

Degradação de loratadina e cetoconazol via processos oxidativos utilizando catalisador misto de hematita e óxido de zinco

Vanessa Karolyne Pedrosa da Silva¹, Eccilha Franciely Gadelha Seabra de Lima, Livia Barros da Silva, Glória Maria Vinhas¹, Daniella Carla Napoleão^{*1}

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Av. dos Economistas s/n, Recife, Pernambuco, 50740-590, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO – Este estudo investigou a degradação dos fármacos loratadina e cetoconazol por processo oxidativo avançado (POA) heterogêneo, utilizando catalisador híbrido sintetizado à base de ZnO e hematita (ZnO/Fe_2O_3). O método hidrotérmico foi utilizado para síntese, e foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 , com ponto central, em triplicata, variando pH, massa do catalisador e concentração de H_2O_2 para identificar a melhor condição operacional. A massa do catalisador mostrou-se como um fator significativo. Foi então efetuado um ensaio univariado para identificação da melhor massa de catalisador, chegando-se ao valor de 0,1 g do catalisador. Entretanto, para esta condição, ainda foi verificada uma concentração residual final dos fármacos de $2,72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, o que representa risco ambiental. A continuidade dos estudos é necessária de modo a obter a completa degradação dos contaminantes em estudo, sendo uma possibilidade o uso do catalisador suportado.

Palavras-chave: Planejamento fatorial, catalisador misto, POA.

ABSTRACT - This study investigated the degradation of the drugs loratadine and ketoconazole by a heterogeneous advanced oxidation process (AOP), using a hybrid catalyst synthesized based on ZnO and hematite (ZnO/Fe_2O_3). The hydrothermal method was used for synthesis, and a 2^3 factorial design was used, with a central point, in triplicate, varying pH, catalyst mass and H_2O_2 concentration to identify the best operational condition. The catalyst mass was shown to be a significant factor. A univariate test was then performed to identify the best catalyst mass, reaching a value of 0.1 g of the catalyst. However, for this condition, a final residual concentration of the drugs of $2.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ was still observed, which represents an environmental risk. Further studies are necessary in order to obtain complete degradation of the contaminants under study, and one possibility is the use of the supported catalyst.

Keywords: AOP, factorial design, mixed catalyst.

Introdução

O relatório publicado em 2024 pelo Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento (Snis) aponta que 16% da população brasileira ainda não tem acesso à água tratada e 44% não dispõe de rede de esgoto. Diversos poluentes orgânicos persistentes (POP) podem estar presentes nestes efluentes, dentre os quais pode-se citar classes como: pesticidas, plastificantes e fármacos (Fuller et al., 2022).

Em 2022, 1.052 amostras provenientes de 104 países foram coletadas e analisadas pela Universidade de York, e 25,7% delas apresentaram níveis de ingredientes farmacêuticos ativos (IFA) superiores ao considerado seguro para organismos aquáticos (Wilkinson et al., 2022). Assim, os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado por sua alta eficiência na degradação de poluentes estáveis quimicamente e refratários, apresentando alta eficiência na mineralização dos contaminantes (Ma et al., 2021; Kumar, Singh e Shah, 2021). A depender de como o catalisador interage com o sistema, o processo pode ser classificado como homogêneo ou heterogêneo.

A aplicação de catalisadores heterogêneos traz benefícios adicionais à reação, visto que podem ser regenerados, reciclados e reutilizados, prezando pela sustentabilidade do processo (Khatri; Ghai; Thakur, 2024). Jezzini *et al.* (2024) desenvolveram catalisadores a base de ferrita de zinco por coprecipitação e método hidrotérmico, aplicados na degradação de amoxicilina em solução ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Após 100 min sob radiação LED (75 W) e pH = 5, foi alcançada degradação completa do fármaco.

A interação entre óxido de zinco e íons de ferro apresenta alto potencial de degradação, como relatado na literatura, o que pode ser explicado pela redução do *band gap*, beneficiando a condução elétrica e redução de cargas. O presente trabalho objetivou a degradação da mistura de loratadina e cetoconazol em solução aquosa ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, de cada), via POA heterogêneo utilizando um catalisador misto de ZnO e hematita (ZnO/Fe_2O_3).

