

COMPÓSITO DIATOMITA-TiO₂ NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA 17 α -METILTESTOSTERONA

Josiane B. Paz¹; Mauricio F. Rosa²; Beatriz J. Halim³; Julia M. O. Callegari³;
Viviane S. Lobo⁴

¹PPG Ciências Ambientais, UNIOESTE/Toledo-PR

²PPG Química, UNIOESTE/Toledo-PR

³Química Bacharelado, UNIOESTE/Toledo-PR

⁴Tecnologia em Processos Químicos, UTFPR/Toledo-PR

Palavras-Chave: disruptores endócrinos, piscicultura, contaminantes emergentes.

Introdução

Contaminantes emergentes são compostos naturais ou artificiais originados da atividade humana e presentes nos recursos hídricos em concentrações extremamente baixas, como produtos farmacêuticos, hormônios sexuais, conservantes industriais e aditivos, bem como pesticidas agrícolas e produtos de higiene pessoal. A exposição crônica a tais compostos, mesmo em baixas concentrações, embora não completamente compreendida, tem sido associada a mutagenicidade, carcinogenicidade, desregulação endócrina, alterações deletérias nos padrões reprodutivos e desequilíbrio ambiental (PEIXOTO, 2023).

Os compostos farmacêuticos geralmente entram nos sistemas aquáticos através de águas residuais após serem ingeridos por humanos e/ou animais e excretados na forma de compostos parentais ou metabólitos não metabolizados. Na verdade, estima-se que até 90% dos medicamentos orais que passam pelo corpo humano acabam em águas residuais (VÉLEZ, 2019).

Outro ponto de preocupação diz respeito ao tratamento da água para consumo humano. O tratamento padrão das estações de tratamento não removem totalmente estes contaminantes da água utilizada nas residências, e assim estamos continuamente ingerindo pequenas quantidades de fármacos sem necessidade. Nas estações de tratamento de esgoto os processos convencionais de tratamento, baseados em degradação biológica dos contaminantes, não são eficientes para a completa remoção dos fármacos residuais, devido à ação biocida de alguns destes, ou devido a estruturas complexas não passíveis de biodegradação.

Dentre esses contaminantes emergentes, a 17 α -metiltestosterona (17MT) (Figura 1), é um hormônio utilizado pela medicina para suprir a deficiência de testosterona e tratamento dos sintomas da andropausa nos homens. Na aquicultura o 17MT é amplamente utilizado na reversão sexual em espécies de peixes, no entanto, o uso de grandes volumes de esteroides sexuais para obter populações monossexuais tem gerado preocupação crescente por parte de grupos ambientalistas, uma vez que o acúmulo de esteroides em corpos d'água próximos a fazendas pode alterar as proporções sexuais dos animais selvagens que habitam essas áreas (TREJO-QUEZADA, 2021).

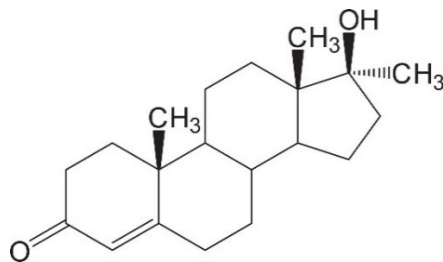


Figura 1 - Estrutura química estrutural da 17 α -metiltestosterona (17MT)

Um dos processos utilizados para remoção deste tipo de contaminante é a adsorção, e a diatomita é um material cuja principal aplicação é como adsorvente em processos industriais, principalmente na indústria cervejeira, além da sua utilização na remoção de poluentes (LIU *et al.*, 2020). A terra diatomácea se destaca por ser um pó composto por corpos fossilizados de algas unicelulares chamadas diatomáceas que contêm porcentagens variadas de dióxido de silício, termicamente estável, poroso e de baixa densidade (MELO, *et al.*, 2022).

