

Estudo da fotodegradação de fluoxetina a partir do uso de peças porosas de ZnO*

*Karla de Almeida Duran, Felipe de Paula Faria**, Gian Paulo Giovanni Freschi, Sylma Carvalho Maestrelli
Federal University of Alfenas, Science and Technology Institute, Poços de Caldas, MG, Brazil*

Resumo

Preocupações ambientais têm ganhado destaque devido à persistência de contaminantes orgânicos emergentes, como fármacos presentes em corpos d'água. Dentre os antidepressivos, a fluoxetina (FLX) é amplamente prescrita e se destaca por sua estabilidade à luz visível. Nesse contexto, a busca por métodos eficientes para a eliminação da FLX torna-se essencial para reduzir seu impacto nos ecossistemas. Este estudo avaliou estruturas porosas de ZnO, produzidas pela técnica de réplica, e submetidas à radiação UV em um reator fotoquímico, com o objetivo de analisar a fotodegradação da fluoxetina por processos oxidativos. Para a análise, foi utilizada cromatografia (HPLC UV-VIS). A presença do ZnO aumentou a taxa de remoção do fármaco em aproximadamente 20–30% nos primeiros 15 minutos de exposição, partindo de uma concentração de 10 mg/L, comparado à fotólise. Após 45 minutos, a fluoxetina foi completamente transformada em subprodutos, com comprovação do potencial de reuso dos corpos cerâmicos porosos obtidos.

Palavras-chaves: contaminantes, fármacos, fotodegradação, ZnO.

INTRODUÇÃO

O aumento do estresse cotidiano, aliado à expansão da oferta de medicamentos, tem sido apontado como um dos principais fatores responsáveis pela elevação do consumo de fármacos. Em março de 2022, a Organização Mundial da Saúde (OMS) reportou um crescimento de 25% nos casos de ansiedade e depressão para o ano de 2020, atribuído principalmente à pandemia de COVID-19 [1]. No Brasil, dados do Conselho Federal de Farmácia indicam que, no mesmo período, foram comercializadas aproximadamente 100 milhões de caixas de medicamentos controlados, representando um aumento de 17% em comparação a 2019 [2]. Esse cenário, além de refletir mudanças no comportamento social e no perfil de consumo, tem implicações diretas para o meio ambiente.

O descarte inadequado de resíduos farmacêuticos e a insuficiência de sistemas convencionais de tratamento de efluentes contribuem para a presença de contaminantes em ambientes aquáticos, impactando organismos em diferentes níveis tróficos e representando risco à saúde humana [3–13]. Dentre os compostos frequentemente detectados, a fluoxetina destaca-se por sua estabilidade em ambientes aquáticos e resistência à fotodegradação sob luz visível. O fármaco, classificado como um contaminante orgânico emergente e persistente, apresenta toxicidade comprovada para organismos aquáticos, e exige abordagens específicas para sua remoção de corpos hídricos contaminados.

Nesse contexto, Processos de Oxidativos Avançados (POAs) têm sido propostos como alternativas complementares ao tratamento convencional de efluentes contendo fluoxetina. De uma forma geral, esses processos

envolvem a geração de radicais hidroxila (-OH), com ou sem o uso de radiação ultravioleta, que reagem com compostos orgânicos, acelerando sua degradação e formando subprodutos menos tóxicos [14–19]. A eficiência dos POAs está diretamente associada ao uso de materiais semicondutores capazes de induzir a formação de espécies oxidativas sob irradiação luminosa. Especificamente, dentre os materiais estudados para esse tipo de aplicação, o óxido de zinco (ZnO) tem se destacado como um fotocatalisador promissor, devido à sua capacidade de gerar pares elétron-buraco sob excitação fotônica, viabilizando reações redox em meio aquoso [20–24]. Estudos demonstraram que o material apresenta desempenho satisfatório na remoção de compostos psicotrópicos [25], na degradação de poluentes por meio de biocatalisadores enzimáticos suportados [26], na degradação de ibuprofeno [27] e na ozonização fotocatalítica da furosemida [28].

A eficácia do ZnO em aplicações fotocatalíticas pode ser potencializada por meio do aumento da área superficial específica do material. Em geral, materiais cerâmicos porosos, por apresentarem maior exposição à radiação incidente, permitem a geração de mais espécies reativas. A técnica de réplica configura um dos principais caminhos para obtenção de estrutura porosa, com geometria controlada, baixa densidade e alta permeabilidade [29–31].

Diante do panorama destacado, esta pesquisa avaliou o desempenho de peças porosas de ZnO, obtidas por meio da técnica de réplica, na fotodegradação da fluoxetina. A investigação realizada buscou contribuir com o desenvolvimento de soluções para o tratamento de efluentes contendo contaminantes emergentes, com foco na mitigação dos impactos ambientais sobre ecossistemas aquáticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para preparo de peças porosas com potencial

*Paper presented at the 69th CBC (<https://abceram.org.br/69cbc/>)

**felipe.faria@sou.unifal-mg.edu.br

 <https://orcid.org/0000-0001-8110-9494>

fotocatalítico, as matérias-primas e reagentes utilizados foram: Óxido de Zinco (ZnO, 99% de pureza, Synth PA); Espuma de Poliuretano (PU) de 30 ppi.; Carboximetilcelulose (CMC, Endeka Ceramics); Álcool Polivinílico (PVA, Êxodo Científica); Poliacrilato de Amônio (Disperlan LA, Lambra S/A), Glicerina (99,5% de pureza, Êxodo Científica), Polietilenoglicol (4000, Êxodo Científica) e ácido oleico (PA, Êxodo Científica)

A Figura 1 mostra o fluxograma com as principais etapas envolvidas na pesquisa.

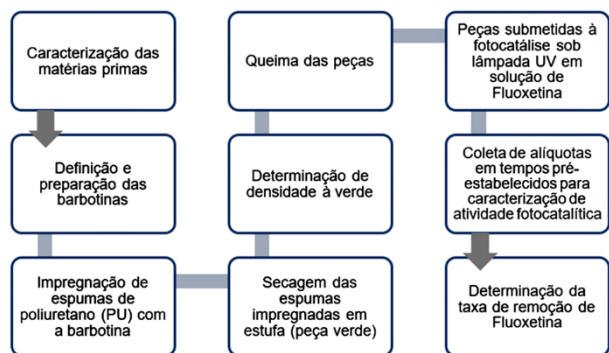


Figura 1: Fluxograma referente ao processamento utilizado, desde a caracterização das matérias-primas até a avaliação fotocatalítica das amostras.

