

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**  
**CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

**KARLA DE ALMEIDA DURAN**

**DESENVOLVIMENTO DE CORPOS POROSOS DE ZnO PARA  
FOTODEGRADAÇÃO DE FLUOXETINA**

**POÇOS DE CALDAS - MG**

**2024**

**KARLA DE ALMEIDA DURAN**

**DESENVOLVIMENTO DE CORPOS POROSOS DE ZnO PARA  
FOTODEGRADAÇÃO DE FLUOXETINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) *campus* Poços de Caldas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Cerâmicas.

Orientadora: Prof. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli  
Coorientador: Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi

**POÇOS DE CALDAS - MG**

**2024**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Duran, Karla de Almeida.

Desenvolvimento de corpos porosos de ZnO para fotodegradação de fluoxetina / Karla de Almeida Duran. - Poços de Caldas, MG, 2024.

63 f. : il. -

Orientador(a): Sylma Carvalho Maestrelli.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2024.

Bibliografia.

1. Óxido de zinco. 2. Cerâmicas porosas. 3. Fluoxetina. 4.  
Cromatografia. 5. Fotodegradação. I. Maestrelli, Sylma Carvalho, orient. II.  
Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

KARLA DE ALMEIDA DURAN

DESENVOLVIMENTO DE CORPOS POROSOS DE ZnO PARA FOTODEGRADAÇÃO DE FLUOXETINA

A Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 06 de setembro de 2024.

Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Presidente da Banca Examinadora

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques

Instituição: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Profa. Dra. Tania Regina Giraldi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por Sylma Carvalho Maestrelli, Professor do Magistério Superior, em 06/09/2024, às 16:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#)



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 1323080 e o código CRC D3BC00A4.

## **AGRADECIMENTOS**

Esta dissertação não teria sido concluída sem o apoio de diversas pessoas. Inicialmente, agradeço aos alunos do grupo de pesquisa de química analítica e de materiais cerâmicos, assim como aos técnicos do LabMat da UNIFAL- MG e a todos envolvidos na Indústria Cerâmica Togni S/A Materiais Refratários, que colaboraram com a execução do trabalho. Aos professores e integrantes do programa, assim como a banca examinadora, que dedicaram seu tempo a instruir, apoiar e acompanhar as dificuldades e conquistas, meu muito obrigada. Desejo igualmente agradecer aos amigos e familiares, que estiveram presentes em todos os momentos; vocês foram essenciais para que este trabalho fosse concluído. Os agradecimentos especiais vão à orientadora Sylma Maestrelli, que acreditou, depositou confiança e não mediu esforços para que esta pesquisa acontecesse, sempre apoiando, sendo paciente e motivando – sem sua orientação, nada disso teria sido possível – e ao Ailton Moreira, que ajudou, fazendo com que a concretização desta dissertação fosse possível. Obrigada a Deus e a Nossa Senhora por me guiar, acompanhar e iluminar sempre, permitindo-me realizar mais este sonho.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior que financiou a pesquisa através de disponibilização de bolsa de pesquisa durante a execução do trabalho, possibilitando e motivando à pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Preocupações com o meio ambiente tem sido tema de elevada atenção devido à natureza persistente de contaminantes orgânicos emergentes (COE), como é o caso de corantes e fármacos em corpos hídricos. COE's de origem farmacêutica têm expandido consideravelmente, visto que à expansão da população e as variantes e estresse do cotidiano, juntamente com a descoberta de novas drogas, têm caracterizado um aumento no consumo de medicamentos. Tangendo descartes e as vias de excreção humana destes fármacos, muitos deles persistem em sistemas hídricos, mesmo após tratamento, gerando um passivo ambiental nocivo aos seres vivos. Em função deste contexto de poluentes emergentes em águas residuárias, muito se tem estudado para conhecer os principais efeitos e meios de mitigá-los. No âmbito que se refere ao consumo de medicamentos antidepressivos, a fluoxetina (FLX) é um dos principais fármacos prescritos e utilizados e, diante de sua natureza permanente no meio sob luz visível, faz-se relevante a exploração de rotas de eliminação da FLX visando minimizar o impacto no ecossistema. Essa pesquisa investigou a fotodegradação de fluoxetina a partir da utilização do óxido de zinco (ZnO), na forma de peças porosas, a fim de identificar um método que permita diminuição do impacto negativo oferecido aos seres vivos quando em contato desses contaminantes nas águas. As peças porosas de ZnO foram obtidas por meio da rota de processamento por réplica, o que exigiu a formulação e preparo de diversas barbotinas até a seleção da mais estável, homogênea e adequada para o processo de fabricação selecionado. O material cerâmico poroso obtido após sinterização foi imerso em solução de fluoxetina sob radiação UV-Vis e a solução foi investigada por meio de Cromatografia em Coluna Líquida sob o aspecto de análise da redução de quantidade presente em meio líquido do fármaco fluoxetina, por meio da fotodegradação. A presença de ZnO na solução de FLX 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. No que concerne a reutilização dos corpos cerâmicos, a taxa de velocidade de formação dos subprodutos do composto de fluoxetina permaneceu invariável, indicando que o ZnO não acarreta aumento nem diminuição destes compostos.

Palavras-chave: óxido de zinco; cerâmicas porosas; fluoxetina; cromatografia; fotodegradação.

## ABSTRACT

Concerns about the environment have been a topic of high attention due to the persistent nature of emerging organic contaminants (EOC), such as dyes and pharmaceuticals in water bodies. EOC's of pharmaceutical origin have expanded considerably, given the expansion of the population and variants and the stress of everyday life in addition to the discovery of new drugs, showing an increase in medication consumption. Regarding the disposal and human excretion routes of these medicines, many of them persist in water systems, even after treatment, generating an environmental liability that is harmful to living beings. Due to this context of emerging pollutants in wastewater, much study has been done to understand the main effects and ways to mitigate them. In terms of the consumption of antidepressant medications, fluoxetine is one of the main drugs prescribed and given its permanent nature in the environment under visible light, it is relevant to explore routes to eliminate FLX in order to minimize the impact on the ecosystem. This research investigated the photodegradation of fluoxetine using zinc oxide (ZnO), in the form of porous pieces, in order to identify a method that allows reducing the negative impact caused to living beings when in contact with these contaminants in water. These porous ZnO parts were obtained through the replica processing route, which processes the formulation and preparation of several slips until the selection of the most stable, conventional one suitable for the selected manufacturing process. The porous ceramic material obtained after sintering was immersed in a fluoxetine (FLX) solution under UV-Vis radiation and the solution was investigated by means of Liquid Column Chromatography in order to analyze the reduction of the quantity of fluoxetine present in the environment, through photodegradation. The presence of ZnO in the FLX solution accelerated the drug removal rate by around 20-30%, starting from a concentration of 10 mg/L in solution, in the first 15 min. of exposure when compared to photolysis. The reuse of the ceramic bodies, and the rate of formation of by-products of the fluoxetine compound is invariable, indicating that ZnO does not cause an increase or reduction of these compounds.

Keywords: zinc oxide; porous ceramic; fluoxetine; chromatography; photodegradation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Corpos obtidos por técnica de réplica.....	19
Figura 2 -	Comportamento de diferentes fluidos.....	21
Figura 3 -	ZnO sólido sob a forma de pó.....	23
Figura 4 -	Fórmula estrutural da molécula de fluoxetina .....	25
Figura 5 -	Fluxograma referente ao processamento geral .....	26
Figura 6 -	Corpos cerâmicos porosos obtidos por colagem de barbotina em espuma de poliuretano: 40 ppi (linha contínua), 30 ppi (sem contorno), 20 ppi (linha tracejada) .....	29
Figura 7 -	Espumas de poliuretano impregnadas com ZnO (peças antes da secagem)	32
Figura 8 -	Colagem de Barbotina (ZnO) em espuma de poliuretano, onde a amostra ZA1 apresentou a melhor característica (espuma de 30 ppi, abertura 0,3 cm), sendo adotada para as demais etapas.....	34
Figura 9 -	Peças a verde obtidas por colagem de barbotina de ZnO .....	34
Figura 10 -	Processo utilizado nos ensaios para obtenção de resultados.....	39
Figura 11-	DSC/TG do pó de ZnO .....	40
Figura 12 -	Difratograma do pó de ZnO - comprovando a pureza do pó dentro dos limites detectáveis da técnica.....	41
Figura 13 -	Espectro de reflectância difusa (%) em função do comprimento de onda (nm) para ZnO e gráfico modificado pelo método de Tauc para o ZnO .....	42
Figura 14 -	Barbotina de ZnO utilizadas para impregnação das peças finais.....	43
Figura 15 –	Barbotina impregnada nas peças de PU.....	43
Figura 16 -	Peças de ZnO após queima .....	44
Figura 17-	Comparação das peças de ZnO (a) antes e (b) após queima.....	44
Figura 18 -	Imagem de MEV (magnitude 5000x) para amostra macerada de ZnO .....	45
Figura 19 -	Imagem de MEV - ZnO - Mag. 20.000x .....	46
Figura 20 -	Imagem de MEV - ZnO - Mag. 50.000x .....	46
Figura 21 -	Curva de Calibração - Cloridrato de Fluoxetina.....	48
Figura 22 -	Gráfico de Fotólise da Fluoxetina.....	49
Figura 23 -	Gráfico de Fotocatálise da Fluoxetina com presença de ZnO – amostra 1..	50
Figura 24 -	Gráfico de Fotocatálise da Fluoxetina com presença de ZnO – amostra 2..	50
Figura 25 -	Gráfico de Fotólise/Fotocatálise da Fluoxetina .....	51
Figura 26 -	Cromatografia – amostras antes da exposição UV .....	52



Figura 27 - Cromatografia – amostras após 45 min. de exposição UV – geração de subprodutos da FLX .....	53
Figura 28 – Molécula de FLX (ao centro) e alguns de seus subprodutos gerados durante processo de degradação da molécula sob exposição UV.....	53
Figura 29 - Cromatografia – amostras após 120 min. de exposição UV — geração de subprodutos da FLX .....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percentual mássico da composição utilizada para a formulação da primeira barbotina de ZnO .....	31
Tabela 2 - Percentual mássico da composição utilizada para a formulação da barbotina de ZnO após duplicação da massa .....	32
Tabela 3 - Condições de queima investigadas no Forno EDG 7000 para queima de corpos cerâmicos porosos .....	36
Tabela 4 - Percentual mássico da composição utilizada para a formulação final da barbotina de ZnO .....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B.E.T.	Ensaio de Área Superficial – Brunauer, Emmett e Teller
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CFC	Cúbica de face centrada (estrutura)
CMC	Carboximetilcelulose
COE	Contaminantes orgânicos emergentes
DRX	Difração de Raios X
DSC/TG	Calorimetria Exploratória Diferencial e termogravimétrica
ev	Elétron-volt
FLX	Fluoxetina
HPLC	“High-performance liquid chromatography”
IRRS	Inibidor seletivo da recaptção de serotonina
MAEB	Álcool $\alpha$ -[2-(metilamino)etil]benzílico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
nm	Nanômetros
NP	Nanopartícula
OMS	Organização Mundial de Saúde
OPAS	Organização Pan-Americana da Saúde
POA	Processos de oxidação avançada
ppi	“Pores per inch” (poros por polegada)
PPMA	3-(fenilpropil) metilamina
PU	Poliuretano
PVA	Álcool Polivinílico
TFMP	4-(trifluorometil)fenol
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
ZnO	Óxido de zinco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
4.1	CERÂMICAS POROSAS E APLICAÇÕES.....	18
<b>4.1.1</b>	<b>Obtenção de cerâmicas porosas e o método de réplica .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Estabilidade de barbotinas e aditivos .....</b>	<b>20</b>
4.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	22
4.3	O ZnO .....	23
4.4	FLUOXETINA .....	24
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>26</b>
5.1	ETAPA A.....	26
<b>5.1.1</b>	<b>Matérias primas e reagentes .....</b>	<b>26</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Obtenção das peças porosas: ajuste da formulação .....</b>	<b>28</b>
5.2	ETAPA B.....	36
<b>5.2.1</b>	<b>Caracterização Microestrutural (MEV).....</b>	<b>36</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Ensaio espectrofotométrico, fotocatalítico e cromatográfico .....</b>	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>40</b>
6.1	ETAPA A.....	40
<b>6.1.1</b>	<b>Caracterização do ZnO .....</b>	<b>40</b>
<b>6.1.2</b>	<b>Obtenção das peças porosas: ajuste da formulação .....</b>	<b>42</b>
6.2	ETAPA B.....	45
<b>6.2.1</b>	<b>Caracterização Microestrutural (MEV).....</b>	<b>45</b>
<b>6.2.2</b>	<b>Ensaio espectrofotométrico, fotocatalítico e cromatográfico .....</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>8</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>56</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>57</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em âmbito global, pesquisas vêm sendo realizadas no que diz respeito à presença de fármacos em sistemas hídricos. O ambiente aquático tem apresentado constante aumento de poluentes, por vezes chamados de contaminantes orgânicos emergentes (COE's) e, diante desta adversidade, esse problema tem sido cada vez mais discutido. Os COE's - resíduos orgânicos, produtos químicos da indústria, resíduos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal - têm sido identificados tanto em águas superficiais quanto em águas subterrâneas (Henzler; Greskowiak; Massmann, 2014). A presença de medicamentos contaminantes nesses ambientes apresenta potenciais riscos aos quais os organismos vivos estão expostos direta ou indiretamente. A preocupação vem sendo propelida pela reincidência de amostras com presença de contaminantes farmacêuticos, utilizados pelos indivíduos e excretados, com posterior deposição no meio ambiente e efeitos nocivos identificados (Iglesias *et al.*, 2013).

COE's de origem farmacêutica tem expandido consideravelmente, visto que à expansão da população e as variantes e estresse do cotidiano, juntamente com a descoberta de novas drogas, têm apresentado uma busca cada vez maior pelo consumo de medicamentos. Nos EUA, antidepressivos foram observados no tecido cerebral de peixes, alertando que efluentes de águas residuais podem ser fontes de contaminação e absorção por organismos vivos (Schultz *et al.*, 2010).

Investigações de farmacologia, toxicidade e farmacocinética nos organismos sempre foram e são continuamente realizadas; todavia, as pesquisas relacionadas aos potenciais riscos ao meio, juntamente com aspectos e impactos ambientais são mais recentes. Os produtos da excreção humana entram em contato com o ambiente como compostos, metabólitos ou conjugado de ambos, via urina e fezes e o impacto biológico na flora, fauna e em seres humanos era praticamente ignorado até então.

Efeitos em longo prazo e efeitos sinérgicos tóxicos ainda são praticamente desconhecidos. A água com contaminantes percola o solo atingindo áreas subterrâneas, acessando fontes de água potável e contaminando-a, causando riscos à segurança da saúde humana (Petrović *et al.*, 2014). Assim, os produtos farmacêuticos são um desafio global que exigem abordagem multidisciplinar para prevenir, reduzir e gerenciar sua entrada e presença no meio ambiente (Aus Der Beek *et al.*, 2016).

Substâncias psíquicas são prescritas cada vez mais frequentemente em todo o mundo e têm levantado preocupações, pois mesmo após tratamento em estações de efluentes, por vezes os analitos se mantêm presentes (Wu *et al.*, 2015). A busca por respostas para identificação de

riscos potenciais à vida devido a diversos resíduos farmacológicos em águas residuárias tem sido frequente em diversos locais (Kostich; Batt; Lazorchak, 2014).

Em Portugal, um estudo analisou a falha na eficiência de remoção de resíduos de fármacos em estações de efluentes, comprovando, por meio analítico de quantificação de inibidores seletivos da recaptação da serotonina, que alguns resíduos permanecem presentes mesmo após tratamento final, principalmente em épocas mais frias (Silva *et al.*, 2014). Na China têm-se estudado a qualidade da água potável e a busca por residual de medicamentos assim como a possibilidade de remoção deste residual na presença de fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> (Chen *et al.*, 2020); no Japão têm-se buscado fármacos e metabólitos após o tratamento de águas residuárias por meio de processos convencionais de tratamento de água potável, como a cloração, coagulação e sedimentação química – recomenda-se que algum processo complementar de ozonização, adsorção ou filtração por osmose reversa seja aplicado para eficácia de remoção de fármacos (Simazaki *et al.*, 2015). Em regiões como a Índia, em que muitas vezes os esgotos entram nos rios sem o devido tratamento, com arraste de contaminantes para as águas, verificou-se a presença de analgésicos e anti-inflamatórios na água de riachos, oferecendo riscos potenciais para a vida aquática e a saúde humana desta região (Shanmugam *et al.*, 2013). Em uma estação de efluentes na Coreia, onde fármacos e outros poluentes foram detectados em diferentes taxas após remoção, devido ao tratamento ineficiente – apenas com cloração, comprovou-se a necessidade de tratamento complementar para eliminação de contaminantes (micro poluentes) através da adsorção em argila e pela fotodegradação da luz solar nas áreas abertas à atmosfera (Nam *et al.*, 2014).

Pesquisas sobre a arritmia cardíaca em peixes, devido a compostos frequentemente encontrados em reservatórios de água, podendo representar um perigo para organismos vivos estão sendo realizadas, visto que discrepâncias têm sido relatadas na literatura no que diz respeito aos efeitos comportamentais em peixes expostos a antidepressivos (Melvin, 2017). Em 2014 foram analisados dados referentes aos impactos de resíduos industriais farmacêuticos no ecossistema aquático, apresentando dados relacionados ao impacto das descargas de indústrias farmacêuticas nas contaminações dos ecossistemas aquáticos, apresentando desafios associados para cientistas e gestores ambientais (Cardoso; Porcher; Sanchez, 2014); e artigos voltados à temática: presença de fármacos e efeitos nocivos para sistemas vivos, têm sido constantemente publicados (Kaur; Bala; Bansal, 2018).

