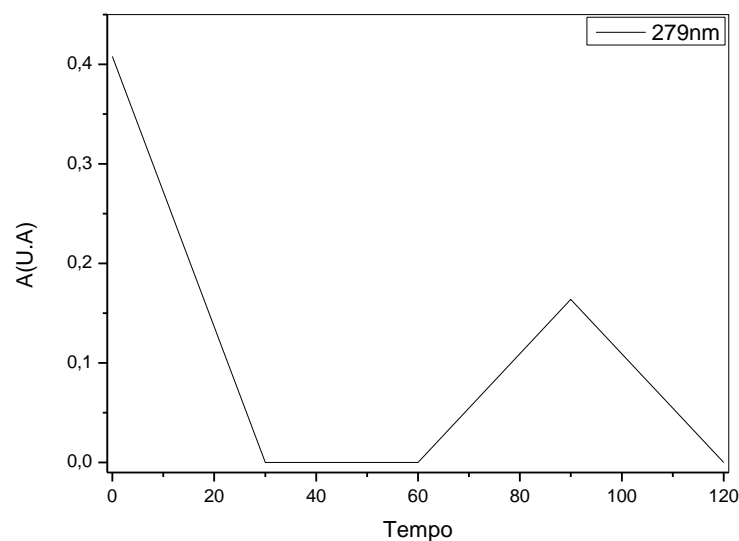
**Figura 10.** Absorvância da primeira amostra, retirada no segundo experimento realizado, na faixa de 279nm em reação catódica sem luz ultravioleta a 0,5V.



**Fonte:** Arquivo pessoal dos autores, 2024.

Na figura abaixo também realizamos o mesmo procedimento - medimos a absorvância em 279nm em um período de 120 minutos, mas desta vez utilizamos a luz U.V. para avaliar sua procedência. Como pode ser observado, obtivemos um bom resultado, conseguindo zerar a absorvância entre os minutos 30 e 60. No entanto, houve um aumento notório na absorvância a partir de 60 minutos, o que pode significar a presença de outros pequenos compostos que estão sendo formados.

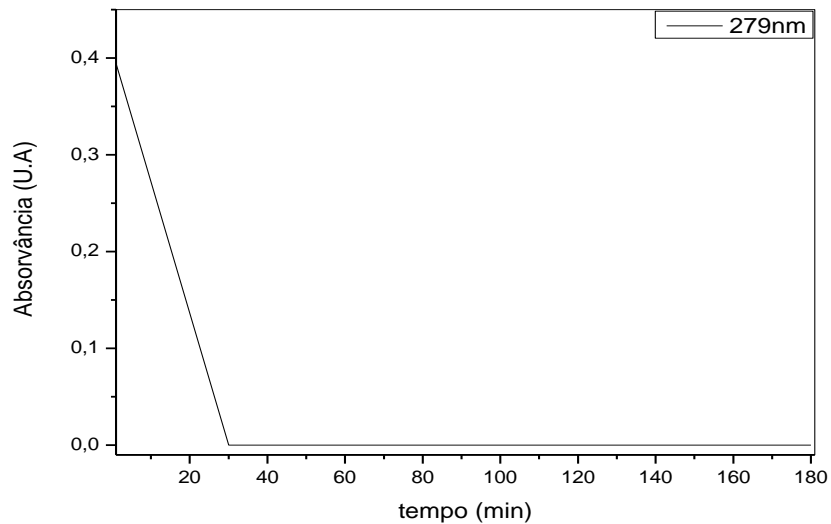
**Figura 11:** Absorvância da primeira amostra na faixa de 279nm em reação catódica com luz ultravioleta a 0,5V.



**Fonte:** Arquivo pessoal dos autores, 2024.

Na ilustração abaixo nós realizamos as análises da segunda amostra em 279nm, na presença da luz ultravioleta em um período de 180 minutos a 0,5 V. Foi possível notar que a absorvância foi totalmente zerada a partir de 30 minutos.

