

## Estudo da degradação fotocatalítica do Etinilestradiol, utilizando o sistema $Gd(OH)_3/P25$

Murillo Henrique de Matos Rodrigues<sup>1</sup>  
Priscila Afonso Rodrigues de Sousa<sup>2</sup>

Luciana Melo Coelho<sup>3</sup>  
Mario Godinho Junior<sup>4</sup>

**Resumo:** Com o passar dos anos tem-se intensificado a pesquisa de novas formas de degradação de poluentes emergentes, e dentre estas técnicas destaca-se a fotocatalise heterogênea. Nesta técnica vários tipos de catalisadores são estudados afim de melhorar as propriedades fotocatalíticas. Neste trabalho desenvolveu-se um sistema de hidróxido de gadolínio e P25 para estudar sua ação fotocatalítica perante o etinilestradiol. O material foi sintetizado via precipitação e tratamento hidrotérmico assistido à microondas e caracterizado por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os testes fotocatalíticos foram realizados em triplicata para amenizar possíveis erros de operação. Após todos os resultados teve-se que o material possui uma boa ação fotocatalítica, tendo como degradação 90,46%.

- 
- 1 Graduando pela Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. murillo.matos@live.com
  - 2 Doutoranda pela Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química. rodrigues-sousa41@hotmail.com
  - 3 Doutora, Docente na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. lucianacatalao@hotmail.com
  - 4 Doutor, Docente na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. godinho.mj.ufg@gmail.com

## 1 Introdução

Entre os principais assuntos de interesse dos pesquisadores, destaca-se a preocupação com o meio ambiente, seja relacionado a danos causados ao mesmo ou sobre formas de tratamento e prevenção. Neste contexto, a qualidade da água tem atraído grande atenção, por ser fonte primordial para o desenvolvimento e sobrevivência dos diversos seres.

Um dos fatores que influenciam na qualidade da água e que tem ganhado grande ênfase nas pesquisas é a presença de micro poluentes no meio ambiente na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ . Entre os micro poluentes destaca-se os contaminantes emergentes, tais como fármacos, desreguladores endócrinos, resíduos orgânicos e inorgânicos com elevado potencial contaminante, sendo prejudiciais tanto para animais quanto para humanos. (BILA, 2007)

Comumente, as diversas substâncias poluentes são descartadas na natureza de diversas formas, através de resíduos de empresas, resíduos farmacêuticos, descarte direto, eliminação de dejetos de organismos vivos. A maioria dos compostos contaminantes possuem estabilidade química, interagindo com o meio em que se encontram, sendo de difícil eliminação (TERNES, 2001). O principal agravante quanto a presença destes compostos no meio ambiente se dá pelo fato que os métodos convencionais de tratamento de água não são suficientes para a eliminação dos mesmos.

Diante de tal situação, novas técnicas foram e vem sendo desenvolvidas afim de sanar o problema relacionado a presença destes micros poluentes no meio ambiente, desde processos que simplesmente os degradam e/ou aqueles que promovem apenas a remoção através de processos químicos, físicos ou biológicos.

Com o passar dos anos dentre as técnicas de degradação de contaminantes, os processos oxidativos avançados tem ganhado destaque. Estes processos são caracterizados por produzir radicais hidroxilas que possuem alta reatividade e baixa seletividade. Estes radicais são produzidos através de semicondutores, radiação ultravioleta, Ozônio e peróxido de hidrogênio. (SILVA, 2014)

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Micro poluentes

A poluição do meio ambiente é alvo de preocupação tanto por pesquisadores quanto pela sociedade em geral. Durante anos, estudos relacionados a poluição do meio ambiente restringia-se a alguns produtos de origem industrial e agrícola,

sendo dada pouca atenção aos produtos consumidos pelo homem em seu cotidiano e que são descartados de maneira indiscriminada, tais como os contaminantes emergentes (REIS FILHO *et al.*, 2007).

