



# REMOÇÃO DOS HORMÔNIOS ETINILESTRADIOL E LEVONORGESTREL POR HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Ligiane Frazão e Silva<sup>1</sup>  
Renato Rosseto<sup>2</sup>

## Resumo:

Hormônios quando presentes em corpos hídricos são considerados contaminantes emergentes estando associados à desregulação endócrina de animais e pessoas que as consomem. A ausência de um padrão da quantidade permitida dos mesmos para a potabilidade propicia uma ingestão irregular que vêm agravando a incidência de anomalias, como a feminilização de peixes. Os tratamentos de água convencionais são ineficazes para sua remoção elevando o interesse para estudo de sua remoção. O presente trabalho tem por finalidade remoção dos hormônios etinilestradiol e levonorgesgestrel em meio aquoso utilizando hidróxidos duplos lamelares (HDL) que são uma alternativa promissora e pouca explorada. As sínteses foram desenvolvidas por método de coprecipitação e os ensaios de remoção em temperatura de 60°C na presença de Fe<sup>3+</sup> e agentes oxidantes, como o persulfato de potássio e o peróxido de hidrogênio. As cinéticas foram acompanhadas por Espectroscopia eletrônica no UV e obteve-se remoções superiores à 60% dos contaminantes em intervalos de tempos significativos, elevando a potencialidade da utilização desses compostos de grande facilidade sintética, baixo custo e capacidade de reutilização.

**Palavras-Chave:** Contaminantes persistentes. Micro poluentes. Adsorção.

## REMOVAL OF ETHINYLESTRADIOL AND LEVONORGESTREL HORMONES BY DOUBLE WIDE HYDROXIDE

## Abstract (Ou Resumo):

Hormones when present in water bodies are considered emerging contaminants and are associated with endocrine disruption of animals and people who consume them. The absence of a standard of the allowed quantity of the same for the potability leads to an irregular intake that has been aggravating the incidence of anomalies, such as the feminization of fish. Conventional water treatments are ineffective for their removal by raising the interest for study of their removal. The aim of the present study was to remove the ethinyl estradiol and levonorgesgestrel hormones in aqueous medium using lamellar double hydroxides (HDL), which are a promising and poorly explored alternative. The syntheses were developed by coprecipitation method and the temperature removal experiments of 60°C in the presence of Fe<sup>3+</sup> and oxidizing agents, such as potassium persulfate and hydrogen peroxide. The kinetics were accompanied by UV spectroscopy in the UV and obtained removals over 60% of the contaminants in significant time intervals, raising the potential of the use of these compounds with great synthetic ease, low cost and reusability.

**Keywords:** Persistent pollutants. Micropollutants. Adsorption.

<sup>1</sup> Curso de Bacharelado em Química Industrial, Universidade Estadual de Goiás - CCET, Brasil. Acadêmico. ligianefrazao@hotmail.com

<sup>2</sup> Curso de Bacharelado em Química Industrial, Universidade Estadual de Goiás-CCET, Brasil. Professor orientador. renato.rosseto@ueg.br





## 1. Introdução:

Hormônios são substâncias químicas produzidas por células específicas no corpo humano, embora se tenha demonstrado ação hormonal em alguns invertebrados, é nos vertebrados que o sistema endócrino atinge complexidade e um maior desenvolvimento. Estas substâncias são lançadas na corrente sanguínea com a finalidade de transportar mensagens químicas, que irão desencadear efeitos específicos (inibição ou indução) em algum órgão do corpo. Os hormônios também têm função reguladora ou homeostática que podem provocar diversas respostas na célula alvo (FRIEDEN, LIPNER, 1975). Há diversos tipos de hormônios produzidos pelo sistema endócrino do corpo humano, dentre eles, os hormônios sexuais.