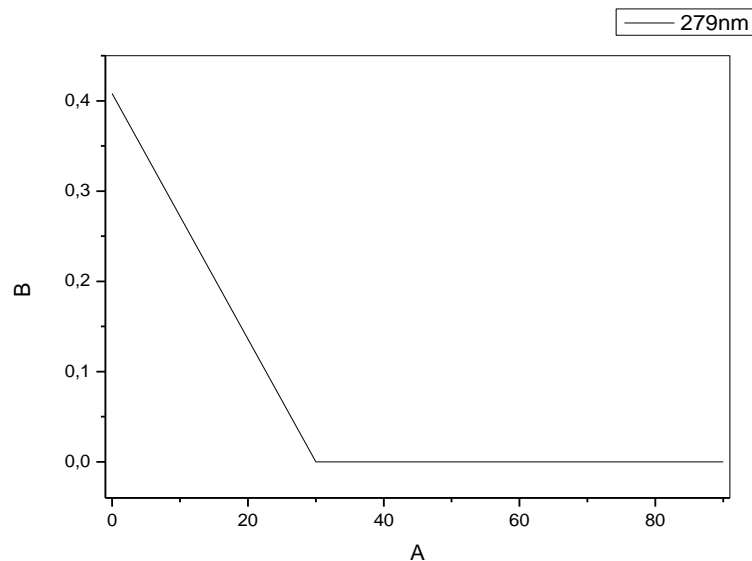
**Figura 12.** Absorvância da segunda amostra na faixa de 279nm em reação anódica com luz ultravioleta a 0,5V.



**Fonte:** Arquivo pessoal dos autores, 2024.

No gráfico a seguir realizamos o mesmo procedimento – analisamos a segunda amostra em 279nm, na presença da luz ultravioleta em um período de 180 minutos, porém a 1,0V. É possível notar que a absorvância foi totalmente zerada a partir de 30 minutos.

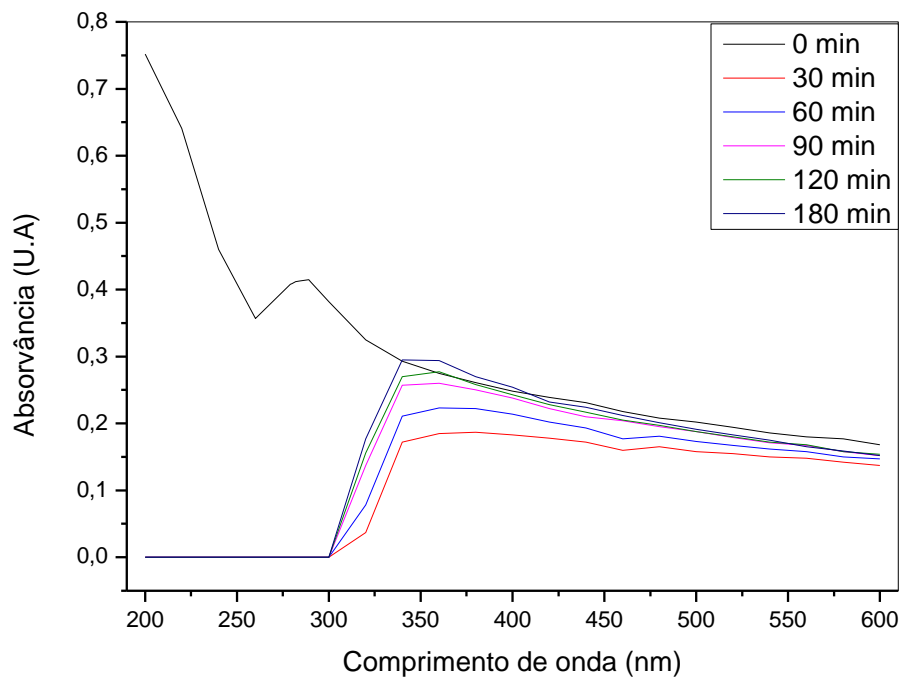
**Figura 13** Absorvância da segunda amostra na faixa de 279nm em reação anódica com luz ultravioleta a 1,0V.



