



REMOÇÃO DOS HORMÔNIOS CONTRACEPTIVOS ETINILESTRADIOL E LEVONORGESTREL POR HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Ligiane Frazão e Silva¹ (IC)*, Renato Rosseto² (PQ)

*ligianefraza@gmail.com*¹

Rodovia BR- 153, nº 3105 – Fazenda Barreiro do Meio, Anápolis – GO. CEP 75.132-400

Resumo: Hormônios são substâncias produzidas no corpo ou consumidas por meio de medicamentos, uma vez presentes no corpo são majoritariamente excretados por meio da urina, atingindo a rede coletora de esgotos. Apesar de todas as etapas de tratamentos dos efluentes, ainda são encontrados nos corpos hídricos em concentrações da ordem de 10^{-6} ou 10^{-9} , sendo considerados micro poluentes. Apesar de sua baixa concentração, sua presença nos corpos hídricos estão associados ao desregulamento de sistemas endócrinos de animais, como por exemplo peixes. Considerado persistente, são resistentes à degradação biológica e aos tratamentos convencionais do efluente e água. Desta forma, os hidróxidos duplos lamelares (HDL's) conhecidos como argilas aniônicas, aparecem como uma alternativa simples e econômica para sua remoção, destacando-se pela fácil síntese, baixo custo e reaproveitamento. As sínteses foram realizadas por método de co-precipitação e foram realizados ensaios de remoção em temperatura ambiente, 40°C e 60°C, na presença de Fe^{3+} e agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio, H_2O_2 ; persulfato de potássio, $K_2S_2O_8$) acompanhados durante o tempo de 24h, e posteriormente analisados por Espectroscopia UV-vis. O HDL como alternativa de remoção mostrou-se eficiente para o princípio ativo, atingindo remoções superiores à 60%.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes. Desreguladores endócrinos. Micro poluentes.

Introdução

Hormônios são substâncias químicas mensageiras produzidas no sistema endócrino humano e lançadas na corrente sanguínea, atuando no equilíbrio das funções biológicas do corpo, como o metabolismo, crescimento e a sexualidade (GHISELLI, JARDIM, 2007).

Além de serem produzidos naturalmente, há uma vasta gama de hormônios sintéticos que possuem funções de repor, ou inibir determinadas espécies produzidas no corpo humano, como por exemplo, a ovulação de mulheres através

REALIZAÇÃO



do método contraceptivo hormonal como o anticoncepcional combinado oral que normalmente unem-se o etinilestradiol e a ciproterona ou a drospirenona para mimetizar hormônios naturais e enganar o organismo feminino (MARCHI, SOUZA, MOURA, 2008).

Uma vez que estes hormônios são produzidos ou consumidos na forma de medicamentos, os mesmos são excretados através da urina e fezes sendo encaminhados à rede coletora de esgotos e posteriormente tratados (FILHO, ARAÚJO et al, 2006). Entretanto, apesar de todas as etapas de tratamento em efluentes e águas, a presença dessas substâncias nos corpos hídricos podem ser detectadas em concentrações na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} (FERNANDES, GIOVANELA et al, 2011), podendo estar associados a diversas complicações (GAMA, 2012).

Mediante a dificuldade de alternativas eficientes para a remoção desses contaminantes persistentes, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) aparecem como promissora classe para serem utilizados como adsorventes (KHAN et al 2009). Os HDL's destacam-se por sua facilidade sintética, viabilidade econômica, alta eficiência de adsorção e reutilização, exibindo alta estabilidade térmica e grande área superficial de contato (FILHO, 2009; SOUSA, 2015).

No presente trabalho, utilizou-se nos testes de remoção os princípios ativos de um medicamento contraceptivo oral composto por levonorgestrel e etinilestradiol devido ao custo-benefício e disponibilidade já que são distribuídos gratuitamente em postos de saúde.

Material e Métodos

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) foram sintetizados através do método de co-precipitação (KHAN et al., 2009). Uma solução contendo de 83,7 mmol de NaOH e 44,8 mmol de Na_2CO_3 em 100 mL de água deionizada à temperatura ambiente foi adicionada gota-a-gota a uma solução de 27,8 mmol de ZnCl_2 e 13,9 mmol de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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⁻¹. 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 solução de FeCl₃ 0,1 mol.L⁻¹. Testes foram realizados acrescentando 50 mg de K₂S₂O₈ ou 100 µL de H₂O₂ 35% (v/v). 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.