Dentre os inúmeros contaminantes emergentes, destacam-se os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCPs), repelentes, produtos de origem veterinário, desreguladores endócrinos (EDCs), drogas, surfactantes, produtos para desinfecção de água (DBPs), aditivos, antibióticos, pesticidas, cafeína, produtos industriais, produtos de beleza e limpeza, hormônios e esteroides, entre outros. (REIS FILHO *et al.*, 2007; CORREIA, 2008)

Os avanços tecnológicos se mostram eficientes quanto a criação de novas técnicas analíticas para a detecção destes compostos em escalas de grandeza inferiores a ppm em vários tipos de matrizes líquidas, sejam águas residuais de esgoto, rios, nascentes, lençóis freáticos.

Inúmeros estudos demonstram que a presença de desreguladores endócrinos na ordem de ng/L nos sistemas aquáticos promovem distúrbios de feminilização e masculinização de seres que vivem nesse ambiente. Dentre os desreguladores pode-se destacar o 17 $\alpha$ -etinilestradiol, hormônio sintético, agente terapêutico e farmacêutico, utilizado como contraceptivo, em terapias de reposição hormonal e em tratamentos de disfunções hormonais. (COLBORN *et al.*, 1997)

Tal composto é consumido por cerca de 90 milhões de mulheres no mundo, sendo parte deste medicamento excretado através da urina nos esgotos domésticos na quantia de 35  $\mu$ g/mulher (EDUARDO *et al.*, 2009). Segundo MURLROY (2001) mais de 50% da dosagem de fármacos que é descartada no ambiente permanece na forma estrutural inalterada, tendo uma vida útil longa, e a quantia que sofre conjugações é susceptível a ações biológicas, tornando-se ativas novamente.

Diversos autores têm proposto metodologias ou procedimentos de técnicas que visam o tratamento/remoção destes poluentes, destacando-se Degradação eletroquímica (AMORIM, 2013), Uso de fotorreatores de UV (FARIA, 2015), Processo Oxidativo Avançado (BIANCHETTI, 2008), Remoção via processo de Adsorção (FERNANDES, 2011), Fotocatálise Homogênea (MOMENTI, 2006), Fotocatálise Heterogênea (SANTOS, 2015), entre outras.

## 2.2 Fotocatálise heterogênea

De origem na década de setenta, a técnica foi desenvolvida objetivando a produção de combustíveis a partir de matérias de baixo custo, transformando energia solar em energia química. Esta técnica consiste na utilização de um semicondutor geralmente na fase sólida que atua como um fotocatalisador. (PASCOAL, 2007). De acordo com ZIOLLI e JARDIM (1998), os fotocatalisadores sofrem irradia-

ção de forma que esta energia é igual ou superior a necessária para promover o elétron da banda de valência para a banda de condução tendo a formação de sítios oxidantes e redutores capazes de mineralizar compostos orgânicos e reduzir metais presentes em solução.

Com base nos trabalhos de FUJISHIMA e HONDA (1972), anos mais tarde PRUDEN e OLLIS (1983) começaram a estudar a possibilidade de uso desta técnica para remoções de contaminantes. Inicialmente foram utilizados como contaminantes a serem degradados o clorofórmio e o tricloroetileno, tendo uma total mineralização dos mesmos com transformação em compostos inorgânicos, utilizando  $\text{TiO}_2$  como semicondutor. NOGUEIRA e JARDIM (1998), descrevem que semicondutores que apresentem lacunas na banda de valência ocasionada pela excitação do elétron na faixa de +2,0 a +3,5 V são capazes de gerar radicais hidroxilas através de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, que são bons agentes oxidantes.

Vários estudos vêm sendo realizados propondo o uso de novos catalisadores, afim de aprimorar os resultados. De acordo com ISOBE e colaboradores (2006), entre os vários semicondutores estudados destaca-se o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Zn,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , CDs e ZnS,  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  por possuírem propriedades catalíticas e fotocatalíticas em relação aos contaminantes ambientais.