Caracterização prévia do ZnO, na forma de pó, foi realizada com o intuito de se obter informações detalhadas do óxido investigado, a saber: presença de impurezas/contaminantes, possíveis mudanças de fase e presença de água de hidratação, além da reatividade do pó. As seguintes técnicas foram utilizadas: Calorimetria Exploratória Diferencial e termogravimétrica (DSC/TG), em equipamento Netzsch Júpter STA 449F3, utilizando de 10 mg de ZnO em cadinhos de liga platina-ródio sob a atmosfera de Nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10K/min e faixa de temperatura de 200 a 1000 °C; Fisissorção de Nitrogênio pela técnica de B.E.T., na temperatura de 77K, em instrumento Gemini VII 3.03; Difração de Raios X (DRX), empregando tubo de cobre ($K\alpha = 0,1542$ nm), com potencial de aceleração e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente, em varredura angular contínua entre 15 e 75°, passo de 0,02°. Para análise dos resultados, o ZnO teve seus picos identificados por meio de indexação ao banco de dados cristalográficos PDF 2003 (Powder Diffraction File) da JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data).

A determinação do Band Gap do ZnO, foi realizada utilizando-se o Espectrofotômetro UV-VIS (CARY 70000 – AGILENT), numa faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm; micrografias das amostras foram obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em equipamento Leo – Modelo: 440 - Detector SE1 - EHT: 15 kV. Esses ensaios foram realizados após maceração de peças porosas de ZnO obtida por réplica, detalhada na sequência.

A composição da barbotina foi investigada, de modo a

otimizar suas propriedades reológicas para conformação das peças porosas de ZnO pela técnica de réplica; maiores detalhes do estudo podem ser vistos em Faria [31], onde diversas barbotinas foram preparadas e testadas, de modo a selecionar aquela que proporcionou uma reologia adequada e compatível com a técnica de conformação por réplica. Após a impregnação da barbotina (previamente ajustada, Figura 2(a)) em espumas de PU de 30 ppi, previamente cortadas em cubos de 1 cm de aresta e secagem em estufa a 90 °C por 24 h (Figura 2 (b)), obteve-se as peças porosas a verde.

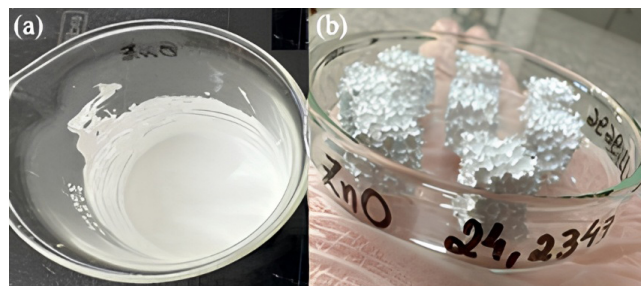


Figura 2: (a) Barbotina de ZnO utilizada para a impregnação das peças finais e (b) Barbotina impregnada nas peças de PU.

Após secagem, as peças foram queimadas em forno industrial (sem marca definida), construído e utilizado diariamente por uma indústria de refratários da região de Poços de Caldas. Inicialmente, as amostras foram submetidas a aquecimento até 650 °C, com taxa de 1°C/min; permanecendo na temperatura por 2h. A segunda rampa de aquecimento foi de 0,5°C/min até 1000 °C, com patamar de 2h. O resfriamento ocorreu em taxa de 1 °/min até a temperatura ambiente, buscando evitar o trincamento das peças oriundos de gradientes bruscos de temperatura. A curva de queima foi previamente otimizada, de modo a se obter integridade estrutural das peças porosas; essa curva foi determinada em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa [29,31].

A partir da densidade teórica do ZnO (5,606 g/cm³), determinou-se o percentual da densidade teórica atingida nas peças após queima, para se ter a magnitude da porosidade obtida. Para isso, as amostras, após queima, foram pesadas em balança analítica e tiveram sua densidade obtida a partir da relação da massa obtida e do volume das peças determinado utilizando-se um paquímetro digital Mitutoyo. A porosidade (média, em porcentagem) foi obtida pela diferença de uma unidade e a razão entre a densidade calculada experimentalmente e a densidade teórica do material. A retração linear antes e após queima foi calculada utilizando-se a norma ABNT NBR 13818.

Para realização dos ensaios espectrofotométrico, fotocatalítico e cromatográfico, uma solução aquosa de FLX foi preparada à concentração de 10 mg/L a partir de solução estoque 1000 mg/L de Cloridrato de Fluoxetina, preparada em metanol, a partir do sal (pureza 98,5%).

Para o ensaio espectrofotométrico, a solução de FLX, foi submetida à leitura de absorvância (varredura slow), em temperatura de 20 °C e no intervalo de comprimento de onda

de 190 a 400 nm, utilizando equipamento Espectrometria de Absorção Cary 60 UV-Vis. Esse ensaio foi realizado buscando confirmar o comprimento de onda a ser utilizado nas medidas cromatográficas.

As propriedades fotocatalíticas foram avaliadas a partir da imersão das peças cerâmicas porosas de ZnO em solução de FLX, por meio da leitura de variação da absorbância. Antes do início do processo de fotodegradação, corpos cerâmicos porosos de ZnO foram submetidos à imersão, por 10 min., na solução de fluoxetina. A solução também foi analisada sem a presença de um corpo cerâmico (“branco” do experimento). Aliquotas de 2 ml foram extraídas nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 min com interrupção de irradiação incidente no reator fotoquímico sob irradiação UV, com quatro lâmpadas de vapor de mercúrio (Philips® Ultraviolet G15T8, 15W), e um sistema de refrigeração com água circulante em uma bobina de cobre, em um banho termostático (Solab® SL152/18), em pH de 6,5-7,0. A leitura das alíquotas foi realizada posteriormente, por meio de picos registrados em gráficos no equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC UV-VIS – Agilent, detector UV-VIS (205 nm); as análises foram conduzidas utilizando uma fase móvel de ácido fórmico 0.001% e acetonitrila grau HPLC sob um fluxo de 0,6 ml/min, conforme método desenvolvido por Moreira [16].

Para quantificação do composto de fluoxetina usou-se de curvas de calibração, obtidas pela leitura de soluções de fluoxetina de 1 a 10 mg/L para interpretação das áreas integradas referentes aos picos emitidos pelos equipamentos. Após análise dos dados obtidos no HPLC UV-Vis, a taxa de remoção de fluoxetina foi determinada.