Outro processo muito relatado na literatura é a fotocatalise, que consiste na utilização de óxidos metálicos semicondutores e energia luminosa (UV ou visível) para promover a degradação de moléculas orgânicas por intermédio do radical hidroxila, uma espécie altamente reativa gerada *in situ*. Este método é conhecido por Processo Oxidativo Avançado (POA). (AHMED, HAIDER, 2018). Dos catalisadores empregados com esta finalidade, o dióxido de titânio (TiO₂) é o catalisador mais largamente estudado e empregado para a remoção de poluentes dos mais diversos tipos de efluentes devido ao seu potencial para aplicação em fotocatalise heterogênea por possuir alta capacidade de degradação de poluentes em soluções aquosas (MASSIROLI, 2019).

O objetivo deste trabalho foi o preparo, caracterização e avaliação da eficiência desses compósitos na degradação fotocatalítica do hormônio 17MT em solução aquosa.

Material e Métodos

A diatomita FW-14 utilizada neste estudo foi fornecida pela Everintec (Brasil). De acordo com o laudo emitido pelo fornecedor o diâmetro de partícula é de 28 μm , e gravidade específica de 2,33 g cm^{-3} . Não há no documento informações sobre a porosidade do material.

Os catalisadores estudados foram preparados adaptando-se o procedimento reportado por Sun *et al.* (2014), que, exemplificando para o catalisador 2,5%, foi obtido da seguinte forma: À uma solução de ácido acético 10% em etanol adiciona-se cerca de 5g de diatomita, mantendo a mistura sob agitação constante. Em seguida adiciona-se à mistura, gota a gota, cerca de 9,5 mL de isopropóxido de titânio (Ti(OiPr)₄), para obter-se um compósito na proporção de 2,5% m/m diatomita-TiO₂. A mistura é mantida sob agitação por mais 24 horas. O sólido obtido é filtrado sob vácuo, lavado com água e levado à estufa a 90°C para eliminação da água. Posteriormente, este sólido é calcinado em mufla à 550°C por 4h. Este mesmo procedimento foi realizado para todos os catalisadores, sendo obtidos catalisadores nas proporções m/m de 2,5%, 5%, 10% e 15% de TiO₂.

Todos os catalisadores preparados foram caracterizados por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (FTIR Perkin Elmer Frontier) empregando-se a técnica de discos de KBr, Difractometria de Raios-X (DRX Zeiss Evo10), empregando-se metalização com ouro e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - Bruker D2 PHASER), filtro Ni com radiação Cu-K α , varrendo-se a faixa de 5 a 80° com passo de 0,01°.

Para o preparo da solução-estoque foram pesados 0,1019 g de 17MT que foram transferidos para um balão aferido de 50 mL e avolumado com água destilada. Foi colocada uma barra de agitação magnética no seio da solução, que foi mantida sob agitação por 24h. A

partir desta, foram retirados 10 mL e diluídos para 50 mL de água destilada, sendo esta a solução de trabalho.

Para as irradiações foi empregado um gabinete de irradiação apresentado na Figura 2, que consiste basicamente em uma caixa de MDF, equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão e 125W de potência. A amostra foi acondicionada em uma cubeta de quartzo com as quatro faces polidas, tendo em seu interior uma barra de agitação magnética.



Figura 2 – Fotos do fotoreator empregado nos experimentos de degradação fotocatalítica.
Fonte: AUTOR, 2024.

Para o acompanhamento do processo de fotodegradação foram obtidos espectros de absorção no comprimento de onda de 249 nm, imediatamente antes e após 2h de irradiação. A massa de catalisador (compósito) empregado em cada experimento foi de 0,0006g, e a eficiência do processo foi determinada pelo percentual de redução da absorbância (*%RedAbs*) (Equação 1).

$$\%RedAbs = \left(1 - \frac{Abs_t}{Abs_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

Nesta equação Abs_0 é a absorbância antes da irradiação e Abs_t é a absorbância após 2h de irradiação.

Para o estudo cinético a amostra foi irradiada por 120 min, no mesmo aparato mencionado anteriormente, obtendo-se os espectros da solução a cada 15 min. Para a obtenção de cada espectro a lâmpada era desligada, e logo em seguida religada quando a amostra era novamente recolocada na posição de irradiação.