No Canadá, buscaram-se dados sobre resíduos farmacêuticos em águas tratadas (Lishman *et al.*, 2006), assim como em diversas estações de efluentes europeias foram realizadas análises para identificar contaminantes orgânicos (Loos *et al.*, 2013). Unidades de

tratamento de esgoto na Espanha também foram analisadas para identificação de resíduos farmacêuticos e metabólitos (Carballa *et al.*, 2004), assim como em inúmeros outros locais do planeta. A água potável advinda de reservatórios subterrâneos, principalmente àqueles não confinados, mostrou-se vulnerável à contaminação por sistemas sépticos e águas mal tratadas de estações de efluentes (Schaidler *et al.*, 2014).

Na categoria de fármacos, diversos tipos foram analisados, e, inúmeras vezes, residuais foram encontrados. Para esta categoria, uma revisão de vários medicamentos anti-hipertensivos é identificada nas águas no meio ambiente (Godoy; Kummrow; Pamplin, 2015). Quanto à categoria de medicamentos antidepressivos, estudos sobre metabólito de fluoxetina foram realizados para detectar presença em crustáceos (Varano; Fabbri; Pasteris, 2017) e a busca por técnicas de mitigação deste aspecto, como degradação de fluoxetina por meio de ozonização foi aplicada, sendo identificados seus metabólitos após oxidação parcial. Neste sentido, observou-se que a toxicidade diminuiu após o processo, mas não pode ser completamente eliminada (Zhao *et al.*, 2017). Em função deste contexto de poluentes emergentes em águas residuárias, muito se tem estudado para conhecer os principais efeitos e meios de mitigá-los.

Ainda no que se refere à utilização de medicamentos, há de se ressaltar que o quadro clínico depressivo está cada vez mais presente no mundo, ampliando o número de acometidos por transtornos mentais. Presume-se que o grande problema financeiro neste contexto seja o gasto com tratamento terapêutico, como terapia e medicamentos, mas ainda há um fator de impacto significativo advindo da excreção do uso de fármacos via urina e fezes dos pacientes prescritos com medicamentos para mitigação dos efeitos destes transtornos – este fator é responsável por causar um passivo ambiental no recurso hídrico, muitas vezes mesmo após tratamento (Prietsch, 2015).

Fatores externos e internos podem intensificar crises depressivas. Normalmente se responsabiliza o estresse que advém do meio, mas também vale salientar que mudanças hormonais e doenças causam desconforto nos indivíduos, podendo levá-los a quadros clínicos de instabilidade emocional (Cruz *et al.*, 2020)

Em março de 2022, a OMS (Organização Mundial de Saúde), segundo o site da OPAS, declarou que devido ao evento pandêmico de COVID-19, em especial no primeiro ano de pandemia (2020), houve um aumento de quadro de ansiedade e depressão em 25% de acordo com resumo científico divulgado pela Organização. Durante o período de emergência na saúde pública mundial, muito se reduziu na disponibilidade de serviços para tratamento de saúde mental em prol de aumento de capacidade para atendimento específico para o surto do coronavírus SARS-CoV-2. Mediante este quadro de aumento nos problemas de saúde mental,

muitos países incluíram ações de apoio e atendimentos especializados para casos de depressão e ansiedade nos planos de resposta à COVID-19. Durante os anos de 2020 e 2021, muito se viu falar sobre múltiplos fatores de estresse, desde àqueles ocasionados pelo isolamento social quanto por fatores de casos da doença em amigos, família e conhecidos. Ligados a estes fatores também veio o sentimento de solidão, demasiado medo em contrair o vírus além de preocupação financeira diante de tanta dificuldade perante as restrições comerciais e aumento de preços. Pode-se considerar que o citado acima trouxe gatilhos para instabilidade emocional e busca por medicamentos que trouxessem um pouco de conforto as diversas sensações experimentadas de modo consciente e inconsciente (OPAS, 2022). De acordo com o Conselho Federal de Farmácia, durante o ano de 2020 quase 100 milhões de caixas de medicamentos controlados foram vendidas, o que representa cerca de 17% de aumento comparado aos 12 meses anteriores (CNN, 2021).

Um potencial problema a este intenso uso de medicamentos pelos seres humanos é a existência de resíduos farmacológicos mesmo após tratamento de efluentes, considerado assim um poluente emergente (Serna-Galvis *et al.*, 2015). Quando esta água atinge os corpos hídricos e segue seu ciclo para a cadeia de suprimentos animal e humana, estes contaminantes tendem a serem arrastados e, fixados em sistemas, trazendo efeitos maléficos aos seres vivos. Neste contexto de busca por soluções para eliminação destes contaminantes, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas no âmbito de atingir este objetivo. Uma opção que tem demonstrado efetividade como tratamento complementar do efluente são os chamados processos de oxidação avançada (POA'S), onde radicais hidroxilas (-HO) são formados, e por serem fortes agentes oxidantes, reagem com grande variedade de compostos que se objetiva a degradação (ou quebra). Os POA são sistemas onde podem ser gerados radicais hidroxila sem ou com radiação UV.

Na presente pesquisa, buscou-se o desenvolvimento de materiais porosos a base de óxido de zinco (ZnO) para obtenção de materiais funcionais voltados à fotocatalise. Foi investigada ainda a aplicação deste material no processo de fotodegradação da fluoxetina – fármaco antidepressivo de amplo espectro de utilização – a fim de reduzir a toxicidade deste fármaco quando presente no meio.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Essa pesquisa objetivou produzir peças cerâmicas porosas de ZnO para estudo da fotodegradação de fluoxetina.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar o ZnO a ser utilizado na pesquisa;
- b) Obter peças porosas de ZnO a partir da rota de processamento via réplica;
- c) Avaliar as propriedades fotocatalíticas de peças porosas de ZnO aplicadas à fotodegradação de fluoxetina;
- d) Avaliar o potencial de reuso das peças produzidas de ZnO

### 3 JUSTIFICATIVA

O consumo em antidepressivos vem crescendo a cada dia. Este quadro leva a um aumento na presença de resíduos destes fármacos, como a fluoxetina, no ambiente aquático, visto que este medicamento é, sob luz visível, estável e exerce efeitos nocivos sobre organismos vivos. Processos de oxidação avançada (POAs) se qualificam como uma alternativa para a fotocatalise deste resíduo por meio da formação de subprodutos com grau de nocividade distinto de sua molécula precursora (Moreira *et al.*, 2020).

Associado ao contexto de oxidação avançada, vários compostos vêm sendo estudados na busca por resultados mais promissores em termos de fotocatalise. Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos para análise qualitativa e quantidade do efeito fotocatalisador do ZnO (Benamara *et al.*, 2021; Goktas S.; Goktas A., 2021; Kusiak-Nejman *et al.*, 2021; Mostafa; Mwafy; Toghan, 2021; Thirukumaran *et al.*, 2019).

A maior porosidade em materiais cerâmicos está relacionada ao aumento da área de superfície específica; esta, por sua vez, pode indicar maior presença de sítios ativos, favorecendo processos de fotocatalise.

Nesse ínterim, este estudo buscou avaliar peças porosas de ZnO obtidas pela rota de réplica na fotodegradação de fluoxetina, contribuindo como material de apoio à temática de oxidação de fármacos, logo, um complemento para o tratamento de efluentes, com capacidade de eliminar contaminantes emergentes com efeitos adversos sobre a vida do ecossistema.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 CERÂMICAS POROSAS E APLICAÇÕES

Materiais cerâmicos são amplamente utilizados nas diversas áreas de pesquisa devido às suas características típicas como a alta refratariedade, inércia química, alta dureza e resistência à abrasão e mecânica.

Cerâmicas porosas têm sido obtidas por diversas rotas de processamento e suas características podem variar se aplicadas a processos catalíticos, como na descontaminação de ambientes aquáticos por moléculas complexas e de alta toxicidade, assim como em filtração de metais, isolamentos térmicos, filtração de particulados gasosos, entre outros.

As cerâmicas apresentam várias possibilidades de uso em pesquisas e aplicações tecnológicas, apesar da sua maior fragilidade quando mais porosa. Nesse caso, é fundamental que se tenha um controle rígido do processamento e uma seleção adequada da técnica a ser escolhida para a produção da peça, de forma a minimizar os efeitos negativos da presença de poros (Stuart *et al.*, 2006).

A técnica ou método de réplica (descrita em maiores detalhes no subitem 4.1.1) possui como principais vantagens a sua simplicidade e flexibilidade, dado que a mesma pode ser aplicada a qualquer cerâmica que possa ser colocada em solução. Além disso, por meio da técnica podem ser obtidos corpos com elevada porosidade, baixa densidade, alta permeabilidade e porosidade aberta. Essa técnica foi utilizada nesta pesquisa para a obtenção de cerâmicas porosas pois estudos prévios do grupo de pesquisa de materiais cerâmicos porosos da Universidade Federal de Alfenas – campus Poços de Caldas – têm indicado que a técnica pode gerar resultados muito promissores em termos de porosidade e propriedades fotocatalíticas (Faria *et al.*, 2021; Faria *et al.*, 2022).

#### 4.1.1 Obtenção de cerâmicas porosas e o método de réplica

Dentre os vários métodos para obtenção de cerâmicas porosas, destacam-se (Carvalho; Chinelatto, 2021; Stuart *et al.*, 2006):

- técnica de réplica: ocorre quando há a presença de precursores de forma dentro de suspensões cerâmicas, onde após a queima e volatilização deste precursor, a cerâmica adquire a forma e porosidade referente ao material precursor de origem, como indicado na Figura 1;

- formação de espumas: quando a porosidade é criada a partir da inserção de ar em suspensões cerâmicas;
- fase de sacrifício: um corpo bifásico é criado, onde após conformação da amostra, uma fase é sacrificada, por queima, volatilização, e a fase restante herda os poros)

**Figura 1 - Corpos obtidos por técnica de réplica**



**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

O controle e assertividade dos parâmetros reológicos estão diretamente relacionados com a qualidade dos materiais obtidos por técnicas de processamento que envolvam a preparação de barbotinas, como é o caso da técnica de réplica. Deste modo, a busca por dispersões ideais, com tamanho de partículas e viscosidade adequadas, exige bastante análise e definições precisas para obtenção de fluido homogêneo e, conseqüentemente, sólidos com a qualidade desejada (Sánchez-Argüello; Fernández; Tarazona, 2009).

Para a confecção dos corpos porosos investigados nesta pesquisa pela técnica de réplica, foi necessária a preparação de uma barbotina com características semelhantes àquela utilizada no processo de *slip casting* (ou colagem de barbotina), processo obtido a partir de uma suspensão líquida (geralmente tendo a água como solvente) contendo partículas sólidas cerâmicas e aditivos de processamento, como antiespumante, agentes surfactantes, defloculantes etc. (Shahrestani *et al.*, 2020).

Após a imersão de uma matriz polimérica porosa na barbotina, ocorre a fixação da barbotina na matriz, assumindo seu formato. Após a secagem da peça, parte da água é eliminada e, finalizado o processo de queima, gera-se um material com porosidade aberta e estrutura semelhante à do polímero utilizado (Romano, 2006).

Desse modo, a técnica de réplica exige não só um controle muito grande da reologia da barbotina em, de modo que ela se “solidifique” rapidamente e de maneira uniforme na matriz polimérica, como também o rígido controle dos parâmetros utilizados durante a secagem e queima para eliminação dos orgânicos presentes.

#### **4.1.2 Estabilidade de barbotinas e aditivos**

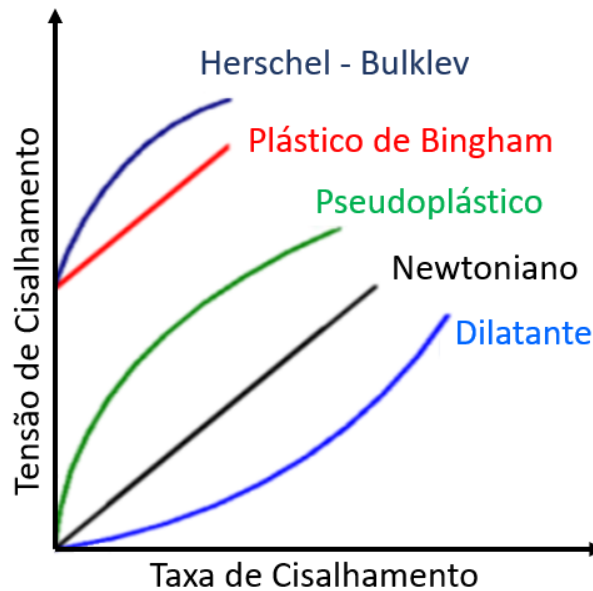
Como já mencionado, um adequado controle da reologia da suspensão utilizada no processo de barbotina cerâmica é substancial para obtenção do produto final desejado.

A estabilidade e o comportamento das partículas sólidas em meio líquido (barbotinas, aqui especificamente) precisam ser controlados, de modo que todas as etapas subsequentes do processamento também o possam. Nesse interim, alguns dos parâmetros a serem avaliados são: tamanho, distribuição, forma e morfologia do particulado, teor de sólidos, forças intermoleculares na suspensão e pH. Esses fatores interferem nas propriedades reológicas da barbotina, podendo fazer com que as propriedades reológicas mudem, facilitando ou dificultando os processos relacionados à obtenção das peças cerâmicas.

De modo geral, fluidos (onde as barbotinas estão inseridas) podem apresentar os comportamentos reológicos apresentados na Figura 2, onde o eixo x representa a taxa de cisalhamento (tempo máximo que o material pode suportar antes de romper ou deformar-se de maneira irreversível) – com unidades de velocidade divididas pela distância, ou seja,  $s^{-1}$  e o eixo y representa a tensão de cisalhamento (valor máximo que o material pode suportar antes de romper ou deformar-se de maneira irreversível) – dada em força por unidade de área ( $N.m^{-2}$  ou Pa). A reta partindo da origem representa um fluido Newtoniano e as demais curvas representam fluidos não-Newtonianos (Barnes, 2000).

O termo viscosidade pode ser analisado como o atrito interno de um fluido, causado por atração molecular, o qual provoca resistência ao escoamento. Um fluido Newtoniano possui relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento, ou seja, em sistemas dentro do regime laminar apresentam valor de viscosidade apenas dependente da temperatura e pressão. Fluidos que apresentam comportamento diferente são classificados como fluidos não-Newtonianos, tendo sua viscosidade alterada em função da taxa de deformação exigida neles (comportamento não linear), como fluidos pseudoplásticos (viscosidade diminui conforme a taxa de cisalhamento aumenta) e fluidos dilatantes (viscosidade aumenta conforme a taxa de cisalhamento aumenta).

**Figura 2 - Comportamento de diferentes fluidos**



**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Outros tipos de fluidos necessitam de um valor inicial de tensão (tensão limite de escoamento) para que ocorra deformação, como os materiais denominados plásticos de Bingham, onde a tensão limite de escoamento pode ser definida como a tensão a partir da qual um material se comporta como um líquido com viscosidade plástica e abaixo da qual o material se comporta como um sólido elástico (Barnes, 2000). Barbotinas cerâmicas normalmente se comportam de modo pseudoplásticos onde, à medida que a taxa ou tensão de cisalhamento aumentam, a viscosidade do fluido diminui.

Aditivos podem e devem, muitas vezes interferir/alterar o comportamento de uma barbotina de modo a otimizar um processo produtivo. Esses aditivos são responsáveis pelo equilíbrio das forças entre as partículas suspensas, diminuindo a incidência de aglomerados e permitindo maior fluidez no molde da peça (Shahrestani *et al.*, 2020). Partículas cerâmicas comumente tendem a sedimentar em solução aquosa, por isso é solicitada a utilização de agentes (aditivos) para mitigar um possível problema no processo. Aditivos como agentes suspensores, que evitam a sedimentação e estabilizam a barbotina (Vukšić *et al.*, 2019).

Alguns dos aditivos comumente usados na produção de barbotinas são: agentes ligantes, que conferem plastificação e resistência a verde após conformação, como Carboximetilcelulose - CMC e caulim; agentes defloculantes ou dispersantes, sais de sódio ou de amônio, poliacrilatos, poliacrilonitrilos – que controlam a carga superficial das partículas, reduzindo a viscosidade aparente e tornando a barbotina mais fluida, além de aditivos de sinterização, como aglutinantes e plastificantes para controle de viscosidade e densidade das peças fabricadas. Uma

baixa viscosidade aparente é desejada para que o preenchimento do molde seja eficaz (Santos F. P.; Gambin E.; Rocha R.M., 2014).

Ainda pode-se citar os agentes tensoativos, que diminuem a tensão superficial do líquido; agentes antiespumantes; agentes lubrificantes, que reduzem o atrito entre partículas e com o molde, entre outros.

#### 4.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Como alternativa em processo de degradação aos métodos tradicionais que, em determinados casos não são totalmente eficazes, processos oxidativos avançados (POAs) têm sido cada vez mais estudados e utilizados na busca por remoção de contaminantes de diversas categorias de químicos. Considerados processos físico-químicos, os POAs são responsáveis pelo princípio de prevalência de moléculas de oxigênio com alta reatividade na oxidação de moléculas orgânicas, degradando-as (González-Rodríguez *et al.*, 2020).

Tem-se estudado amplamente o uso de fotocatalisadores para aplicação em tratamentos de corpos hídricos e descontaminação de efluentes. O termo fotocatalise tem origem na junção dos processos fotoquímicos e catalíticos, consistindo assim na necessidade de luz e de um catalisador para iniciar ou acelerar uma transformação química (Lee *et al.*, 2016). Um ponto de atenção atrelado a estes processos fotocatalíticos está relacionado ao alto custo associado a disponibilidade de energia com comprimentos de onda fora da região do visível e o nível de eficácia para reutilização dos materiais porosos destinados à fotocatalise e, assim, a busca por materiais que atuem na região do visível é almejada por todos (González-Rodríguez *et al.*, 2020).

Para o uso de fotocatalisadores da classe de semicondutores, deve-se buscar uma fonte de irradiação de luz com energia maior ou igual ao seu *bandgap* característico a fim de que os elétrons da banda de valência (BV) sejam excitados e promovidos à banda de condução (BC), onde se abre “buracos” que intercalam com elétrons, criando cenário propício de atividade reacional. Na superfície do catalisador ocorrem fenômenos simultâneos, normalmente, reações de redução (levando a formação de hidroxilas), por meio dos elétrons da BC e reações de oxidação via buracos da BV (com formação de hidroxilas). Estes radicais hidroxila reagem com os contaminantes orgânicos, levando à catálise (González-Rodríguez *et al.*, 2020).