**Fonte:** Arquivo pessoal dos autores, 2024.

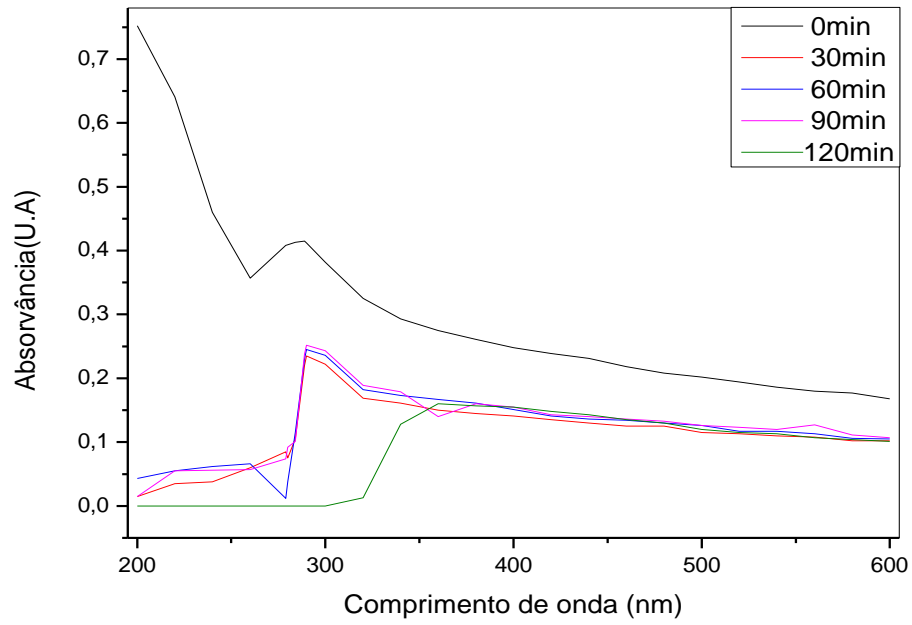
Nas figuras 14 e 15 realizamos o mesmo procedimento, porém o que os diferencia é a presença ou não da luz U.V. e os resultados obtidos. Na figura 14 foi o gráfico que obtivemos melhores resultados, analisando as absorvâncias nos comprimentos de onda de 200nm à 600nm, em um intervalo de 180 minutos, na presença da luz U.V. a 0,5V. A partir disso, notamos que as medidas das absorvâncias foram zeradas de 30 a 180 minutos no intervalo de 200 a 300nm. Ademais, na ilustração 15 analisamos as absorvâncias nos comprimentos de onda de 200nm à 600nm, em um intervalo de 120 minutos, na ausência da luz U.V., a 0,5V. Com isso, o gráfico e as análises demonstraram que as absorvâncias só foram zeradas no minuto 120 e no intervalo de 200nm à 300nm. Nesse sentido, o procedimento com maior efetividade e que nos trouxe resultados mais significativos foi a degradação fotoassistida pela luz U.V.

**Figura 14.** Absorvância das amostras nos comprimentos de onda de 200nm à 600nm em reação anódica com luz ultravioleta a 0,5V.



**Fonte:** Arquivo pessoal dos autores, 2024.

**Figura 15.** Absorvância das amostras nos comprimentos de onda de 200nm à 600nm em reação catódica sem luz ultravioleta a 0,5V.



Fonte: Arquivo pessoal dos autores, 2024.



## 6. CONCLUSÕES

Os comprimentos de onda de máxima absorção para o fármaco Tadalafila (Ciális) foram 279, 280 e 284nm. Tais valores são acordantes com os observados na literatura (YUNOOS, *et al.*, 2010).