De acordo com ZHANG e colaboradores (2007) o uso de  $\text{TiO}_2$  combinado com outros elementos de terras raras favorecem suas propriedades catalíticas. Isto se dá pela variação do band-gap do material. A adição de outros íons na estrutura do óxido de titânio provoca a formação de vacâncias que auxiliam no aumento da transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

### 2.3 Processo de síntese de fotocatalisadores

Afim de se estudar as propriedades catalíticas e fotocatalíticas, diversos métodos de síntese são abordados, visando obter o que proporcione melhor resposta, pois a forma de síntese utilizada pode interferir em propriedades morfológicas e estruturais. Existem diversos métodos de síntese utilizados na obtenção de óxidos de Terras Raras, dentre eles destacam-se: método de precursores poliméricos; precipitação utilizando carbonatos, oxalatos, hidróxidos; precipitação e processamento hidrotérmico convencional ou acoplado a micro-ondas; método Sol-Gel; método Pechini; calcinação. (DJURICIC, 1999)

A precipitação do óxido de interesse pode ser obtida através do uso de uma base, seja ela forte ou fraca. Os precursores do óxido, geralmente são sais solúveis, que de forma estequiométrica são precipitados a um determinado pH, que influencia na precipitação, sendo necessário uma escolha adequada da base. Essa etapa é considerada como nucleação, resultando a formação do composto de inte-

resse, seguida do crescimento de grãos. As desvantagens deste método referem-se a tendência a formar aglomerados de partículas e nem sempre obter a fase de interesse isenta de posterior tratamento devido a insuficiência energética requerida para estabilizar a fase de interesse.

O processo hidrotérmico com micro-ondas ocorre por via úmida, sendo que o aquecimento acontece do interior para o exterior, através das vibrações das moléculas de água presente no sistema promovendo uma maior desordem do sistema, fornecendo energia suficiente para o crescimento de partículas, resultando no controle morfológico do óxido (ARAÚJO, 2012).

O sistema hidrotérmico consiste em um forno micro-ondas adaptado a um controlador de temperatura, contendo um reator de teflon com suporte para um copo de teflon onde é adicionada a mistura reacional, este sistema também é composto por um termopar, um manômetro, nos quais é feito o acompanhamento da pressão e temperatura de todo sistema, uma válvula de segurança (VOLANTI, 2007)

Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar o sistema hidróxido de gadolínio e P25 e utilizá-lo como fotocatalizador na degradação do etinilestradiol.

### 3 Metodologia

Inicialmente foi dissolvido óxido de gadolínio em ácido nítrico, para logo em seguida adicionar água obtendo uma solução de 0,1 mol/L de Gadolínio para posterior precipitação com uma base fraca (NH<sub>4</sub>OH, 1:1), ajustando o pH em 10, formando uma solução de aspecto viscosa. O precipitado formado foi levado a tratamento hidrotérmico assistido a micro-ondas juntamente com P25 na proporção de 1:1(m/m) a uma temperatura de 130 °C por 10 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e pressão próxima a 3 atm. Após a finalização do tratamento, o material foi resfriado a temperatura ambiente para lavagem com água destilada para a remoção de toda solução de amônia, passando por um processo de filtragem sob vácuo. Depois da filtragem o material foi levado a estufa para secagem durante 24 horas.