Ao término de cada ciclo fotocatalítico (de 120 min.), as amostras foram lavadas em água microfiltrada e tratadas termicamente a 500 °C durante 30 min., para eliminação de fluoxetina adsorvida, cuja decomposição ocorre em aproximadamente 395 °C.

Foi investigado também o potencial de reuso das amostras porosas de ZnO obtidas pelo método de réplica. Para isso, todo o processo descrito anteriormente – preparo de solução aquosa, fotocatalise e leitura cromatográfica – foi repetido por cinco vezes, sem agitação (simulando um processo em maior escala com leito fixo em batelada). Ao término de cada ciclo fotocatalítico (de 120 min.), as amostras eram lavadas em água microfiltrada e secas a 500 °C durante 20 min, para eliminação de fluoxetina adsorvida. Após o resfriamento das amostras, as análises de fotocatalise eram novamente realizadas, como previamente descrito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 ilustra o resultado de DSC/TG para o ZnO, indicando que não há perda aparente de massa, sugerindo que o material é estável e que não se decompõe na faixa de temperatura analisada, não sendo observados eventos físico-químicos significativos para o pó de ZnO utilizado na pesquisa.

A Figura 4 mostra o resultado de DRX para o pó precursor

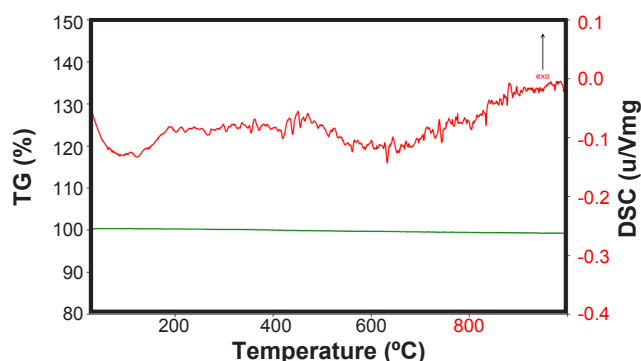


Figura 3: DSC/TG do ZnO na forma de pó.

(ZnO), cuja área de superfície específica, determinada pelo método de B.E.T foi de 5,40 m²/g. Nenhuma outra fase cristalina além da Zincita ou do mineral Wurtzita, com classe estrutural normal Adamantina foi detectada. Esse resultado já era esperado, uma vez que essa é a fase cristalina do ZnO mais estável na temperatura ambiente.

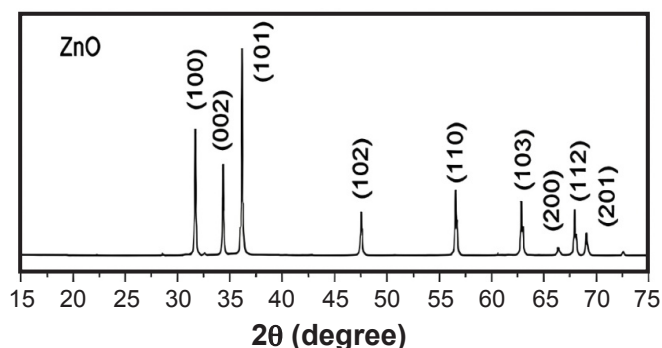


Figura 4: Difratograma do material particulado de ZnO – comprovando a pureza do pó dentro dos limites de detecção da técnica.

A determinação da energia do band gap do ZnO está indicada na Figura 5 (b). A partir do gráfico de reflectância – Figura 5 (a) – foi calculado, pelo método de Tauc, espectros de absorção por energia de fóton e, por meio da tangente traçada no ponto de inflexão da curva, identifica-se o eixo x cortado em torno de 3,22 eV. Esse ponto representa a E_{gap} do ZnO, o que demonstra concordância com a literatura, onde é apresentado o valor de 3,3 eV para este composto [32, 33].

A densidade das peças porosas após queima, cujo valor médio foi de 1,318 g/cm³, representa aproximadamente 23,5% da densidade teórica do material, indicando uma elevada porosidade final (aproximadamente 76%). A retração média das peças porosas sinterizadas de ZnO foi de aproximadamente 16%, em relação às peças a verde.

As peças obtidas após queima apresentaram resistência mecânica adequada permitindo seu transporte, manipulação e posicionamento no reator fotocatalítico, sem ocorrência de fraturas e/ou esfarelamento. Embora não tenha sido realizado ensaio mecânico, foi observado, durante todo as etapas experimentais, que as cerâmicas porosas mantiveram sua integridade estrutural mesmo após múltiplos ciclos de

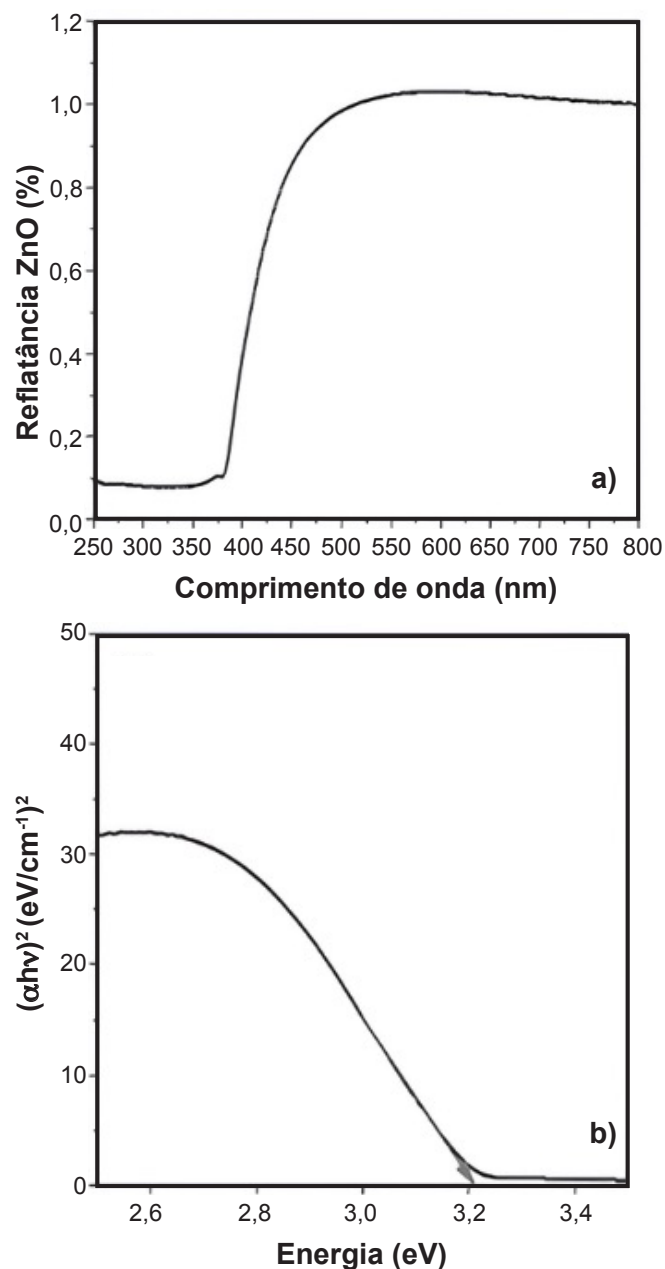


Figura 5: Espectro de reflectância difusa (%) em função do comprimento de onda (nm) para o ZnO e gráfico modificado pelo método de Tauc para o ZnO.

