

## Emprego de catalisador imobilizado em biopolímero na degradação de estrogênio

### Use of immobilized catalyst in biopolymer in estrogen degradation

#### RESUMO

**Dana Isabelly Andrade**  
[dana@alunos.utfpr.edu.br](mailto:dana@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Ponta  
Grossa, Paraná, Brasil

**Angelo Marcelo Tusset**  
[tusset@utfpr.edu.br](mailto:tusset@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Ponta  
Grossa, Paraná, Brasil

**Giane Gonçalves Lenzi**  
[gianeg@utfpr.edu.br](mailto:gianeg@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Ponta  
Grossa, Paraná, Brasil

Entre os compostos classificados como contaminantes emergentes, o hormônio 17 alfa-etinilestradiol é um dos desreguladores endócrinos de maior importância, pois apresenta maior estabilidade e estrogenicidade. Assim como a maioria dos contaminantes emergentes, este composto é dificilmente removido pelos processos convencionais de tratamento de águas residuais. Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos complementares de tratamento que sejam eficientes na degradação desses compostos. Diante desta problemática, o presente estudo teve como objetivo proceder a degradação do composto 17 alfa-etinilestradiol em um processo de fotocatalise heterogênea, utilizando pentóxido de nióbio como fotocatalisador. Visando facilitar sua recuperação após o processo, o fotocatalisador foi imobilizado em esferas de biopolímero (alginato de sódio). Foram utilizados diferentes tamanhos de esferas de fotocatalisador e verificou-se que o tamanho do diâmetro do biopolímero possui uma provável influência na eficiência de degradação, sendo a relação entre estes dois fatores inversamente proporcional.

**PALAVRAS-CHAVE:** Toxicologia ambiental. Águas residuais-Purificação. Tecnologia Ambiental.

#### ABSTRACT

**Recebido:**

**Aprovado:**

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



Among the compounds characterized as emerging contaminants, the hormone 17 alpha-ethinylestradiol is one of the most important endocrine disruptors, because presents higher stability and estrogenicity. Like most of emerging contaminants, this compound is hardly removed by conventional wastewater treatment processes. Therefore, it is necessary to develop complementary treatment methods that are efficient in the degradation of these compounds. In face of this problem, this study aims to proceed with the degradation of compound 17 alpha-ethinylestradiol in a heterogeneous photocatalysis process, using niobium pentoxide as photocatalyst. In order to facilitate its recovery after the process, the photocatalyst was immobilized in biopolymers spheres. Different sizes of photocatalyst spheres were used and it was found that the size of biopolymer diameter probably influences the degradation efficiency, with the relationship between these two factors being inversely proportional.

**KEYWORDS:** Ambiental toxicology. Wastewater-Purification. Ambiental technology.



## INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes são produtos químicos, de origem natural ou sintética, que pertencem à uma classe de contaminantes da água (NAIDU et al., 2017). Geralmente, são detectados em ambientes aquáticos na faixa de ng e µg por litro, porém, mesmo em pequenas concentrações, podem causar efeitos adversos no meio ambiente e na saúde de seres vivos (KLEMENTOVA et al., 2017). São, em sua maioria, compostos orgânicos como pesticidas, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, hormônios, plastificantes, aditivos alimentares, detergentes para roupas, conservantes de madeira, surfactantes, desinfetantes, entre outros. Mesmo em países desenvolvidos, os compostos classificados como contaminantes emergentes não são regulamentados, ou completamente regulamentados, um fator agravante da presença destes no ecossistema (SOPHIA A; LIMA, 2018). Há diferentes rotas por meio das quais os contaminantes emergentes são introduzidos no ambiente aquático. Entre elas, a descarga direta de água residual, bruta ou tratada, proveniente de estações de tratamento de águas residuais municipais (TRAN; REINHARD; GIN, 2018).

Entre os contaminantes emergentes, os desreguladores endócrinos despertam grande preocupação, pois podem causar danos ao funcionamento do organismo de seres vivos, uma vez que essas substâncias interferem no sistema endócrino (ISECKE et al., 2018). A presença de estrogênios, classificados como desreguladores endócrinos, em níveis considerados poluentes, pode causar efeitos adversos à saúde dos seres vivos e ao ecossistema. A exposição à estrogênios tem sido associada ao câncer de mama em mulheres e ao câncer de próstata em homens. Além disso, esses hormônios causam alterações na fisionomia de peixes e podem afetar a reprodução de animais silvestres e domésticos. Até mesmo em plantas, os estrogênios podem causar danos em seu desenvolvimento, floração e germinação da raiz e do caule (ADEEL et al., 2017).