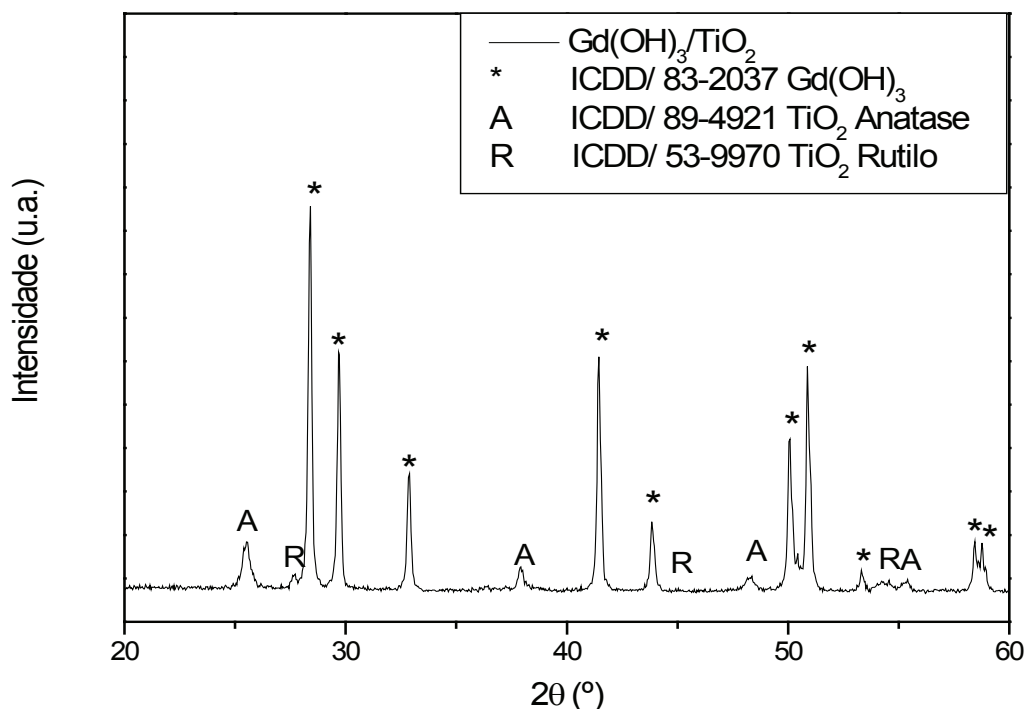
Após a síntese foram realizadas caracterizações estruturais por difração de raios X no qual foi feito um acompanhamento da evolução das fases com um difratômetro de raios-X de marca SHIMADZU, modelo (XRD-6100), onde as amostras foram colocadas na porta amostra e analisadas com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) variação de ângulo de 20° a 60° por 4°/min, realizadas à temperatura ambiente, e caracterizações morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de marca Jeol, modelo JSM – 6610.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em triplicata de forma a manter a linearidade dos resultados. Foram utilizados como concentração da amostra sintetizada 100mg/L e 25mg/L de etinilestradiol com duração de 120 minu-

tos de teste, com intervalos de 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos. Os resultados foram acompanhados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta.