No tratamento eletrolítico potenciostático foi possível perceber que a degradação completa da Tadalafila só ocorreu após 120 minutos, mas que a partir dos comprimentos de onda não citados em específico na literatura (de 300 à 600nm), embora pequena, houve uma mudança na absorção. Aumentando de 0 para 0,013 e com variação até 0,101 U.A.

Ademias, com o tratamento fotolítico desenvolvido na presença de luz UV, obteve-se um resultado mais significativo e com menores variações nas absorvâncias. Em todas as amostras retiradas a cada 30 minutos e dentro dos valores dos comprimentos de onda concordantes à literatura, o resultado da absorvância foi 0. Porém, ocorreu o mesmo imprevisto sem a utilização da luz UV, após 300nm a absorvância voltava a aumentar.

Portanto, a partir destes resultados obtidos, é possível finalizar que conseguimos chegar nos resultados desejados, embora obtivemos alguns imprevistos. No entanto, as absorvâncias nos determinados comprimentos de onda foram zeradas, o que nos possibilita concluir que entre 279 e 289nm o fármaco Tadalafila foi totalmente degradado.

## REFERÊNCIAS

ANDERSEN, S. L.F., **Aplicação de óxidos de ferro produzidos a partir da drenagem ácida de mina na combustão catalítica de compostos orgânicos voláteis**, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2011.

ARAGÃO R. B. A., **Fármacos como poluentes emergentes em ambientes aquáticos: panorama de consumo na Região Metropolitana de São Paulo e quadro comparativo de políticas públicas entre países**, Universidade Federal de São Paulo, 2018.

ARAÚJO K. S., Malpass G. R. P., Urias P. M., Cunha P. C. R., **Fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais**, Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM, 2014.

BERTOLINI, C., **Sistema para medição de cores utilizando espectrofotômetro, universidade regional de Blumenau**, 2010.

Bila, D. M., Dezotti, M., **Fármacos no meio ambiente**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

BOERY, M. N. O., ONO, E., MANFRIN, T. P., SANTOS J. S., SUZUKI, C. K., **Nanoestrutura de dióxido de titânio: controle do tamanho de cristalitos e teor das fases polimórficas**, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2010.

BRATAN V., VASILE, P., CHESLER P., HORNOIU C., **Insights into the Redox and Structural Properties of CoOx and MnOx: Fundamental Factors Affecting the Catalytic Performance in the Oxidation Process of VOCs**, MDPI, Vol.12, 2022.

BUTH, D. F., **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO<sub>2</sub> suportado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

Canuto, G. A. B., Costa, J. L., Cruza P. L. R, Souza A. L. R., Faccioa A. T., Klassenc, A., Rodriguesa K. T., Tavaresa M. F. M., **Metabolômica: definições, estado-da-arte e aplicações representativas**, Universidade Federal de São Paulo, 2018.

CASTRO, R. S. FIOCRUZ, **A qualidade da água distribuída e seus prováveis impactos na saúde da população do Distrito Federal.**, Vol.1, 2018.

COWARD, R. M., CARSON, C., C., **Tadalafil in the treatment of erectile dysfunction**, Dove Medical Press Limited, 2008.

EDDY. R.D., PERMANA, M, K., SAKTI. L. K., SHEHA., SOLIHUDDIN., HIDAYAT.S., TAKEI T., KUMADA N, RAHAYU. I., **Heterophase Polymorph of TiO<sub>2</sub> (Anatase, Rutile, Brookite, TiO<sub>2</sub> (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity**, MDPI, Vol.13, Ed. 4, 2023.

FARIAS, M, J, S., **Adsorção e oxidação eletrocatalítica do monóxido de carbono em superfícies de platina atômica bem-orientadas**, Instituto de Química de São Carlos., 2011.

FILHO, N., **Análise de curvas de agregação de hemácias obtidas por fotometria.**, Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.

GALO, A., L., COLOMBO, M., F., **Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa**, Universidade Estadual Paulista, 2009.

