



## I-060 - ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO COM $\text{TiO}_2$ / UV NA DEGRADAÇÃO DO FARMÁCO 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL

### **Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutora em Engenharia Mecânica pela UFPB. Professora da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

### **Pâmela Rayssa Silva Rodrigues**

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

### **Carlos Antônio Pereira de Lima**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutor em Engenharia Mecânica pela UFPB. Professor da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

### **Fernando Fernandes Vieira**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Mestre em Engenharia Química pela UFPB. Doutor em Engenharia Mecânica pela UFPB. Professor da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

### **Keila Machado de Medeiros**

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Química Industrial e Licenciada em Química pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB. Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG. Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Nilda de Queiroz Neves, 1334 – Bela Vista – Campina Grande - PB - CEP: 58108-080 - Brasil - Tel: (83) 3321-9376 - e-mail: [gilvania@uepb.edu.br](mailto:gilvania@uepb.edu.br)

### **RESUMO**

Com a presença constante de micropoluentes em produtos consumidos frequentemente pela população, como: anticoncepcionais, analgésicos, cosméticos, entre outros, fez-se necessário uma maior atenção com os danos que estas substâncias podem causar ao meio ambiente, e a saúde humana e animal, uma vez que são excretadas através da urina e das fezes, vão parar em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto e águas naturais. Estas substâncias são persistentes e biocumulativas, se tornando concentradas ao decorrer do tempo, é o caso dos fármacos. Devido ao fato destes compostos não serem totalmente removidos no tratamento convencional de efluentes, e dos danos que podem causar, alguns métodos são empregados a fim de remover essas substâncias, os processos oxidativos avançados (POA's) que transformam, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, é um exemplo dos métodos que podem ser utilizados na remoção de micropoluentes. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do processo fotocatalítico em um reator de batelada utilizando radiação UV artificial, na degradação de 17 $\alpha$ -Etinilestradiol, em relação à influência das variáveis operacionais: tempo, pH e carga do catalisador.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatalise, Etinilestradiol, Radiação UV.

### **INTRODUÇÃO**

A emissão de micropoluentes nos efluentes trouxe certa preocupação devido aos danos que essas substâncias podem causar ao meio ambiente, e a saúde animal e humana. Isso acontece pelo fato desses compostos serem persistentes e não biodegradáveis, e os efluentes não receberem tratamento eficiente, fazendo com que em longo prazo esses compostos se apresentem em maior concentração nos efluentes.

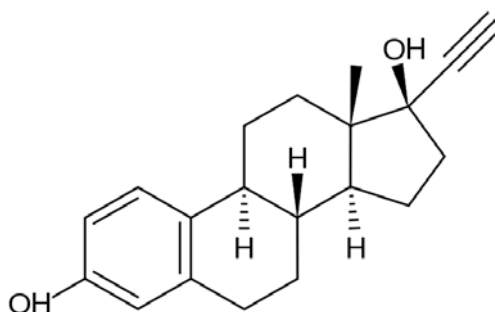
A ocorrência de fármacos e desreguladores endócrinos em cursos d'água constituem ameaça potencial aos organismos aquáticos e à saúde pública. A literatura mostra que os esgotos domésticos representam uma importante rota de contaminação dos ambientes aquáticos, e que apenas um pequeno grupo de tais compostos é removido satisfatoriamente nos sistemas de tratamento de esgoto ditos convencionais, que empregam processos biológicos. (AQUINO *et al.*, 2013).

Os fármacos são compostos ativos complexos desenvolvidos e usados com o objetivo de promover efeitos biológicos específicos nos organismos. Após administradas, essas substâncias são absorvidas e distribuídas pelo corpo, parcialmente metabolizadas e finalmente excretadas do organismo (via fezes e urina) em suas formas originais, conjugadas ou como metabólitos (TAMBOSI, 2008).

O monitoramento destes fármacos residuais presentes no meio ambiente vem ganhando notório interesse pelo fato de muitas destas substâncias serem encontradas com grande frequência em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto e águas naturais.