Hormônios sexuais apresentam-se na forma sintética ou natural, uma vez produzidos ou consumidos são majoritariamente excretados pela urina e encaminhados para rede coletora de esgoto (LOPES, MARCHI, MOURA, 2008). Dentre os hormônios sintéticos, o etinilestradiol é atualmente o principal componente estrogênico utilizado na maioria dos contraceptivos orais em uso (KASPER, HAUSER, JAMERSON et al., 2016). Nas formulações do anticoncepcional oral combinado, é associado à um progestágeno, sendo um dos mais utilizados o levonorgestrel (BRASIL, 2003). Foi o primeiro análogo de um hormônio esteroide feminino sintetizado em 1938 a partir da adição de um radical etinil à molécula de  $17\beta$ -estradiol tornando-a mais resistente à degradação e com maior potencial estrogênico que sua molécula de origem (CUNHA, 2014).

Diversas metodologias são empregadas para o tratamento de águas contaminadas, como por exemplo, biorremediação, utilização de filtros de carvão ativado, filtros de membrana, fotocatalise, entre outros. Neste contexto, hidróxidos duplos lamelares (HDL) aparecem como uma alternativa viável na remoção de agroquímicos em efluentes (OTERO et al., 2012). Os HDL são compostos do tipo hidrotalcita, conhecidos como argilas aniônicas, com estruturas bidimensionais bem organizadas e poros flexíveis, exibem uma estrutura lamelar na qual uma variedade de ânions pode ser intercalada por adsorção e/ou troca iônica entre as lamelas. Os HDL são obtidos por rotas sintéticas simples de baixo custo, e dependendo dos metais que o compõem, exibem baixa toxicidade e grande estabilidade química, favorecendo assim sua obtenção e (re)utilização (WANG, O'HARE, 2012). Inúmeros trabalhos descrevem o emprego de HDL para a remoção de



contaminantes aniônicos, mas o emprego de HDL para a remoção de hormônios sintéticos é pouco explorado.

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1. Processos mais utilizados para remoção de contaminantes emergentes**

#### **2.1.1. Processo Fenton e Foto-Fenton**

O processo Fenton é denominado um processo oxidativo avançado (POA) que ocorre através da geração de radicais livres na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo em pressão atmosférica e temperatura ambiente, capazes de degradação de moléculas orgânicas obtendo-se como produto  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (NOGUEIRA, TROVÓ et al, 2007).

A geração de radicais hidroxila se dão também pela ativação por radiações ultravioleta ou solares em meio aquoso de baixo pH na presença de peróxido de hidrogênio ou ozônio mais comumente. Esse processo denomina-se foto-fenton.

Os radicais devido sua elevada instabilidade e alta reatividade atacam geralmente de forma rápida por adição à dupla ligação ou através da abstração do hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (FIOREZE, SANTOS et al, 2014).

Apesar desses sistemas exibirem baixas restrições quanto à molécula a ser degradada, possuem algumas desvantagens como elevado consumo de energia e geração de novas moléculas que podem apresentar efeitos mais nocivos à saúde humana e ao meio ambiente que a molécula do contaminante de origem (FIOREZE, SANTOS et al, 2014).

Kavitha, Palanivelu (2004) desenvolveu estudos de degradação da molécula de fenol através do processo fenton e obteve-se 82% de máxima degradação sendo somente 41% de mineralização totalizando 59% de formação de intermediários como benzoquinona, ácidos di- e mono-carboxílicos alifáticos quando a quantidade de peróxido de hidrogênio concordava estequiometricamente com a quantidade de oxigênio dissolvido. Enquanto o processo foto-fenton via radiação solar e UV não obteve-se significativas remoções.