Resultados e Discussão

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Para fins de caracterização foram obtidos os difratogramas de raios-X (DRX) da diatomita, do dióxido de titânio comercial e dos quatro compósitos preparados. A Figura 3 mostra a correlação entre os picos dos compostos puros e no compósito com 2,5% de Ti para efeitos de comparação.

O pico próximo a 25° do TiO_2 refere-se à estrutura anatase, porém observa-se também uma mistura das demais estruturas nos outros picos (MARIANO, 2019).

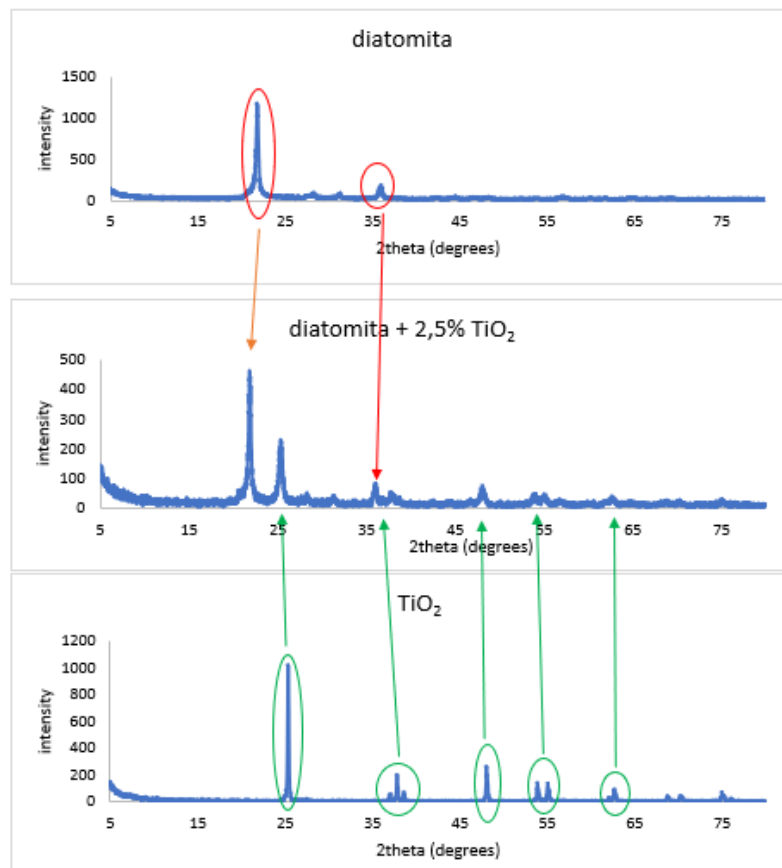


Figura 3 – Gráfico com difratogramas de raios X (DRX) da diatomita (superior), dióxido de titânio (inferior) e compósito diatomita-TiO₂ com 2,5% (intermediário), correlacionando os picos de difração presentes no compósito com os picos dos compostos puros. Fonte: AUTOR, 2023

A Figura 4 apresenta os espectros de infravermelho da diatomita e dos compósitos preparados, empregando-se discos de KBr.