Entre os diversos micropoluentes orgânicos existentes, destacamos o 17 $\alpha$ - etinilestradiol, que é um dos estrogênios sintéticos mais utilizados como contraceptivos orais e em terapias de reposição hormonal (TORRES, 2009).

Geralmente o 17 $\alpha$ -Etinilestradiol (Figura 1) encontrado em pílulas contraceptivas, contém de 30 a 50 $\mu$ g de 17 $\alpha$ -Etinilestradiol por pílula hormonal (VINE et al., 2005; BILA; DEZOTTI, 2007).



**Figura 1 – Estrutura do etinilestradiol**

O hormônio sintético 17 $\alpha$ -Etinilestradiol também é considerado um interferentes endócrinos (IE) de grande importância, devido a sua ampla utilização, sendo assim liberado em grandes quantidades através da urina. De modo geral, os estrogênios sintéticos são muito menos ativos do que os naturais; no entanto, incrementam a estrogenicidade de outros compostos químicos (FERNANDES *et al.*, 2011).

Alguns métodos se mostram promissores em relação à degradação desses compostos, é o caso dos POA's que se baseiam na ação do radical hidroxila (OH $\bullet$ ), gerado muitas vezes com a utilização de luz ultravioleta (UV), pois é altamente reativo, não seletivo e, em solução aquosa, oxida e decompõe várias espécies tóxicas e recalcitrantes. Dessa forma, os POA's transformam, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos.

A fotocatalise heterogênea é um dos processos oxidativos avançados, e tem como objetivo degradar um determinado composto através do auxílio de um fotocatalisador (geralmente TiO<sub>2</sub>). Alguns semicondutores possuem a capacidade de converter luz em outro tipo de energia, e neste caso a energia da luz absorvida pelo semicondutor resulta na geração de pares elétrons/lacunas (e<sup>-</sup> + h<sup>+</sup>) que irão produzir radicais reativos. Estes radicais são do tipo hidroxila (•OH) e podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos.

Este processo apresenta resultados satisfatórios e vantajosos, uma vez que este tipo de procedimento apresenta alta eficiência na degradação de micropoluentes orgânicos sem necessitar utilizar outros oxidantes químicos, além de possuir outras aplicações, como em solos contaminados, esgotos industriais, entre outros.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema experimental consistiu de uma câmara fotocatalítica (Figura 2), retangular com dimensões 80 cm x 40 cm x 40 cm, fechada de modo a não permitir o vazamento de radiação para o exterior da mesma. Na parte superior, existe um suporte, com três lâmpadas germicidas de 15 W (Philips) emissoras de radiação UV em comprimento de onda de 254nm, com uma distância de 15 cm do reator. Na parte inferior um agitador magnético, onde foi colocado o reator tipo de batelada, tipo tanque que consistiu de um vaso cilíndrico confeccionado em vidro pirex com um volume de 1000 mL, localizado sob as lâmpadas.



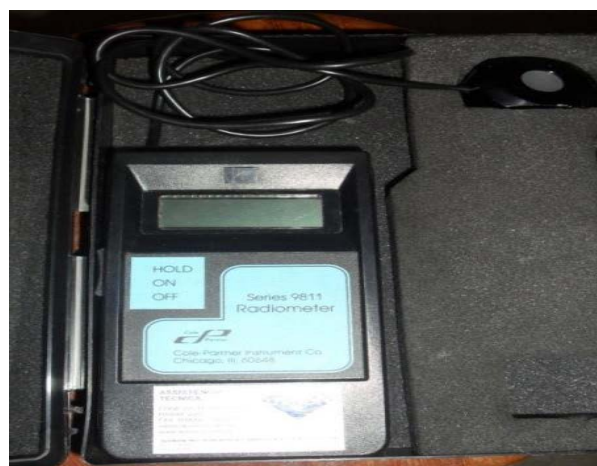
**Figura 2 – Câmara fotocatalítica**

Foi utilizado um efluente sintético preparado à base de etinilestradiol P.A. (SIGMA – ALDRICH), dissolvido em metanol P.A. (MERCK) com concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $17\alpha$ -Etinilestradiol, denominada de solução estoque. A partir desta solução foram feitas as demais soluções para o estudo. Foi utilizado ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) para ajuste de pH desejado.