Câmara (2016) realizou ensaios de remoção de hormônios contraceptivos contendo o etinilestradiol via persulfato de sódio ativado por radiação UV, a qual promovia formação de radicais sulfato ( $\text{SO}_4\cdot^-$ ) com elevado potencial de oxidação comparados ao íon persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). O autor fez uso de uma luz negra conectada a um reator de alumínio com maior capacidade refletiva que o aço carbono, otimizando a incidência da radiação ionizante. A amostra foi colocada em tubos de quartzo em curta distância entre a fonte luminosa. A avaliação da eficiência de degradação foi acompanhada por cromatografia líquida de baixa pressão e os melhores sistemas obtiveram 91% e 93% de degradação nas respectivas condições. Apesar da elevada degradação, sua desvantagem é o uso de sistemas complexos e grande necessidade de consumo de energia.

### **2.1.2. Oxidação úmida**

A oxidação úmida é uma técnica química para decomposição de materiais orgânicos em dióxido de carbono e água. As principais vantagens do processo são as baixas temperaturas exigidas e o uso de meios aquosos, de fácil tratamento.

Zazo, Casas et al (2006) realizaram pesquisas utilizando o ferro e carvão ativado como catalisadores na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na temperatura de  $50^\circ\text{C}$  e pH 3 para remoção do fenol obtendo-se 80% de eficiência. Apesar da eficiência relativamente alta, ainda há 20% de possíveis subprodutos no meio, tornando ainda possível grande chances dessas moléculas exibirem alto grau de toxicidade.

## **2.2. Adsorção**

### **2.2.1. Carvão ativado**

O carvão ativado é largamente utilizado em processos industriais bem em como em várias etapas do tratamento de água convencional. Possui excelentes propriedades de adsorção, e é muito utilizado devido ser inerte e possuir ampla gama de matérias-primas para sua obtenção.

Peres (2011) desenvolveu experimentos para a adsorção de hormônios utilizando dois tipos de carvão ativado diferentes, da mesma marca. Obteve-se remoções superiores a 90% para o etinilestradiol e estradiol.



Pesquisas utilizando carvão ativado para remoção desses desreguladores endócrinos estão sendo extensivamente estudados. No entanto, a adsorção é dispendiosa, além de serem dificilmente regenerados, restringindo o uso em larga escala. Normalmente, a reutilização dos mesmos impregnados com compostos orgânicos é menor de 40% (CARMALIN, LIMA, 2018).

#### 2.2.4. Nano Filtração por membrana

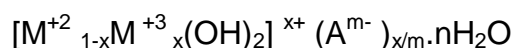
A nanofiltração por membrana (NF) é uma técnica capaz de separar soluções heterogêneas e solutos que se encontram dissolvidos na água por barreira seletiva a íons divalentes e trivalentes e moléculas orgânicas utilizando pressão de 10 a 25 bar (NÓBREGA, 2016).

A utilização de membranas de nanofiltração também foi explorada por Amorim (2007) e Schleicher (2013) para remoção do  $\beta$ - estradiol e etinilestradiol respectivamente por ensaios de bancada. Amorim testou membranas de acetato de celulose e membranas compostas obtendo-se como melhores resultados de remoção de 79% e 55% respectivamente. Porém sua utilização exigem alta demanda de energia, incrustações na membrana, queda do fluxo permeado e complexidade vistas que são de extrema sensibilidade induzindo a um processo de alto custo.

