

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS PARA ADSORÇÃO DE DISRUPTORES ENDÓCRINOS

L. D. Almeida¹; T. A. R. Santos¹; M. G. Rosmaninho¹; P. E. Freitas¹; J. P. Souza¹

1-Departamento de Química – Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 –CEP: 31270-901 – Belo Horizonte – MG – Brasil
Telefone: (31) 3409-5777 – Email: leandroquartedealmeida@yahoo.com.br

RESUMO: À medida que as se desenvolvem surgem novos produtos no mercado, e com o surgimento desses produtos novos tipos de resíduos aparecem a cada dia. Os disruptores endócrinos são uma nova classe de resíduos que tem despertado interesse por serem prejudiciais ao ambiente e às pessoas mesmo nas baixas concentrações em que são encontrados. Dentre as diversas propostas para remoção destes resíduos, a adsorção tem se mostrado promissora. Neste trabalho foi estudada a adsorção de etinilestradiol, hormônio presente em anticoncepcionais, em um adsorvente preparado a partir de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos e glicerina, subproduto da produção do biodiesel. Os resultados obtidos mostraram que é possível preparar um material adsorvente utilizando resíduos de equipamentos eletroeletrônicos e glicerina, e que este é promissor na remoção de etinilestradiol, sendo que a ativação utilizando CO₂ favorece a adsorção deste contaminante pelo composto produzido.

PALAVRAS-CHAVE: resíduo de equipamento eletroeletrônico; etinilestradiol; disruptor endócrino; glicerol.

ABSTRACT: The industrial development leads to new products and, therefore, new kinds of wastes. The endocrine disruptors represent a new type of waste that has arouse interest due to be harmful to the environment even in the low concentrations that they are usually found. Among the different techniques proposed to remove such residues, the adsorption has been showed as a promising method. In this work the adsorption of ethinylestradiol, a hormone present in contraceptive pills, was studied. The adsorbent materials used were produced from wastes of electrical and electronic equipment (WEEE) and glycerin, a by-product of the biodiesel production. The results demonstrate the possibility of produce an absorbent material based on two residues (WEEE and glycerin), which showed promise for the adsorption of ethinylestradiol, especially when the composite was activated by carbon dioxide.

KEYWORDS: waste electrical and electronic equipment; ethinylestradiol; endocrine disruptor; glycerol.

1. INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos o homem vem buscando na tecnologia uma maneira de obter mais conforto e facilidade em seu dia-a-dia. Grande responsável por esse conforto são as

indústrias, que buscam sempre a melhor maneira de servir a sociedade e obter o maior lucro possível. Entretanto, o aumento descontrolado da produção industrial, combinada com o aumento do consumo e a



falta de controle no descarte de resíduos, vem gerando um sério problema ambiental.

Dentre os diversos tipos de resíduos industriais, duas classes específicas vêm tomando destaque no cenário atual: os poluentes emergentes e os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos.

Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) podem ser encontrados em qualquer tipo de equipamento elétrico, como geladeiras, micro-ondas, etc., ou eletrônico, tais como computadores e celulares. Neste último caso, destacam-se as placas de circuito impresso (PCI), que representam especial risco devido a sua complexa composição química, que inclui diversos metais pesados e compostos retardantes de chamas, os quais são altamente carcinogênicos. Justamente por essa complexa composição, o tratamento destes resíduos se torna muito difícil e caro. Porém, devido à presença da vasta gama de metais, esse tipo de resíduo pode apresentar aplicações interessantes como catalisadores em reações químicas diversas.

Os poluentes emergentes são substâncias potencialmente tóxicas, das quais os efeitos danosos são ainda pouco conhecidos. Muitos desses contaminantes, entretanto, não estão incluídos em programas de monitoramento pelos órgãos ambientais. Tais contaminantes podem ser encontradas em pesticidas, substâncias tensoativas, produtos de uso veterinário e, principalmente, produtos farmacêuticos (Reis, 2007).

Dentre os poluentes emergentes estão àqueles conhecidos como desreguladores ou disruptores endócrinos. Estes, encontrados por exemplo, em pílulas anticoncepcionais, podem representar um sério problema à saúde mesmo em pequenas concentrações, atuando de forma danosa no sistema hormonal e reprodutor de humanos e animais.

Por serem disruptores endócrinos, a utilização de hormônios, como o etinilestradiol (Figura 1) para controle de fertilidade e tratamento de reposição hormonal gera grande preocupação ambiental, uma vez que essa

substância é utilizada por cerca de 10,4 milhões de mulheres só no Brasil, segundo pesquisa do IBGE realizada em 2006.