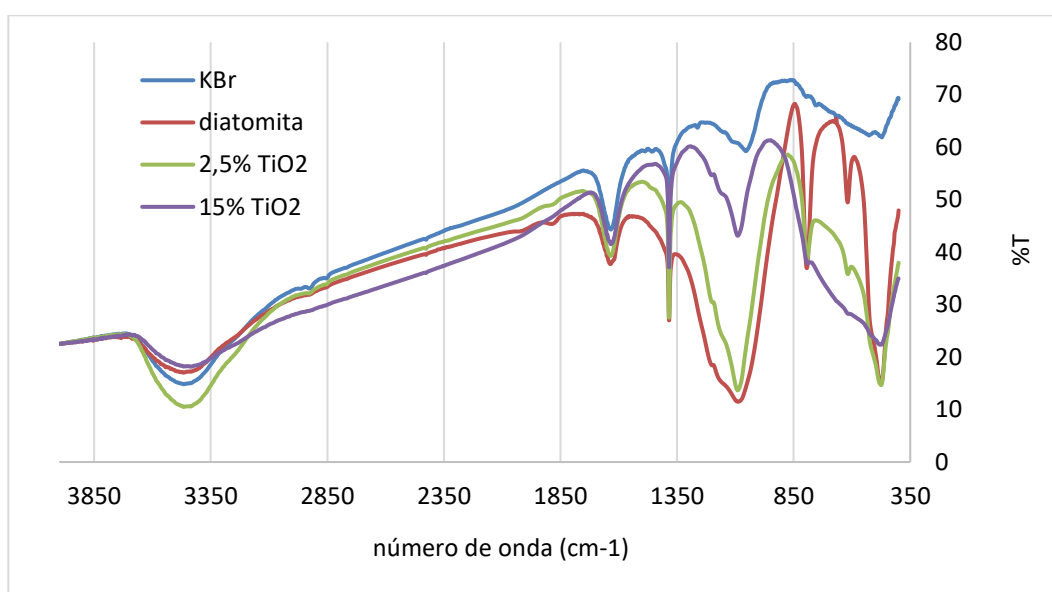


Figura 4 – Gráfico com os espectros de FTIR dos compósitos preparados (2,5% e 15%) e da diatomita e do KBr utilizado no preparo das pastilhas. Fonte: AUTOR, 2023

Todos os espectros se caracterizam pela presença de uma banda em torno de 1070 cm^{-1} correspondente a vibração de estiramento assimétrico de Si-O-Si, referente a estrutura da sílica presente na estrutura da diatomita (PADMANABAHN, 2014). Esta banda sofre redução da sua intensidade à medida que a concentração de TiO_2 aumenta na amostra.

No espectro da diatomita observa-se também uma banda fina, de intensidade moderada, em aproximadamente 790 cm^{-1} . Esta banda está associada à vibração estiramento simétrico do Si-O-Si (PADMANABAHN, 2014). Ao contrário do caso anterior, sua intensidade não é afetada pelo aumento do teor de TiO_2 na amostra, porém ela sofre uma sobreposição de outra banda centrada em 600 cm^{-1} .

A Figura 5 mostrada abaixo apresenta as análises morfológicas da diatomita (a), e dos catalisadores 10% (b) e 15% (c). As imagens foram obtidas empregando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss Evo10, com metalização com ouro.

Pode-se observar, comparando-se a imagem 5a com as imagens 5b e 5c que as partículas de TiO_2 estão depositadas na superfície da diatomita indicando modificação de sua superfície.