#### 2.3. Hidróxidos Duplos Lamelares

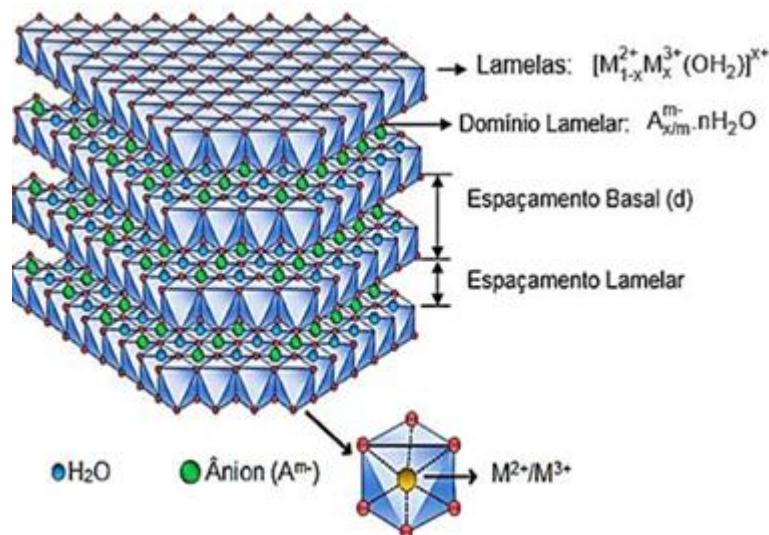
Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são compostos sólidos de estruturas octaédricas bidimensionais organizadas por cátions bivalentes e trivalentes ligados coordenadamente por ânions intercalados formando multicamadas neutras que são mantidas empilhadas por interações do tipo ligações de hidrogênio (SILVA,2014).

São representadas a partir da seguinte fórmula genérica:



Onde  $M^{+2}$  e  $M^{+3}$  representam os cátions metálicos bivalentes e trivalentes respectivamente,  $A^{m-}$  o ânion intercalado para compensação juntamente com sua carga  $m^-$  e  $x$  a razão molar (FONTES,2016).

**Figura 1** - Representação esquemática de um hidróxido duplo lamelar.



Fonte: Adaptado – Tronto et al., 2013

Nos espaços interlamelares encontram-se além de ânions, quantidades de água e à medida que o tamanho do ânion aumenta reduz-se essa quantidade de água acumulada na região. O número, tamanho, a orientação, a força de ligação entre os ânions e a hidroxila determinam o espaçamento da região interlamelar (CAVANI et al, 1991).

Nas sínteses de HDL, pode-se variar as combinações entre os cátions bivalentes e trivalentes, obtendo resultados variados, que dependem da composição e do método de síntese utilizado. Entretanto para obter sucesso nessas sínteses os cátions utilizados devem possuir coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50-0,74 Å para garantir a formação da estrutura (CONCEIÇÃO,2007).

Além das infinitas previsões de combinações de cátions/ânions para a síntese de HDL's dada pela fórmula acima, destaca-se ainda propriedade de “efeito memória” que consiste na regeneração da estrutura lamelar podendo ser reaproveitado (CORDEIRO, 2008).

Devido escassez de pesquisas voltados ao emprego de HDL's para a remoção de hormônios, optou-se pela síntese do HDL Zn/Al 2:1 devido metais apresentarem baixa toxicidade.

### 3. Objetivo:

Preparar e caracterizar HDL ZnAl 2:1 e promover ensaios de remoção dos hormônios etinilestradiol e levonorgestrel em meio aquoso.





#### 4. Metodologia

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) foram sintetizados através do método de coprecipitação (KHAN et al., 2009). Uma solução contendo de 83,7 mmol de NaOH e 44,8 mmol de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em 100 mL de água deionizada à temperatura ambiente foi adicionada gota-a-gota a uma solução de 27,8 mmol de ZnCl<sub>2</sub> e 13,9 mmol de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O em 100 mL de água deionizada. O pH do meio reacional foi ajustado em 10, e posteriormente, o sistema foi colocado sob aquecimento à 90°C por 18 h. O sólido foi separado por centrifugação, lavado com água (6x 100 mL) e posteriormente com todas as frações juntas, lavado com mais 200 mL de água à pressão reduzida. O sólido foi seco em estufa a 100°C por duas horas e meia e 20% da massa obtida foi calcinada à 500°C por 4 h. As cinéticas de remoção do Levonorgestrel e Etinilestradiol foram realizadas a partir da abertura do medicamento comprimido após macerado e adicionado 10 mL de solução de NaOH 0,2 mol.L<sup>-1</sup>. Foi acrescentado 90 mL de água deionizada e realizada filtração simples. Para cada teste de remoção utilizou-se 25 mL da solução contendo o princípio ativo, 10 mg de HDL ZnAl calcinado/não calcinado e 3 mL de 3 solução de FeCl<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Testes foram realizados acrescentando 50 mg de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ou 100 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% P.A. Os ensaios de remoção foram realizados em aquecimento por banho de areia à 60 °C e os resultados de espectroscopia eletrônica na região do UV-vis foram realizadas na CCET.