Inicialmente foi realizada a espectroscopia de absorção molecular do etinilestradiol, em um espectrofotômetro UV-Visível da marca Fenton, modelo Plus 700. A partir dos dados obtidos na varredura foi observado que o comprimento de onda de máxima absorbância foi de 531 nm.

Nos ensaios de degradação fotocatalítica, utilizou-se como catalisador, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), P25 (DEGUSSA AG) em suspensão, que é uma mistura do composto na forma rutilo e anatase, com tamanho de partículas médias de 30 nm e área superficial de  $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Para medição da intensidade de radiação emitida pelas lâmpadas germicidas, foi utilizado um radiômetro Cole Parmer, ver figura 3.



**Figura 3- Radiômetro Cole Parmer.**

O pH do efluente foi analisado antes, durante e após ser submetido ao processo fotocatalítico, através de um pH-metro Tecnal modelo Tec3-MP.

O efluente sintético foi irradiado por um período de 4h, sendo a cada 30 minutos retirada uma amostra. O mesmo foi caracterizado antes, durante e após ser submetido ao processo fotocatalítico. A concentração de etinilestradiol foi feita através do método espectrofotométrico após reação de acoplamento com 2,4 dinitroanilina (Teixeira *et al*, 2006).

## RESULTADOS

As figuras 4 e 5 representam a curva de varredura de comprimento de onda para o etinilestradiol e curva de calibração para concentração de etinilestradiol, feitas através da espectrofotometria. Observa-se na figura 4 que o ponto máximo de absorvância se deu no comprimento de onda 531 nm, e na figura 5 que a absorvância é diretamente proporcional a concentração de etinilestradiol presente no efluente. Estas curvas foram utilizadas posteriormente para cálculos de concentrações após os experimentos.

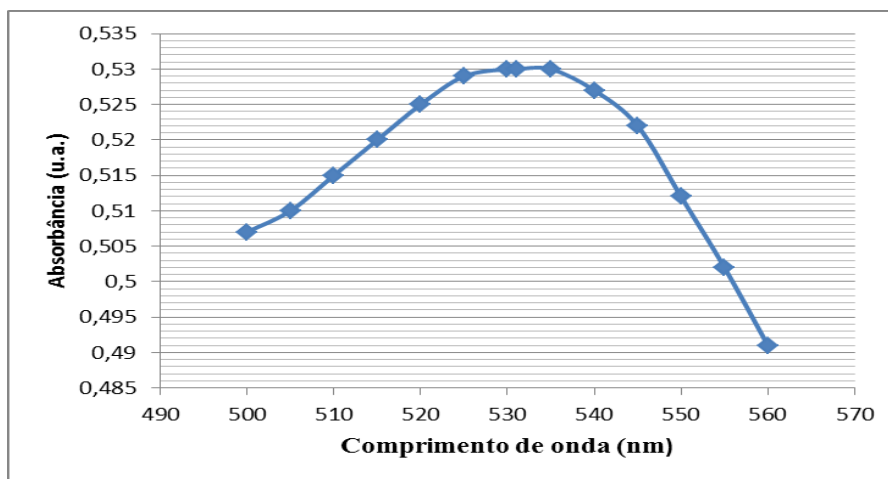


Figura 4 - Curva de varredura de comprimento de onda.