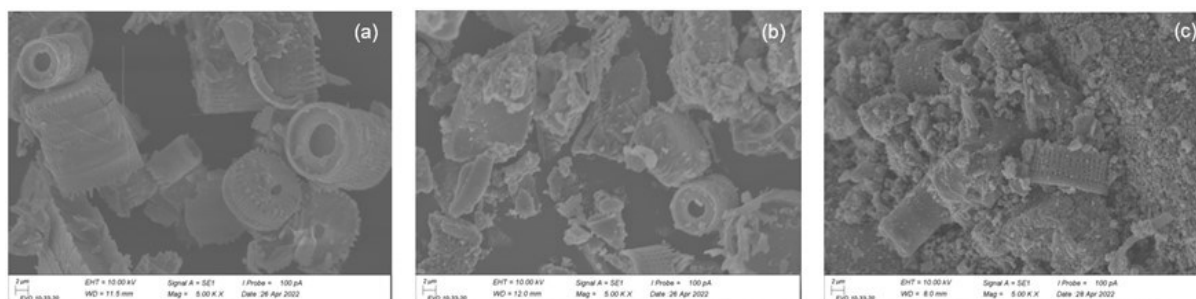
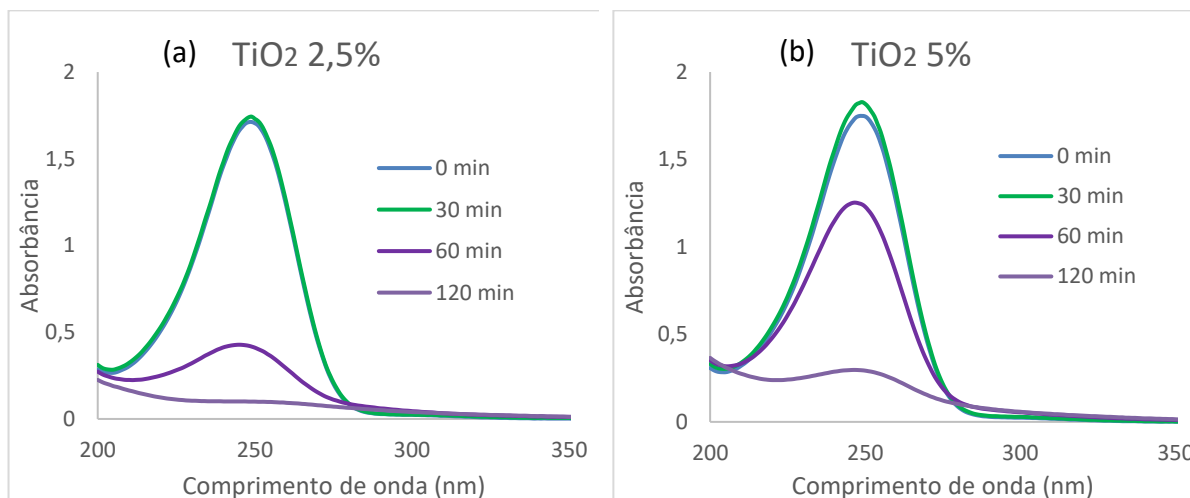


Figura 5 – Imagens obtidas pelo MEV dos compostos: (a) Diatomita, (b) Catalisador 10% e (c) Catalisador 15% com ampliação de $5000\times$. Fonte: AUTOR, 2023

ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Os espectros de absorção de cada um dos experimentos estão apresentados abaixo nas Figuras 6a-d. Observa-se em todos eles comportamento similar, ou seja, após 30 min de irradiação na presença do catalisador ocorreu forte diminuição do máximo de absorção da amostra no comprimento de onda de 249 nm, indicando que o decréscimo da concentração do analito 17MT no meio.



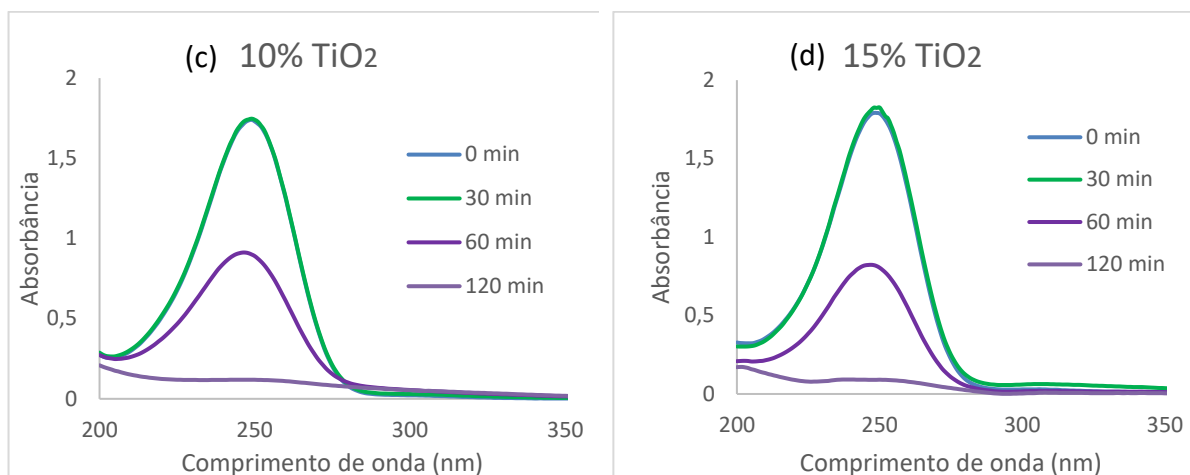


Figura 6 – Espectros de UV-vis obtidos nos ensaios de fotocatalise com catalisadores (a) 2,5%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15%. Fonte: AUTOR, 2024.