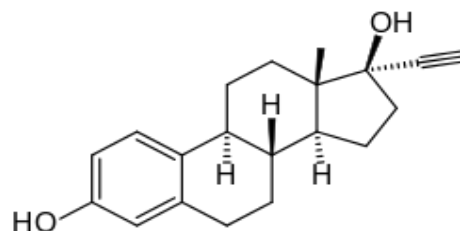


Figura 1. Etinilestradiol

Por se tratar de uma molécula complexa e de alta estabilidade, aliada ao fato de estar presente em concentrações geralmente baixas em meio aquoso, a decomposição do etinilestradiol por métodos tradicionais de tratamento é difícil, podendo ainda gerar outros compostos tóxicos. Desta forma, a adsorção surge como uma alternativa interessante para a remoção deste resíduo. No processo de adsorção do etinilestradiol, o composto é separado do meio aquoso sem sofrer qualquer tipo de reação que poderia ocasionar algum subproduto indesejado.

Um dos materiais mais eficientes na adsorção de compostos orgânicos são os carvões ativados. Estes materiais com áreas superficiais geralmente elevadas podem ser obtidos a partir da pirólise de diferentes fontes de carbono, podendo ser utilizado rejeitos orgânicos neste processo, como a glicerina.

A reação de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais ou animais consiste na transesterificação de triglicerídeos com etanol ou metanol, geralmente em meio básico. Neste processo, um dos subprodutos é a glicerina. Estima-se que para cada 100 toneladas de biodiesel são produzidas 10 toneladas de glicerina residual. Embora tenha diversas aplicações, a quantidade de glicerol gerada na indústria do biodiesel é muito superior à necessidade do mercado para esta substância. E com o aumento da quantidade de biodiesel adicionado ao diesel comum no Brasil, espera-se um aumento ainda maior no descarte de glicerina.

Com base neste cenário, este trabalho teve como objetivos o reaproveitamento de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos como catalisadores na produção de carvões ativado a partir de glicerol e a utilização destes materiais na adsorção de etinilestradiol em meio aquoso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação do adsorvente

Na preparação dos materiais adsorventes foi utilizado um resíduo de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) proveniente de placas de circuito integrado (PCI) moídas. A este REEE foi misturado (fisicamente) glicerol comercial, na proporção, em massa, de 32,75% de glicerol para 67,25% REEE. Pequena quantidade de ácido sulfúrico concentrado também foi adicionada para catalisar a polimerização do glicerol durante o tratamento térmico, evitando sua evaporação.

A mistura REEE-Glicerol foi tratada termicamente, em forno tubular horizontal, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}). Primeiramente ela foi aquecida a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos (razão de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) e, em seguida, até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, e mantida a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.

2.2 Ativação do adsorvente

A ativação do material produzido foi feita a temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ em um forno horizontal, sob atmosfera de CO_2 (50 mL min^{-1}) e com uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, durante 240 minutos.

Após ativação, o material foi extensivamente lavado com água para remoção de impurezas, tais como oligômeros de glicerol e metais do REEE, evitando, assim, lixiviação destes contaminantes durante os testes de adsorção.

2.3 Caracterizações

Os materiais produzidos foram caracterizados por Análise Termogravimétrica – TGA (DTG-60H, Shimadzu), Espectroscopia Raman – ER (Senterra, Bruker) usando LASER de 633 nm e potência de 2 mW , Adsorção de Nitrogênio – BET (Autosorb-iQ, Quantachrome) para determinação de área superficial pelo método B.E.T., Espectroscopia na Região do Infravermelho por Refletância Difusa – IV (Alpha-R, Bruker), Microscopia Eletrônica por Varredura – MEV (FEG - Quanta 200 FEI), Espectroscopia de Emissão Atômica - EEA, Difração de Raios-X – DRX e Fluorescência de Raios-X - FRX.

2.4 Testes de Adsorção

O Adsorvente REEE não ativado e o ativado foram utilizados em testes de adsorção de etinilestradiol. Nestes testes foram usados cerca de 10 mg de adsorvente e 10 mL de uma solução $20\%(\text{V/V})$ acetona em água contendo 20 mg L^{-1} de etinilestradiol. A adsorção foi feita por 24 horas sob agitação constante a 180 rpm .