O estrogênio sintético 17α-etinilestradiol, presente em pílulas anticoncepcionais, é um dos estrogênios mais comumente encontrados em águas residuais. Possui maior estabilidade e maior potência estrogênica do que os estrogênios naturais (LI et al., 2014). Como a maioria dos compostos classificados como contaminantes emergentes, o 17α-etinilestradiol não é removido, ou destruído completamente, através dos processos convencionais de tratamento de águas residuais municipais (COLINA-MÁRQUEZ; MACHUCA-MARTÍNEZ; PUMA, 2015). Os processos de oxidação avançada, que se baseiam na produção de radicais com forte ação oxidante, são tecnologias que aceleram ou facilitam a remoção de contaminantes orgânicos da água (SALIMI et al., 2017). A eficiência dos processos de oxidação avançada reside na produção de radicais livres, em especial a hidroxila (•OH), cujo caráter eletrofílico permite sua rápida, e não seletiva, reação com a maioria dos compostos orgânicos, até sua mineralização (GARZA-CAMPOS et al., 2016).

Entre os processos de oxidação avançada, a fotocatalise heterogênea desperta grande interesse devido à relativa facilidade do processo, e mostra ser uma alternativa adequada para complementar os métodos convencionais de tratamento de água residuais (ARFANIS et al., 2017). Consiste no uso do óxido de um metal semicondutor que, ao absorver a luz em um comprimento de onda adequado (igual ou maior que sua energia de *bandgap*), faz com que os elétrons ganhem energia suficiente para serem promovidos da banda de valência para a

banda de condução, e dessa forma, ocorre a formação do par elétron/lacuna. As lacunas presentes na banda de valência atuam como fortes agentes oxidantes, enquanto que os elétrons na banda de condução atuam como fortes agentes redutores (SRIKANTH et al., 2017).

O uso da fotocatalise em larga escala é limitado devido à dificuldade de separação e reuso do fotocatalisador após o processo (DALPONTE et al., 2016). Para superar essa dificuldade, propõem-se o uso de fotocatalisadores imobilizados em suportes inertes como vidro, carbono ativado, materiais à base de sílica e materiais poliméricos (LIZ et al., 2018). O alginato de sódio é um material de matriz polimérica não tóxico, biodegradável e insolúvel em água, que fornece um bom suporte para imobilização de partículas de catalisador (SARKAR; CHAKRABORTY; BHATTACHARJEE, 2015).

O uso de pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) tem sido objeto de pesquisas científicas na área de catálise heterogênea, pois muitos estudos apontam o potencial deste material para uso em reações catalíticas (FIDELIS, 2019). O  $Nb_2O_5$  apresenta boa estabilidade química, não é tóxico e disponibilidade comercial, uma vez que o Brasil é detentor de 90% das reservas mundiais de nióbio (SOUZA et al., 2016).

O objetivo deste estudo, foi avaliar a eficiência da degradação do composto 17  $\alpha$ -etinilestradiol por meio de um processo de fotocatalise heterogênea. Com o intuito de estudar um processo viável para implantação em larga escala, foi utilizado o pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), imobilizado em esferas de biopolímero (alginato de sódio), como fotocatalisador. A esferas de biopolímero foram produzidas em diferentes tamanhos para analisar se ocorre influência do tamanho do diâmetro da esfera na eficiência de degradação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e equipamentos necessários para proceder a degradação fotocatalítica do 17  $\alpha$ -etinilestradiol serão descritos nesta seção, bem como os procedimentos adotados na realização dos testes fotocatalíticos.

Foram utilizados os seguintes reagentes: Acetonitrila, 17  $\alpha$ -etinilestradiol ( $\geq 98\%$ ), pentóxido de nióbio hidratado ( $Nb_2O_5$ ) não calcinado, alginato de sódio e cloreto de cálcio 2% (m/V).

