



Remediação Eletroquímica do 17 α -Ethinilestradiol Sob Diferentes Regimes de Agitação e Força Eletromotriz

R. C. Batista^a, D. D. Cordeiro^b, S. Manzani^c, I. A. Silva^c, L. Angnes^c, E. S. Gil^{a,b}

^aPrograma de Pós Graduação em Engenharia de Meio Ambiente, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, renata.crispb@gmail.com

^bFaculdade de Farmácia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, ericsgil@farmacia.ufg.br

^cInstituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, luangnes@iq.usp.br e iranaldoss@hotmail.com

Resumo

Dentre inúmeras espécies que existem nos efluentes urbanos ou industriais, os desreguladores endócrinos são substâncias capazes de alterar o funcionamento do sistema reprodutivo, causar feminização de espécies, provocar desenvolvimento de doenças como câncer de mama, de útero e de próstata, desenvolvimento sexual anormal, redução de fertilidade masculina, aumento de incidência de ovários policísticos, distúrbios nas funções do ovário (no crescimento folicular e na ovulação), na fertilização e gravidez. Em animais podem desregular a reprodução e o desenvolvimento dos organismos. Entre essas substâncias está o 17 α -etinilestradiol que é o principal estrogênio sintético desenvolvido para uso médico em terapias de reposição hormonal e métodos contraceptivos, possuindo alto potencial estrogênico e tem sido classificado como um dos maiores responsáveis em provocar alterações endócrinas em organismos expostos a águas superficiais. Neste trabalho apresenta-se o estudo do uso de folhas de carbono como material eletrodico para fins de remediação eletroquímica do 17 α -etinilestradiol. Neste contexto foi avaliada a eficiência do processo de oxidação eletroquímica para o etinilestradiol em diferentes condições de fluxo, potencial e meio eletrolítico.

Palavras-chave: desreguladores endócrinos, cartolinas de carbono, oxidação eletroquímica

1 Introdução

Existe uma grande preocupação com a qualidade da água em todo mundo devido aos sérios riscos que a água contaminada pode trazer para o meio ambiente e em especial aos seres humanos. Estudos recentes mostraram anomalias no sistema reprodutivo de animais e humanos, pela possível presença de alguns desreguladores endócrinos em águas superficiais e subterrâneas (Ferreira, 2008). Mesmo em baixíssimas concentrações estas substâncias são capazes de provocar graves efeitos aos organismos expostos, razão por que têm recebido intensa atenção nos últimos anos (BILA & DEZOTTI, 2007).

Segundo a “U.S. Environmental Protection Agency” (EPA), um desregulador endócrino (EDC) é um agente exógeno que interfere com a síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos (U.S. EPA, 1997).

Os desreguladores endócrinos atuam pela ligação aos receptores de esteróides, podendo alterar o funcionamento do sistema reprodutivo e causar feminização de espécies. A ligação ao receptor da tireóide pode desregular o sistema neuroendócrino. E ainda podem provocar desenvolvimento de algumas doenças como câncer de mama, de útero e de próstata, desenvolvimento sexual anormal, redução de fertilidade masculina, aumento de incidência de ovários policísticos, distúrbios nas funções do ovário (crescimento folicular e ovulação), na fertilização e gravidez. Em animais podem desregular a reprodução e o desenvolvimento dos organismos, assim como, induzirem, irreversivelmente, características sexuais femininas em peixes machos, podendo levar a esterilização ou redução da reprodução (COLEMAN *et al.*, 2005; HARRISON *et al.*, 1997).

Várias são as substâncias classificadas como desreguladores endócrinos. Dentre elas, substâncias naturais (fitoestrogênios), substâncias químicas sintéticas (alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, bifenilas policloradas e bisfenol A), estrogênios naturais (17 β -estradiol, estrona e estriol) e estrogênios sintéticos (17 α -etinilestradiol). Os estrogênios, principalmente 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol, por possuírem alto potencial estrogênico, têm sido classificados como os maiores responsáveis em provocar alterações endócrinas em organismos expostos a águas superficiais (GOMES *et al.*, 2004; LAI *et al.*, 2002; JOHNSON E SUMPTER, 2001; FERREIRA, 2008).