A remoção do etinilestradiol foi acompanhada por espectroscopia na região do UV com interesse na faixa de 280 nm .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterizações

Os materiais preparados foram caracterizados através de diversas técnicas, conforme descrito em Materiais e Métodos.

Os resultados de EEA, DRX, TGA e FRX mostraram que o REEE utilizado possui cerca de $25\%(\text{m/m})$ de material polimérico e $32\%(\text{m/m})$ de material cerâmico (*i.e.* Al_2O_3 , SiO_2 , etc.). Além destes, os principais elementos encontrados no resíduo foram: Cu ($30,9\%(\text{m/m})$), Ca ($11,3\%(\text{m/m})$), Br ($8,9\%(\text{m/m})$) e Fe ($6,6\%(\text{m/m})$). Outros elementos, como Sn, Zn, Ni, Ag, Au, I, Ti, Cr, Sb, Pb, Sr e Nb, também foram observados em menor quantidade.

3.1.1. Análise termogravimétrica:

Para determinar a temperatura ideal de ativação do Adsorvente REEE, este foi submetido à TGA em atmosfera de CO₂.

O objetivo desta ativação foi promover alterações em algumas de suas propriedades, tais como sua área superficial, volume e tamanho de poros, presença de grupos superficiais, entre outras, as quais poderiam ser vantajosas na adsorção do etinilestradiol.

O resultado da TGA em CO₂ é mostrado na Figura 2.

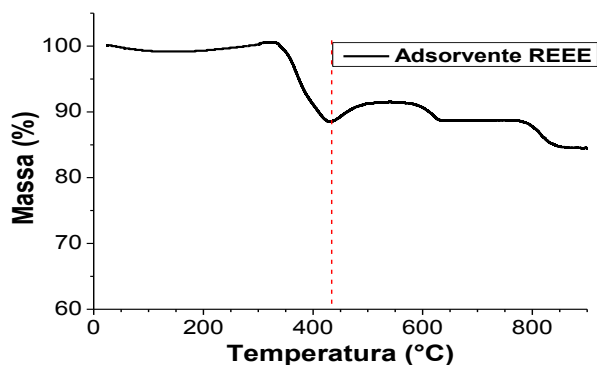


Figura 2. TGA em CO₂ do adsorvente REEE

Os materiais antes e após ativação foram caracterizados também por análise térmica em atmosfera de ar (50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹) conforme mostrado na Figura 3.

Pode-se perceber que a perda de massa referente ao carbono diminuiu devido à ativação do material, logo houve uma diminuição no teor de carbono no material ativado. Tal resultado era esperado devido à ativação em alta temperatura. O ganho de massa observado em temperaturas entre 400 e 600 °C é devido à oxidação de metais do resíduo eletroeletrônico, especialmente o ferro.

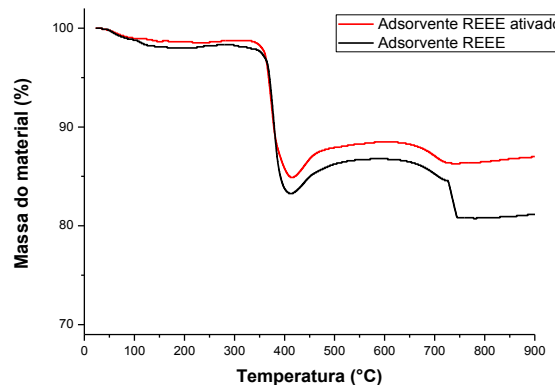


Figura 3. Análise termogravimétrica dos adsorventes

3.1.2. Espectroscopia Raman: Nesse tipo de espectroscopia é possível observar bandas referentes a estruturas de carbono, tais como o carbono grafítico (organizado) e carbono amorfo ou defeituoso (desorganizado). Os espectros Raman obtidos para os materiais adsorventes produzidos, antes e após ativação com CO₂, são mostrados na Figura 4.

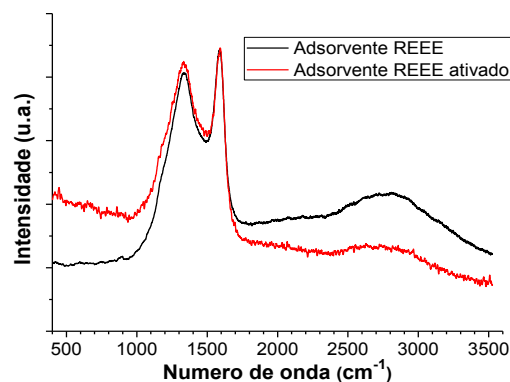


Figura 4. Espectroscopia Raman dos adsorventes

Os resultados mostram a presença de bandas próximas a 1330 cm⁻¹ e 1580 cm⁻¹, as quais são associadas à presença de estruturas de carbono desorganizado (amorfo ou defeituoso) e grafítico (organizado), respectivamente.