## 4 Discussão e resultados

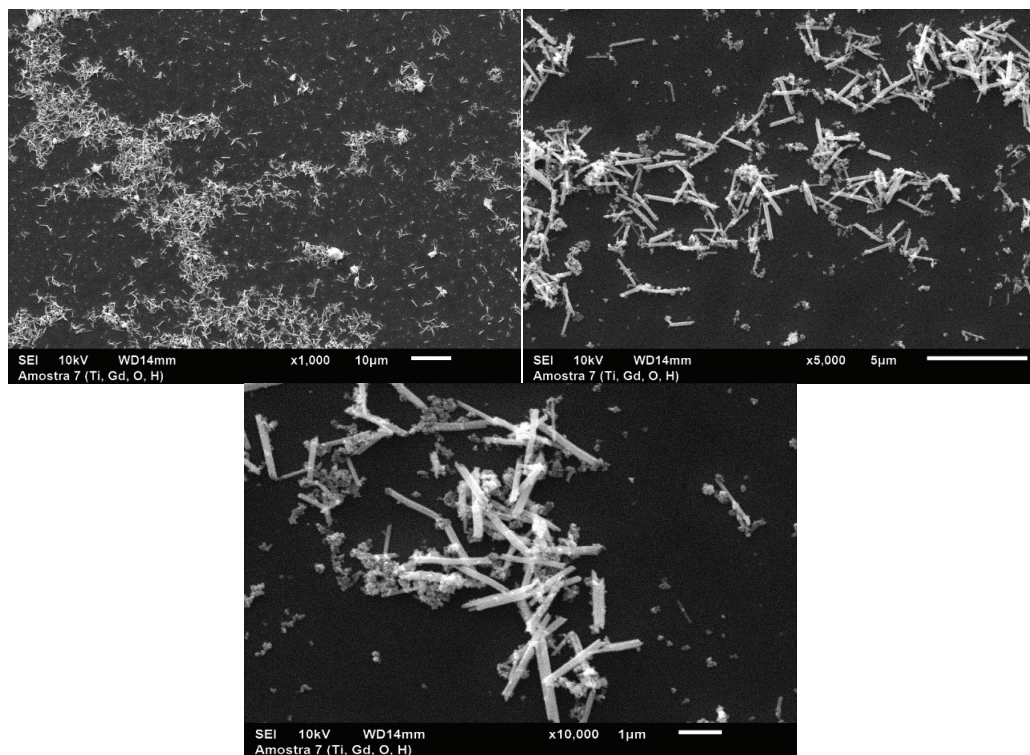
A amostra sintetizada foi caracterizada por difração de raios X mostrando a formação de fase do hidróxido de gadolínio ( $\text{Gd}(\text{OH})_3$ ) de estrutura do tipo hexagonal e do Óxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) mostrando as fases Anatase e Rutilo, que são as fases correspondentes da amostra do material P25, conforme o difratograma mostrado abaixo.



**Figura 1** Difratograma do  $\text{Gd}(\text{OH})_3/\text{P25}$ .

Pelo difratograma constatou a presença das fases de ambos materiais, conforme descrito na figura e para estudar a morfologia de como estes materiais estavam dispostos foi realizado análise por microscopia eletrônica de varredura (Figura 2).



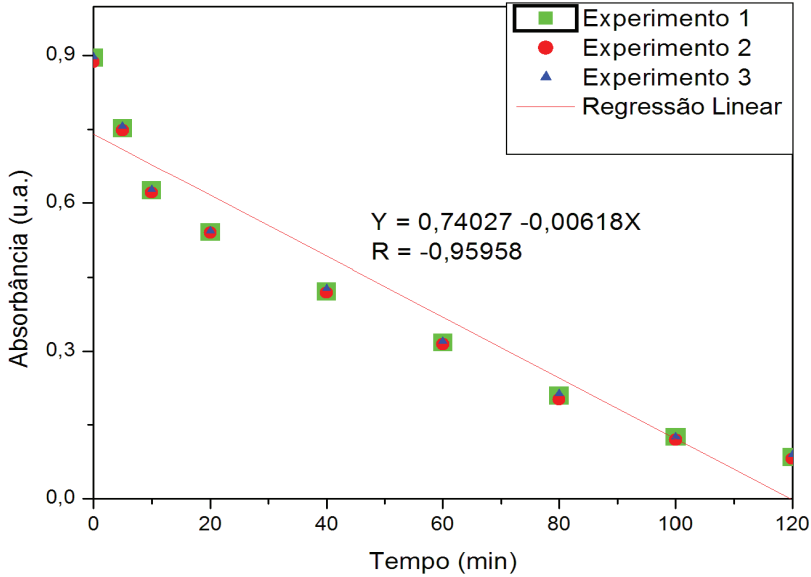


**Figura 2** Micrografias do Gd(OH)<sub>3</sub>/P25.

Nas imagens observou-se a formação de nanofitas de hidróxido de gadolínio que é característica do método utilizado, devido a energia fornecida pelo sistema sendo capaz de organizar o crescimento de partículas na orientação de fitas. As mesmas obedeceram a uma homogeneidade em seu tamanho, cerca de 2 µm. Nas fitas foi evidenciado a formação de aglomerados de TiO<sub>2</sub>, estes aglomerados em determinadas regiões promovem propriedades interessantes para a fotocatalise, devido a formação de sítios ativos nestes locais. Estes sítios são formados devido ao processo sinérgico das duas interfaces dos materiais.