Dentre as classes de grande interesse e papel de alta importância nas áreas de ciência e engenharia dos materiais, estão os óxidos metálicos, os quais podem estruturar-se de diversos

modos, apresentando caráter isolante, metálico ou semicondutor. O ZnO destaca-se nesse contexto e será abordado em mais detalhes no tópico 4.3 a seguir.

### 4.3 O ZnO

O óxido de zinco (ZnO, Figura 3) é caracterizado como um semicondutor do tipo-n, onde elétrons predominam na densidade de carga do composto. Suas duas principais estruturas são CFC (blenda de zinco) e hexagonal (a wurtzita) – estrutura predominante devido à polaridade das ligações do composto (Souza, 2016).

**Figura 3 - ZnO sólido sob a forma de pó**



**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Dentre os diversos fotocatalisadores, o ZnO tem sido um material de vasto interesse para esta utilização, visto que possui excelentes propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, principalmente quando utilizado em nanoescala - como nanopartícula (NP) (Lee *et al.*, 2016). Este composto apresenta forte potencial de oxidação, estabilidade físico-química e abundância no meio (González-Rodríguez *et al.*, 2020). Assim como natureza não-tóxica, elevada propriedade catalítica e fotoquímica (Souza, 2016). Fatores inconvenientes sobre o ZnO podem ser descritos como a fotocorrosão e o amplo *band gap*, ocasionando breve rearranjo de cargas – o que tende a promover redução na eficiência catalítica (Lee *et al.*, 2016).

O ZnO possui *bandgap* de 3,37 eV em temperatura ambiente e energia de ligação em aproximadamente 60 meV, sendo alvo de ampla pesquisa e análise de sua aplicabilidade. Este



material tem sido sintetizado por diferentes métodos, como sol-gel, estado sólido, condensação em fase gasosa, precipitação em fase líquida, entre outros (Souza, 2016).

O fato de o ZnO não apresentar boa propriedade fotocatalítica na região do visível (comprimento de onda de 400 a 700 nm) que corresponde a fótons de energia entre 1,7 a 3,1 eV justifica-se pelo *band gap* de 3,37 eV, o que representa que os fótons com faixa de energia na região do visível passem pelo semicondutor sem apresentar absorção, propiciando alta transmitância óptica (Souza, 2016).

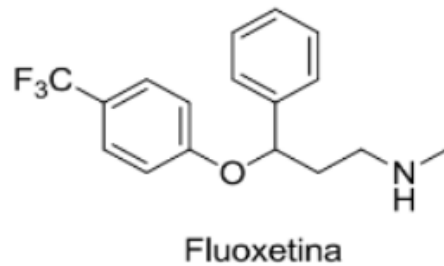
No escopo de fármacos, propriedades fotocatalíticas de ZnO em compostos psicotrópicos foram avaliadas e se identificou boa performance (Trawiński; Skibiński, 2019). Suporte catalítico de ZnO para testar biocatalisadores enzimáticos foram aplicados e o estudo mostrou resultado satisfatório na degradação de 21 poluentes de origem farmacêutica (MORSI, 2019). Aplicação de fotocatalisadores a base de ZnO da degradação do fármaco ibuprofeno se mostrou uma técnica eficaz (Campos, 2021). ZnO foi empregado como fotocatalisador do medicamento rosuvastatina (Machado, 2011). Método de ozonização fotocatalítica de furosemida em meio aquoso com nanopartículas (NP) de ZnO possibilitou dados que indicam esta ser uma alternativa à degradação deste composto (Heidari *et al.*, 2020), e, procedimento ultrassônico para investigar degradação da azitromicina em águas residuárias utilizando NP de ZnO como catalisador demonstra eficácia (Yazdani; Sayadi, 2018). Desse modo, fica evidenciado o potencial do ZnO no contexto deste estudo.

#### 4.4 FLUOXETINA

De acordo com o laboratório farmacêutico estado-unidense Eli Lilly and Company, responsável pelo desenvolvimento e comercialização do fármaco Prozac®, cujo sal é o cloridrato de fluoxetina, este é indicado para o tratamento da depressão, ansiedade, bulimia nervosa, transtorno obsessivo-compulsivo, tensão pré-menstrual, irritabilidade e disforia (Prozac, 2020).

Este medicamento é apresentado nas formas farmacêuticas de cápsulas, comprimidos revestidos ou solução oral, sendo que sua comercialização é realizada apenas sob prescrição médica e com retenção da receita. Com fórmula molecular  $C_{17}H_{18}F_3NO$  – figura 4 – a fluoxetina possui peso molecular de 309,32 g/mol. É um pó cristalino, claro, solúvel em água até a concentração de 14 mg/ml. Sua ação farmacodinâmica é atuar como inibidor seletivo da recaptação de serotonina (IRSS's).

**Figura 4 - Fórmula estrutural da molécula de fluoxetina**



**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Quanto à farmacocinética, a fluoxetina é bem absorvida por via oral e concentrações plasmáticas máximas são alcançadas dentro de 6 a 8 horas após ingestão. Este fármaco se liga firmemente ao plasma. Metabolizada extensivamente pelo fígado, é largamente excretada pela urina e, em menor grau, pelas fezes. A fluoxetina possui tempo de meia-vida de excreção de quatro a seis dias e a de seu metabólito ativo em quatro a dezesseis dias (Prozac, 2024).

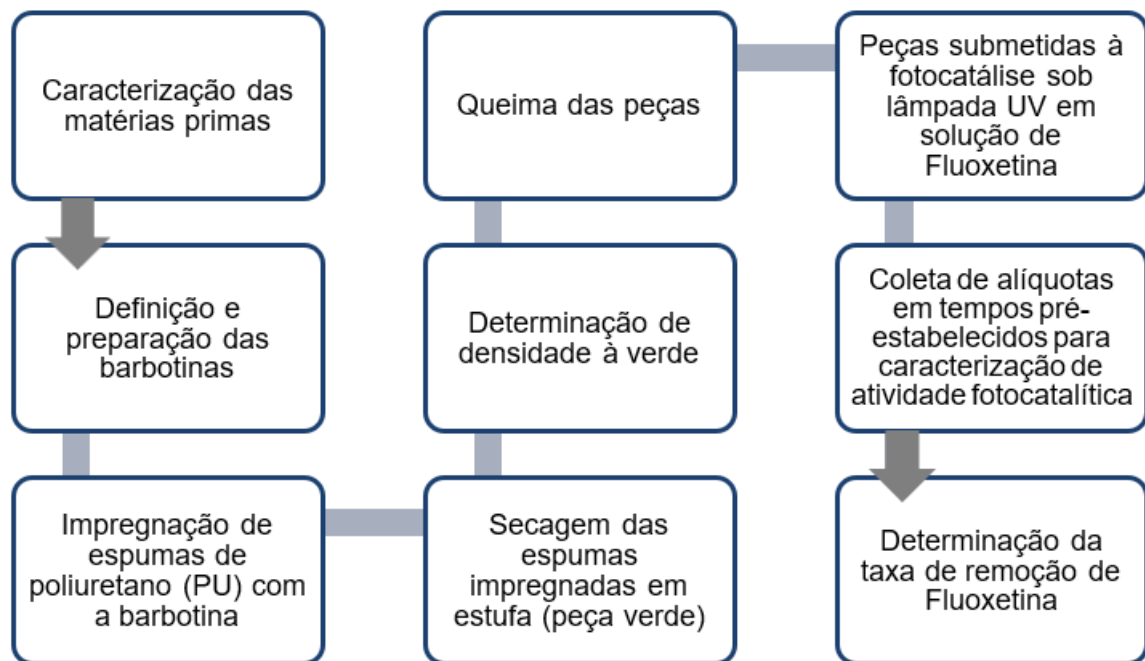
Este fármaco é considerado um composto orgânico ambientalmente persistente e um contaminante emergente, o qual tem despertado interesse em pesquisas de fotocatalise objetivando a oxidação química avançada em subprodutos de menor impacto e toxicidade ao meio (Malafatti *et al.*, 2021; Moreira *et al.*, 2020).

O alto consumo de antidepressivos tem levado residual de fluoxetina aos sistemas aquáticos. Na busca por mitigar o efeito deste fármaco no ambiente, a literatura descreve de modo qualitativo, formação de subprodutos com diferentes taxas, de acordo com o processo oxidativo utilizado (Kostich; Batt; Lazorchak, 2014; Moreira *et al.*, 2019). Estes intermediários apresentaram diferentes graus de toxicidade a plantas, e conseqüentemente em outros organismos vivos, de acordo com testes realizados em laboratório (Malafatti *et al.*, 2021). Apesar dos diversos trabalhos publicados sobre este assunto, ainda se têm muito a descobrir, tanto sobre os impactos em longo prazo, quanto no que diz respeito às possibilidades fotocatalíticas.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 5 mostra o fluxograma geral que ilustra, de forma sucinta, as principais etapas para a obtenção das peças porosas produzidas e caracterização da atividade fotocatalítica abrangidas nesta pesquisa.

**Figura 5 - Fluxograma referente ao processamento geral**



**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Para melhor compreensão do fluxograma, a metodologia desta pesquisa foi dividida em duas etapas distintas: a primeira, denominada Etapa A, envolveu desde a caracterização do ZnO até a produção de peças porosas baseadas no referido óxido; a segunda, denominada Etapa B, abrangeu as atividades relacionadas à aplicação das peças porosas.

### 5.1 ETAPA A

#### 5.1.1 Matérias primas e reagentes

Para a obtenção das peças porosas, foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- Óxido de Zinco (ZnO, 99% de pureza, Synth PA);
- Espuma de Poliuretano (PU) com diversas aberturas (ppi)

Os aditivos utilizados para a conformação das peças porosas via técnica de réplica são listados a seguir:

- Carboximetilcelulose (CMC, Endeka Ceramics)
- Álcool Polivinílico (PVA, Êxodo Científica, Hidrólise 86,5-89,5%; cinzas máx. 0,5%; ph (sol. 4%) 4,5-7; viscosidade 20,5-24,5 mPas; voláteis máx. 5%))
- Poliacrilato de Amônio (Disperlan LA, Lambra S/A),
- Glicerina (99,5% de pureza, Êxodo Científica)
- Polietilenoglicol (4000, Êxodo Científica; viscosidade cSt 110-158; peso molecular 3600 a 4400; pH (sol. 5%) 4,5-7,5; metais pesados máx. 5 ppm)
- Ácido oleico (PA, Êxodo Científica)

A caracterização do ZnO foi realizada a partir das seguintes técnicas:

- Calorimetria Exploratória Diferencial e termogravimétrica (DSC/TG), realizada em equipamento Netzsch Júpiter STA 449F3 (LabMat Poços de Caldas), 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. Os ensaios de DSC foram realizados com o intuito de se avaliar os eventos físico-químicos de cunho endo ou exotérmicos e possíveis alterações em função do aumento de temperatura;
- Fisissorção de Nitrogênio por B.E.T. na temperatura de 77K, para determinação da área de superfície específica, utilizando o utilizando o instrumento Gemini VII 3.03 do LabMat Poços de Caldas;
- Difração de Raios X (DRX), realizada no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL/MG, no campus de Alfenas/MG. Foi empregado tubo de cobre ( $K\alpha = 0,1542 \text{ nm}$ ), 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 Commitee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data*).
- Determinação do Band Gap do ZnO, por meio de Espectrofotômetro UV-VIS (CARY 70000 – AGILENT), numa faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, realizada no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Cabe salientar que os ensaios de DSC/TG, Fisissorção de Nitrogênio por B.E.T. e DRX foram realizados para o pó de ZnO sem processamento, já o *Band Gap* foi determinado após maceração da amostra porosa de ZnO.

Diferentes barbotinas foram preparadas - buscando-se a obtenção de um meio homogêneo, com as características adequadas - e caracterizadas, variando-se o teor de aditivos e concentração do ZnO, de modo a selecionar as condições otimizadas para o processamento por réplica, cujos estudos foram inicialmente desenvolvidos por Faria (Faria *et al.*, 2022). Esta etapa foi constituída de um trabalho bastante extenso que está detalhado no item 5.1. Na seção 5.1.2 estão detalhadas todas as etapas desenvolvidas, com informações de aditivos, suas concentrações e demais características do processo de obtenção das peças porosas.

Após conformação das amostras e secagem em estufa da marca Fanem – mod. 315 SE, a 90 °C por 24 h, determinou-se a densidade da peça verde das composições oriundas das diferentes barbotinas. O processo de queima subsequente foi realizado, em forno tipo mufla, variando-se as curvas e condições de queima, para eliminação dos aditivos orgânicos e do PU, visando a otimização da integridade física/resistência mecânica do produto obtido.

As queimas iniciais foram realizadas em temperaturas mais baixas, utilizando-se forno tipo mufla marca EDG 7000 3P-S na UNIFAL/MG; dada a insuficiência das temperaturas utilizadas, optou-se por queima em forno industrial (Togni S/A Materiais Refratários, localizada em Poços de Caldas/MG), onde foi possível atingir temperaturas mais elevadas, buscando melhor relação entre resistência mecânica e porosidade.

Esta etapa da pesquisa está descrita detalhadamente no item 5.1.2 – item esse que momentaneamente pode parecer uma discussão de resultados, porém estes são considerados preliminares e estão contidos em metodologia visto que não foram os dados usados na etapa 2 – foco desta pesquisa.

### **5.1.2 Obtenção das peças porosas: ajuste da formulação**

De modo a se determinar composição, porosidade e temperatura ótima para sinterização das peças alvo deste estudo, o passo inicial foi determinar a esponja ideal a ser usada em colagem de barbotina para obtenção de poros suficientemente bem definidos a fim de atender a necessidade da pesquisa. Por definição, quando maior o valor de ppi (*pores per inch*) de uma esponja, menor será a abertura dos poros.

Além das matérias primas e aditivos citados anteriormente, uma solução de fluoxetina a 10 mg/L, preparada a partir do Cloridrato de Fluoxetina -  $C_{17}H_{18}F_3NO$  (98,5%, Farmácia Santa Cecília), foi preparada e utilizada para os testes de fotodegradação.

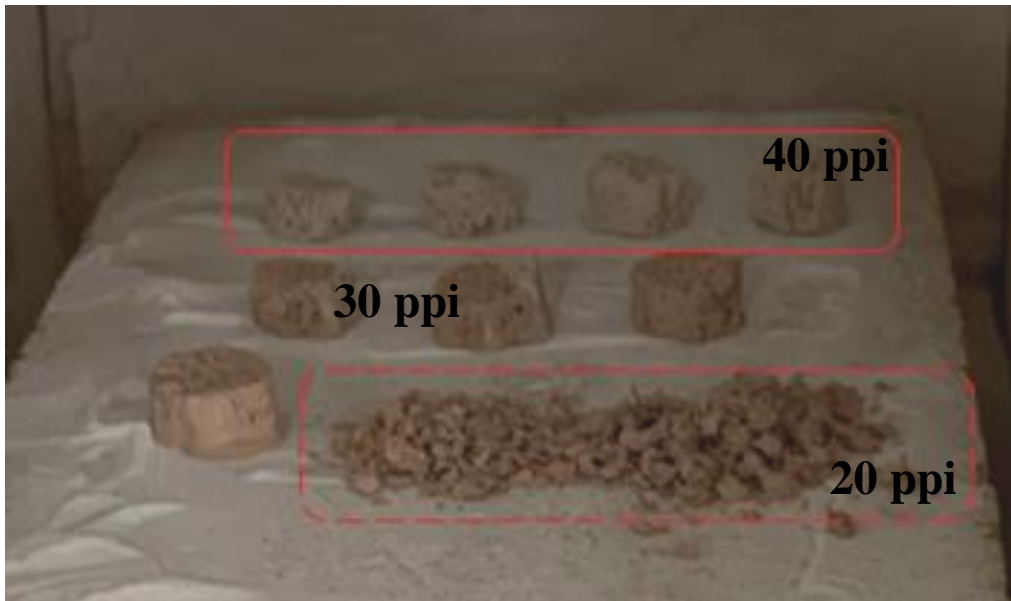
No estudo referente às esponjas, foi definido que se testariam as especificações de esponjas com 20, 30 e 40 ppi, visto que abaixo de 20 ppi os poros são muito grandes, o que afetaria o ganho de resistência mecânica da cerâmica após queima; por outro lado, se o número de ppi for muito elevado, quando a peça sofrer retração durante a queima, os poros acabam por reduzir a área disponível (sítio) de fotocatalise. As esponjas usadas foram: espuma de poliuretano branca 40 ppi comercial, espuma de poliuretano azul 30 ppi da marca Proespuma e espuma de poliuretano amarela 20 ppi da marca Bettanin – Sfreg.

Para um primeiro teste, a fim de conhecer o processo de obtenção de peças porosas pelo método de réplica, utilizou-se cerca de 30 ml de barbotina de argila já estabilizada (defloculada), disponibilizada pela Indústria Togni Materiais Refratários S/A para impregnação nas espumas.

As três espumas foram cortadas em círculos de 1 cm de diâmetro por 1 cm de altura, imersas na barbotina e passadas por uma calandra com abertura de 35% em relação à altura da espuma. Em seguida, foram submetidas a secagem em estufa a 90° C por 24h e então submetidas à queima em forno marca EDG 7000 3P-S a 650°C/120 min a uma taxa de aquecimento de 2°C/min para remoção dos orgânicos e a 1000°C/120 min a uma taxa de aquecimento de 1°C/min. Após resfriamento por taxa não-controlada (de forma natural até temperatura ambiente) obteve-se os corpos indicados na Figura 6.

Nas amostras com 20 ppi, à frente da imagem (linha pontilhada) a estrutura não suportou o processo de queima; já as demais, apesar de frágeis, permitiram observação, onde, por definição e tamanho de poro, foi escolhido a espuma azul da Proespuma, de 30 ppi, como a mais indicada para desenvolvimento dos corpos cerâmicos porosos à base de óxido, foco deste trabalho.