Após a ativação houve um aumento da intensidade relativa da banda de carbono desorganizado, o que sugere uma desorganização na estrutura do material promovida pela ativação. Este resultado está

de acordo com o menor teor de carbono mostrado pela TGA, e a uma provável formação de poros devido a defeitos estruturais causados pela ativação.

3.1.3. Análise de área superficial:

Essa análise foi realizada a partir das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K, aplicando método B.E.T.. Para medição do tamanho médio de poros foi utilizado o método D.F.T.. Os resultados estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise de área superficial dos adsorventes

	Adsorvente REEE	Adsorvente REEE ativado
Área superficial (m ² g ⁻¹)	65	60
Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	(3,56±0,01) ×10 ⁻¹	(3,42±0,01) ×10 ⁻¹
Tamanho médio de poros (Å)	10,89±0,01	11,33±0,01

O menor valor de área superficial no material ativado sugere uma desorganização estrutural no material, em concordância com os resultados de Raman e TGA. Como uma grande parte da composição do material corresponde a metais e cerâmicas de áreas superficiais desprezíveis, é esperada essa diminuição da área superficial do material pela decomposição decorrente do tratamento térmico. De acordo com a literatura, uma menor área superficial é mais eficiente na adsorção do etinilestradiol (Han, 2012).

O tamanho médio dos poros teve um leve aumento. Mesmo sendo uma pequena diferença, o resultado seguiu o esperado, pois a ativação como CO₂, além de criar defeitos na estrutura do material, também favorece um aumento nos poros já existentes.

3.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho: Os espectros de infravermelho coletados por refletância difusa, utilizando uma resolução de 2 cm⁻¹ e 512 scans, são mostrados em seguida (Figura 5).

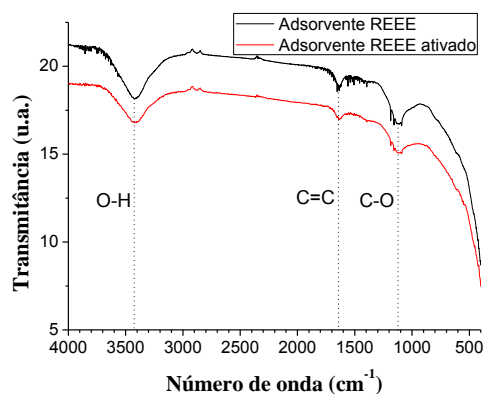


Figura 5. Espectroscopia de infravermelho

Observa-se no espectro bandas referentes à grupos hidroxilas em aproximadamente 3420 cm⁻¹, e a ligações C=C e C-O em aproximadamente 1630 e 1130 cm⁻¹. A presença destas bandas sugere a existência de grupos oxigenados superficiais, os quais poderiam auxiliar na adsorção de moléculas como a do etinilestradiol.

A presença destes grupos funcionais também indica que não houve grafitação completa do carbono depositado sobre o REEE, o que está de acordo com os resultados de Raman, TGA e BET.

3.1.5. Microscopia eletrônica de varredura:

A Figura 6 mostra imagens obtidas por MEV, utilizando elétrons secundários, com diferentes ampliações. Na coluna da esquerda a ampliação é de 1000 vezes, na coluna da direita a ampliação utilizada foi de 3000 vezes.

Através das imagens fica evidente a diferença morfológica entre as amostras. Nos materiais adsorventes pode-se observar a presença da matriz de carbono.

Nos adsorventes REEE e REEE ativado, pode-se ver uma boa homogeneidade em ambas as amostras, mas também uma



diferença entre os tamanhos de partículas, sendo estas menores no material ativado.