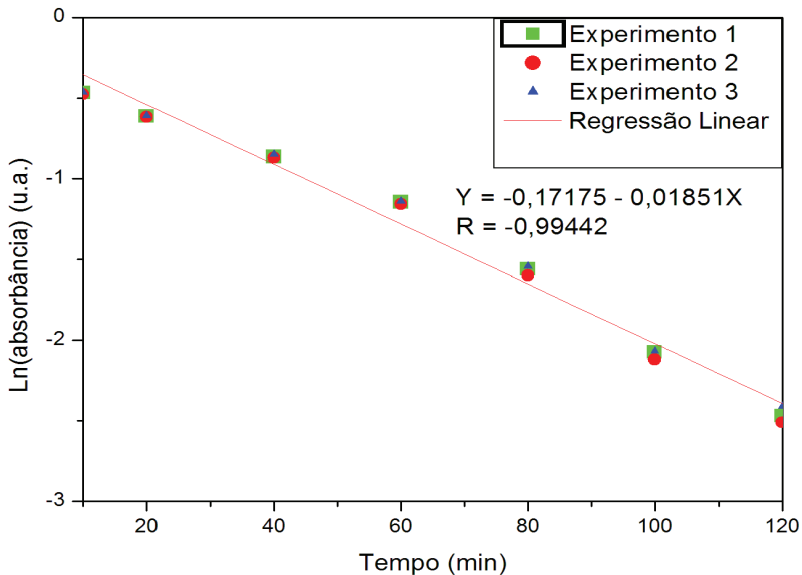
Para a realização dos testes fotocatalíticos, primeiramente foi realizado uma varredura de qual comprimento de onda que o composto etinilestradiol absorvia na região do ultravioleta, tendo como 280nm, com base nisto todas as amostras coletadas no processo fotocatalítico passaram por leitura neste comprimento de onda.

Ao fim da análise evidenciou-se uma diminuição no valor de absorbância tendo como média resultante uma degradação do composto original de 90,46%.



**Figura 3** Gráfico de Absorbância vs Tempo.

No gráfico acima tem-se a diminuição de absorbância de acordo com o tempo, mas foi evidenciado que não houve a formação de uma reta, com isso para definir os padrões cinéticos desta degradação foi necessário fazer o gráfico de Ln(absorbância) pelo tempo, afim de se obter uma melhor reta. Após isto foi observado um perfil linear e obtendo uma relação de mínimos quadrados próxima a 1.



**Figura 4** Gráfico Ln (Absorbância) vs Tempo.



Com este resultado temos que a degradação do Etinilestradiol respeitou a lei de velocidade de primeira ordem de acordo com o perfil de gráfico adotado, e a partir disto foi obtido a equação da reta e o valor da constante de velocidade simbolizado por:

$$\text{Ln}(\text{Abs}) = \text{Ln}(\text{Abs}_0) - kt$$

$$Y = A - BX$$

$$Y = -0,17175 - 0,01851X$$

$$k = 0,01851 \text{ min}^{-1}$$

Sendo A considerado o coeficiente linear da reta dado por  $\text{Ln}(\text{Abs}_0)$  e B considerado o coeficiente angular, representado pela constante de velocidade (k).

## 5 Conclusões

O material sintetizado apresentou a formação das duas fases de interesse de forma que houvesse a formação de aglomerados sobre as fitas que possuem propriedades propícias para a fotocatalise, além do material sintetizado ter bons resultados na degradação do etinilestradiol.