uso, o que demonstra uma resistência mecânica compatível com a aplicação proposta. Por meio de análise visual e via microscopia, é possível afirmar que a técnica de réplica foi satisfatória no que tange a obtenção de peças porosas íntegras de ZnO. Cabe salientar que

A Figura 6 mostra uma das peças de ZnO produzidas e fotografadas por meio de dispositivo móvel (a) com iluminação ambiente do laboratório (luz fluorescente branca) e (b) utilizando uma lanterna sob um papel escuro com abertura para passagem de luz, para destacar a porosidade obtida. As imagens apresentadas, aliadas aos valores da porosidade e retração final calculados, corroboram a eficiência da técnica da réplica no que concerne a obtenção

de peças com elevada porosidade final. Observa-se ainda que as características da espuma de poliuretano, utilizada na conformação por réplica, foi mantida nas peças, como

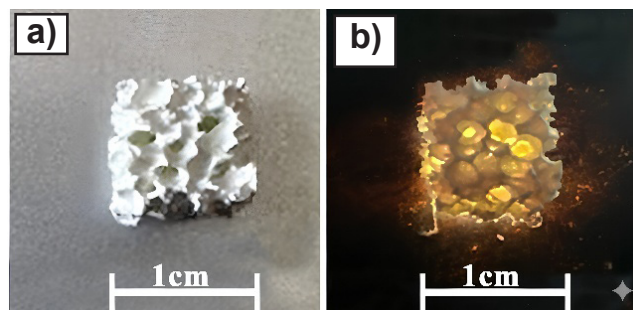


Figura 6: Amostras de ZnO após a queima, fotografadas: (a) com iluminação ambiente do laboratório (luz fluorescente branca) e (b) utilizando uma lanterna sob um papel escuro com abertura para passagem de luz, para destacar a porosidade obtida.

destacado na Figura 6(b), sendo observada uma rede porosa contínua, com paredes finas e interconectadas.

As Figuras 7 e 8 fornecem imagens das peças de ZnO

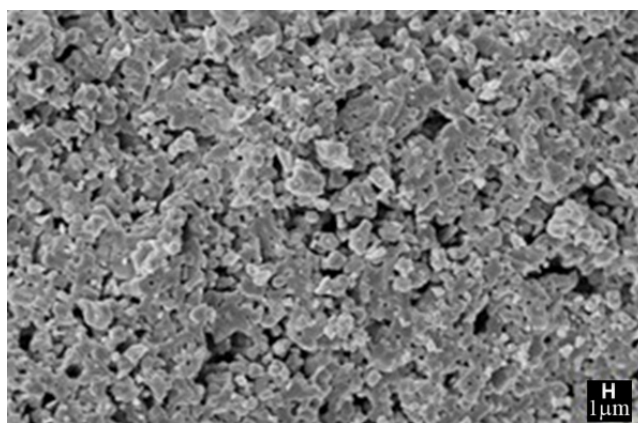


Figura 7: Micrografia (5000x) da amostra de ZnO macerada.

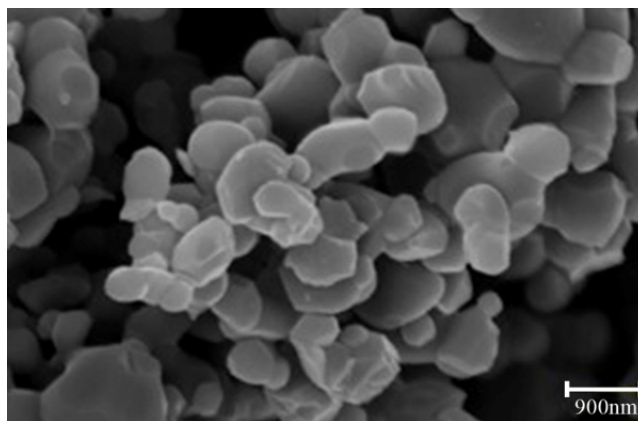


Figura 8: Micrografia (50000x) da amostra de ZnO macerada.

maceradas parcialmente, em diferentes ampliações (5000 e 50000x, respectivamente), obtidas por MEV.

Por meio da Figura 7 é possível notar, ainda que esteja sendo observado um “pedaço” da amostra, uma distribuição

de poros ao longo de toda a amostra. Essa porosidade é importante para que se tenha uma área de superfície específica maior, o que contribui positivamente na eficiência fotocatalítica. A maior área de superfície específica oferece mais sítios ativos para a adsorção das moléculas, favorecendo a degradação fotocatalítica. A geometria arredondada dos grãos indica que a sinterização não foi completa e que, para atingir o último estágio, seria necessário maior temperatura e/ou tempo de permanência no forno. Todavia, se o último estágio fosse completo, poderia haver um maior fechamento dos poros, o que não é desejável dentro do escopo desta pesquisa, uma vez que se busca aplicação da peça em fotocatalise e degradação de fluoxetina.

Observa-se ainda que os tamanhos de grãos variaram, majoritariamente, entre 400 e 900 nm. Como já mencionado, é fundamental buscar o equilíbrio entre a sinterização completa do material e a manutenção da porosidade. A técnica de réplica utilizada para a obtenção das peças porosas de ZnO mostrou-se adequada e aliada a esta técnica, as condições de sinterização favoreceram a obtenção de uma microestrutura com elevada exposição de área de superfície específica para aplicações em fotocatalise.

Os ensaios espectrofotométricos permitiram a identificação do composto em 215 nm, consoante à literatura [14,15] que exprime a faixa de 200 – 230 nm como sendo a faixa ótima para leitura da fluoxetina— confirmando a faixa de trabalho do detector UV-VIS, posteriormente utilizada nas leituras de cromatografia líquida.