17 β -estradiol é o principal estrogênio natural, responsável pela formação das características femininas. E o 17 α -etinilestradiol é o principal estrogênio sintético desenvolvido para uso médico em terapias de reposição e métodos contraceptivos, possui peso molecular de 296,41 g/mol e meia-vida de 4 a 6 dias, podendo ser até 10 vezes mais potente que o estradiol (CAMPINI, 2010).

Essas substâncias, excretadas através da urina e fezes, principalmente pelas mulheres, seguem para a rede coletora e depois entram no ambiente quando o efluente é lançado direto no curso d' água ou depois de processado de forma ineficiente em estações de tratamento. Apesar, de possuírem meia-vida relativamente curta, quando comparados a outros compostos orgânicos, como alguns pesticidas, os hormônios são continuamente introduzidos no ambiente, o que lhes concede um caráter de persistência. (BILA, 2005; CAMPINI, 2010).

Em estudo realizado em amostras de água bruta e água potável oriundas da Sub-Bacia do Rio Atibaia, principal manancial utilizado para o abastecimento público de água potável da região de Campinas, Estado de São Paulo, foi detectada a presença dietilftalato, dibutilftalato, cafeína, bisfenol A, estradiol, etinilestradiol, progesterona e colesterol (GHISELLI, 2006). Ressalta-se que alguns destes compostos foram encontrados numa concentração até mil vezes maior que em países da Europa. Tal fato evidencia, entre outras coisas, que os tratamentos atualmente empregados nas Estações de Tratamento de Esgoto não estão sendo eficazes na destruição de diversas espécies. E, quando não devidamente eliminadas nas Estações de Tratamento de Esgoto, essas substâncias acabam por serem transportadas para as águas superficiais, por meio do lançamento do esgoto tratado no corpo hídrico, chegando até a água potável (LEVY, 2006).

A presença desses desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto e em fontes de água potável demonstra que é necessária uma avaliação dos processos de tratamento envolvidos com respeito à eficiência de remoção dessas substâncias. Os processos oxidativos (O₃/H₂O₂, fotocatalise com TiO₂, H₂O₂/UV) e a ozonização são tecnologias que tem se mostrado bastante promissoras. Outros tratamentos também foram investigados, tais como, cloração, filtração em carvão, processos com membrana de nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), entre outros (BILA & DEZOTTI, 2007).

Desta forma, é importante cada vez mais o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes, visando minimizar a presença de poluentes. Neste sentido, os processos de remediação eletroquímica vêm ganhando atenção no tratamento de efluentes industriais e domésticos, bem como no tratamento de água potável. O método eletroquímico (CE) é compatível com o ambiente uma vez que o elétron é o oxidante mais limpo e sem poluição secundária. Além disso, essa tecnologia tem algumas vantagens significativas, tais como versatilidade, maior eficiência energética, sem a produção de lodo, fácil operação e automatização, uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fornecendo uma alternativa promissora aos métodos tradicionais (FORNAZARI, 2009, CHEN, 2004; MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006).

Diante do exposto, esse trabalho pretende avaliar o uso de folhas de carbono (folhas ou placas de material carbonáceo) como material eletródico para fins de remediação eletroquímica de um composto esteroide: o 17 α -etinilestradiol.

Neste contexto será avaliada a eficiência do processo de oxidação eletroquímica para o 17 α -etinilestradiol em diferentes condições de fluxo, potencial e meio eletrolítico.

2 Materiais e Métodos

2.1 Reagentes

17 α -etinilestradiol foi cedido pela Cifarma S/A e apresenta grau farmacêutico. Fosfato de sódio, cloreto de potássio e hidróxido de potássio que foram utilizados no preparo das soluções eletrolíticas apresentaram grau PA e foram obtidos da Vetec S/A.

2.2 Preparo das Soluções

Etinilestradiol foi preparado em solução etanol:água (1:1) á concentração mmol L⁻¹. As soluções eletrolíticas para fins de remediação foram preparadas com água destilada na concentração KCl 0,1 mol L⁻¹ pH 3,0 a 9,0. Como eletrólito suporte, para estudos de comportamento eletroquímico e para fins de monitoramento foi utilizado tampão fosfato, 0,1 M, pH 7,0.