#### 5. Resultados e Discussão

A adição de Fe<sup>3+</sup> no meio combinado com a temperatura de 60°C obteve-se remoções significativas tanto na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Quadro 1) quanto K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Quadro 2).

**Quadro 1:** Resultados obtidos da cinética de remoção por Espectroscopia UV-vis utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%.

Tempo (h)	Sem HDL		HDL calcinado		HDL não calcinado	
	Abs(A)	Comp. De Onda (nm)	Abs (A)	Comp. De Onda (nm)	Abs (A)	Comp. De Onda (nm)
0	1,58	214,25	1,58	214,25	1,58	214,25
0,5	3,15	210,99	1,42	219,05	2,48	219,22
1	2,46	222,12	0,92	221,29	1,38	221,20
2	1,67	225,78	0,63	227,69	0,58	227,65
4	1,02	217,35	0,44	219,37	0,51	219,10
24	1,15	217,51	0,62	218,48	0,65	218,80





**Quadro 2:** Resultados obtidos da cinética de remoção por Espectroscopia UV-vis utilizando  $K_2S_2O_8$ .

Tempo (h)	Sem HDL		HDL calcinado		HDL não calcinado	
	Abs(A)	Comp. De Onda (nm)	Abs (A)	Comp. De Onda (nm)	Abs (A)	Comp. De Onda (nm)
0	1,63	237,24	1,63	237,24	1,63	237,24
0,5	1,04	231,17	2,28	240,31	2,33	241,15
1	0,60	231,17	1,93	241,75	2,15	242,74
2	0,94	228,83	1,69	243,60	1,99	244,16
4	2,18	228,83	1,45	245,34	2,13	246,39
24	2,71	226,34	0,61	219,32	2,02	214,50

Observa-se no quadro 1 que o sistema sem HDL, mesmo com fornecimento de calor e na presença do agente oxidante  $H_2O_2$  não houve diminuição significativa da absorbância ao decorrer do tempo, apresentando valor mínimo de absorbância no tempo de 4 horas resultando em uma remoção de somente 35,44% do princípio ativo. Já os resultados obtidos para o HDL calcinado e não calcinado no mesmo intervalo de tempo apresentaram 72,15% e 67,72% respectivamente de remoção.

Nota-se também no quadro 2 que na ausência de HDL não obteve-se resultados satisfatórios, enquanto nos valores obtidos com o HDL calcinado observou-se diminuição significativa da absorbância após 24 h removendo 62,6% enquanto o uso do HDL não calcinado não apresentou-se remoção ao longo do tempo.

A análise dos dados demonstram que o melhor resultado em porcentagem de remoção foi com a utilização do  $H_2O_2$  comparado ao  $K_2S_2O_8$ , onde o HDL calcinado apresentou 4,43% de remoção superior ao HDL não calcinado, mas em termos de viabilidade econômica, o melhor sistema é com o uso de HDL não calcinado, onde houve menor quantidade de gasto de matéria-prima e a não necessidade do gasto energético para a calcinação.

Em termos de estabilidade, o melhor sistema é aquele onde utiliza-se  $K_2S_2O_8$  ao invés de  $H_2O_2$  já que o mesmo possui maior tempo de prateleira, contrário ao peróxido de hidrogênio, que pode sofrer decomposição na presença de oxigênio.