## Referências

- AMORIM, K. P.; ROMUALDO, L. L.; ANDRADE, L. S. **Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: Performance, kinetics and reaction pathway.** Separation and Purification Technology. Vol. 120, p. 319-327, 2013.
- ARAÚJO, V. D.; AVANSI, W.; CARVALHO, H. B.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E.; RIBEIRO, C.; BERNARDI, M. I. B. et al. **CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods.** CrystEngComm, 1150, 2012.
- BIANCHETTI, F. J. **Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação: estudo em escala de bancada.** Universidade Federal de Minas Gerais (dissertação de mestrado, 2008)
- BILA, D. M.; Dezotti, M. **Desreguladores endócrinos No Meio ambiente: Efeitos e consequências** Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-666, junho de 2007.

- CORREIA, J. I., **Referência Europeia na Análise de Poluentes Emergentes**. U. Porto Alumni. 2008.
- COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. P. **O Futuro Roubado**. Tradução: Claudia Buchweitz. Porto Alegre: L&P, 2 ed., p.354, 1997.
- DJURICIC B.; PICKERING S. **Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-agglomerated Powders**. Journal of European Ceramic Society 19: 1925, 1999.
- EDUARDO, Emerson J. **Estudo da degradação eletroquímica, fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica do hormônio etinilestradiol**. Universidade Federal de São Carlos (Dissertação de mestrado, 2009).
- FARIA, E.; LIMA, D. R.S.; XAVIER, L. P. S.; ALQUINO, S. F.; AFONSO, R. J. C. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; GOMES, R. P. **Uso de fotorreatores UV para a remoção de diclofenaco, bezafibrato e etinilestradiol de esgoto tratado em sistema UASB-FBP**. Eng Sanit Ambient. V.20, n.3, p. 493-502, 2015.
- FERNANDES, A. N. et al. **Remoção dos hormônios 17 $\beta$ -estradiol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente**. Quím. Nova, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, 2011.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; Nature (London) 1972, 238, 37.
- ISOBE, T.; SERIZAWA, S.; HORIGUCHI, T.; SHIBATA, Y.; MANAGAKI, S.; TAKADA, H.; MORITA, M.; SHIRAISHI, H. **Horizontal distribution of steroid estrogens in surface sediments in Tokyo Bay**. Environmental Pollution, v. 144, p. 632-638. 2006.
- MOMENTI, T. J; **Processo anaeróbico com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica**. Universidade Federal de São Carlos (Tese de Doutorado em hidráulica e saneamento, 2006).
- MULROY, A. **When the Cure Is the Problem: antibiotic contamination of surface water and groundwater may be promoting the development of drug resistant pathogens**. Water & Environment Technology, v. 13, p. 31-36, 2001.

- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogenea e sua aplicacao ambiental.** Química Nova, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- PASCOAL, S. A.; **Aplicação de Radiação UV solar e Artificial no Tratamento Fotocatalítico de Efluentes de Curtume.** Quim. Nova, Vol. 5. 2007.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. **Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water.** J. Catalysis. 1983, Vol. 83, Issue 2, 404-417.
- REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. **Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos.** Journal of The Brazilian Society of Ecotoxicology, v. 2, p. 283-288, 2007.
- SANTOS, L. M. et al. **Dye Degradation Enhanced by Coupling Electrochemical Process and Heterogeneous Photocatalysis.** J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, v. 26, n. 9, p. 1817-1823, 2015.
- SILVA, J. C. C. **Avaliação e monitoramento dos subprodutos da fotodegradação de fármacos e disruptores endócrinos em meio aquoso por espectrometria de massas de alta resolução.** Universidade Federal de Minas Gerais (tese de doutorado, 2014).
- TERNES, T. A. **Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples.** Trends in Analytical Chemistry. 2001; 20, 419-434.
- VOLANTI D.P. et al. **Materiais Nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas** 63: 352, 2007.
- ZHANG, Y.; ZHOY, L.; NING, B. **Photodegradation of estrone and  $\beta$ -estradiol in water.** Water Research, v. 41. P. 19-26, 2007.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>.** Quím. Nova, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