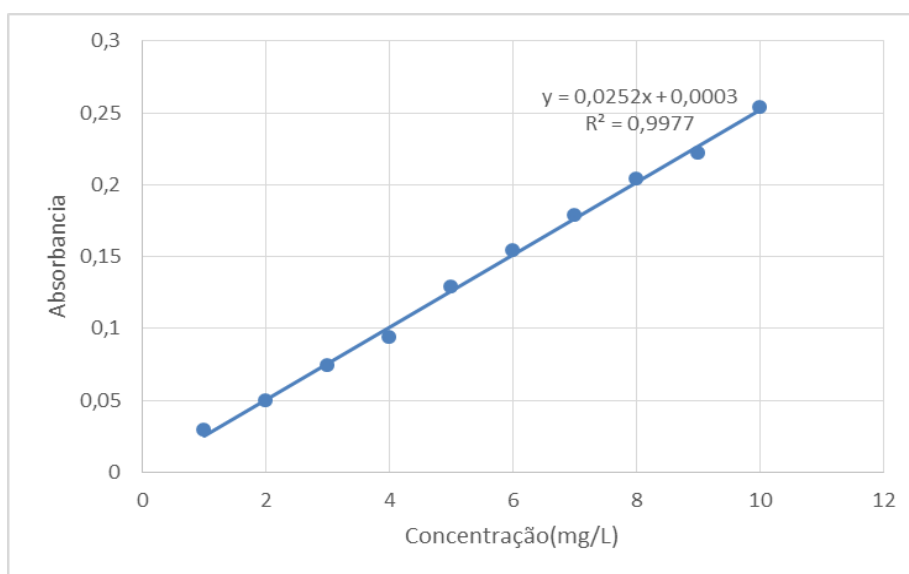
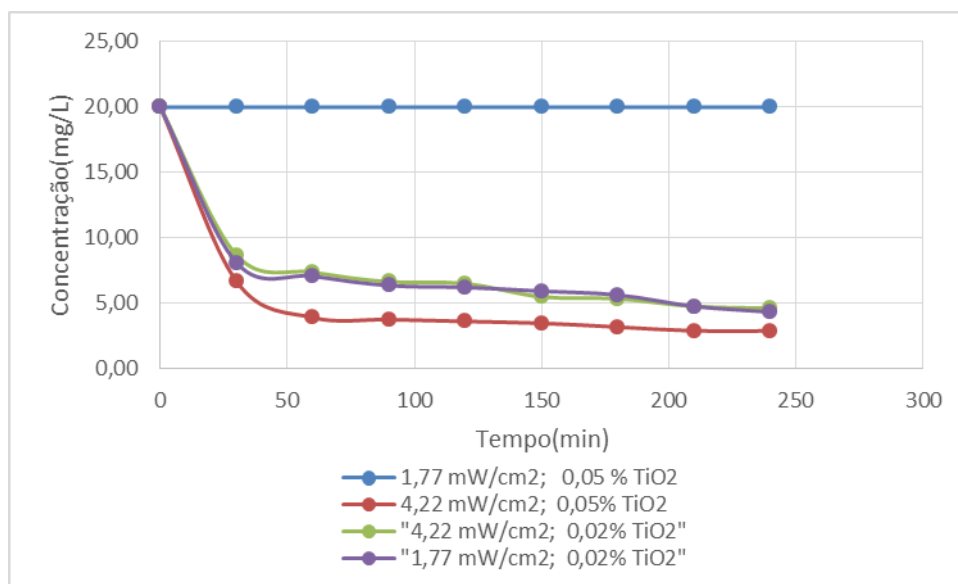


Figura 5- Curva de calibração para concentração.