Para todos os experimentos foram calculados os percentuais de redução de absorvância, $%RedAbs$, que estão apresentados Tabela 1. Percebe-se, pelos valores apresentados, que o catalisador com 5% de TiO_2 teve o pior desempenho (83,13%), quando comparado aos demais catalisadores (2,5, 10% e 15% em TiO_2). Sendo assim, optou-se por prosseguir os estudos com o catalisador contendo 2,5% de TiO_2 em sua composição, já que a relação custo-benefício é mais interessante.

Tabela 1 – Resultados de percentual de redução de absorvância ($%RedAbs$) referentes à fotocatalise

Catalisador	$%RedAbs$
2,5 %	94,15
5%	83,13
10%	93,16
15%	94,97

Fonte: AUTOR, 2024.

ESTUDO CINÉTICO

Para o estudo cinético foi escolhido o catalisador 2,5%, e os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 7a, e na Figura 7b gráfico do ajuste linear dos pontos de $\ln[Abs_t/Abs_0]$ vs tempo, obtidos experimentalmente.

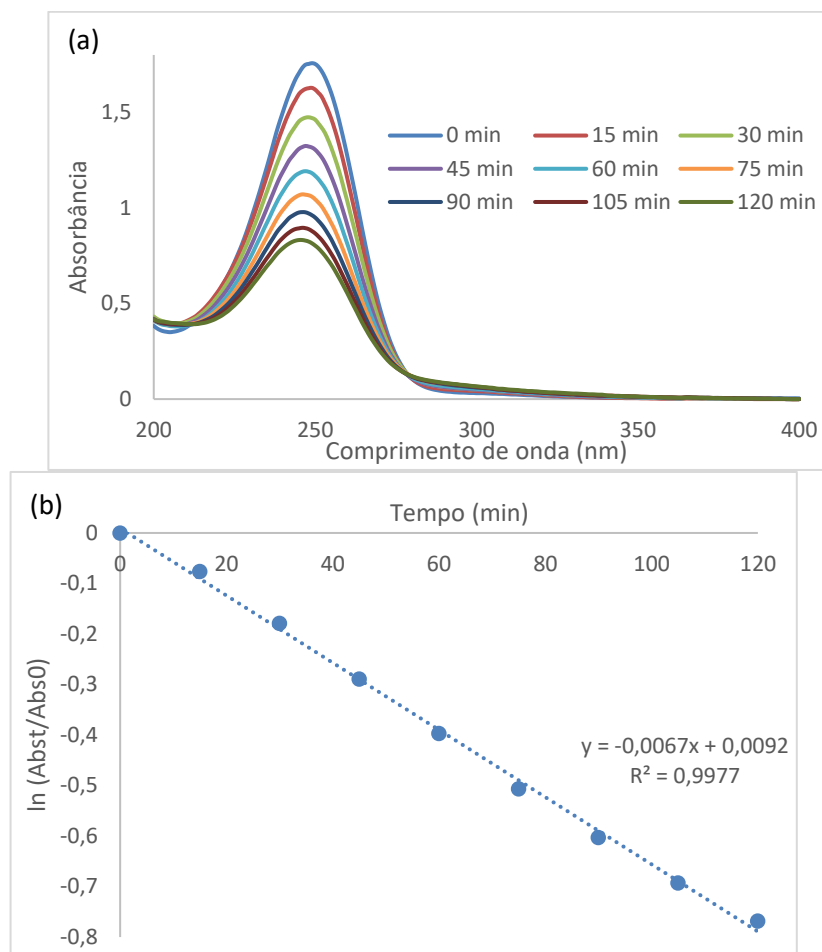


Figura 7 – (a) Espectro UV-vis obtido a partir do experimento de estudo cinético com catalisador 2,5%. b) Gráfico de ordem de reação. Fonte:AUTOR, 2024.