**Figura 6 - Corpos cerâmicos porosos obtidos por colagem de barbotina em espuma de poliuretano: 40 ppi (linha contínua), 30 ppi (sem contorno), 20 ppi (linha tracejada)**



**Fonte:** Elaborado pela autora (2024).

Após definição da matriz, o passo seguinte foi a determinação da composição da barbotina de ZnO. Inicialmente foi preparada uma barbotina com teor de 55% de ZnO (pó), 19,88% de solução de álcool polivinílico a 10% (p/p) – solução preparada com diluição à quente em manta de aquecimento (até atingimento de 80-90°C) e agitação moderada a partir de álcool polivinílico e 15,95% de água destilada, além da adição em menor escala de glicerina, Disperlan™, CMC (carboximetilcelulose), polietileno glicol e ácido oleico adaptado da tabela de composições encontrada na bibliografia de Storion (Storion, 2023). Com exceção do ZnO, os demais componentes se apresentavam em fase líquida.

A Tabela 1 mostra o percentual mássico da composição utilizada para a formulação da primeira barbotina de ZnO.

**Tabela 1 - Percentual mássico da composição utilizada para a formulação da primeira barbotina de ZnO**

Material	Porcentagem mássica
ZnO	55,00
Disperlan	2,03
glicerina	4,30
polietileno glicol	0,99
ácido oleico	0,43
solução CMC (1% m/m)	1,42
solução PVA (10% m/m)	19,88
água	15,95
Total	100

**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Após pesagem em balança de precisão - marca Gehaka mod. AG 200, mín. 10mg, erro 1mg - em recipiente de material plástico, com tampa, iniciou-se a formulação agitando o óxido, a água e o Disperlan. Como a quantidade de barbotina preparada foi pequena (100g, apenas o suficiente para testes de colagem por réplica de 10 peças de 10mm x 10mm x 10mm), não houve necessidade de agitação em moinho de bolas.

Não houve dificuldade na homogeneização, sendo realizada com uso de bastão de vidro e, posteriormente, com agitação manual do frasco. Pôde-se perceber que a mistura ficou homogênea e com brilho. Na sequência, adicionou-se os demais componentes e então foi observado que a barbotina nesta composição estava muito líquida. Diante do cenário descrito, o teor de ZnO foi elevado (dobrou-se o peso de ZnO da formulação), sem alteração de massa dos demais reagentes. Para isso, pesou-se mais 55g de ZnO e se adicionou ao recipiente, de modo gradativo. A mistura apresentou homogeneidade após adição complementar de ZnO e o aspecto de viscosidade atendeu à necessidade para colagem.

A Tabela 2 mostra o percentual mássico da composição utilizada para a formulação da barbotina de ZnO após duplicação da massa de óxido.

Pequenos cubos de 1 cm de aresta de espuma de poliuretano com abertura de 30 ppi foram imersos na barbotina, assim como cubos de igual dimensão, porém com abertura inferior (40 ppi) – conforme mostra a Figura 7.



**Tabela 2 - Percentual mássico da composição utilizada para a formulação da barbotina de ZnO após duplicação da massa**

<b>Material</b>	<b>Porcentagem mássica aproximada</b>
ZnO	70,97
Disperlan	1,5
glicerina	3
polietileno glicol	0,64
ácido oleico	0,28
solução CMC (1% m/m)	0,92
solução PVA (10% m/m)	12,83
Água	10,29
<b>Total</b>	<b>100</b>

**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

**Figura 7 - Espumas de poliuretano impregnadas com ZnO (peças antes da secagem)**



**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Três cenários foram testados nesta primeira colagem de barbotina em ZnO:

- Cenário 1: ambas esponjas (aberturas de 30 e 40 ppi), após impregnação com a barbotina foram calandradas à temperatura ambiente com abertura de 0,3 cm;
- Cenário 2: ambas esponjas, após impregnação com a barbotina foram calandradas à temperatura ambiente com abertura de 0,6 cm;
- Cenário 3: ambas esponjas, após impregnação com a barbotina não foram submetidas à calandra.

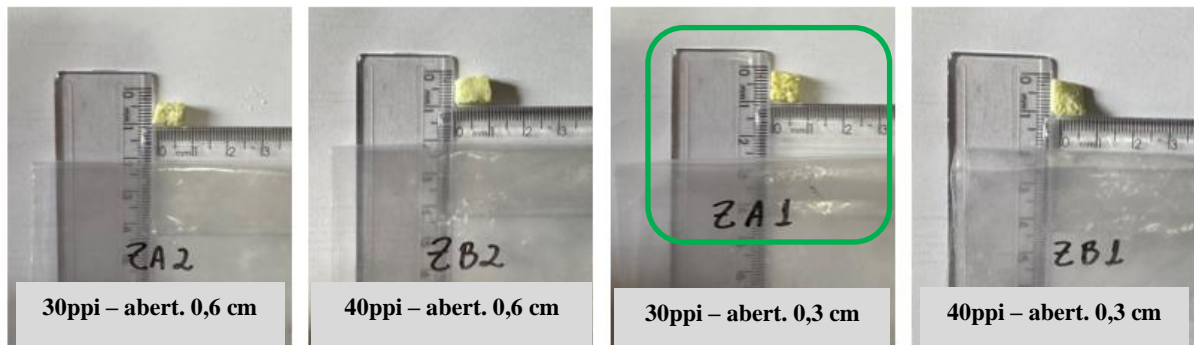
As amostras dos 3 cenários acima citados foram deixadas para secagem em estufa de a 90° C e, após 24h, passaram por queima na Indústria Cerâmica Togni Refratários S/A, localizada em Poços de Caldas. Inicialmente, as amostras foram submetidas a aquecimento até 650°C, com taxa de 1°C/min; atingida a temperatura desejada, permaneceu em patamar de temperatura por 2h. Em seguida, iniciou-se uma segunda rampa de aquecimento de 0,5°C/min até 1500°C e patamar de 2h. O resfriamento ocorreu em taxa de 1°/min até a temperatura ambiente.

Após tratamento térmico e retração da peça sinterizada em aproximadamente 35%, comparada à peça a verde, viu-se que as amostras dos cenários 2 e 3, corpos de prova com maior impregnação de barbotina na espuma não possuíam poros bem definidos, não atendendo o objetivo deste estudo. No cenário 1, as peças resultantes da espuma de 40 ppi também não apresentaram um resultado satisfatório em definição de poros. Buscando-se definir uma rota dentre os três cenários para prosseguir as análises, àquela obtida da espuma de 30 ppi (no cenário 1) indicaram ser uma possibilidade, com alguns poros interligados e relativamente definidos – sendo essa a rota definida para aprofundar os testes. Ainda foi possível observar que as amostras sofreram grande retração e apresentaram aspecto de excesso de temperatura na queima.

A Figura 8 mostra as peças obtidas por colagem de Barbotina (ZnO) em espuma de poliuretano para os casos citados anteriormente.

De acordo com os resultados obtidos no primeiro teste de queima de ZnO, realizou-se novo processamento, com a espuma de 30 ppi e com tratamentos térmicos abaixo de 1500°C, para minimizar o dano ao material (que aparentemente sofreu queima e retração excessivas).

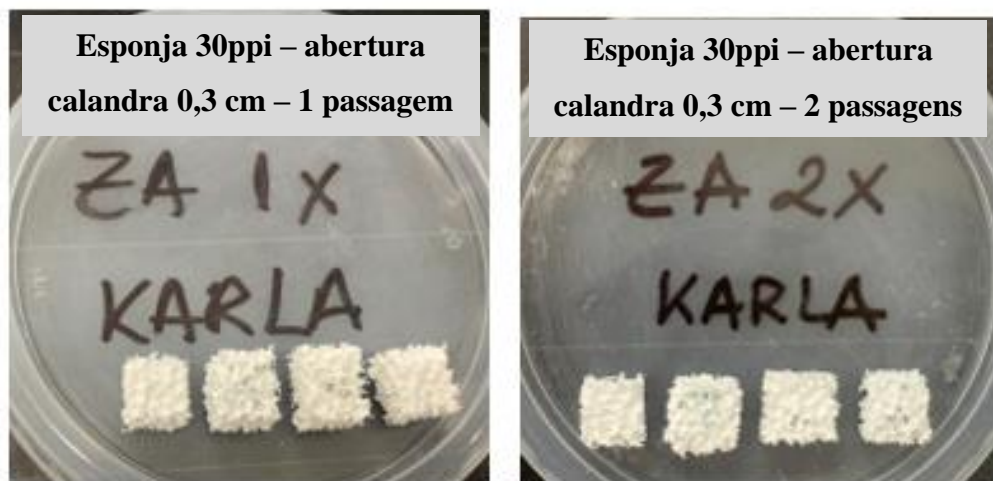
**Figura 8 - Colagem de Barbotina (ZnO) em espuma de poliuretano, onde a amostra ZA1 apresentou a melhor característica (espuma de 30 ppi, abertura 0,3 cm), sendo adotada para as demais etapas**



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Na tentativa seguinte, de obtenção de corpos porosos que atendam as premissas deste estudo, foram produzidas peças a partir da impregnação da espuma de 30 ppi, em cubos de 1 cm de aresta, passadas por calandra 1x (ZA1x) e 2x (ZA2x) em abertura de 0,3 cm. As amostras estão representadas na Figura 9.

**Figura 9 - Peças a verde obtidas por colagem de barbotina de ZnO**



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As amostras foram submetidas ao mesmo processo de secagem, a 90°C por 24h, seguida de processo de queima a 1300°, 1200°C e 1100°C Inicialmente, as amostras foram submetidas a aquecimento até 650°C, com taxa de 1°C/min; atingida a temperatura desejada, permaneceu em patamar de temperatura por 2h. Em seguida, iniciou-se uma segunda rampa de aquecimento de 0,5°C/min até temperatura final e patamar de 2h. O resfriamento ocorreu em taxa de 1°/min até a temperatura ambiente.

As amostras queimadas nas 3 temperaturas distintas, descritas anteriormente, mostraram similaridade em aparência. Todas as amostras apresentaram resistência ao tato e retração aproximada de 30% quando comparadas às peças a verde.

Assim sendo, a queima em temperatura de 1100°C seria a melhor escolha, visto que a busca por temperaturas mais baixas é interessante pelo aspecto econômico, desde que seja o suficiente para sinterização do corpo cerâmico.

Após a constatação da suficiência da temperatura de 1100°C para sinterização no forno da Indústria de Refratários, pensou-se utilizar o forno da marca EDG 7000 3P-S da UNIFAL/MG em 650°C/120 min a uma taxa de aquecimento de 1°C/min para remoção dos orgânicos e à 1000°C/120 min a uma taxa de aquecimento de 1°C/min e resfriamento por taxa não-controlada (de forma natural até temperatura ambiente) – sobre a taxa de aquecimento, 1°C é taxa mínima de incremento de temperatura deste equipamento.

Com a obtenção das peças a partir da barbotina de ZnO, conforme formulação descrita na Tabela 2, foi foram investigadas diversas condições de queima no forno EDG 7000 da UNIFAL/MG, conforme Tabela 3.

Espumas impregnadas em barbotina de ZnO foram submetidas a tentativas de queima, conforme a Tabela 3, mas sem sucesso. Várias amostras apresentaram aspecto visual bastante satisfatório, porém a resistência das peças não correspondeu à expectativa. As peças não resistiram ao toque, desfazendo-se. O motivo pelo qual o forno na UNIFAL-MG não respondeu eficazmente ao objetivo de sinterização, hipoteticamente se deu em função da temperatura real ter sido diferente (inferior) do forno utilizado na Indústria; assim, optou-se pela utilização do forno industrial para queima.

**Tabela 3 - Condições de queima investigadas no Forno EDG 7000 para queima de corpos cerâmicos porosos**

Temperatura (°C)	Taxa	Patamar (h)
0-650	1°C/min	2
650-1000	1°C/min	2
0-650	1°C/min	2
650-1050	1°C/min	4
0-650	1°C/min	2
650-1050	1°C/min	4
1050-1080	1°C/min	2

**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Novas barbotinas foram formuladas e preparadas a fim de obter um material com boas características antes e após queima. As barbotinas foram preparadas misturando inicialmente a água, o óxido e o Disperlan™ e, após homogeneização total, adicionado os demais componentes da formulação. O aspecto final apresentou brilho, homogeneidade e consistência para impregnação das esponjas e obtenção dos corpos cerâmicos porosos que foram utilizados neste trabalho. As imagens referentes aos corpos porosos obtidos e utilizados na etapa B são mostrados no item 6.1.2 – resultados e discussões.

Nessa etapa, após a obtenção das peças queimadas a serem utilizadas na Etapa B, determinou-se o percentual da densidade teórica atingida nas peças de ZnO. Para isso, pesou-se e mediu-se, após queima, cada amostra porosa, calculando-se sua densidade após queima. Sendo a densidade teórica do ZnO igual a 5,606 g/cm<sup>3</sup>, calculou-se o percentual da densidade teórica atingida, para se ter a magnitude da porosidade obtida.

## 5.2 ETAPA B

### 5.2.1 Caracterização Microestrutural (MEV)

A caracterização microestrutural foi realizada após a maceração parcial das amostras porosas sinterizadas de ZnO, de modo a se obter pequenos fragmentos a partir da peça original. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando-se equipamento da marca Leo -

Modelo: 440 - Detector SE1 - EHT: 15 kV, localizado no laboratório do Instituto de Química da USP de São Carlos/SP, foi realizada com o intuito de se observar a homogeneidade e características no material após sinterização.

### 5.2.2 Ensaios espectrofotométrico, fotocatalítico e cromatográfico

Para realização dos testes, 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% - farmácia Santa Cecília).

No primeiro ensaio – para caracterização da solução de fluoxetina com concentração de 10 mg/L usada na análise – realizou-se ensaio espectrofotométrico. A solução de fluoxetina, com concentração de 10 mg/L, foi submetida à leitura de absorvância (varredura *slow*) – sob temperatura de 20°C – no intervalo de comprimento de onda de 190 a 400 nm utilizando o equipamento Espectrometria de Absorção Cary 60 UV-Vis no laboratório da UNIFAL-MG, campus de Poços de Caldas. Esse ensaio foi realizado buscando confirmar o comprimento de onda a ser utilizado nas medidas cromatográficas.

Na etapa subsequente as propriedades fotocatalíticas foram caracterizadas a partir da imersão das peças cerâmicas porosas em solução de fluoxetina (FLX), por meio da leitura de variação da absorvância.

Antes de início do processo de fotodegradação, dois corpos cerâmicos porosos de ZnO foram submetidos à imersão, por 10 min., na solução de FLX. A solução também foi analisada sem a presença de um corpo cerâmico (“branco” do experimento). Estes testes foram realizados em um reator fotoquímico sob irradiação UV no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, *campus* de Poços de Caldas.

Para efeito de comprovação de eficácia de reuso das amostras todo o processo – preparo de solução aquosa, fotocatalise e leitura cromatográfica – foi repetido por cinco vezes em três sistemas (béqueres) – branco (solução de FLX sem a presença de um corpo cerâmico) e 2 béqueres de FLX com um corpo cerâmico de ZnO cada, ou seja, por batelada, foram submetidos três béqueres com 30 ml de solução de FLX no reator: um branco e dois com peças de ZnO. Todo o experimento foi feito sem agitação (devido à necessidade de garantir a integridade dos corpos porosos e simulando um processo em maior escala com leito fixo em batelada).

A cada ciclo, 3 béqueres foram preparados com 30 ml de FLX à 10 mg/L e coletadas alíquotas (2 ml) com a nomenclatura 00 (zero-zero), em seguida o catalisador cerâmico foi adicionado em 2 deles (imersão das peças cerâmicas porosas na solução de fluoxetina) e o

sistema foi submetido à ausência de luz através de envolvimento com papel alumínio e alocação ao abrigo da luz ambiente – este processo de adsorção em repouso foi aplicado por 10 min – após decorrido tempo pré-determinado, novas alíquotas (2 ml) foram coletadas com nomenclatura 0 (zero). Nesta etapa os béqueres foram submetidos ao reator fotoquímico sob irradiação UV, com quatro lâmpadas de vapor de mercúrio (Philips® Ultraviolet G15T8 15 W), um sistema de refrigeração com água circulante em uma bobina de cobre, através de um banho termostático (Solab® SL152/18) em pH de 6,5-7,0 e temperatura de 20°C no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, campus de Poços de Caldas. Alíquotas de 2 ml foram extraídas nos tempos de 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 minutos com interrupção de irradiação incidente no reator. As leituras das alíquotas foram realizadas posteriormente, através de picos registrados em gráficos no equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Para validação da efetividade fotocatalítica e análise de degradação, conforme citado anteriormente, foi realizada repetibilidade dos ensaios por 5 ciclos. Para análise do mecanismo de degradação da FLX, baseado nos processos catalíticos, as análises cromatográficas foram seguidas de acordo com método previamente desenvolvido por Moreira (MOREIRA, 2019); pelo programa de Química Analítica da UNIFAL- MG.

Os dois primeiros ciclos de análise foram conduzidos no equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) do laboratório da UNIFAL-MG de Poços de Caldas – HPLC UV-VIS – Agilent, 1220 Infinity LC, detector UV-VIS (205 nm), já os 3 demais ciclos, devido indisponibilidade do equipamento em Poços de Caldas, foram conduzidos no HPLC da UNESP de Araraquara - HPLC UV-Vis – Agilent, 1260 Infinity II, detector UV-VIS (205 nm), coluna Poroshel 120 – C-18, 4,6 x 100 mm, 4 µm.

As análises foram conduzidas utilizando uma fase móvel de ácido fórmico (AF) 0.001% e acetonitrila (ACN) grau HPLC sob um fluxo de 0,6 ml/min e gradiente: 0 – 4 min → 95% (AF) / 5% (ACN), 4 – 6min → 80% (AF) / 20% (ACN), 6 – 8 min → 40% (AF) / 60% (ACN), 8 – 9 min → 20% (AF) / 80% (ACN), 9 – 10 min → 50% (AF) / 50% (ACN) e 10 – 13 min → 95% (AF) / 5% (ACN) – importante enfatizar que todos os cinco testes fotocatalíticos foram realizados em Poços de Caldas, sob as mesmas condições de soluções, reator e vidrarias – apenas a leitura se deu locais diferentes, porém utilizando o mesmo método de análise (concentrações de fase móvel e gradientes de injeção).