A Figura 9 apresenta a concentração de fluoxetina (eixo y) obtida após cinco ciclos de análise em função do tempo de exposição ao UV, em minutos (eixo x), considerando sempre início das análises (amostra tempo zero) com concentração de 10 mg/L de fluoxetina. Os dados encontrados após análise cromatográfica mostram que a fluoxetina degrada cerca de 80% de seu volume nos primeiros 15 min. pelo processo de fotólise (béquer sem peça de ZnO), sob exposição UV. Após 60 min. de exposição, não há presença considerável da molécula de fluoxetina na solução. Cada cor de linha pontilhada/

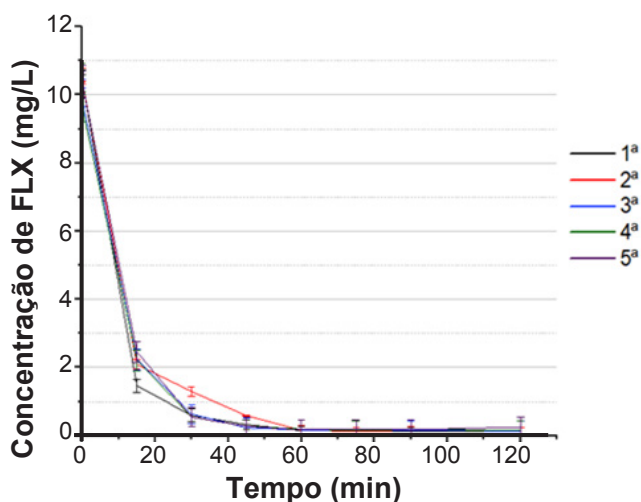


Figura 9: Gráfico da Fotólise da Fluoxetina.

tracejada no gráfico representa um dos 5 ciclos realizados de fotólise.

Quando há presença de um corpo catalisador (ZnO) na solução, os dados encontrados após a análise cromatográfica (Figura 10 e 11) mostram que a fluoxetina degrada cerca de 85% de seu volume nos primeiros 15 min. pelo processo de fotocatalise, sob exposição ao UV. Após 60 min. de exposição, a presença de fluoxetina na solução é desprezível.

O ZnO atua como fotocatalisador no processo de degradação da fluoxetina por meio de reações típicas de processos oxidativos avançados. Quando exposto à luz com energia superior ao do seu Band Gap, esse semicondutor sofre a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron-lacuna (e^-/h^+). Esses portadores de carga iniciam uma série de reações redox na superfície do ZnO: os elétrons excitados podem reduzir moléculas de oxigênio dissolvido, formando radicais superóxidos ($\bullet O_2^-$), enquanto as lacunas podem oxidar moléculas de água ou íons hidroxila, gerando radicais hidroxila ($\bullet OH$). Esses radicais são espécies altamente reativas e capazes de atacar estruturas orgânicas complexas, promovendo a quebra de ligações químicas presentes na molécula da fluoxetina. Assim, tem-se como consequência a degradação do fármaco em subprodutos de menor complexidade, com potencial para mineralização parcial ou total ao longo do tempo.

A partir dos dados obtidos, observou-se que a presença de ZnO na solução promoveu um aumento significativo na taxa de remoção da fluoxetina nos primeiros 15 min de exposição à radiação, quando comparado ao processo sem catalisador. Tal aceleração pode ser atribuída à maior geração de radicais reativos na sua superfície, facilitada pelas propriedades fotocatalíticas do material e por sua estrutura porosa, favorecendo a interação entre o a fluoxetina e os sítios ativos do catalisador. Dessa forma, o ZnO não apenas amplia a eficiência do processo de degradação como também atua de forma seletiva na etapa inicial da fotodegradação, promovendo a transformação mais rápida da molécula de fluoxetina em seus subprodutos.

Pode-se observar também que o processo de reuso das amostras (nos 5 ciclos) não prejudicaram a atividade, visto que

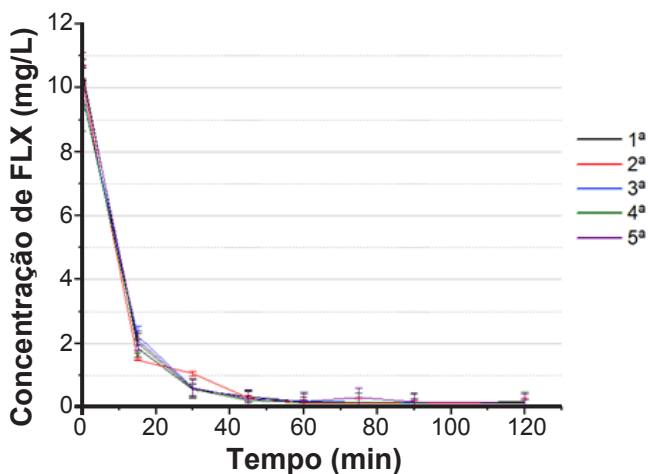


Figura 10: Gráfico de fotocatalise da fluoxetina na presença de ZnO, para a amostra 1.

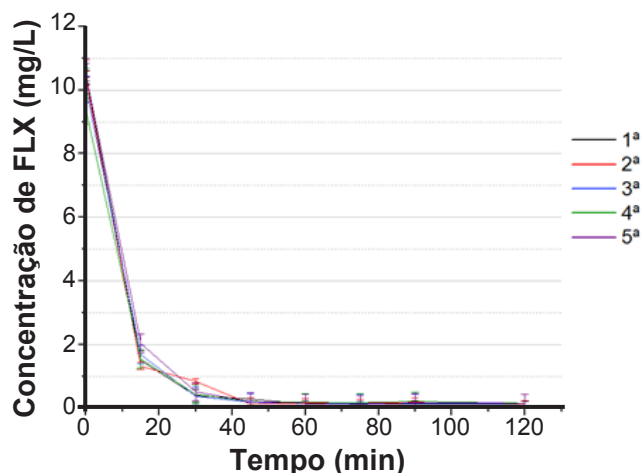


Figura 11: Gráfico de fotocatalise da fluoxetina na presença de ZnO, para a amostra 2.

não há alterações expressivas de concentração de fluoxetina de um ciclo para outro.