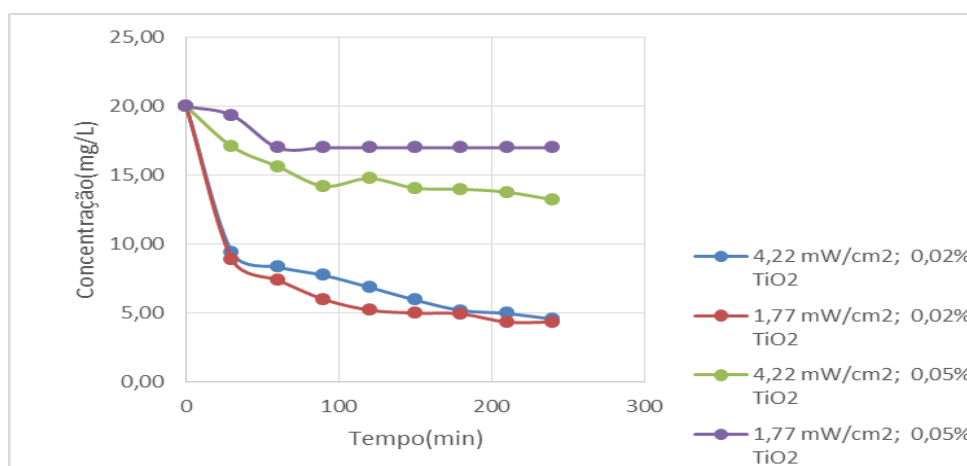
As figuras 6 e 7 representam a degradação do fármaco em termos de concentração para os valores de pH estudados. Verificou-se através da figura 6, com a intensidade de radiação de  $1,77 \text{ mW.cm}^{-2}$ , pH ácido e maior carga de  $\text{TiO}_2$ , que não houve degradação, porém nas mesmas condições e maior intensidade de radiação percebe-se bom percentual de degradação.

Na figura 7, observa-se que para carga menor de catalisador, independente da intensidade de radiação, obteve-se melhor resultado, enquanto que para maior carga de catalisador, a degradação foi menor. Isto pode ser explicado, o fato de que, com maior carga de catalisador, dificulta a passagem da radiação, culminando na baixa degradação do composto.

Para ambos os pH estudados, houve degradação. Portanto, subentende-se que o pH não influencia na taxa de degradação.



**Figura 6 - Curva de concentração do fármaco versus tempo (pH ácido)**



**Figura 7 - Curva de concentração do fármaco versus tempo (pH alcalino)**



## CONCLUSÕES

Segundo o trabalho realizado, pode-se concluir que:

Devido ao baixo grau de impurezas presentes no  $\text{TiO}_2$ , a transformação anatase-rutilo não sofreu alterações de aceleração ou retardamento.

A partir da curva de varredura realizada, o comprimento ideal a se trabalhar foi o de 531 nm, onde se apresentava como o ponto máximo de absorbância, e que quanto maior a concentração do etinilestradiol aumentava também a absorbância do mesmo.

Os valores de pH não influenciam na degradação.

Com baixa intensidade de radiação e alta carga do catalisador, não houve degradação e que nessas mesmas condições, mas com aumento da intensidade de radiação o percentual de degradação se apresentou apenas como considerável.

A melhor condição para degradação do etinilestradiol, onde cerca de 80% do composto foi degradado, foi com a utilização de uma carga baixa do catalisador, facilitando a passagem da radiação, onde em todas as intensidades de radiações a degradação se apresentou como excelente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AQUINO, S.F., BRANDT, E.M.F., CHERNICHARO, C.A.L. *Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura*, Engenharia Sanitária e Ambiental v.18 n.3, 187-204, 2013.
2. Dezotti, M., Bila D. M. *Desreguladores Endócrinos No Meio Ambiente: Efeitos E Consequências*, Química Nova, Vol. 30, No. 3, 651-666, 2007.
3. FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C. A. P.; ESTEVES, V. I.; SIERRA, M. M. D.; GRASSI, M. T. *Remoção dos hormônios 17 $\beta$ -estradiol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente*, Química Nova, Vol. 34, No. 9, 1526-1533, 2011.
4. TAMBOSI, J.L. *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. 141 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
5. TEIXEIRA, L. S. V.; TEIXEIRA, M. A. *Determinação Espectrofotométrica de Etinilestradiol após reação de acoplamento com 2,4-Dinitroanilina*. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29. 2006, Águas de Lindóia, SP. Trabalhos. São Paulo: SBQ, 2006.
6. VINE, E.; SHEARS, J.; AERLE, R. V.; TYLER, C. R.; SUMPTER, J. P. *Endocrine (sexual) disruption is not a prominent feature in the pike (Esox Lucius), a top predator, living in English Waters*. Environmental Toxicology and Chemistry, New York, v. 24, n. 6, p. 1436-1443, 2005.