Para quantificação do composto de FLX usou-se de curvas de calibração, obtidas inicialmente pela leitura de soluções de FLX de 1 a 10 mg/L (com variações de concentração a cada 1 mg/L) para interpretação das áreas integradas referentes aos picos emitidos pelos

equipamentos. As concentrações foram calculadas por meio das Equações 1 e 2, com seus respectivos coeficientes de correlação linear R:

$$\text{Equip. 1 (P. Caldas) - FLX (mg/L)} = (\text{área} + 206090) / 1,2728106; R^2 = 0,996 \quad (1)$$

$$\text{Equip. 2 (Araraquara) - FLX (mg/L)} = (\text{área} + 16,8707) / 0,05354; R^2 = 0,991 \quad (2)$$

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. conforme pré-estabelecido), as amostras foram lavadas em água micro filtrada e secas à 500°C, sob taxa de aquecimento de 3°C/min. com patamar de 10 min até 300°C e sob taxa de 5°C/ min. com patamar de 20 min em 500°C para eliminação de FLX adsorvida – cujo Ponto de Ebulição é de 395,1°C - (Prozac, 2020). Após o resfriamento das amostras, o processo de fotocatalise foi reiniciado para comprovação de eficácia no reaproveitamento do corpo cerâmico poroso.

A Figura 10 ilustra o processo utilizado nos ensaios para obtenção dos resultados do experimento.

**Figura 10 - Processo utilizado nos ensaios para obtenção de resultados**



**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

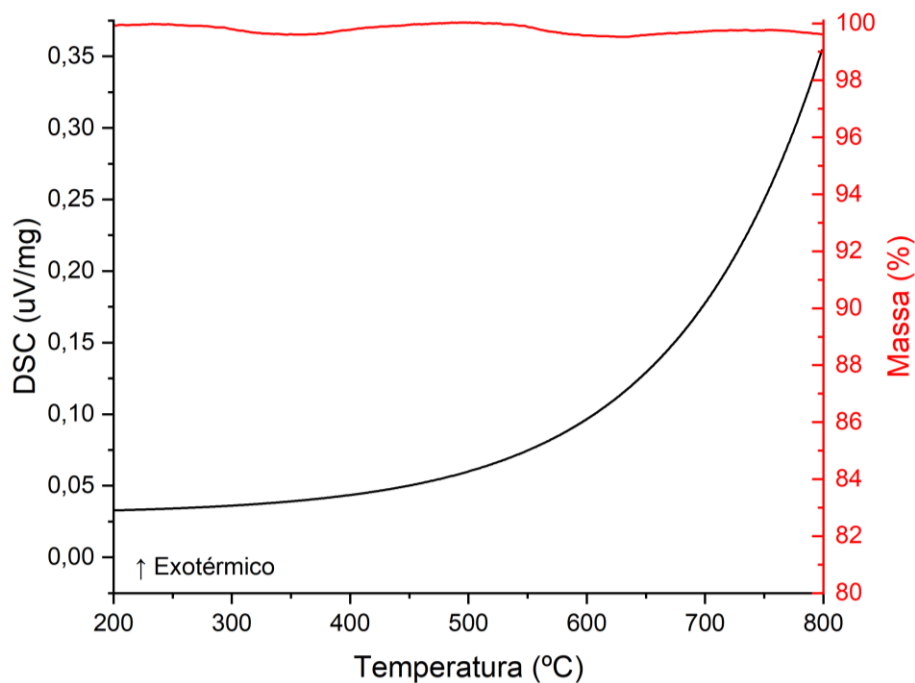
### 6.1 ETAPA A

#### 6.1.1 Caracterização do ZnO

Como já mencionado, análises de DSC/TG, B.E.T., DRX e *Band Gap* foram realizadas para caracterização do ZnO utilizado na preparação das peças porosas.

A Figura 11 ilustra o resultado de DSC/TG para o pó precursor ZnO, indicando que não há perda significativa de massa, sugerindo que o material é estável e não se decompõe na faixa de temperatura analisada. A curva preta do DSC mostra uma reação exotérmica na medida em que a temperatura aumenta, sugerindo que há uma discreta liberação de calor durante o processo de aquecimento. Esse comportamento pode estar associada à liberação de água adsorvida na superfície, que poderia contribuir para variações pequenas no DSC sem alterar a massa total, pois a quantidade seria muito pequena para ser detectada pelo TG. O aumento também pode estar associado a processos térmicos, como a reorganização da estrutura ou início de sinterização, que envolvem trocas de calor.

**Figura 11- DSC/TG do pó de ZnO**

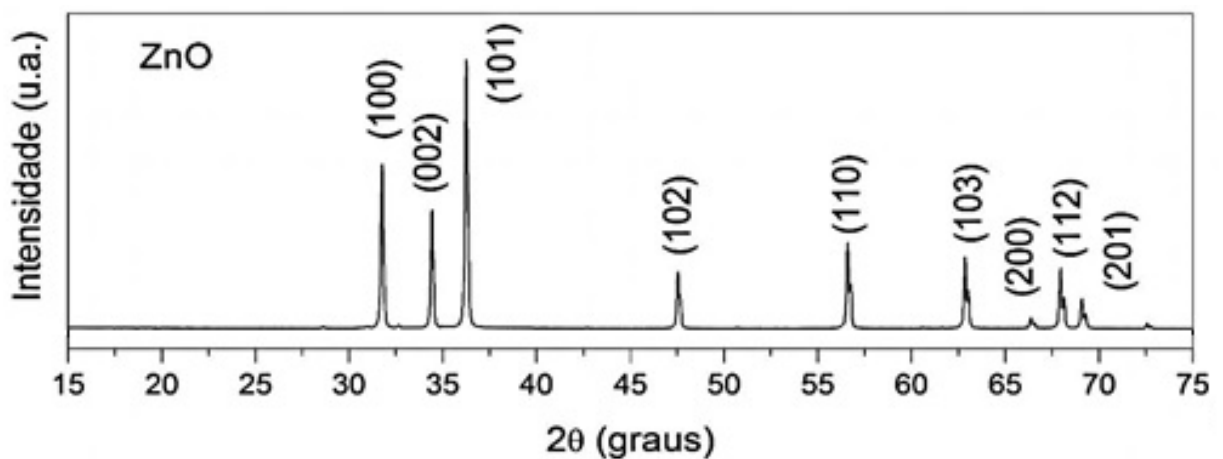


**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

A Figura 12 ilustra o resultado de DRX para o pó precursor ZnO, cuja área de superfície específica, determinada pelo método de B.E.T foi de 5,40 m<sup>2</sup>/g. Para confirmação das fases identificadas, fez-se uso de programa computacional. Nenhuma outra fase cristalina além daquelas já indexadas foi identificada.

O ZnO apresentou a estrutura do mineral Zincita ou do mineral Wurtzita, com classe estrutural normal Adamantina, resultado já esperado, uma vez que essa é a fase cristalina mais estável na temperatura ambiente.

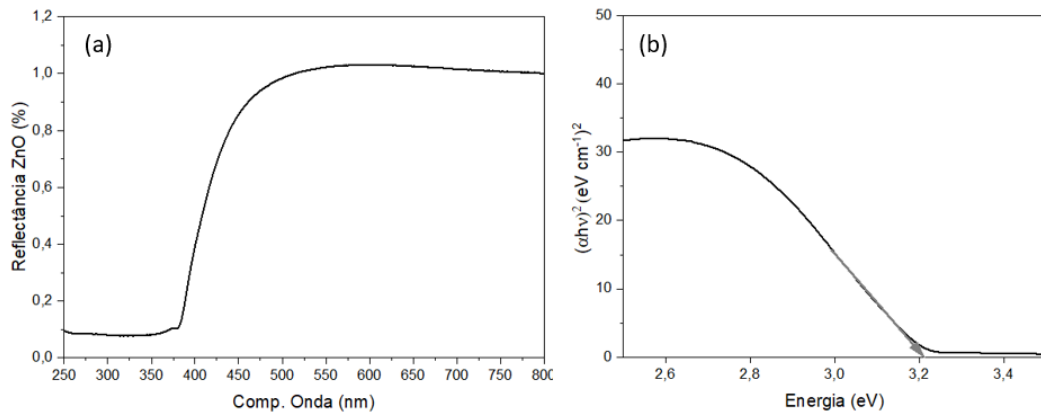
**Figura 12 - Difratoograma do pó de ZnO - comprovando a pureza do pó dentro dos limites detectáveis da técnica.**



**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

A determinação da energia do band gap do ZnO está mostrada na Figura 13 (b). A partir do gráfico de reflectância – Figura 13 (a) – foi calculado, pelo método de Tauc, espectros de absorção por energia de fóton e, através 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 (Le; Ahmandipour; Pung, 2020; Nguyen, N. T; Nguyen, V. A., 2020).

**Figura 13 - Espectro de reflectância difusa (%) em função do comprimento de onda (nm) para ZnO e gráfico modificado pelo método de Tauc para o ZnO**



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

### 6.1.2 Obtenção das peças porosas: ajuste da formulação

Após vários testes e otimização do processamento, uma barbotina de ZnO foi preparada a fim de obter um material com as características desejadas, antes e após queima. Para determinar o percentual da densidade teórica atingido pelo material (ZnO), foi calculada a densidade das peças porosas após queima, cujo valor médio foi de 1,318 g/cm<sup>3</sup>, o que representa aproximadamente 23,5% da densidade teórica do material. Medidas de porosidade aparente foram realizadas, mas os resultados foram inconclusivos devido à baixa diferença obtida entre as massas úmidas e secas. A formulação escolhida para a etapa B está indicada na Tabela 4.

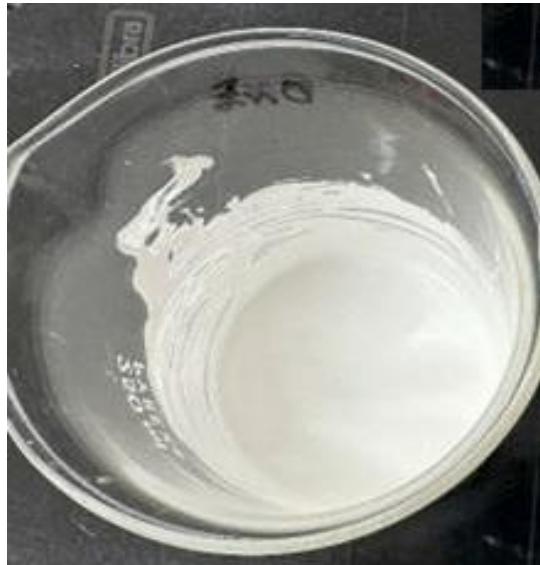
**Tabela 4 - Percentual mássico da composição utilizada para a formulação final da barbotina de ZnO**

Material	Porcentagem mássica (%)
ZnO	67,49
Disperlan™	3,79
glicerina	1,63
polietileno glicol	1,08
ácido oleico	0,38
solução CMC (1% m/m)	1,25
solução PVA (10% m/m)	16,25
água	8,13
Total	100

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

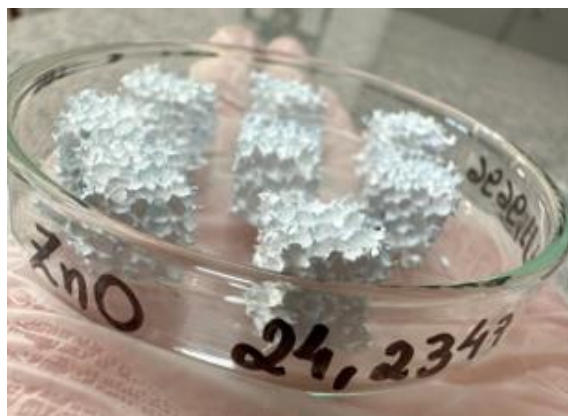
A barbotina preparada apresentou brilho, homogeneidade e consistência satisfatórios para impregnação nas esponjas. A Figura 14 traz uma imagem da barbotina obtida e a Figura 15 mostra as espumas de PU de 30 ppi cortadas em cubos de 1 cm de aresta e impregnadas nas barbotinas, passadas 1x por calandra em abertura de 0,3 cm.

**Figura 14 - Barbotina de ZnO utilizadas para impregnação das peças finais**



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

**Figura 15 – Barbotina impregnada nas peças de PU**



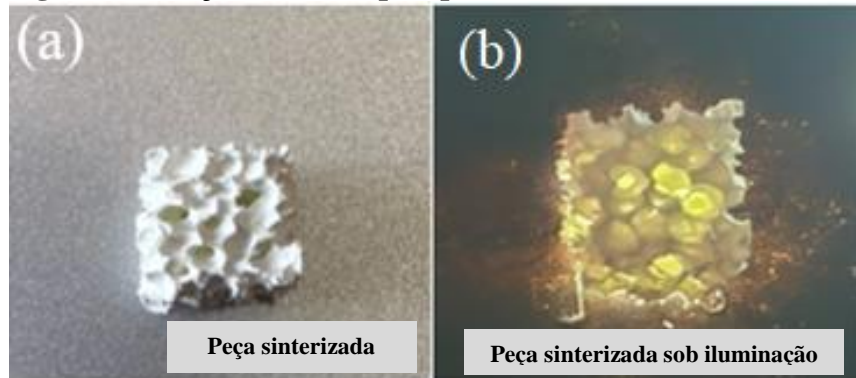
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Após 24 horas de secagem em estufa, as peças foram submetidas ao processo de queima a 1000°C. Inicialmente, as amostras foram submetidas a aquecimento até 650°C, com taxa de 1°C/min; atingida a temperatura desejada, permaneceu em patamar de temperatura por 2h. Em seguida, iniciou-se uma segunda rampa de aquecimento de 0,5°C/min até temperatura

final de 1000°C e patamar de 2h. O resfriamento ocorreu em taxa de 1°/min até a temperatura ambiente.

A Figura 16 mostra uma das peças de ZnO produzidas (a) sem iluminação e (b) com iluminação para destacar a porosidade obtida.

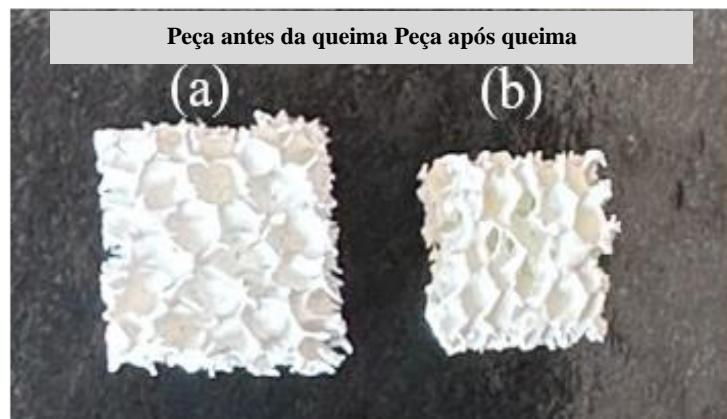
**Figura 16 - Peças de ZnO após queima**



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Após tratamento térmico, observou-se retração da peça sinterizada de ZnO (Figura 17b) em aproximadamente 35% (calculada através das medidas de altura x larguras), comparada à peça a verde (Figura 17a).

**Figura 17- Comparação das peças de ZnO (a) antes e (b) após queima**



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As peças finais apresentaram boa resistência mecânica para o manuseio e o aspecto visual (porosidade elevada) atendeu ao propósito da pesquisa, aptas aos testes de fotodegradação.

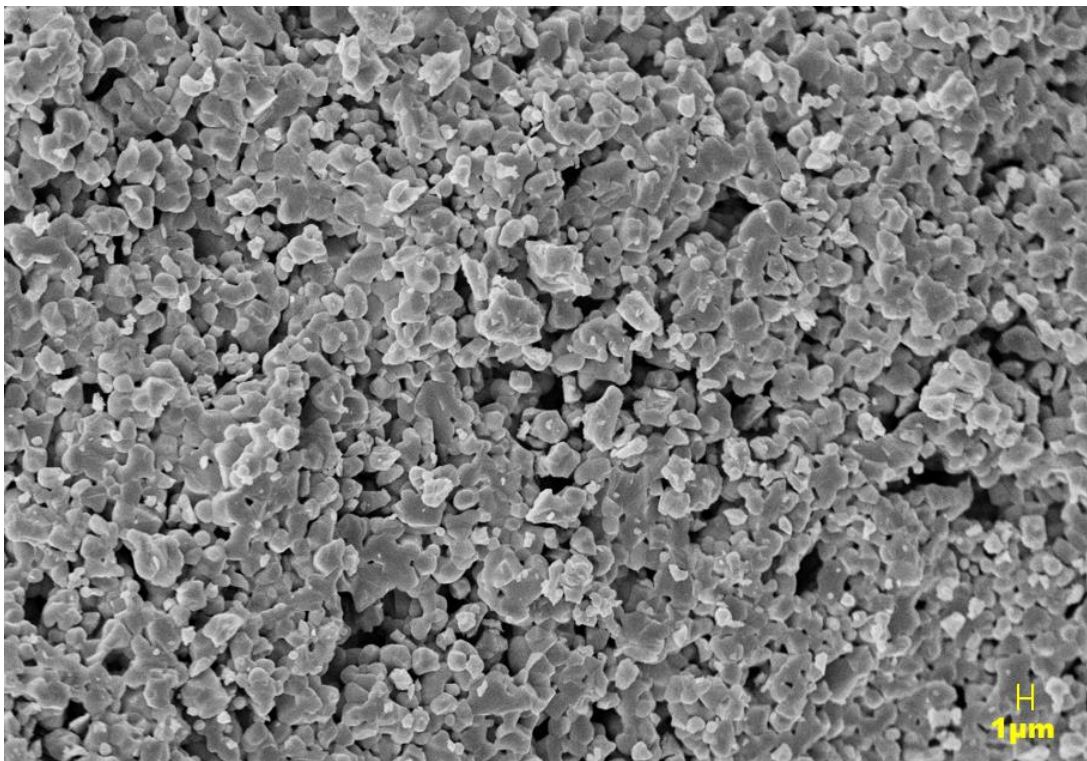
## 6.2 ETAPA B

### 6.2.1 Caracterização Microestrutural (MEV)

As Figuras 18 a 20 fornecem imagens do ZnO macerado parcialmente (formando “agregados”); em diferentes ampliações, para visualização da microestrutura.