## 6. Conclusões



Nota-se que a remoção dos hormônios etinilestradiol e levonorgestrel foram satisfatórias em uma alta porcentagem de remoção em tempo relativamente baixo. Os estudos de ensaios de remoção adotou várias condições de cinética de remoção, dando ênfase em sistemas econômicos, com o uso da menor quantidade de reagentes e menor gasto energético possível entretanto o melhor cenário para as remoções foi com a temperatura de 60°C obtendo-se remoções acima de 60% do princípio ativo.

## 7. Agradecimentos

À Universidade Estadual de Goiás-CCET pelo fornecimento dos recursos necessários para desenvolvimento da pesquisa, ao programa de bolsas PIBIC UEG e ao professor Renato Rosseto, por todo o suporte, orientação e incentivo para esse projeto.

## Referências

BRASIL. Parecer Técnico Científico: Anticoncepcionais orais combinados. Instituto de Avaliação de Tecnologia em Saúde – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Jul/2003.

CARMALIN, S. A.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. p. 1-17. Dec./2017.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application. *Catal. Today*. v. 11, p.173-301, 1991.

CONCEIÇÃO DA, L; PERGUER, S.B.C; MORO, C.C; OLIVEIRA, L.C.A. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova*, v. 30, n.5, p. 1077-1081, 24 jul. 2007.

CORDEIRO, C.S. Compostos Lamelares como Catalisadores Heterogêneos em reações de trans(esterificação) (M)etílica.2008. 189 f. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.



CUNHA, D. L. Avaliação do padrão de consumo do 17 $\alpha$  – etinilestradiol no município de Santa Maria Madalena – RJ. Dissertação (Mestrado em Ciências – Saúde e Meio Ambiente) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2014.

FRIEDEN, E.; LIPNER, H. Endocrinologia Bioquímica dos Vertebrados. Tradução por José Reinaldo Magalhães e Maria Teresa Araújo Silva. São Paulo. Ed. Edgard Blücher Ltda.

FIOREZE, M., SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas - UFSM, Santa Maria, v.18, n.1, p. 79-91, abril, 2014.

KASPER, D. L.; HAUSER, S. L.; JAMERSON, J. L.; FAUCI, A. S.; LONGO, D. L.; LOSCALZO, J. Medicina interna de Harrison. 19 ed. Mc Graw Hill Brasil, 2016.

KHAN, A.; RAGAVAN, A.; FONG, B.; MARKLAND, C.; O'BRIEN, M.; DUNBAR, T.G.; WILLIAMS, G.R.; O'HARE, D. 2009. Recent developments in the use of layered double hydroxides as host materials for the storage and triggered release of functional anions. Industrial Engineering Chemical Research 48: 10196-10205.

LOPES, L. G.; MARCHI, R. R.; SOUZA, J. B. G.; MOURA, J. A. Hormônios estrogênicos no ambiente e eficiência das tecnologias de tratamento para remoção em água e esgoto. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v.13, p.123-131, 2008.

NOGUEIRA, R. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. da; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 2, março/abril 2007.

OTERO, R.; FERNANDEZ, J.M.; ULIBARRI, M.A.; CELIS, R.; BRUNA, F. 2012. Adsorption of non-ionic pesticide S-Metolachlor on layered double hydroxides intercalated with dodecylsulfate and tetradecanedioate anions. Applied Clay Science, 65: 72-79.

SILVA, V.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Liberação de nitrato de hidróxidos duplos lamelares como potenciais fertilizantes de liberação lenta. Ver. Brasileira de Ciências do Solo, v. 38, n. 3. Viçosa, maio/junho, 2014.

TRONTO, J.; BORDONAL, A. C.; NAAL, Z.; VALIM, J. B. Conducting polymers/Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites, Materials Science – Advanced Topics, p.3-32, 2013.

WANG, C. F.; LI, J. S.; WANG, L. J.; SUN, X. Y. Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. Journal of Hazardous Materials. 2008, p. 58-64.