Comparando-se a análise cromatográfica obtidas para o branco (Figura 9), e amostras 1 e 2 (Figura 10 e 11), observa-se que a concentração de fluoxetina é reduzida

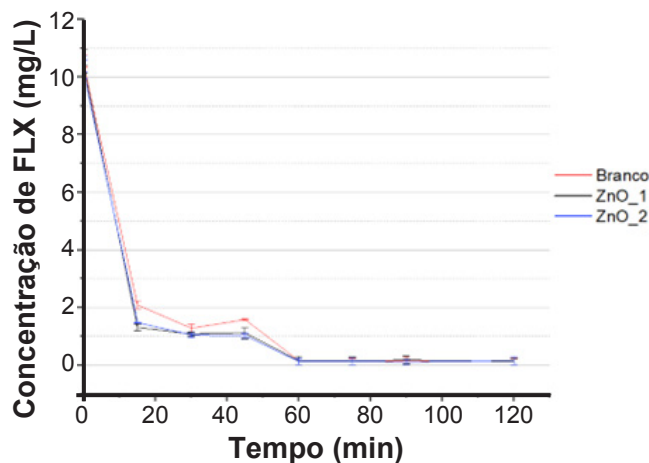


Figura 12: Gráfico de Fotólise/Fotocatalise da Fluoxetina.

mais rapidamente (cerca de 30%) sob a presença do ZnO – conforme ilustrado na Figura 12.

Em todos os ciclos, o perfil é similar; deste modo, os dados evidenciam que a atividade fotocatalítica oferece maiores taxas de remoção de fluoxetina. Em geral, os primeiros 15 min trazem uma expressiva redução de concentração e, após 60 min, os valores encontrados na leitura de concentração de fluoxetina se tornam menos expressivos, levando em conta o resultado obtido e o desvio padrão da leitura. Após comparar a ação da fotólise e da fotocatalise para a fluoxetina, os subprodutos gerados durante o processo foram avaliados e os dados foram comparados.

Após decorridos 9,4 min (tempo de retenção da fluoxetina no método utilizado) foi possível extrair a fluoxetina, conforme comprovado na Figura 13, onde

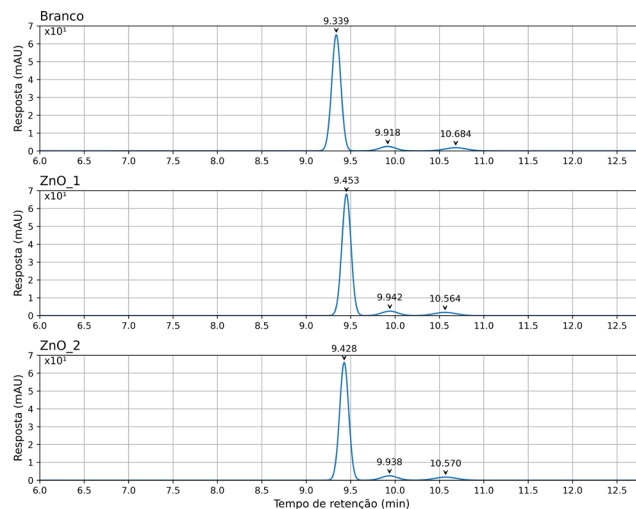


Figura 13: Cromatografia: amostras antes da exposição à luz UV.

os gráficos representam: branco, amostras de ZnO 1 e 2, respectivamente.

Após decorridos 45 min de irradiação, identificou-se vários subprodutos, dentre eles MAEB (álcool α -[2-(metilamino)etil]benzílico) – 4,2 min., PPMA (3-(fenilpropil) metilamina) – 6,3 min. e TFMP (4-(trifluorometil)fenol) – 10,5 min., já identificados anteriormente pela literatura [16, 34, 35] e os picos de fluoxetina já não mais aparecem (Figura 14, onde os gráficos representam: branco, amostras de ZnO 1 e 2, respectivamente). Estes subprodutos se formam independentemente da presença dos corpos cerâmicos porosos.

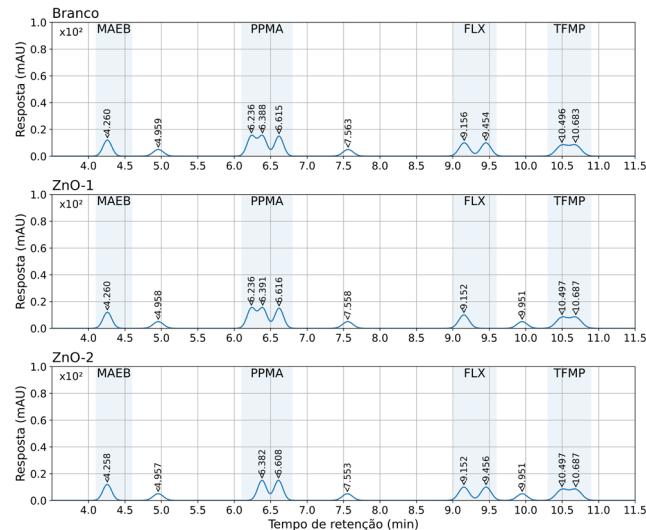


Figura 14: Cromatografia: amostras após 45 minutos de exposição à luz UV – geração de subprodutos da fluoxetina.

Após decorridos 120 min de irradiação, identifica-se ainda a presença dos subprodutos, porém em menores quantidades, conforme Figura 15, onde os gráficos representam: branco, amostras de ZnO 1 e 2, respectivamente.

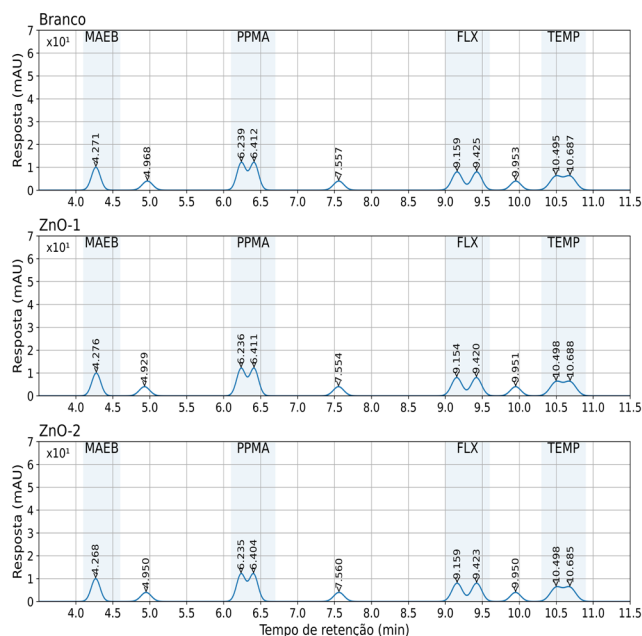


Figura 15: Cromatografia: amostras após 120 minutos de exposição à luz UV – geração de subprodutos da fluoxetina.