Por meio da Figura 18 é possível notar, ainda que esteja sendo observado um “pedaço” da amostra, uma distribuição homogênea de poros, bem como tamanho e distribuição parcialmente homogênea de grãos. A geometria arredondada dos grãos indica que a sinterização não foi completa na amostra e que, para atingir o último estágio de sinterização, 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.

**Figura 18 - Imagem de MEV (magnitude 5000x) para amostra macerada de ZnO**



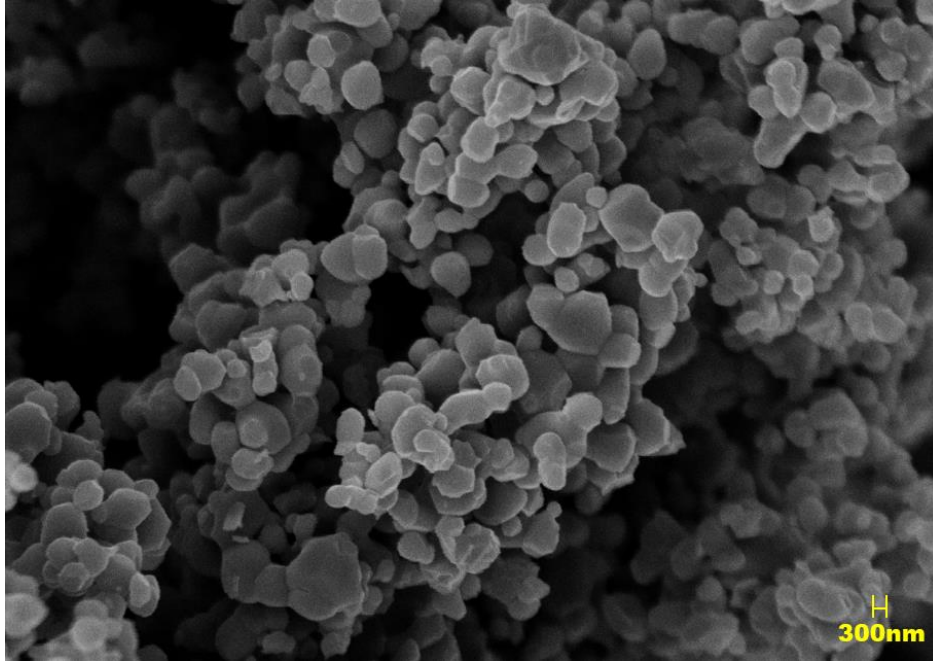
**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Observa-se ainda, por meio das Figuras 19 e 20 que, apesar de algumas regiões apresentarem a formação de agregados, no geral, a amostra indica que os tamanhos de grãos



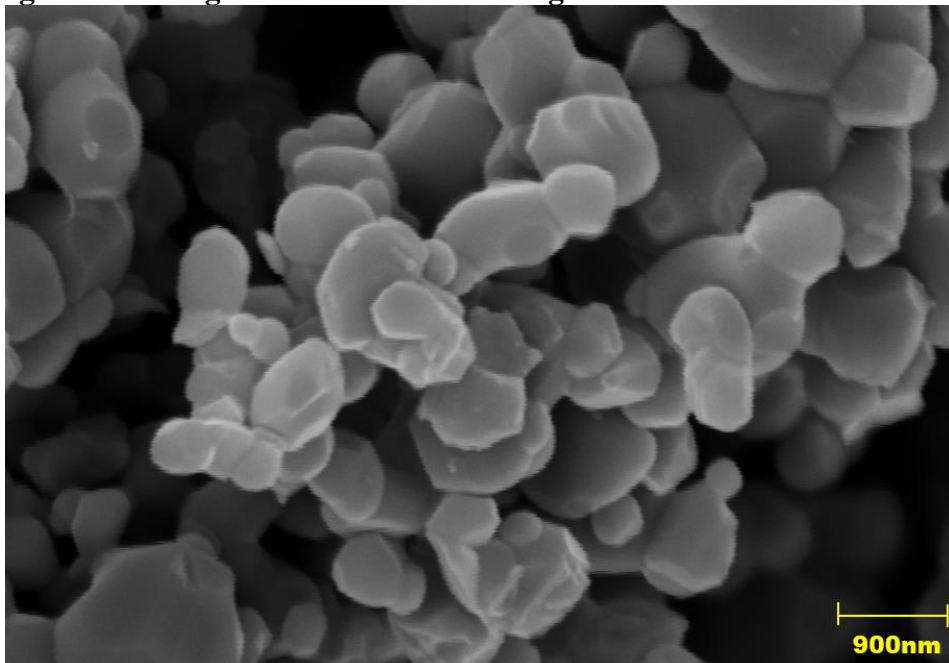
(diâmetros) variaram, majoritariamente, entre 300 e 900 nm. Como já mencionado, é fundamental buscar o equilíbrio entre a sinterização completa do material e o manutenção da porosidade; sendo assim, a técnica de réplica utilizada para a obtenção das peças de ZnO mostrou-se adequada; aliada a esta, as condições de sinterização favoreceram a obtenção de uma microestrutura com elevada exposição de área de superfície específica para aplicações em fotocatalise.

**Figura 19 - Imagem de MEV - ZnO - Mag. 20.000x**



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

**Figura 20 - Imagem de MEV - ZnO - Mag. 50.000x**



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

## 6.2.2 Ensaios espectrofotométrico, fotocatalítico e cromatográfico

Como anteriormente mencionado, ensaios espectrofotométrico, fotocatalítico e cromatográfico foram realizados para caracterização da solução de FLX e verificação da atividade fotocatalítica das peças de ZnO.

- Ensaio espectrofotométrico: solução de FLX, com concentração de 10 mg/L, foi submetida à leitura de absorvância sob temperatura de 20°C – no intervalo de comprimento de onda de 190 a 400 nm utilizando o equipamento Espectrometria de Absorção Cary 60 UV-Vis no laboratório da UNIFAL-MG, campus de Poços de Caldas, o que permitiu a identificação do composto em 215 nm, consoante à literatura que exprime a faixa de 200 – 230 nm como sendo a faixa ótima para leitura da FLX (Pyka-Pajak, 2022) – confirmando a faixa de trabalho do detector UV-VIS posteriormente utilizada nas leituras de cromatografia líquida.
- Ensaio fotocatalítico: solução de FLX, com concentração de 10 mg/L, foi preparada e adicionada em três béqueres na quantidade de 30 ml cada, sendo que um béquer seguiu apenas com a solução e em dois deles foi adicionado corpo cerâmico poroso de ZnO – cubo com arestas de 1 cm.

Previamente à exposição sob reator de irradiação UV, os béqueres foram colocados ao abrigo da luz por 10 min. como preparo para início do ensaio fotocatalítico – antes e após este procedimento, alíquotas foram coletadas e armazenadas em *vial* âmbar, garantindo a integridade e proteção da solução para obtenção dos resultados de concentração de FLX na análise cromatográfica.

Os béqueres foram submetidos a reator fotoquímico sob irradiação UV, com quatro lâmpadas de vapor de mercúrio (Philips® Ultraviolet G15T8 15 W) no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, campus de Poços de Caldas e alíquotas, de 2 ml, foram extraídas nos tempos subsequentes de 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 minutos com interrupção de irradiação incidente no reator durante a coleta. Todo o experimento foi feito sem agitação (devido à necessidade de garantir a integridade dos corpos porosos e simulando um processo em maior escala com leito fixo em batelada).

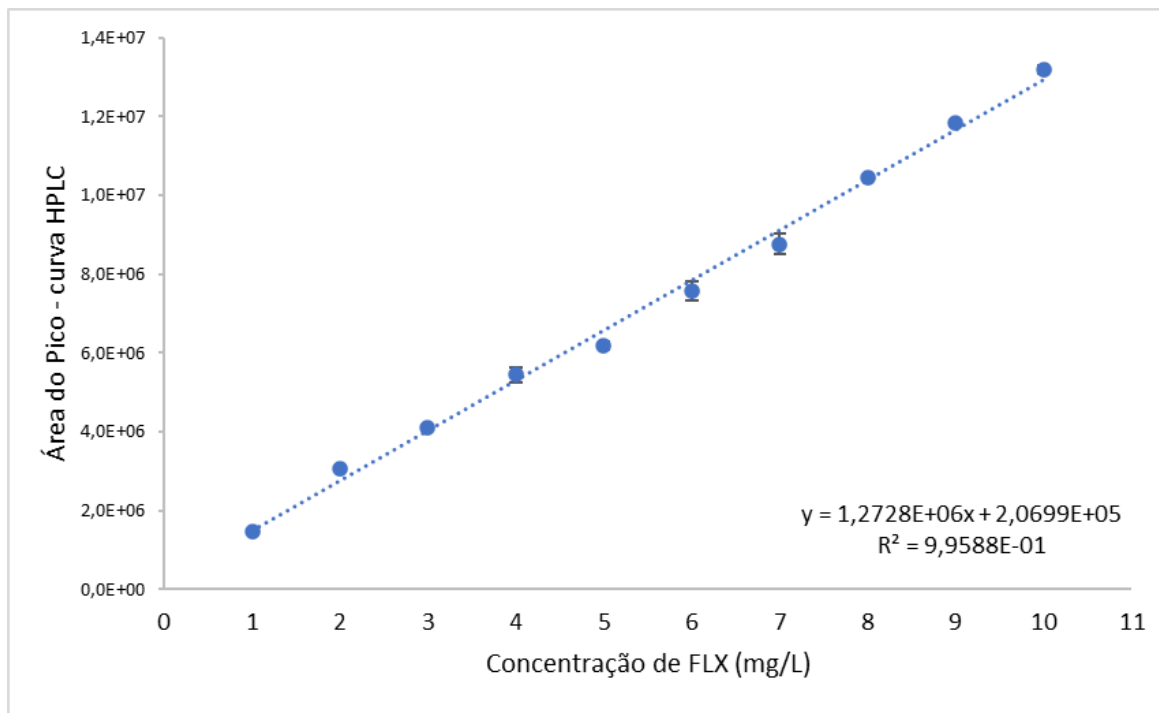
Esta etapa se repetiu por cinco vezes para comprovação de eficácia no reaproveitamento do corpo cerâmico poroso – ao término de cada ciclo fotocatalítico as peças de ZnO foram lavadas em água micro filtrada e submetidas a 500°C para eliminação de FLX – cuja decomposição ocorre em 395,1°C.



- Ensaio cromatográfico: para início desta etapa, soluções de FLX foram preparadas para construção da curva de calibração de FLX. Estas soluções de diferentes concentrações foram analisadas por cromatografia (HPLC).

A Figura 21 ilustra o resultado destas análises através da curva de calibração obtida por meio da leitura, em triplicata, de solução de FLX em concentração de 1, 2, 3..., 10 mg/L. Posteriormente foi obtida a equação da reta – equação utilizada para cálculo de concentração de FLX após fotocatalise.

**Figura 21 - Curva de Calibração - Cloridrato de Fluoxetina**



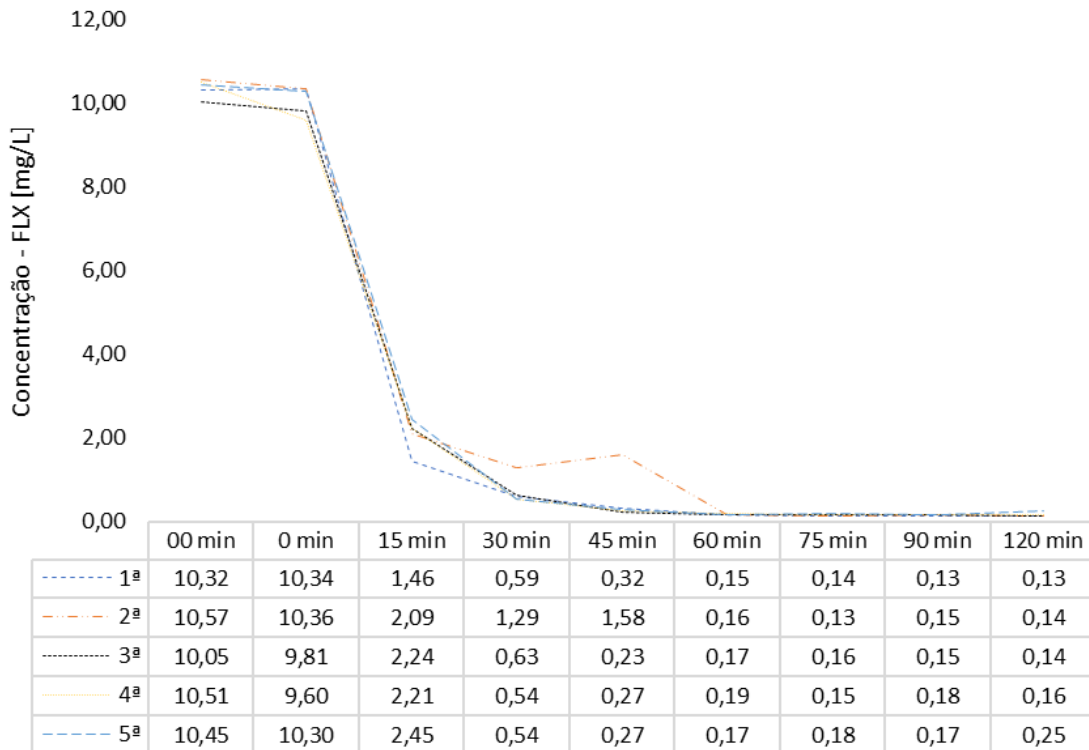
**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Após o fim de cada ciclo fotocatalítico, os *vials* com amostra foram submetidos em leitura cromatográfica. A seguir serão apresentados gráficos que mostram a concentração de FLX (eixo y) nos cinco ciclos de análise através do tempo de exposição UV, em minutos (eixo x), considerando sempre início das análises (amostra tempo zero) com concentração de 10 mg/L de FLX.

Os dados encontrados após análise cromatográfica mostram que a FLX degrada cerca de 80% de seu volume nos primeiros 15 min. pelo processo de fotólise (béquer sem peça de ZnO), sob exposição UV, e após 60 min. de exposição, considerando o desvio padrão e de acordo com os dados observados na análise realizada, não se considera mais presença considerável da molécula de FLX na solução, conforme Figura 22, que mostra o gráfico de

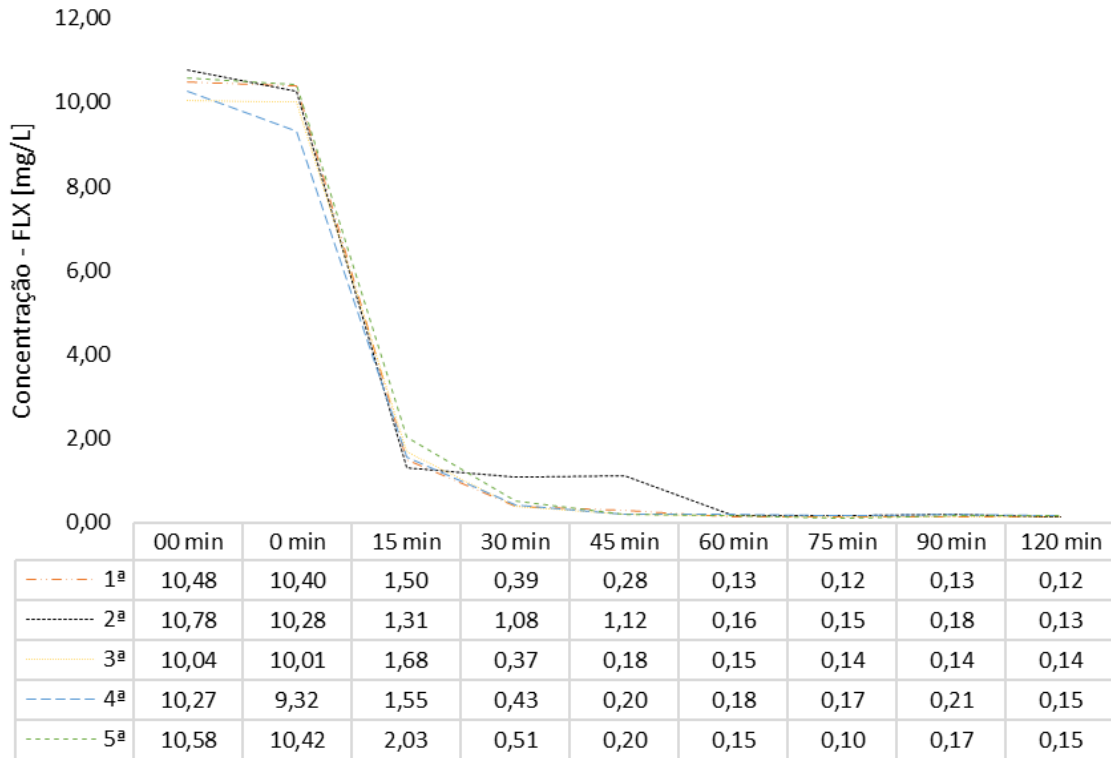
concentração de FLX em função do tempo de exposição da solução sob irradiação UV. Cada cor de linha pontilhada/tracejada no gráfico representa um dos 5 ciclos realizados de fotólise.