2.3 Equipamentos

Ensaio eletroanalítico (voltametria cíclica) e de remediação eletroquímica foram executados em um potenciostato/galvanostato μ Autolab III integrado a um software GPES 4.9. Uma cela de três eletrodos, contendo um eletrodo de carbono vítreo (para fins de monitoramento) ou placa de papel carbono de 1 mm de espessura e área frente e verso de 4 cm² (para fins de remediação) como eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e um eletrodo de anel de platina como contra eletrodo, foi utilizado para as medições. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente. Monitoramento do decaimento da concentração de etinilestradiol foi realizado via medida espectrofotométrica através de queda de sinal e absorbância por um equipamento UV-Visível HP 8452 A (Diode Array Spectrophotometer).

2.4 Ensaio de Remediação em Fluxo Contínuo

Para ensaios de remediação avaliou-se condições variadas de fluxo, tempo de aplicação de potencial, potencial aplicado e pH do meio eletrolítico.

Os ensaios em fluxo foram realizados utilizando-se um sistema composto por duas placas de acrílico, sendo uma composta por orifício para entrada e saída do meio eletrolítico, separadas por espaçador de borracha contendo fenda de 0,5 x 10 x 1 cm e duas placas de material eletródico carbonáceo. O sistema pode ser observado na **Fig. 1**.

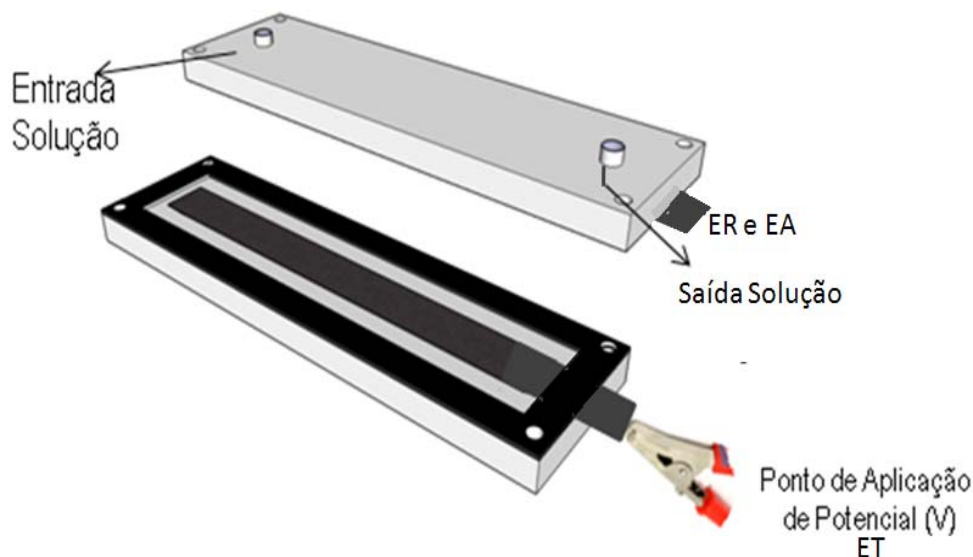


Fig. 1 Sistema para avaliação da Remediação Eletroquímica em fluxo.

A vazão do meio eletrolítico contendo 17 α -etinilestradiol foi controlada por bomba peristáltica, observando-se seguintes vazões: 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 mL min⁻¹. O potencial aplicado as placas carbonáceas variou de 0,8; 1,5; 2,0 e 2,5 V controlados por potenciostato da marca PAR modelo 263A. O material eletródico consistiu em folhas/cartolina de grafite (espessura de 1 a 15 mm; papel: rolos de até 1,5 x 300 m; cartolinas: placas de 50 x 150 cm) fabricados pela Shandong Longteng - Sealing articles Co. Ltda. As amostras utilizadas foram gentilmente cedidas pela empresa.

Para monitorar decaimento das concentrações utilizou-se espectrofotômetro UV-Visível HP 8452 A (Diode Array Spectrophotometer) monitorando-se absorvância da solução de saída á λ 280 nm.

Também foram avaliados a estabilidade do material eletródico, após limpeza, com fluxo de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e potencial de 2V. As soluções de 17 α -etinilestradiol foram preparadas na concentração final de 2.5x10⁻⁴ mol L⁻¹.