Gina M., Mejía, H., David, O., Gloria R, M., Marín, M. J., **Fotocatálise Heterogênea e Foto-Fenton Aplicadas ao Tratamento de Água de Lavagem da Produção de Biodiesel**, Universidade de Antioquia. Vol.22, n.2, 2011.

LOPES, C, W., FINGER, P, H., MIGNONI, M, L., EMMERICH, D, J., MENDES, F, M, T., AMORIM, S., PERGHER, S, B, C., **TiO<sub>2</sub>-TON zeolite synthesis using an ionic liquid as a structure-directing agent**, Microporous and Mesoporous Materials, Vol.213, p.78-84, 2015.

MAMBRINI, G. P., **Síntese de nanocristais coloidais de TiO<sub>2</sub> via método solvotermal**, Universidade Federal de São Carlos, 2008.

MARTINHO, J., M., G., **Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível**, Labometer, 1994.

Martins L. M., **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso**, Universidade Federal do Piauí (UFPI), 2011.

MATTIOLI, G., **Avaliação da eficácia e segurança da Tadalafila**, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2018.

MEDLEY FARMACÊUTICA LTDA, **Bula Padrão do fármaco Tadalafila**, 2020.

Melo, S. A. S., Trovó A. G., Bautitz I. R., Nogueira R. F. P., **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**, Universidade Estadual Paulista, 2009.

MORAES, N, P., **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono**, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2019.

Mourão A. J. L. H., Mendonça, V.R., Malagutti, A, R., Ribeiro, C., **Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica**, Universidade Federal de São Carlos, 2009.

NEFRAHMANAHMED, **A sensitive spectrophotometric determination of tadalafil in pharmaceutical preparations and industrial wastewater samples**, Baghdad Science Journal, Vol.10, P. 3, 2012.

Schleger P. T., Andrade P. A. W., **Poluentes emergentes: uma visão sistêmica**, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), LagesSC, Brasil., 2023.

SILVA, S.E., **Utilização Da Fotocatálise Solar Heterogênea no Tratamento de Efluentes Industriais**, Universidade Federal da Paraíba, 2016.

SILVA, W. L., **Síntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Catalisadores Nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> Dopados com Metais**, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2013.

Soares, S., A., F., Souza e Souza L. P., **Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde**, Universidade Federal do Amazonas, Instituto de Saúde e Biotecnologia, Departamento de Medicina, 2019.

SURI, R., **Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water**, Water Environ, Res., v. 65, n.5, p 665-673, 1993.

Takahiro, R, Nakamura, S., Kohno, H., Yoshimura, n., Nakamura, T., Ozawa, S., Hirono, K., Ichida, F., Taguchi, M., **Contribution of CYP3A Isoforms to Dealkylation of PDE5 Inhibitors:A Comparison between Sildenafil N-Demethylation and Tadalafil Demethylenation**, Biol Pharm, Vol. 38, P. 58–65, 2015.

Temussi, F., DellaGreca, M., Pistillo, P., Previtera, L., Zarrelli, A., Criscuolo, A., Lavorgna, M., Russo, C., Isidori, M., **Sildenafil and tadalafil in simulated chlorination conditions: Ecotoxicity of drugs and their derivatives**, Elsevier, Vol.463-464, P. 366-373, 2013.

Valente J, P, S., Araújo A, B., Bozano D, F., Padilha P, M., Florentino, A, O, **Síntese e caracterização textural do catalisador CeO<sub>2</sub> /TiO<sub>2</sub> obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio**, Eclética química., Vol.30, n.4., 2005.

VIDAL, A. B. R., **Síntese de nanopartículas de dióxido de titânio**, Universidade Federal do Amazonas, 2016.

YUNOOS, M., SANKAR, D., G., HAMEED S., **UV Spectrophotometric Method for the Estimation of Tadalafil in Bulk and Tablet Dosage form**, Jornal of chemistry, VOL. 3, p 669-1119, 2010.

ZIOLLI, L. R., JARDIM, W, F., **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>**, Universidade Estadual de Campinas, 1998.