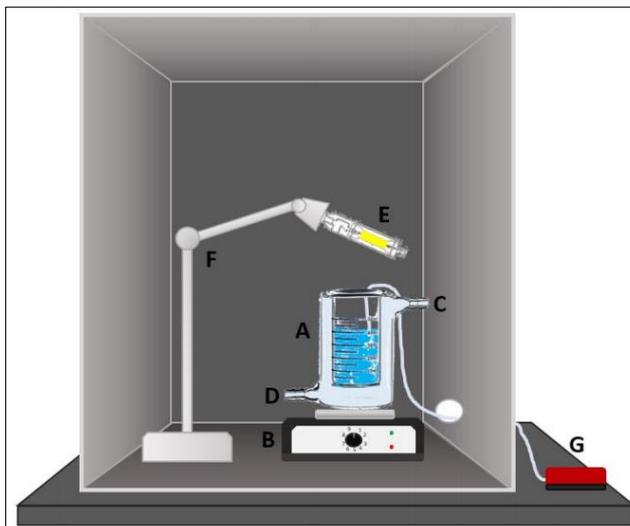
Para proceder a imobilização do fotocatalisador em esferas de alginato de sódio, foi utilizado o mesmo procedimento descrito por Fidelis (2019). O método consiste em preparar uma solução de alginato de sódio 2 % (m/V) contendo 0,1 g do fotocatalisador ( $Nb_2O_5$ ). Para homogeneização da mistura, esta permaneceu sob agitação por aproximadamente duas horas. A solução obtida consiste em um gel. O gel formado foi gotejado em solução de cloreto de cálcio 2% (m/V), disposto em banho de gelo, por meio de um sistema de bomba peristáltica. Ao entrar em contato com a solução de cloreto de cálcio, as gotas do gel se solidificam e tomam a forma de esferas. Para obter diferentes tamanhos de esferas, foram utilizadas ponteiros com diferentes tamanhos de orifícios, acopladas à mangueira da bomba peristáltica.

Para preparo da solução de 17  $\alpha$ -etinilestradiol, com concentração de 10 mg  $L^{-1}$ , foram pesados 2,5 mg do composto em balança analítica. Para melhor solubilização, foram adicionadas pequenas quantidades de acetonitrila ao

composto, até obter sua dissolução completa. Transferiu-se o composto, já solubilizado, para um balão volumétrico com capacidade de 250 mL e completou-se o volume até o menisco com água destilada.

Os testes fotocatalíticos de degradação do 17  $\alpha$ -etinilestradiol foram realizados no interior de uma câmara reacional, utilizando um reator batelada de bancada com agitação magnética e controle de temperatura. A fonte de radiação, necessária para a reação de fotocatalise, é fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. O sistema reacional é composto pela solução de 17  $\alpha$ -etinilestradiol e, aproximadamente, 3 g de esferas de fotocatalisador imobilizado. A figura 1 mostra o reator batelada encamisado de bancada utilizado nos testes fotocatalíticos, onde “A” representa o reator batelada, com capacidade de 250 mL, “B” a base para agitação magnética, “C” a saída do líquido de resfriamento, “D” a entrada do líquido de resfriamento, “E” a lâmpada para radiação UV, “F” o suporte para a lâmpada e “G” a bomba de ar.

Figura 1 – Reator encamisado para ensaios em batelada.



Fonte: Fidelis (2019).

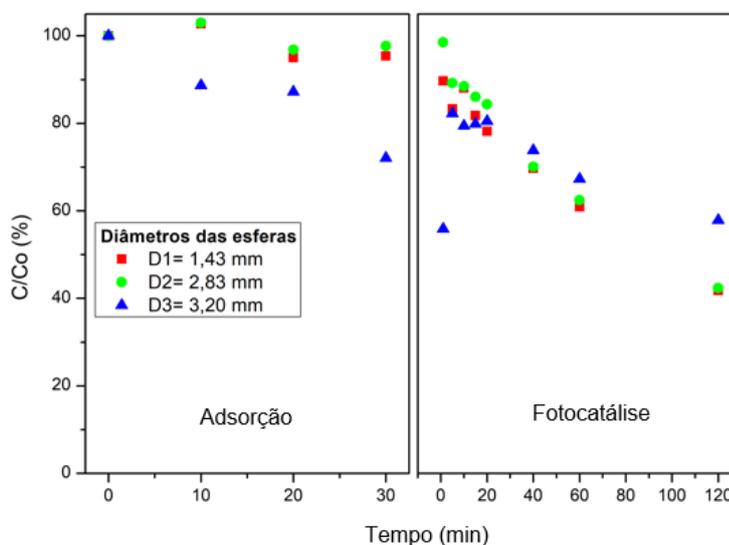
Antes do início da reação, foi coletada uma amostra, que corresponde ao estoque. Esta amostra será utilizada para mensurar a degradação do 17  $\alpha$ -etinilestradiol ao final do processo. Nos primeiros 30 minutos de reação, ocorre a etapa de adsorção. Nesta etapa, são coletadas amostras a cada 10 minutos, identificadas como 10A, 20A e 30A. Ao término da etapa de adsorção, a lâmpada foi ligada e teve início a etapa de reação fotocatalítica. Ao longo da reação, foram coletadas amostras em tempos específicos, após 5, 10, 15, 20, 40, 60 e 120 minutos do acionamento da lâmpada (identificadas como 1F, 5F, 10F, 15F, 20F, 40F, 60F e 120F, respectivamente). Ao todo, foram realizados três testes fotocatalíticos, um para cada tamanho de diâmetro de esfera de fotocatalisador imobilizado.