Resultados e Discussão

A proposta inicial do trabalho era a realização de testes preliminares de remoção dos princípios ativos. Foram realizadas diversas cinéticas em diferentes meios, utilizando HDL (calcinado e não calcinado), diferentes quantidades dos agentes oxidantes (água oxigenada, H₂O₂; e persulfato de potássio, K₂S₂O₈) à temperatura ambiente, e a 60 °C. A partir dos resultados obtidos por espectroscopia eletrônica no UV vis, não foi possível afirmar a remoção, uma vez que as absorbâncias das misturas (princípios ativos e peróxido) exibiram valores acima do limite de detecção de leitura do equipamento. Para as cinéticas conduzidas na presença de íons Fe³⁺, constatou-se a diminuição nas absorbâncias dos princípios ativos (Quadros 1 e 2).

Quadro 1. Remoção dos princípios ativos na presença de H₂O₂ 35% e íons Fe³⁺. Evolução da absorbância.

Tempo (h)	Abs (sem HDL)	HDL não calcinado	HDL calcinado
0	1,58	1,58	1,58
0,5	3,15	1,48	1,42
1	2,46	1,38	0,92
2	1,67	0,58	0,63
4	1,02	0,51	0,44
24	1,15	0,65	0,62

**Quadro 2.** Remoção dos princípios ativos na presença de $K_2S_2O_8$ e íons Fe^{3+} .

Evolução da absorbância.

Tempo (h)	Abs (sem HDL)	HDL não calcinado	HDL calcinado
0	1,63	1,63	1,63
0,5	1,04	2,33	2,28
1	0,60	2,15	1,93
2	0,94	1,99	1,69
4	2,18	2,13	1,45
24	2,71	2,02	0,61

Observa-se no Quadro 1 que a ausência do HDL no sistema mesmo em aquecimento e na presença do agente oxidante H_2O_2 não houve diminuição significativa da absorbância ao decorrer do tempo, apresentando valor mínimo no tempo de 4 horas removendo somente 35,4% do princípio ativo. Já os resultados obtidos para o HDL calcinado e não calcinado no mesmo intervalo de tempo apresentaram 72,1% e 67,7% respectivamente de remoção.

A partir dos ensaios, considera-se o melhor resultado quando é empregado o HDL ZnAl não calcinado, pois mesmo exibindo uma diferença de 4,4 % de remoção comparado ao HDL calcinado, o HDL não calcinado se destaca pela viabilidade econômica, já que em sua estrutura interlamelar que compõe os 10 mg utilizados para a cinética há moléculas de água, tendo menor quantidade de sólido (em base seca) quando comparado ao calcinado.

No Quadro 2 observa-se que os resultados obtidos nas cinéticas empregando $K_2S_2O_8/Fe^{3+}$ e HDL não calcinado/ $K_2S_2O_8/Fe^{3+}$ não foram conclusivos exibindo variações significativas nas absorbâncias. Já os resultados obtidos com HDL calcinado/ $K_2S_2O_8/Fe^{3+}$ constatou-se diminuição significativa da absorbância após 24 h, removendo 62,6%.

Considerações Finais

Nota-se que a remoção dos hormônios etinilestradiol e levornegestrel 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 visando menor gasto energético possível. Após todo o estudo realizado, as condições para as remoções foi com a temperatura de 60°C obtendo-se remoções acima de 60% do princípio ativo.

Agradecimentos

À Universidade 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

FERNANDES, A. N., GIOVANELA, M., ALMEIDA, C. A. P., ESTEVES, V. I., SIERRA, M. M., GRASSI, M. T. Remoção dos hormônios 17β -Estradiol e 17α -Etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. *Química Nova*. v.34 no. 9. p. 1526-1533, 2011.

FILHO, J. F. N. Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito temperatura, pH e força iônica do meio. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FILHO, R. W. R., ARAÚJO, J. C., VIEIRA, E.M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. *Química Nova*. v. 29 no. 4. p. 817-822, 2006.

GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micro poluentes Ambientais. *Revista Virtual de Química*. v. 4. no. 6. p. 777-787, 2012.

GHISELLI, G., JARDIM, W. F. Interferentes Endócrinos no meio ambiente. *Química Nova*. v.30 no. 3. São Paulo, 2007.

KHAN, A.; RAGAVAN, A.; M.; DUNBAR, T.G.; WILLIAMS, G.R.; O'HARE, D. Recent developments in the use of layered double hydroxides as host materials for the storage and triggered release of functional anions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 10196–10205. O'HARE, D.M. Drug delivery system. US Patent Application 20100310613.



MARCHI, M. 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. RBRH — Revista Brasileira de Recursos Hídricos. v.13 no. 4. p. 123-131, 2008.

SOUZA, P. V. F. Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar MgZnAl-Fe calcinado no processo de adsorção – fotodegradação do corante alaranjado de metila. 2015. Dissertação (Pós-Graduação em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.