**Figura 22 - Gráfico de Fotólise da Fluoxetina**

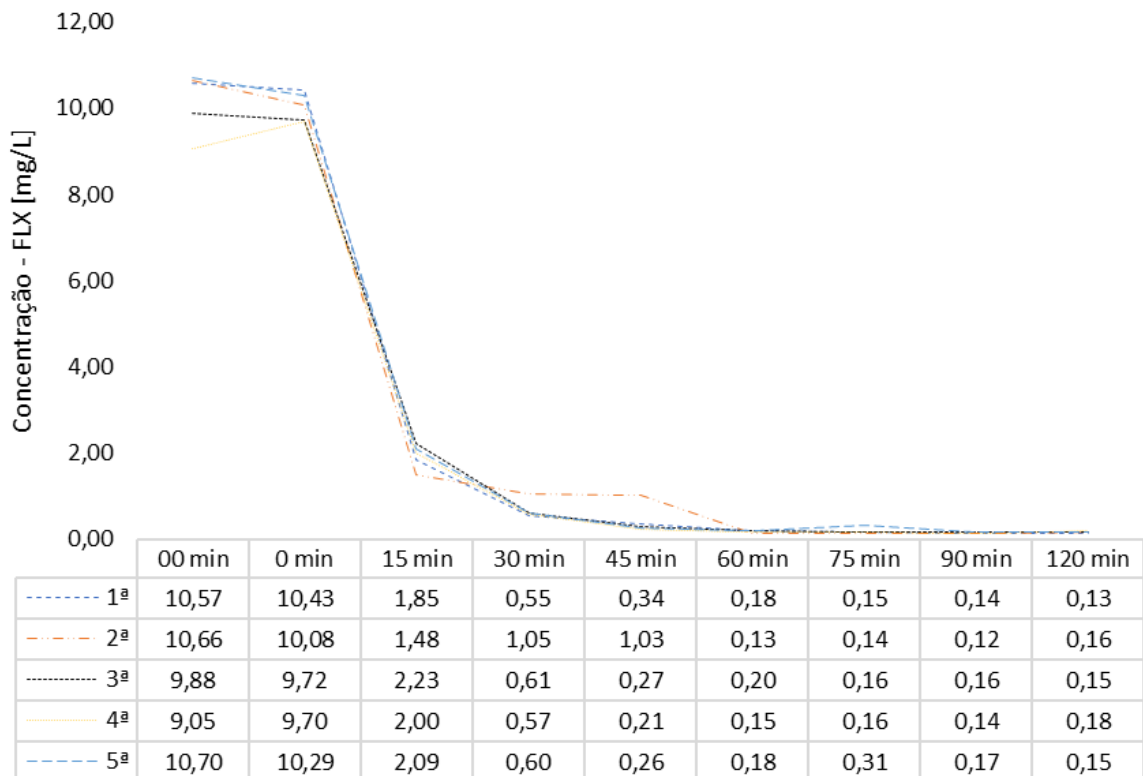


**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Quando há presença de um corpo catalisador (ZnO) na solução, os dados encontrados após a análise cromatográfica mostram que a FLX degrada cerca de 85% de seu volume nos primeiros 15 min. pelo processo de fotocatalise, sob exposição UV, e após 60 min. de exposição, considerando o desvio padrão e de acordo com a análise realizada, não se considera mais presença considerável de FLX na solução, conforme Figuras 23 e 24 que mostram o gráfico de concentração de FLX em função do tempo de exposição da solução sob irradiação UV. Cada cor de linha pontilhada/tracejada no gráfico representa um dos 5 ciclos realizados de fotocatalise.

**Figura 23 - Gráfico de Fotocatálise da Fluoxetina com presença de ZnO – amostra 1**

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

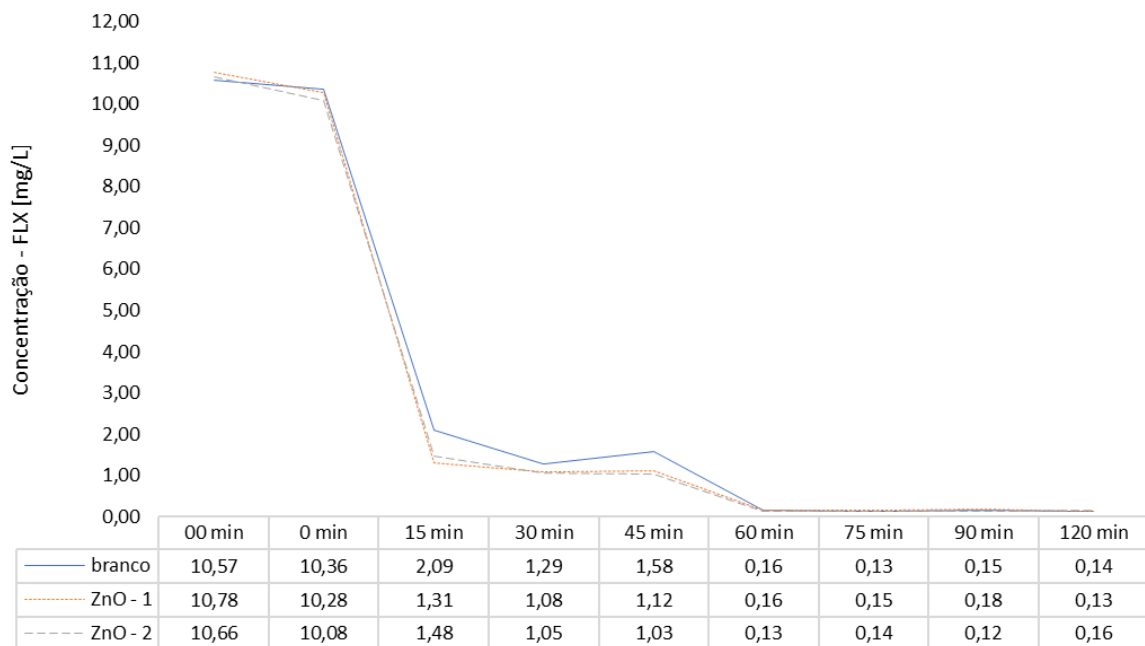
**Figura 24 - Gráfico de Fotocatálise da Fluoxetina com presença de ZnO – amostra 2**

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Pode-se observar que o processo de reuso das amostras (nos 5 ciclos) não prejudicaram a atividade, visto que não há alterações expressivas de concentração de FLX de um ciclo para outro.

Avaliando comparativamente a análise cromatográfica das 3 situações – branco, ZnO – 1 (amostra 1) e ZnO – 2 (amostra 2) observa-se que a concentração de FLX é reduzida mais rapidamente (cerca de 30%) sob a presença do ZnO – conforme Figura 25: concentração de FLX em função do tempo de exposição da solução sob irradiação UV. Cada cor de linha pontilhada/tracejada representa uma das condições – sem e com peça de ZnO.

**Figura 25 - Gráfico de Fotólise/Fotocatálise da Fluoxetina**

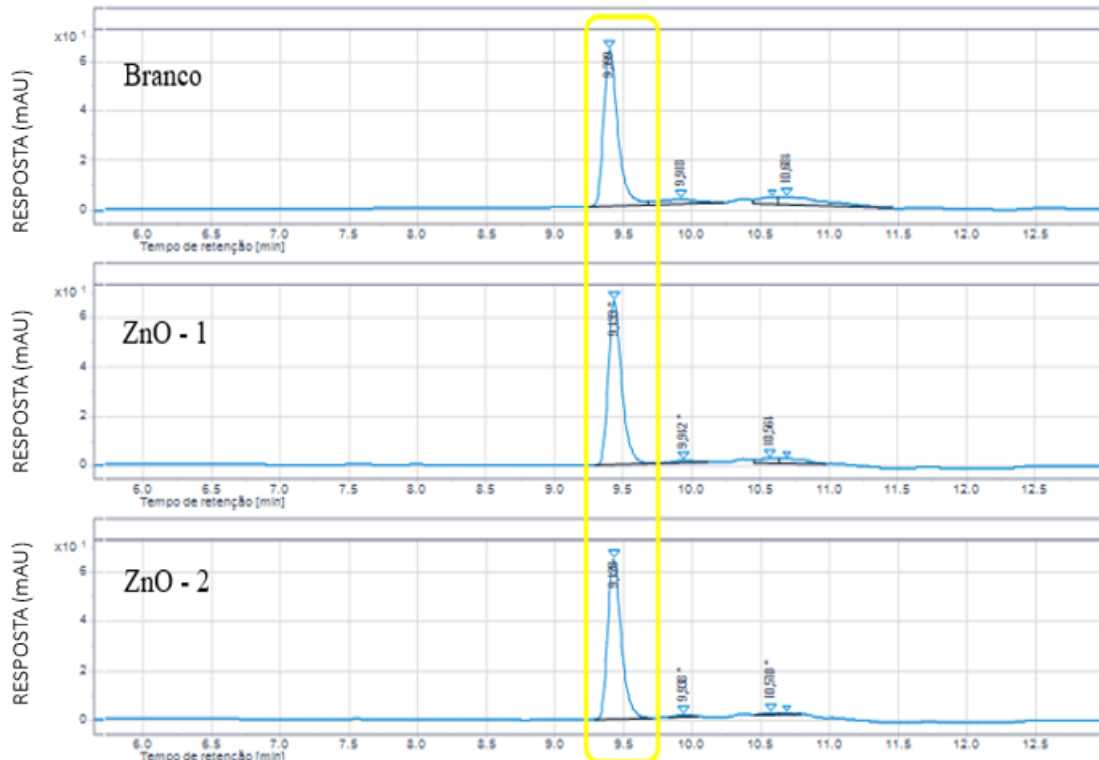


**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Em todos os ciclos o perfil é similar; deste modo, os dados evidenciam que a atividade fotocatalítica oferece maiores taxas de remoção de FLX. Em geral, os primeiros 15 minutos trazem uma expressiva redução de concentração e, após 60 min., os valores encontrados na leitura de concentração de FLX 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 FLX, os subprodutos gerados durante o processo foram avaliados e os dados foram comparados.

Após decorridos 9,4 min (tempo de retenção da FLX no método utilizado) foi possível extrair a FLX, conforme Figura 26 – os gráficos representam: branco, ZnO - 1 e ZnO – 2, respectivamente.

**Figura 26 - Cromatografia – amostras antes da exposição UV**

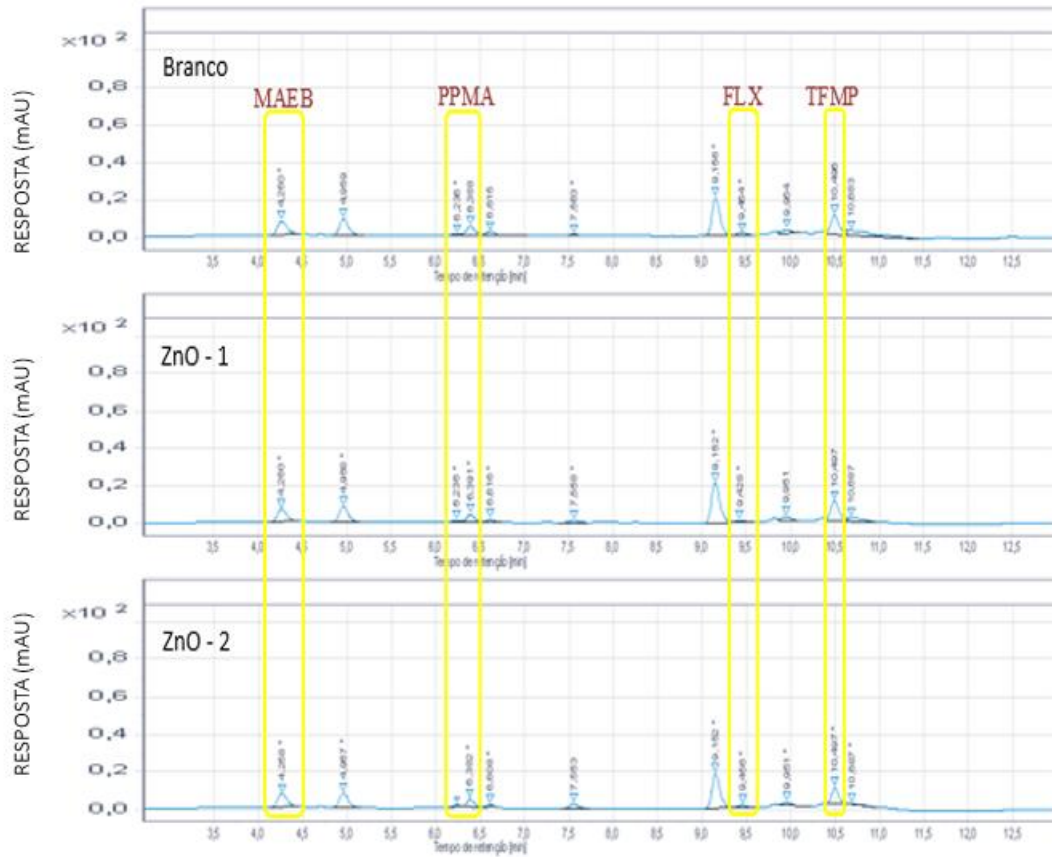


**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Após decorridos 45 min de irradiação, identificou-se vários subprodutos, dentre eles MAEB (álcool  $\alpha$ -[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 (LEYVA, 2019; MOREIRA, 2019; SERNA-GALVIS *et al.*, 2016) e os picos de FLX já não mais aparecem. De acordo com a Figura 27, os gráficos representam: branco, ZnO - 1 e ZnO - 2 respectivamente.

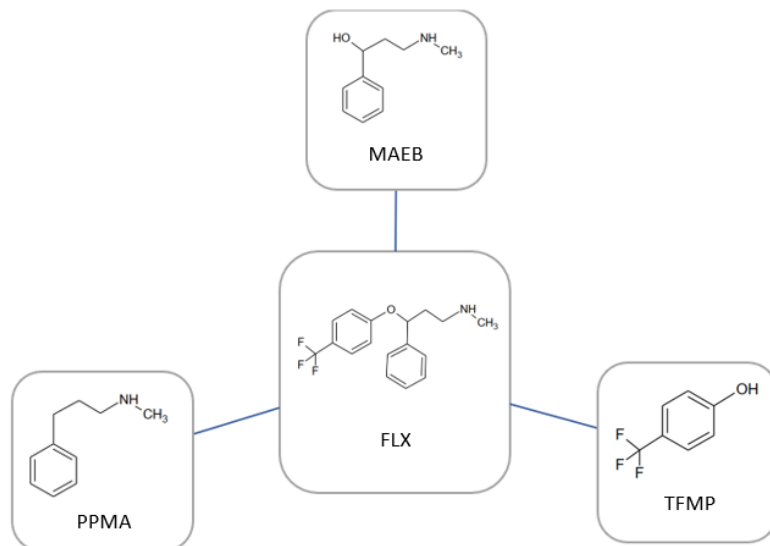
Estes subprodutos se formam independentemente da presença dos corpos cerâmicos porosos. A Figura 28 mostra as fórmulas estruturais da fluoxetina e seus subprodutos denominados MAEB; PPMA e TFMP.

**Figura 27 - Cromatografia – amostras após 45 min. de exposição UV – geração de subprodutos da FLX**



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

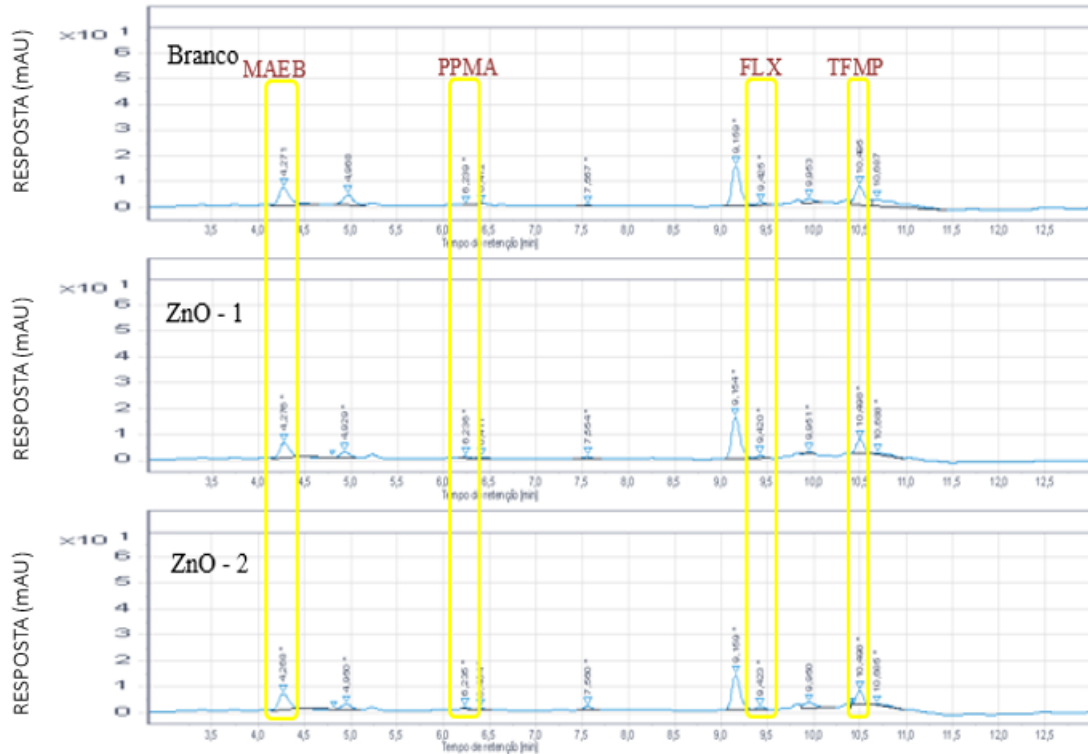
**Figura 28 – Molécula de FLX (ao centro) e alguns de seus subprodutos gerados durante processo de degradação da molécula sob exposição UV**



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Após decorridos 120 min de irradiação, identifica-se ainda a presença dos subprodutos, porém em menores quantidades, conforme Figura 29.

**Figura 29 - Cromatografia – amostras após 120 min. de exposição UV -- geração de subprodutos da FLX**



**Fonte:** Elaborada pela autora (2024).

Como o ensaio objetivou avaliar FLX, 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 havia mais fluoxetina na solução – os subprodutos vão sendo formados e reduzindo conforme o tempo de exposição é transcorrido, independentemente da presença das peças de ZnO.

## 7 CONCLUSÕES

A otimização na formulação e no preparo das barbotinas utilizadas na conformação pela técnica de réplica permitiu, aliada ao estudo das condições de queima também otimizadas, a obtenção de materiais a base de ZnO com elevada porosidade e resistência mecânica adequada à manipulação e utilização nos ensaios. O processo de fabricação adotado permitiu obter peças com diferentes geometrias e tamanhos, ampliando o leque de aplicações com ZnO.