2.5 Ensaios de Remediação em regime de estático ou agitação constante

Os estudos em meio estático ou sob agitação constante foram realizados em célula eletrolítica convencional capacidade 10 mL fornecida pela autolab, avaliando-se tempo de aplicação de pulso e força eletromotriz ambos controlados pelo potenciostato. Para o estudo da influência do potencial sobre oxidação do hormônio, foram realizadas cronoamperometrias de 20 minutos para os potenciais 0.7, 0.8 e 0.9 V. Para os experimentos envolvendo regime de agitação constante, utilizou-se um agitador da marca Fisaton 761, mantendo equipamento na posição 6.

Para a avaliação da concentração do hormônio na cela em função do tempo de aplicação do potencial, manteve-se potencial de aplicação em 0.8 V, registrando-se

também voltamogramas cíclicos para os tempos de 0 minuto (voltamograma da amostra antes da aplicação do potencial na amperometria), 5 minutos, 10 minutos e 20 minutos.

Nestes estudos o monitoramento do decaimento foi determinado em função das correntes de pico registradas antes e após eletrólise, utilizando-se eletrodo de trabalho de carbono vítreo polido, antes de cada medida. Estas medidas foram obtidas por voltametria cíclica na faixa de varredura entre - 0,20 a + 1,00 V, a 100 mV s⁻¹.

3 Resultados e Discussões

A avaliação do pH ideal para eletrólise do composto esteroideal 17 α -etinilestradiol foi avaliada em regime de fluxo constante, empregando-se como meio eletrolítico soluções de KCl 0,1 mol L⁻¹ ajustadas para pH 3,0; 7,0 e 9,0. Nestes estudos, o potencial foi mantido em 0,9 V e a velocidade de fluxo em 0,5 mL min⁻¹, observando-se que a eficiência relativa do processo é quase nula em meio ácido. Em meio neutro, a eficiência é de apenas 60% da observada em pH 0,0.

Como era esperado, à medida que se aumenta a velocidade de fluxo, ocorre o comprometimento da eficiência da remediação eletroquímica do esteróide. Este fato é bem representado na **fig. 2**, em que se observa redução do decaimento em velocidades mais altas.

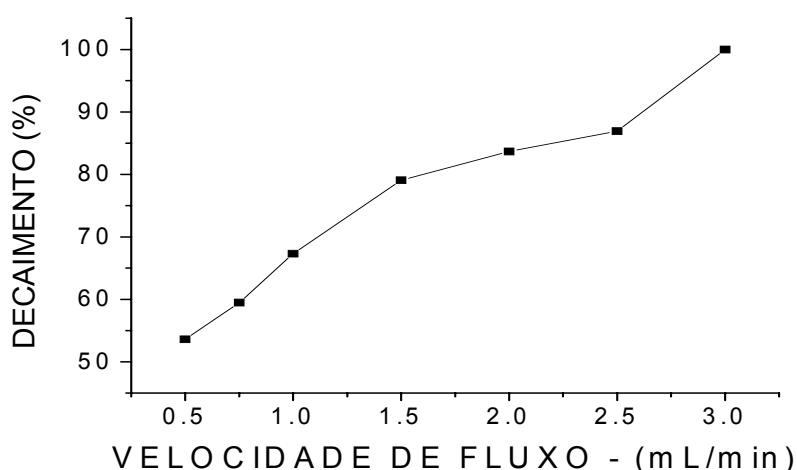


Fig. 2 Decaimento da concentração de 17 α -etinilestradiol monitorado após remediação em fluxo contínuo em diferentes velocidades. Potencial de 0,9 V e KCl 0,1 mol L⁻¹ pH 9,0.

Estes resultados demonstram que para remediação em fluxo contínuo, condição que simularia efluentes em cursos hídricos, seria necessário retardar a vazão do sistema, viabilizando maior tempo de contato entre as placas de aplicação de potencial. Outra possibilidade seria aumentar o caminho "eletrodico" para manter a eficiência.

Esta observação é condizente com estudos em regime estacionário sobre condições estáticas ou de agitação, em que se observou também maior eficiência para maiores tempos de aplicação de pulso (**fig. 3**).