Experimental

A síntese foi realizada através de adaptação dos métodos de Liao *et al.* (2018) e Samy *et al.* (2023). Assim, foram

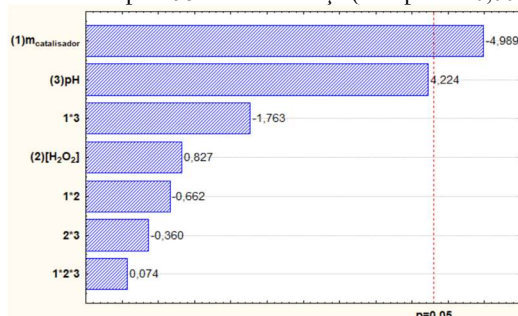
pesados 2,424 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e dissolvidos em 30 mL de água destilada sob agitação com bastão magnético. Após diluição completa, foram acrescidos 30 mL de solução de amônia (25%) e 1 g de ZnO . Após, a mistura foi transferida para autoclave revestida com teflon e levada para estufa a $160 \pm 1^\circ\text{C}$, por 24 h. Após resfriamento natural, o material sintetizado foi lavado com água destilada e etanol. O material foi então filtrado e seco em estufa a 60°C até secar completamente; e classificado em peneiras de Tyler. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, conforme descrito por Cavalcanti *et al.* (2024) e apresentou as características esperadas para a síntese proposta.

Foi preparada uma solução de trabalho ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, de cada) contendo ambos os fármacos estudados. A degradação foi estudada a partir de um planejamento fatorial 2^3 com ponto central (em triplicata), sendo consideradas as variáveis e seus níveis (+1, 0, -1): pH (3, 5 e 7), concentração do catalisador híbrido $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0,5; 0,75 e $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e a concentração de H_2O_2 (110, 145 e $180 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Foi utilizada uma câmara de radiação *sunlight* descrita por Santana *et al.* (2017) durante 180 min. Os resultados foram analisados no *software* Statistica®.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para o planejamento fatorial apresentaram valores de degradação que variaram de 2,1 a 31,5%. Para compreender melhor os efeitos das variáveis e suas interações foi gerada a carta de Pareto (Figura 1).

Figura 1. Carta de Pareto obtido para avaliação da degradação dos fármacos para 95% de confiança (erro puro = 0,001).



Na Figura 1, observa-se interação significativa para um dos fatores principais estudados. É possível verificar interação negativa proveniente da massa do catalisador, indicando que o menor nível desse fator deve conduzir a maior eficiência. De posse desses resultados, a fim de aumentar ainda mais a eficiência do tratamento proposto, optou-se por fixar o pH em 7 e utilizar a menor concentração de H_2O_2 (visto que esta variável não foi significativa para 95% de confiança) e estudou-se para menores valores da massa de catalisador: 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; e $0,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados podem ser verificados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados do estudo univariado (ensaios em duplicata).

Ensaio	Massa de catalisador (g)	Degradação média (%)
1	0,40	21,3%
2	0,30	32,2%
3	0,20	36,9%
4	0,10	45,5%
5	0,05	42,2%

Analisando a Tabela 2 a melhor degradação (45,5%) foi obtida para uma massa de catalisador de 0,1 g, indicando que esta é a massa de catalisador limite para promover o tratamento dos fármacos em estudo. O excesso de catalisador, pode conduzir a um excesso de radicais hidroxila, que formam radicais de menor potencial oxidativo, reduzindo a eficiência do tratamento.

Conclusões

As condições aplicadas nos ensaios demonstram que é possível aplicar POA no tratamento dos fármacos loratadina e cetoconazol a partir de catalisador híbrido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. No entanto, os resultados obtidos ainda não são satisfatórios (degradação < 50%). Embora a resolução do CONAMA não contemple os limites máximos de descarte de fármacos, é visto na literatura efeitos adversos causados por ingredientes farmacêuticos ativos acima da concentração residual encontrada. Assim, recomenda-se a continuidade dos estudos, podendo empregar o catalisador suportado. Além disso, é necessário complementar as análises de caracterização do catalisador proposto (análises de DRX, MEV/EDS).

Agradecimentos

Os autores agradecem à FACEPE e a PROPG/UFPE.

Referências

- A. Jezzini; Y. Chen; A. Davidson; G. Wallez; T. Hamieh; J. Touaifly, *Crystals* 2024, 14, 291.
- J. Jesus; K.V.L. Lima; R.F. Pupo, *J. Environ. Chem. Eng.* 2022, 10, 107765.
- Preethi; S.P. Shanmugavel; G. Kumar; K.N. Yogalakshmi; M. Gunasekaran; B.J. Rajesh, *Environ. Pollut.* 2024, 341, 122842.
- R. Fuller *et al.*, *Lancet Commission Findings Pollut. Health* 2022, 6, e535–e547.
- R. P. T. da Silva; S. E. C. Bottrel; A. S. P. Santos; R. de O. Pereira, *Matéria (Rio de Janeiro)* 2021, 26, n. 3.
- T.S.B. Barros; M.R. Affonso; D.A. Gonçalves; W.R.P. Barros, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2025, 185, 108965.
- V.O.M. Cavalcanti; D.C. Napoleão; I.L.d.S. Santana; R.M.R. Santana; A.L.A. de Lucena; M.A.M. Sobrinho, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2024, 31, 55958–55973.