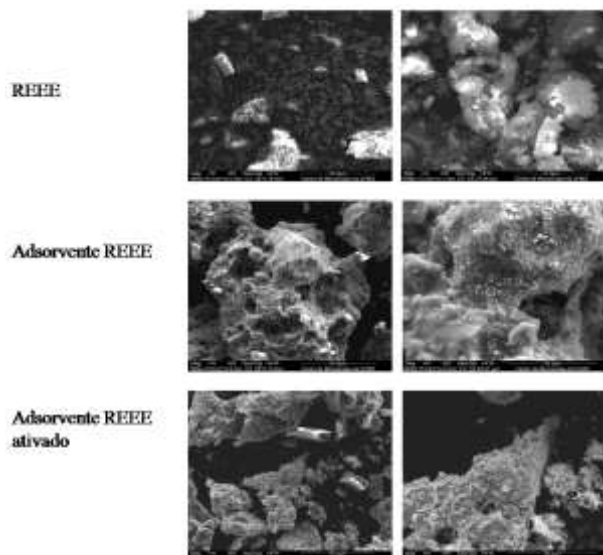


Figura 6. Imagens de MEV dos materiais

3.2 Testes de adsorção

Para os testes de adsorção foram utilizados 10 mg de adsorvente e 10 mL de uma solução 20 ppm de etinilestradiol. A mistura foi mantida sob agitação em um agitador elíptico com velocidade de 180 rpm durante 24h.

Após as 24h da adsorção foram feitas leituras da absorvância em um espectrofotômetro. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2. Adsorção do etinilestradiol

Amostra	Absorvância (±0,001)	Remoção de etinilestradiol (mg L ⁻¹)
Padrão etinilestradiol	0,243	0
Adsorvente REEE	0,227	1,28
Adsorvente REEE ativado	0,224	1,50

O CONAMA, que é o órgão regulamentador das diretrizes ambientais no Brasil, não tem uma classificação para o contaminante etinilestradiol, porém o órgão regulamentador da união européia (EEA) estabelece que o máximo permitido em efluente seja de 0,1 ng L⁻¹ (Gonschorowski, 2013) Em águas residuais urbanas não tratadas a concentração deste contaminante varia enormemente, mas geralmente fica abaixo de 1,0 mg L⁻¹ (Liu, 2010)

De acordo com os dados da adsorção pode-se notar que os adsorventes são capazes de remover uma quantidade de etinilestradiol superior ao geralmente presente em águas residuais urbanas. Uma remoção de 12-15% de etinilestradiol pode ser considerada elevada, uma vez que órgãos reguladores estipulam quantidades em ppb em efluentes e a adsorção obtida foi na ordem de ppm, especialmente se forem consideradas a elevada concentração da solução de teste utilizada e a presença de grande quantidade de acetonitrila nesta mistura, a qual interfere na adsorção do etinilestradiol pelo carvão.

Dentre os adsorventes testados, o ativado se mostrou ligeiramente superior, aproximadamente 15%, do que o material sem ativação. O que comprova que a ativação em CO₂ gerou aspectos favoráveis a adsorção de etinilestradiol, tais como um aumento no tamanho dos poros, desorganização estrutural e presença de grupos oxigenados superficiais.

Embora a adsorção do etinilestradiol pelos materiais produzidos provavelmente ocorra através de um mecanismo físico, o aumento na adsorção com o aumento da presença de grupos funcionais oxigenados na superfície destes materiais sugere que também há uma contribuição de adsorção química neste processo.

4. CONCLUSÃO

Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos mostraram-se interessantes na produção de materiais adsorventes utilizando glicerol como fonte de carbono, e que estes materiais mostraram-se promissores para adsorção de etinilestradiol, sendo o material ativado com CO₂ cerca de 15% mais eficiente nesta adsorção do que o material não ativado.

Estes resultados apontam para a possibilidade de reaproveitamento de dois resíduos industriais cada vez mais abundantes no tratamento de outros resíduos, como os contaminantes emergentes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GONSCHOROWSKI, G. P. C., **Caracterização química de hormônios sexuais em águas de poço da região da USP via cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas CG/EM.** 2013. 150 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

HAN, J.; QIU, W.; MENG, S.; GAO, W..Removal of ethinylestradiol (EE2) from water via adsorption on aliphatic polyamides. **WaterResearch**, vol. 46, p. 5715-5724, 2012.

LIU, Y.; GUAN, Y.; TAM, N. F. Y.; MIZUNO, T.; TSUNO, H.; ZHU, W.. Influence of Rainfall and Basic Water Quality Parameters on the Distribution of Endocrine-Disrupting Chemicals in Coastal Area. **Water Air Soil Pol.**, vol. 209, p. 333-343, 2010.

REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M.. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol**, vol. 2, n. 3, p. 283-288, 2007.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço as agências de fomento CAPES, FAPEMIG e CNPq, por terem financiado este projeto. E ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de microscopia eletrônica.