As amostras coletadas foram analisadas por meio de análise cromatográfica, em cromatógrafo líquido de alto desempenho (YL Clarity modelo 9100). As curvas obtidas na análise cromatográfica permitiram determinar a quantidade residual de 17  $\alpha$ -etinilestradiol presente nas amostras, e conseqüentemente, determinar a eficiência do processo de degradação.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos dados obtidos na análise cromatográfica das amostras, foi possível avaliar a eficiência da degradação fotocatalítica do 17  $\alpha$ -etinilestradiol. Para auxiliar nesta análise, foi elaborado um diagrama relaciona a quantidade de 17  $\alpha$ -etinilestradiol residual obtida nas amostras com o tempo de reação. O diagrama está apresentado na figura 2.

Figura 2 – **A)** Quantidade residual de 17  $\alpha$ -etinilestradiol presente na amostra (C/Co) em função do tempo de reação. **B)** Esferas de biopolímero contendo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> imobilizado.



A)



B)

Fonte: Autoria própria (2020).

No diagrama, a esfera de menor diâmetro é identificada por D1, a esfera de diâmetro intermediário é identificada por D2 e a esfera de maior diâmetro é identificada por D3.

Antes do início da etapa de fotocatalise, foi realizado o teste de adsorção. Analisando os dados a partir do diagrama, é possível observar que, para as esferas de menor diâmetro e diâmetro intermediário (D1 e D2) os resultados obtidos foram semelhantes. Nos dois casos, as amostras coletadas apresentaram uma grande quantidade de 17  $\alpha$ -etinilestradiol residual. Uma possível explicação para este fato é, como os diâmetros são os menores, as taxas de adsorção e de dessorção do composto no interior das esferas são próximas. Para a esfera de maior diâmetro (D3), os dados do diagrama indicam que houve uma adsorção

significativa ao longo do teste e a dessorção do composto ocorreu durante os primeiros 20 minutos da etapa de fotocatalise.

Na etapa de fotocatalise, os dados do diagrama mostram que, novamente, os testes realizados com as esferas D1 e D2 apresentaram resultados semelhantes, porém, no teste realizado com a esfera de menor tamanho (D1), obteve-se um menor valor de 17  $\alpha$ -etinilestradiol residual na amostra após 120 minutos. Para o teste feito com a esfera de maior diâmetro (D3), os dados do diagrama mostram que a degradação fotocatalítica não foi muito eficiente. Após o término da reação, o valor de 17  $\alpha$ -etinilestradiol presente na amostra foi de, aproximadamente, 60% do valor inicial.

Entre os três testes feitos, a reação que obteve os maiores valores de degradação de 17  $\alpha$ -etinilestradiol foi a que utilizou a esfera de menor diâmetro (D1). Em contrapartida, a reação utilizando a esfera de maior diâmetro (D3) apresentou os menores valores de degradação do composto. Com base no diagrama da figura 2, os valores aproximados de degradação fotocatalítica do 17  $\alpha$ -etinilestradiol para as esferas D1, D2 e D3 foram, respectivamente: 56%, 55% e 39%. Foram utilizadas as mesmas condições experimentais (exemplo: pH, temperatura, etc.) nos três testes, sendo o tamanho da esfera de biopolímero o único fator que variou entre eles. Portanto, sugere-se que há uma provável influência do tamanho do diâmetro da esfera de fotocatalisador imobilizado na taxa de degradação do composto.

