

## PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DOS HORMÔNIOS $17\beta$ -ESTRADIOL E $17\alpha$ -ETINILESTRADIOL

Sérgio Ursulino Junior (PIC/UEM), Eduardo Garanhani Fiates (PIC/UEM), Mara H. N. Olsen Scaliante (Orientador), e-mail: mhnoscaliante2@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia/Maringá, PR.

### Engenharias – Engenharia Química

**Palavras-chave:** fotocatalise heterogênea, irradiação solar, dióxido de titânio.

### Resumo:

Entre tantos problemas que acompanham o crescimento demográfico está a poluição dos recursos hídricos. Questões relacionadas ao tratamento de águas têm sido muito discutidas, tendo em vista sua grande área de utilização. O uso de vários compostos orgânicos sintéticos, como fármacos e hormônios levou a criação da classe dos micropoluentes de preocupações emergentes. A principal rota de entrada desses micropoluentes no ambiente é do lançamento de esgoto doméstico em rios ou cursos d'água. Processos de tratamento convencionais não eliminam os hormônios naturais ( $17\beta$  – Estradiol) e sintéticos ( $17\alpha$  – Etinilestradiol) que são os principais causadores interferência no sistema endócrino de humanos e outros animais. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi contribuir para desenvolvimento de método de tratamento por fotocatalise a partir da produção de catalisadores capazes de degradar esses hormônios a partir da irradiação solar. Os catalisadores foram preparados a partir da dopagem do dióxido de titânio com nitrato dos metais de prata, cobre e ferro nas proporções molares de 1 e 5 % e caracterizados por diferentes técnicas instrumentais de análise mostrando a obtenção de catalisadores com potencial para degradação dos hormônios.

### Introdução

A presença dos hormônios  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol em águas superficiais é de grande preocupação. Quando são empregados com um propósito terapêutico eles podem ser excretados do corpo humano como metabólitos, hidrolisada ou na forma original e as consequências do descarte dessas substâncias no ambiente é a contaminação dos recursos hídricos. Por isso a necessidade de se desenvolver métodos de tratamento capazes de reduzir ou eliminar essas substâncias.

O processo constituinte das Estações de Tratamento de Água (ETA) não é muito eficaz na remoção de micropoluentes presentes nas águas

contaminadas, assim, novas alternativas para tratamento destes compostos precisam ser investigadas. Entre elas a utilização dos processos oxidativos avançados (POA's) merece destaque, pois, estes processos possuem a capacidade de transformar grande parte dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos.

O primeiro relato de utilização da fotocatalise heterogênea para degradação de compostos orgânicos foi feito por Carey, Lawrence e Tosine, (1976), que degradaram a bifenila e clorobifenilas utilizando o dióxido de titânio como fotocatalisador. Vários semi-condutores podem agir como fotocatalisadores:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ , entre outros (RODRIGUES et al., 2008) devido à sua estrutura eletrônica, caracterizada por uma banda de valência ocupada, uma banda de condução vazia e uma diferença de potencial (*band gap*) em um nível intermediário (KÜMMERER, K, 2009).

O  $TiO_2$  é o semicondutor mais utilizado devido a suas características inerentes, tais como, baixo custo, baixa toxicidade, foto-estável e por ter uma larga faixa de pH dentro da qual pode atuar (SANTANA & FERNANDES MACHADO, 2002). Desta forma, considerando a baixa eficácia dos processos convencionais de tratamento de água para a remoção de interferentes endócrinos e o potencial de desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento a partir da utilização do  $TiO_2$  como fotocatalisador para degradação desses compostos, o presente trabalho apresentou como objetivo a síntese e caracterização de catalisadores para uso no processo de degradação dos hormônios  $17\beta$  – Estradiol e  $17\alpha$  – Etillestadiol com irradiação solar.

## Materiais e métodos

### *Preparo dos Fotocatalisadores*

Para o preparo dos catalisadores primeiramente dispersou-se o  $TiO_2$  em água destilada juntamente com soluções aquosas contendo os nitratos dos metais de prata, cobre e ferro nas proporções molares de 1,0% e 5,0%. As misturas foram agitadas por 24 horas em temperatura ambiente e, posteriormente colocadas na estufa por 24 horas à 100 °C para secagem. Logo após, as amostras foram calcinadas à 500°C por 5 horas.

### *Caracterização dos Fotocatalisadores*

As técnicas de caracterização utilizadas foram: Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), realizadas na Central Analítica (COMCAP/UEM) e espectroscopia de fotoacústica (DFI/UEM) e análise termogravimétrica (TGA – COMCAP/UEM). Muitos dos resultados de dessas análises ainda não foram obtidos devido a problemas com os equipamentos e longa fila de espera na COMCAP o que levou a atrasos na realização dos ensaios fotocatalíticos.

## Resultados e Discussão

A metodologia de dopagem do óxido de titânio se mostrou simples e ágil. Os difratogramas de Raios X confirmaram a vantagem da técnica, pois, ilustraram picos característicos em  $2\theta$  relacionados à fase de  $\text{TiO}_2$  de anatase, rutila e brookita nos nanocompósitos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-Me}$ . A fase predominante do dióxido de titânio para os catalisadores dopados com 5% de metal foi a anatase com picos em  $2\theta$  de  $25,3^\circ$ ,  $37,9^\circ$ ,  $48,0^\circ$ ,  $54,4^\circ$ ,  $55,4^\circ$  e  $62,6^\circ$ , que podem ser indexados para fases (101), (004), (200), (105), (211) e (204) de cristal, respectivamente. Por outro lado, os picos característicos de difração a  $2\theta$  de  $27,0^\circ$  e  $31,8^\circ$  são atribuídos ao plano (110) de  $\text{TiO}_2$  rutilico e (121) de  $\text{TiO}_2$  brookita. Assim, os óxidos de titânio dopados com nitratos sintetizados possuíam  $\text{TiO}_2$  nas fases anatase, rutilo e brookita dando bom indicativo de funcionalidade para a reação desejada.

Na espectrometria de fotoacústica observou-se que o catalisador com maior potencial fotocatalítico foi o 5%  $\text{CuNO}_3/\text{TiO}_2$ , uma vez que apresentou menor energia de *band gap*. Por ter menor energia, ele tem um maior potencial para aproveitar a luz irradiada e isso pode favorecer o uso de irradiação solar.

## Conclusões

É possível produzir fotocatalisadores por técnica simples de dopagem com nitratos de diferentes metais de transição para possíveis aplicações no tratamento de efluentes contendo hormônios naturais e sintéticos.;

## Agradecimentos

Os autores gentilmente agradecem ao DEQ /UEM pelo apoio de sempre.

## Referências

BILA, D. M.; DEZOTTI, M.; Química Nova 2007, n. 30, p. 651.

CAREY, J. H., LAWRENCE, J. TOSINE, H. M. **Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension**. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. V.16 , n. 6, p. 697 – 701, 1976.

KÜMMERER, K. **The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges**. Journal of Environmental Management, v.90, p.13. 2009.

RODRIGUES, A. C., BOROSKI, M., SHIMADA, N. S., GARCIA, J. C. G., NOZAKI, J., HIOKA, N. **Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation flocculation followed by heterogeneous photocatalysis**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. V. 194, n. 1, p. 1 – 10, 2008.

SANTANA, V. S., FERNANDES-MACHADO, N. R., **Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sob irradiação visível**. Acta Scientiarum, v. 24, n. 6, 1681 – 1686, 2002.