Como o ensaio objetivou avaliar fluoxetina, e o tempo estabelecido de exposição UV foi de 120 min., até o fim do ciclo de 2h, conforme descrito, pode-se afirmar que não mais havia fluoxetina expressiva na solução – os subprodutos vão sendo formados e reduzindo conforme o tempo de exposição é transcorrido, independentemente da presença das peças de ZnO.

Desse modo, foi possível comprovar a atuação positiva do ZnO como fotocatalisador no processo de degradação da fluoxetina. A presença de ZnO na solução promoveu um aumento significativo na taxa de remoção da fluoxetina nos primeiros 15 min de exposição à radiação. Como discutido anteriormente, tal comportamento pode ser atribuído tanto pelas propriedades do material, quanto por sua estrutura porosa, que favorece a interação entre o contaminante e os sítios ativos do catalisador. Além disso, destaca-se na pesquisa os resultados positivos dos ensaios fotocatalíticos das peças de ZnO após cinco ciclos de experimento, comprovando seu potencial de reuso.

CONCLUSÕES

A técnica de réplica permitiu, aliada ao estudo das condições de queima otimizadas, a obtenção de materiais a base de ZnO com elevada porosidade e resistência mecânica adequada à manipulação e utilização nos ensaios. A cerâmica obtida com alta porosidade, para avaliação de fotocatalise em reator com luz UV, foi eficazmente utilizada em solução de fluoxetina, apresentando resultados promissores para fotocatalise deste fármaco.

A presença de ZnO na solução de fluoxetina acelerou a taxa de remoção do fármaco em cerca de 20-30%, partindo da concentração de 10 mg/L em solução, nos primeiros

15 min de exposição quando comparado à fotólise. Após passados 60 min., a concentração de fluoxetina já não mais permitiu quantificação pelo método utilizado, mas foi possível identificar vários subprodutos da fotodegradação que se repetem tanto na presença quanto na ausência das peças de ZnO.

A possibilidade de reutilização das amostras porosas também foi confirmada após realização de cinco ciclos do experimento (ensaio de fotocatalise), evidenciando o potencial de uso do material para aplicação em outros processos, além do investigado nesta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi realizada com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Os autores agradecem também à Indústria Cerâmica Togni S/A Materiais Refratários, pelas queimas realizadas.

DISPONIBILIDADE DE DADOS

Os dados que sustentam as conclusões deste estudo estão disponíveis mediante solicitação razoável ao autor correspondente.

REFERÊNCIAS

- [1] Organização Pan-Americana da Saúde (OPAS). Pandemia de COVID-19 desencadeia aumento de 25% na prevalência de ansiedade e depressão em todo o mundo. OPAS [Internet]. (2022) [citado 2025 maio 17]. Disponível em: <https://www.paho.org/pt/noticias/2-3-2022-pandemia-covid-19-desencadeia-aumento-25-na-prevalencia-ansiedade-e-depressao-em>.
- [2] CNN Brasil. Venda de antidepressivos cresce 17% durante a pandemia no Brasil. CNN Brasil [Internet] (2021) [citado 2025 maio 17]. Disponível em: <http://www.cnnbrasil.com.br/saude/venda-de-antidepressivos-cresce-17-durante-pandemia-no-brasil/>.
- [3] Souza EP, Terra GF. Análise qualitativa e identificação de paracetamol em corpos hídricos [Trabalho de Conclusão de Curso]. Itapetininga: Escola Técnica Estadual Professor Edson Galvão; 2024. 33f. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10071/24748. origsite=gscholar&cbl=2026366&diss=y>.
- [4] Lebre DT. Avaliação e uso de materiais alternativos para remoção de hormônios, fármacos e drogas de abuso em efluentes industrial e doméstico [Tese de Doutorado]. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; 2023. 242f. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-28032024-105729/publico/2023LebreAvaliacao.pdf>.
- [5] Kaur H, Bala M, Bansal G. Reproductive drugs and environmental contamination: quantum, impact assessment and control strategies. Environ Sci Pollut Res. 2018;25(26):25822–39. doi: <http://doi.org/10.1007/s11356-018-2754-z>.
- [6] Rivera-Jaimes J A, Postigo C, Melgoza-Alemán RM,