O livre caminho médio para difusão dos reagentes até os sítios ativos é uma das propriedades do catalisador que influenciam na reação de degradação de um composto. No caso de catalisadores imobilizados em biopolímeros, o diâmetro da esfera é proporcional ao comprimento do livre caminho médio. Portanto, uma esfera de maior diâmetro implica em um maior caminho para difusão dos reagentes até os sítios ativos do catalisador. Este fato é uma possível justificativa para os baixos valores de taxa de degradação obtidos na reação utilizando a esfera de maior diâmetro (D3).

## CONCLUSÃO

A degradação do composto 17  $\alpha$ -etinilestradiol, através de um processo de fotocatalise heterogênea, utilizando pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) como fotocatalisador, apresentou boa eficiência, pois foi possível degradar quantidades consideráveis do composto utilizando este método. No entanto, verificou-se que o tamanho da esfera de fotocatalisador imobilizado possui uma provável influência na eficiência da reação de degradação, pois a maior taxa de degradação foi obtida na reação utilizando a esfera de menor diâmetro. Portanto, sugere-se que a relação entre o tamanho das esferas de fotocatalisador imobilizado e a eficiência da reação de degradação é inversamente proporcional. Para obter maiores valores de degradação do 17  $\alpha$ -etinilestradiol via fotocatalise heterogênea, uma alternativa é variar os parâmetros utilizados (exemplo: pH do meio reacional, concentração da solução, massa de catalisador, intensidade da fonte de radiação, entre outros), dessa forma, determinar sob quais condições seria possível obter um valor máximo de degradação do composto.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimento à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Ponta Grossa, pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

ADEEL, M. et al. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. **Environment International**, n. 99, p. 107-119, 2017.

ARFANIS, M.K. et al. Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, n. 310, p. 525-536, 2017.

COLINA-MÁRQUEZ, J. et al. Modeling the photocatalytic mineralization in water of commercial formulation os estrogens 17 $\beta$ -estradiol (E2) and norgestrol acetate in contraceptive pills in a solar powered compound parabolic collector. **Molecules**, n. 20, p. 13354-13373, 2015.

DALPONTE, I. et al. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO<sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginato. **Quim. Nova**, Vol. 39, No. 10, p. 1165-1169, 2016. Disponível em: <http://static.sites.sbg.org.br/quimicanova.sbg.org.br/pdf/AR20160136.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2019.

FIDELIS, M. Z. **Degradação de triclosan e 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina via sistema Fe/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/UV**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/3987>. Acesso em: 17 ago. 2019.

GARZA-CAMPOS, B. et al. Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling or solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, n. 319, p. 34-42, 2016.

ISECKE, B.G. et al. Estudo da degradação de etinilestradiol por meio de fotólise e fotocatalise heterogênea. **Rev. Virtual Qui.**, 10 (4), p. 963-976, 2018. Disponível em: <http://static.sites.sbg.org.br/rvq.sbg.org.br/pdf/v10n4a15.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2019.

KLEMENTOVA, S. et al. Catalytic photodegradation of pharmaceuticals – homogeneous and heterogeneous photocatalysis. **Photochem. Photobiol. Sci.**, n. 16, p. 67-71, 2017.

LI, Y. et al. Ag/ZnO hollow sphere composites: reusable photocatalyst for photocatalytic degradation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol. **Environ. Sci. Pollut Res.**, n. 21, p. 5177-5186, 2014.

LIZ, M. V. de. et al. Suspended and immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of estrogens: potential for application in wastewater treatment process. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 29, n. 2, p. 380-389, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/jbchs/v29n2/0103-5053-jbchs-29-02-0380.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2019.

NAIDU, R. et al. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, n. 154, p. 350-357, 2016.

SALIMI, M. et al. Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies. **Environ. Monit. Assess.**, n. 189, p. 414, 2017.

SARKAR, S. et al. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n. 121, p. 263-270, 2015.

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n. 150, p. 1-17, 2018.

SOUZA, R.P. et al. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> applied to degradation of textile wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry**, n. 329, p. 9-17, 2016.

SRIKANTH, B. et al. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, n. 200, p. 60-78, 2017.

TRAN, N.H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y-H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from diferente geographical regions – a review. **Water Research**, n. 133, p. 182-207, 2018.