Observa-se na Figura 7a uma diminuição na absorvância da amostra com o aumento no tempo de exposição a luz. A $\%RedAbs$ deste experimento foi de 53,61%, valor esse mais baixo quando comparado ao valor observado no experimento de fotocatalise com o mesmo catalisador (94,15%). Esta redução no valor de $\%RedAbs$ pode ser atribuída à necessidade de se interromper a irradiação para a retirada da amostra e subsequente leitura no espectrofotômetro. Esta irradiação intermitente gera uma oscilação na potência da fonte, pois ao religamento a lâmpada leva alguns segundos para retomar a potência que tinha no momento do desligamento.

Na Figura 7b observa-se um ajuste linear dos pontos no gráfico do $\ln[\text{Abs}_t/\text{Abs}_0]$ vs tempo de irradiação da amostra. Deste resultado conclui-se que a degradação obedece uma cinética de primeira ordem. A partir da equação de ajuste da reta ($y = -0,0067x + 0,0092$), obtida por meio da planilha eletrônica Excel, pode ser atribuído o valor da constante de velocidade da reação (k), que corresponde ao coeficiente angular da reta, sendo esta igual a $0,0067 \text{ min}^{-1}$.

Conclusões

A caracterização dos compósitos preparados mostrou a presença de TiO_2 incorporado à diatomita, estando presentes as fases cristalinas dos compostos puros no catalisador 2,5% TiO_2 , como observado pelo DRX, e pelas imagens de MEV que mostra o dióxido de titânio agregado na estrutura da diatomita.

Apesar dos ensaios de degradação utilizando apenas a radiação apresentarem uma boa porcentagem de degradação da amostra, a presença do catalisador otimiza o processo chegando a 95% de eficiência. Contudo, os testes com peróxido não mostraram resultados significativos.

Por fim, o estudo cinético demonstrou que a reação de degradação obedece a uma cinética de primeira ordem com $k = - 0,0067 \text{ min}^{-1}$.

Agradecimentos

BJH agradece ao CNPq o auxílio financeiro na forma de bolsa de IC.

Referências

- AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **Nanotechnology**, v. 29, n. 34, p. 342001, 2018.
- LIU, Y. *et al.* Adsorption and Release Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic Studies of Hymexazol onto Diatomite. **ACS Omega**, v. 5, n. 45, p. 29504–29512, 2020.
- MARIANO, M. M. **Avaliação estrutural de TiO₂ obtido por rota sol-gel tradicional e hidrotérmica**. 2019. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado em engenharia de materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2019.
- MASSIROLI, C. R. **Síntese e caracterização de TiO₂ e aplicação na degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G**. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019.
- MELO, E. S. *et al.* Does diatomaceous earth improve agronomic characteristics and induce resistance to arthropod pest in physalis? **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 24, n. 4, p. 504-515, 2022.
- PADMANABHAN, S. K. *et al.* Nanocrystalline TiO₂-diatomite composite catalysts: Effect of crystallization on the photocatalytic degradation of rhodamine B. **Applied Catalysis A: General**, v. 485, p. 157–162, 2014.
- PEIXOTO, L. O. M. *et al.* Imputação de dados de parâmetros de qualidade da água através de redes neurais feed-forward. **RBRH**, v. 28, p. e14, 2023.
- SUN, Z. *et al.* Effect of preparation conditions on the characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ /purified diatomite composite photocatalysts. **Applied Surface Science** v. 314, p. 251–259, 2014.
- TIJANI, J. O. *et al.* Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, n. 1, p. 27–49, 2015.
- TREJO-QUEZADA, *et al.* Evaluación del periodo de masculinización en la tilapia del Nilo var spring empleando 17 α -metiltestosterona. **Ecosistemas y Recursos Agropecuarios**, Villahermosa. v. 8, n. 1, e2739, 2021.
- VÉLEZ, V. P. P. *et al.* Contaminantes Emergentes em Águas Transamericanas. **Revista Meio Ambiente e Água**, v. 14, n. 6, p. e2436, 2019.