Segundo o ensaio de caracterização microestrutural do material pós-sinterização, identificou-se uma distribuição homogênea de poros, bem como tamanho e distribuição parcialmente homogênea de grãos. Com geometria arredondada de grãos, observou-se que a sinterização parcial foi um preceito no manutenção de poros, o que é desejável dentro do escopo desta pesquisa. 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.

Por fim, a partir da observação dos aspectos analisados, pode-se perceber que a presença de ZnO na solução de FLX 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 FLX já não mais permitiu quantificação pelo método utilizado, mas é possível identificar vários subprodutos da fotodegradação que, se repetem tanto na presença quanto na ausência das peças de ZnO, comprovando assim que a presença deste óxido não prejudicou os resultados obtidos. Repetidos cinco ciclos do experimento, constatou-se a possibilidade de reutilização, com eficácia, das amostras porosas através da fotocatalise, mostrando potencial efetividade para aplicação em outros processos, além do descrito nesta pesquisa.



## **8 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Este estudo visou colaborar no entendimento sobre o efeito do ZnO como fotocatalisador, fornecendo informações relevantes à temática de degradação de fármacos como uma alternativa de tratamento capaz de eliminar contaminantes emergentes com efeitos adversos sobre a vida do ecossistema em diferentes matrizes hídricas.

Dado os fatos expostos e analisados previamente, pode-se concluir que peças maiores ou uma maior quantidade de peças acarretaria resultados otimizados. Sendo assim, uma sugestão para trabalhos futuros seria a realização de ensaios com peças porosas de ZnO em diferentes configurações, com possibilidade de agitação do sistema, para uma maior efetividade dos sítios de atividade, e testes de adsorção/dessorção dos fármacos nas cerâmicas, onde fenômenos poderiam ser mais bem interpretados no que se refere a temática envolvida.

## REFERÊNCIAS

- AUS DER BEEK, T. et al. Pharmaceuticals in the environment — Global occurrences and perspectives. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s. l.], v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1002/ETC.3339>>. Acesso em: 07 jan. 2023.
- BARNES, H. A. **A handbook of elementary rheology** - University of Wales. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000 – cap. 1-2, p. 1-9.
- BENAMARA, M. et al. Enhanced photocatalytic removal of cyanotoxins by Al-doped ZnO nanoparticles with visible-LED irradiation. **Toxins**, [s. l.], v. 13, p. 66-79, 2021. Disponível em: <<http://doi.org/10.3390/toxins13010066>>. Acesso em: 09 jan. 2023.
- CAMPOS, M. F. **Fotocatalisadores Magnéticos ZnO-Ag/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Aplicados na Degradação de Ibuprofeno**. 2021. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2021. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/27580>>. Acesso em: 05 abr. 2023.
- CARBALLA, M. et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, [s. l.], v. 38, n. 12, p. 2918–2926, 2004. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.WATRES.2004.03.029>>. Acesso em: 05 mar. 2023.
- CARDOSO, O.; PORCHER, J. M.; SANCHEZ, W. Factory-discharged pharmaceuticals could be a relevant source of aquatic environment contamination: Review of evidence and need for knowledge. **Chemosphere**, [s. l.], v. 115, n. 1, p. 20–30, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.004>>. Acesso em: 05 jan. 2023.
- CARVALHO, G. A. de; CHINELATTO, A. S. A. Obtenção de cerâmicas de alumina com porosidade graduada processadas pelas técnicas de colagem de barbotina e freeze casting. **Cerâmica**, [s. l.], v. 67, n. 381, p. 111–122, 2021. Disponível em: <<http://doi.org/10.1590/036669132021673813006>>. Acesso em: 07 jan. 2023.
- CHEN, D. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 268, p. 121725, 2020. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>>. Acesso em: 05 jan. 2023.
- CNN, Brasil. Cable News Network Brasil. **Venda de antidepressivos cresce 17% durante pandemia no Brasil**. 2021. Disponível em: <<http://www.cnnbrasil.com.br/saude/venda-de-antidepressivos-cresce-17-durante-pandemia-no-brasil/>>. Acesso em: 11 maio 2023.
- CRUZ, A. F. P. da et al. Fármacos antidepressivos: prevalência, perfil e conhecimento da população usuária. **Brazilian Journal of Health and Pharmacy**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 27–34, 2020. Disponível em: <<http://doi.org/10.29327/226760.2.2-3>>. Acesso em: 11 maio 2023.
- FARIA, F. P. et al. Obtaining porous zinc oxide ceramics using replica technique: application in photocatalysis. **Materials Research**, [s. l.], v. 25, 2022. Disponível em: <<http://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0083>>. Acesso em: 05 jan. 2023.

FARIA, F. P. *et al.* Zinc oxide porous samples obtained by the sacrifice phase technique as an alternative to water depollution: processing and dye photocatalytic potential. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 212, p. 359, 2021. Disponível em: <<http://doi.org/10.5004/dwt.2021.26687>>. Acesso em: 05 jan. 2023.

GODOY, A. A.; KUMMROW, F.; PAMPLIN, P. A. Z. Occurrence, ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment - A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 138, p. 281–291, 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.06.024>>. Acesso em: 07 jan. 2023.

GOKTAS, S.; GOKTAS, A. A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 863, p. 158734, 2021. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.158734>>. Acesso em: 07 jan. 2023.

GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, J. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of semiconductor nanocomposites doped with Ag nanoclusters under UV and visible light. **Catalysts**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–10, 2020. Disponível em: <<http://doi.org/10.3390/catal10010031>>. Acesso em: 05 jan. 2023.

HEIDARI, Z. *et al.* Degradation of furosemide using photocatalytic ozonation in the presence of ZnO/ICLT nanocomposite particles: Experimental, modeling, optimization and mechanism evaluation. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 319, p. 114193, 2020. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.114193>>. Acesso em: 11 jan. 2023.

HENZLER, A. F.; GRESKOWIAK, J.; MASSMANN, G. Modeling the fate of organic micropollutants during riverbank filtration (Berlin, Germany). **Journal of Contaminant Hydrology**, [s. l.], v. 156, p. 78–92, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.JCONHYD.2013.10.005>>. Acesso em: 07 jan. 2023.

IGLESIAS, A. *et al.* Detection of veterinary drug residues in surface waters collected nearby farming areas in Galicia, North of Spain. **Environmental Science and Pollution Research** 2013 21:3, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 2367–2377, 2013. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s11356-013-2142-7>>. Acesso em: 05 abr. 2023.

KAUR, H.; BALA, M.; BANSAL, G. Reproductive drugs and environmental contamination: quantum, impact assessment and control strategies. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 26, p. 25822–25839, 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s11356-018-2754-z>>. Acesso em: 05 abr. 2023.

KOSTICH, M. S.; BATT, A. L.; LAZORCHAK, J. M. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 184, p. 354–359, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2013.09.013>>. Acesso em: 05 abr. 2023.

KUSIAK-NEJMAN, E. *et al.* Size-dependent effects of ZnO nanoparticles on the photocatalytic degradation of phenol in a water solution. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 541, p. 148416, 2021. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148416>>. Acesso em: 05 abr. 2023.

- LE, A. T.; AHMADIPOUR, M., PUNG, S. Y. A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: Synthesis, characterization techniques, performance enhancement and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 844, 2020. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156172>>. Acesso em: 11 maio 2023.
- LEE, K. M. *et al.* Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, [s. l.], v. 88, p. 428–448, 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>>. Acesso em: 05 abr. 2023.
- LEYVA, E. *et al.* Photocatalytic degradation of  $\beta$ -blockers in TiO<sub>2</sub> with metoprolol as model compound. Intermediates and total reaction mechanism. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 323, p. 14-25, 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.08.007>>. Acesso em: 11 maio 2023.
- LISHMAN, L. *et al.* Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 367, n. 2–3, p. 544–558, 2006. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2006.03.021>>. Acesso em: 05 abr. 2023.
- LOOS, R. *et al.* EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, [s. l.], v. 47, n. 17, p. 6475–6487, 2013. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.WATRES.2013.08.024>>. Acesso em: 15 abr. 2023.
- MACHADO, T. C. **Degradação fotocatalítica de rosuvastatina em solução aquosa empregando ZnO em suspensão. cinética, subprodutos e toxicidade.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 2011. 96 f. Universidade Federal do RS. Porto Alegre, RS. 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/36407>>. Acesso em: 15 abr. 2023.
- MALAFATTI, J. O. D. *et al.* Prozac® removal promoted by HAP:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles system: by-products, mechanism, and cytotoxicity assessment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 104820, 2021. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104820>>. Acesso em: 05 abr. 2023.
- MELVIN, S. D. Effect of antidepressants on circadian rhythms in fish: Insights and implications regarding the design of behavioural toxicity tests. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 182, p. 20–30, 2017. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2016.11.007>>. Acesso em: 05 abr. 2023.
- MOREIRA, A. J. *et al.* Photodegradation of fluoxetine applying different photolytic reactors: evaluation of the process efficiency and mechanism. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 30, n. 5, p. 1010–1024, 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.21577/0103-5053.20180250>>. Acesso em: 05 abr. 2023.
- MOREIRA, A. J. *et al.* Photocatalytic degradation of Prozac® mediated by TiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained via three synthesis methods: sonochemical, microwave hydrothermal, and polymeric precursor. **Environmental Science and Pollution Research** 2020 27:21, [s. l.], v. 27, n. 21, p. 27032–27047, 2020. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/S11356-020-08798-X>>. Acesso em: 05 abr. 2023.

MORSI, R. F. M. **Development of novel peroxidase-TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid catalysts for the degradation of emerging pollutants**, 2019. 132 f. Dissertação (Mestrado – Departamento de Química) – Universidade Emirados Árabes Unidos, Emirados Árabes Unidos, 2019. Disponível em: <[http://scholarworks.uaeu.ac.ae/all\\_theses/862](http://scholarworks.uaeu.ac.ae/all_theses/862)>. Acesso em: 15 abr. 2023.

MOSTAFA, A. M.; MWAFY, E. A.; TOGHAN, A. ZnO nanoparticles decorated carbon nanotubes via pulsed laser ablation method for degradation of methylene blue dyes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 627, p. 127204, 2021. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2021.127204>>. Acesso em: 05 jan. 2023.

NAM, S. W. *et al.* Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant. **Chemosphere**, [s. l.], v. 95, p. 156–165, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.08.055>>. Acesso em: 11 maio 2023.

NGUYEN, N. T.; NGUYEN, V. A., Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of ZnO nanomaterials prepared by a green, nonchemical route, **Journal of Nanomaterials**, [s.l.], 8 pages, 2020. Disponível em: <<http://doi.org/10.1155/2020/1768371>>. Acesso em: 05 jan. 2023.

OPAS. Organização Pan-Americana da Saúde. **Pandemia de COVID-19 desencadeia aumento de 25% na prevalência de ansiedade e depressão em todo o mundo**. 2022. <[www.paho.org/pt/noticias/2-3-2022-pandemia-covid-19-desencadeia-aumento-25-na-prevalencia-ansiedade-e-depressao-em](http://www.paho.org/pt/noticias/2-3-2022-pandemia-covid-19-desencadeia-aumento-25-na-prevalencia-ansiedade-e-depressao-em)>. Acesso em: 11 maio 2023.

PETROVIĆ, M. *et al.* Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole-linear ion trap in different types of water in Serbia. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 468–469, p. 415–428, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.079>>. Acesso em: 11 maio 2023.

PYKA-PAJAŁ, A. New TLC method combined with densitometry for determination of sertraline and fluoxetine in pharmaceutical preparations. **Processes** [s. l.], 10(10), 2083, 2022. Disponível em: <<http://doi.org/10.3390/pr10102083>>. Acesso em: 05 nov. 2023.

PRIETSCH, R. da F. Estudo da prescrição do antidepressivo fluoxetina no tratamento para a depressão na cidade de Pelotas. **Revista Eletrônica de Farmácia** [s. l.], v. 12, n. 2, p. 52–71, 2015. Disponível em: <<http://doi:10.5216/ref.v12i2.25350>>. Acesso em: 05 jan. 2023.

PROZAC: CLORIDRATO DE FLUOXETINA. Responsável técnico Felipe B. Z. da Silva. São Paulo, SP: Lilly, 2024. 1 bula de remédio (10 p.).

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. Universidade Federal de São Carlos. **Cerâmica**, v. 52, p. 213-219, 2006. Disponível em: <<http://doi.org/10.1590/S0366-69132006000200015>>. Acesso em: 05 jan. 2023.

SÁNCHEZ-ARGÜELLO, P.; FERNÁNDEZ, C.; TARAZONA, J. V. Assessing the effects of fluoxetine on *Physa acuta* (Gastropoda, Pulmonata) and *Chironomus riparius* (Insecta, Diptera) using a two-species water-sediment test. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 407, n. 6, p. 1937–1946, 2009. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.004>>. Acesso em: 15 jan. 2023.

SANTOS F. P.; GAMBIN E.; ROCHA R. M. Influência do tamanho de partícula no processo de colagem de fitas de alumina. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA*, 58., 2014, Bento Gonçalves. **Anais [...]**. S. José dos Campos: Instituto de Aeronáutica e Espaço, 2014. p. 1336–1346. Disponível em: <[https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area\\_associado/58/PDF/17-046.pdf](https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/58/PDF/17-046.pdf)>. Acesso em: 06 jan. 2023.

SCHAIDER, L. A. *et al.* Pharmaceuticals, perfluorosurfactants, and other organic wastewater compounds in public drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 468–469, p. 384–393, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.08.067>>. Acesso em: 06 jan. 2023.

SCHULTZ, M. M. *et al.* Antidepressant pharmaceuticals in two U.S. effluent-impacted streams: Occurrence and fate in water and sediment and selective uptake in fish neural tissue. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 44, n. 6, p. 1918–1925, 2010. Disponível em: <[http://doi.org/10.1021/ES9022706/SUPPL\\_FILE/ES9022706\\_SI\\_001.PDF](http://doi.org/10.1021/ES9022706/SUPPL_FILE/ES9022706_SI_001.PDF)>. Acesso em: 06 jan. 2023.

SERNA-GALVIS, E. A. *et al.* Sonochemical degradation of the pharmaceutical fluoxetine: Effect of parameters, organic and inorganic additives and combination with a biological system. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 524–525, p. 354–360, 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.053>>. Acesso em: 06 jan. 2023.

SERNA-GALVIS, E. A. *et al.* Comparison of route, mechanism and extent of treatment for the degradation of a beta-lactam antibiotic by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, sonochemistry, electrochemistry and the photo-Fenton system. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 284, p. 953–962, 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.154>>. Acesso em: 06 jan. 2023.

SHAHRESTANI, S. *et al.* Effect of additives on slip casting rheology, microstructure and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composites. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 5, p. 6182–6190, 2020. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.085>>. Acesso em: 06 jan. 2023.

SHANMUGAM, G. *et al.* Non-steroidal anti-inflammatory drugs in Indian rivers. **Environmental Science and Pollution Research** 2013 21:2, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 921–931, 2013. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/S11356-013-1957-6>>. Acesso em: 16 mar. 2023.

SILVA, L. J. G. *et al.* A one-year follow-up analysis of antidepressants in Portuguese wastewaters: Occurrence and fate, seasonal influence, and risk assessment. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 490, p. 279–287, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2014.04.131>>. Acesso em: 11 maio 2023.

SIMAZAKI, D. *et al.* Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. **Water Research**, [s. l.], v. 76, p. 187–200, 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.02.059>>. Acesso em: 11 maio 2023.

- SOUZA, R. P. de A. **Estudo das propriedades self-cleaning em substrato têxtil e magnéticas do ZnO:Ag nanoestruturado**. 2016. 158 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2016. Disponível: <[repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/23643](http://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/23643)>. Acesso em: 02 de abril de 2013.
- STORION, A. G. **Influência dos parâmetros da sinterização flash na densificação e microestrutura do ZnO**. 2023. 170 f. Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, 2023.
- STUDART, A. R. *et al.* Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006. Disponível em: <<http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>>. Acesso em: 11 maio 2023.
- THIRUKUMARAN, P. *et al.* Fabrication of ZnO nanoparticles adorned nitrogen-doped carbon balls and their application in photodegradation of organic dyes. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1–13, 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.1038/s41598-019-56109-3>>. Acesso em: 11 maio 2023.
- TRAWIŃSKI, J.; SKIBIŃSKI, R. Multivariate comparison of photocatalytic properties of thirteen nanostructured metal oxides for water purification. **Journal of Environmental Science and Health**, [s. l.], v. 54, n. 9, p. 851–864, 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.1080/10934529.2019.1598169>>. Acesso em: 11 maio 2023.
- VARANO, V.; FABBRI, E.; PASTERIS, A. Assessing the environmental hazard of individual and combined pharmaceuticals: acute and chronic toxicity of fluoxetine and propranolol in the crustacean *Daphnia magna*. **Ecotoxicology** 2017 26:6, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 711–728, 2017. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/S10646-017-1803-6>>. Acesso em: 15 jan. 2023.
- VUKŠIĆ, M. *et al.* Effect of additives on stability of alumina-waste alumina suspension for slip casting: Optimization using Box-Behnken design. **Materials**, [s. l.], v. 12, n. 11, 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.3390/ma12111738>>. Acesso em: 11 maio 2023.
- WU, M. *et al.* Occurrence and fate of psychiatric pharmaceuticals in the urban water system of Shanghai, China. **Chemosphere**, [s. l.], v. 138, p. 486–493, 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.07.002>>. Acesso em: 15 jan. 2023.
- YAZDANI, A.; SAYADI, M. H. Sonochemical degradation of azithromycin in aqueous solution. **Environmental Health Engineering and Management**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 85–92, 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.15171/ehem.2018.13>>. Acesso em: 11 maio 2023.
- ZHAO, Y. *et al.* Ozonation of antidepressant fluoxetine and its metabolite product norfluoxetine: Kinetics, intermediates and toxicity. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 316, p. 951–963, 2017. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.02.032>>. Acesso

em: 15 jan. 2023.