- Acenã J, Barceló D, Alda ML. Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: occurrence and environmental risk assessment. *Sci Total Environ.* 2018;**613-614**:1263-74. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.134>.
- [7] Souza CPFA, Kligerman DC, Bezerra GM, Oliveira JL. Risco ambiental provocado por resíduos de medicamentos na cidade do Rio de Janeiro, Brasil, durante a pandemia por SARS-Cov-19. *Ciênc Saúde Colet.* 2023;**28**(3):711-20. doi: <https://doi.org/10.1590/1413-81232023283.05722022>.
- [8] Caldeira MFS. Fármacos no Ambiente: O envolvimento ambiental dos indivíduos influencia as suas percepções, conhecimentos e comportamentos [Dissertação de Mestrado]. Lisboa: ISCTE - Instituto Universitário de Lisboa; 2021. 123f. Disponível em: <https://www.proquest.com/openview/e4b05bd03bda0beb57912ddaaa79c06a/1?pq->
- [9] Corrêa JMM, Sanson AL, Machado CF, Aquino SF, Afonso RJC. Occurrence of contaminants of emerging concern in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil: seasonal changes and risk assessment. *Environ Sci Pollut Res.* 2021;**28**(23):30242–54. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12787-z>.
- [10] Couto CF, Lange LC, Amaral MCS. Assessing potential of nanofiltration, reverse osmosis and membrane distillation drinking water treatment for pharmaceutically active compounds (PhACs) removal. *J Water Process Eng.* 2020;**33**:101029. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100927>.
- [11] Chaves JR, Teixeira LCGM, Mendonça NM, Aquino SF, Alves MCP, Afonso RJC. Investigação de cafeína, genfibrozila, bezafibrato, metformina, prometazina e loratadina em águas de sistema de abastecimento público. *Eng Sanit Ambient.* 2021;**26**(6):1143–54. doi: <https://doi.org/10.1590/S1413-415220200352>.
- [12] Teixeira LCGM, Chaves JR, Mendonça J, Sanson AL. Occurrence and removal of drugs and endocrine disruptors in the Bolonha Water Treatment Plant in Belém/PA (Brazil). *Environ Monit Assess.* **193**(5):1–17, 2021. doi: <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09025-x>.
- [13] Rico A, Oliveira R, Nunes GSS, Rizzi C, Villa S, Lopes-Heras I, et al. Pharmaceuticals and other urban contaminants threaten Amazonian freshwater ecosystems. *Environ Int.* **155**:106702, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106702>.
- [14] Moreira AJ, Campos LO, Maldi CP, Dias JA, Paris EC, Giraldo TR, et al. Photocatalytic degradation of Prozac® mediated by TiO₂ nanoparticles obtained via three synthesis methods: sonochemical, microwave hydrothermal, and polymeric precursor. *Environ Sci Pollut Res.* **27**(21):27032–47, 2020. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08798-X>.
- [15] Malafatti JOD, Moreira AJ, Sciena CR, Silva TEM, Freschi GPG, Pereira EC, et al. Prozac® removal promoted by HAP:Nb₂O₅ nanoparticles system: by products, mechanism, and cytotoxicity assessment. *J Environ Chem Eng.* **9**(2):104820, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104820>.
- [16] Moreira AJ, Borges AC, Souza BB, Mendonça VR, Freschi CD, Freschi GPG. Photodegradation of fluoxetine applying different photolytic reactors: evaluation of the process efficiency and mechanism. *J Braz Chem Soc.* **30**(5):1010–24, 2019. doi: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180250>.
- [17] Kostich MS, Batt AL, Lazorchak JM. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. *Environ Pollut.* **184**:354–59, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2013.09.013>.
- [18] González-Rodríguez J, Fernandes L, Bava YB, Buceta D, Vázquez-Vásquez C, López-Quintela MA, et al. Enhanced photocatalytic activity of semiconductor nanocomposites doped with Ag nanoclusters under UV and visible light. *Catalysts.* **10**(1):1–10, 2020. doi: <https://doi.org/10.3390/catal10010031>.
- [19] Lee KM, Lai CW, Ngai KS, Juan JC. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Res.* **88**:428–48, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>.
- [20] Benamara M, Gómez E, Dhahri R, Serrà A. Enhanced photocatalytic removal of cyanotoxins by Al-doped ZnO nanoparticles with visible-LED irradiation. *Toxins.* **13**:66–79, 2021. doi: <https://doi.org/10.3390/toxins13010066>.
- [21] Goktas S, Goktas A. A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. *J Alloys Compd.* **863**:158734, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.158734>.
- [22] Kusiak-Nejman E, Wojnarowicz J, Morawski AW, Narkiewicz K, Sobczak K, Gierlotka S, et al. Size-dependent effects of ZnO nanoparticles on the photocatalytic degradation of phenol in a water solution. *Appl Surf Sci.* **541**:148416, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148416>.
- [23] Mostafa AM, Mwafy EA, Toghan A. ZnO nanoparticles decorated carbon nanotubes via pulsed laser ablation method for degradation of methylene blue dyes. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* **627**:127204, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2021.127204>.
- [24] Thirukumaran P, Atchudan R, Parveen AS, Kalaiarasan K, Lee YR, Kim S. Fabrication of ZnO nanoparticles adorned nitrogen-doped carbon balls and their application in photodegradation of organic dyes. *Sci Rep.* **9**(1):1–13, 2019. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56109-3>.
- [25] Trawiński J, Skibiński R. Multivariate comparison of photocatalytic properties of thirteen nanostructured metal oxides for water purification. *J Environ Sci Health A.* **54**(9):851–64, 2019. doi: <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1598169>.
- [26] Morsi RFM. Development of novel peroxidase-TiO₂/ZnO hybrid catalysts for the degradation of emerging pollutants [dissertação]. Emirados Árabes Unidos: Universidade dos Emirados Árabes Unidos; 2019. 132 f. Disponível em: http://scholarworks.uaeu.ac.ae/all_theses/862.
- [27] Campos MF. Fotocatalisadores magnéticos ZnO-Ag/CoFe₂O₄ aplicados na degradação de ibuprofeno [dissertação]. Ponta Grossa: Universidade Tecnológica Federal do Paraná; 2021. 70 f. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/27580>.
- [28] Heidari Z, Alizadeh R, Ebadi A, Pelalak R, Oturan N, Oturan MA. Degradation of furosemide using photocatalytic ozonation in the presence of ZnO/ICLT nanocomposite

particles: Experimental, modeling, optimization and mechanism evaluation. *J Mol Liq.* **319**:114193, 2020. doi:10.1016/J.MOLLIQ.2020.114193.

[29] Faria FP, Ruellas TMO, Giraldi TR, Roveri CD, Maestrelli SC. Zinc oxide porous samples obtained by the sacrifice phase technique as an alternative to water depollution: processing and dye photocatalytic potential. *Desalination Water Treat.* **212**:359, 2021. doi:10.5004/dwt.2021.26687.

[30] Shahrestani S, Ismail MC, Kakooei S, Beheshti M. Effect of additives on slip casting rheology, microstructure and mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites. *Ceram Int.* **46**(5):6182–90, 2020. doi:10.1016/j.ceramint.2019.11.085.

[31] Faria FP, Ruellas TMO, Giraldi TR, Roveri CD, Malafatti JOD, Paris EC, et al. Obtaining porous zinc oxide ceramics using replica technique: application in photocatalysis. *Mater Res.* **25**, 2022. doi:10.1590/1980-5373-MR-2021-0083.

[32] Le AT, Ahmadipour M, Pung SY. A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: Synthesis, characterization

techniques, performance enhancement and applications. *J Alloys Compd.* **844**:156172, 2020. doi:10.1016/j.jallcom.2020.156172.

[33] Nguyen NT, Nguyen VA. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of ZnO nanomaterials prepared by a green, nonchemical route. *J Nanomater.* **2020**:1768371, 2020. doi:10.1155/2020/1768371.

[34] Leyva E, Moctezuma E, López M, Baines KM, Zermeño B. Photocatalytic degradation of β -blockers in TiO_2 with metoprolol as model compound. Intermediates and total reaction mechanism. *Catalysis Today.* **323**:14–25, 2019. doi:10.1016/j.cattod.2018.08.007.

[35] Serna-Galvis EA, Silva-Agredo J, Giraldo-Aguirre AL, Torres-Palma RA. Sonochemical degradation of the pharmaceutical fluoxetine: Effect of parameters, organic and inorganic additives and combination with a biological system. *Sci Total Environ.* **524–525**:354–60, 2015. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.04.053.

(Rec. 05-Aug-2025, Rev. 30-Oct-2025, Ac. 18-Mar-2026)
(AE: Daniel Zanetti de Florio)