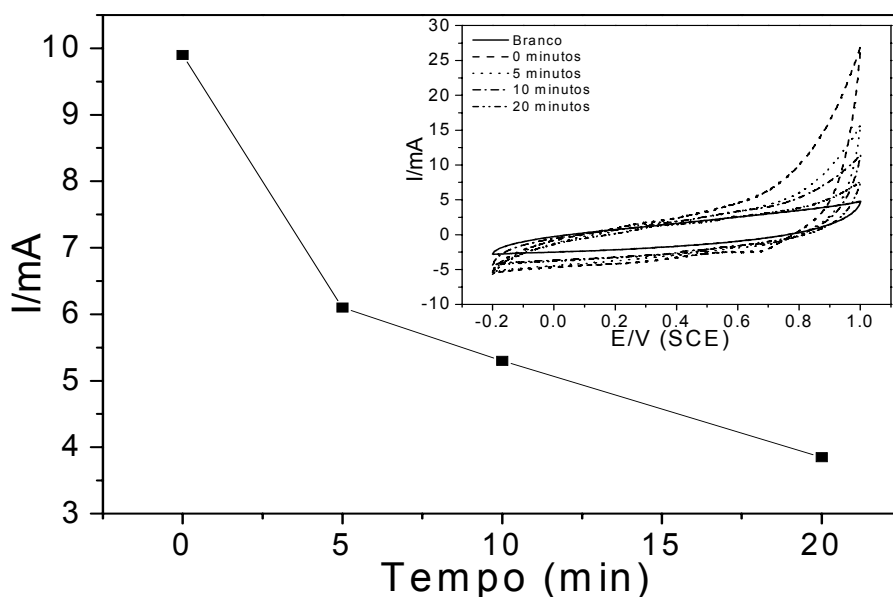


Fig. 3 Voltamogramas do 17 α -etinilestradiol (2.5×10^{-4} mol L $^{-1}$) após aplicação pulso de 0.8 V, utilizando-se método da amperometria por diferentes tempos. Tampão fosfato, 0,1 mol L $^{-1}$ pH 7.0.

Os estudos da influência do potencial aplicado sobre a eficiência do processo em regime estacionário, tanto sob agitação constante, quanto em condição estática, observou-se um maior decaimento em potenciais mais anódicos. Fato este verificado na **fig. 4** pela redução dos picos de corrente em função da queda dos níveis de 17 α -etinilestradiol em solução.

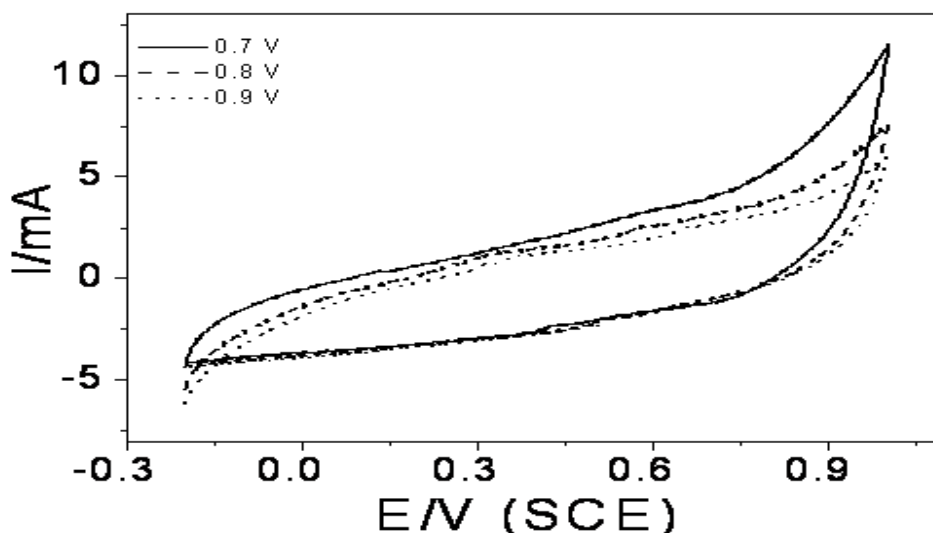


Fig. 4 Voltamogramas cíclicos dos 17 α -etinilestradiol (2.5×10^{-4} molL $^{-1}$) após 20 minutos da amperometria sob diferentes potenciais de pulso. Tampão fosfato 0,1 mol L $^{-1}$ pH 7.0.

Em contrapartida, nos estudos similares realizados em regime de fluxo contínuo, observou-se que a partir de 0,8 V há um comprometimento da eficiência do processo, cuja queda é bastante significativa a partir de 1,5 V (**fig. 5**). Tal fato pode estar associado à formação de bolhas resultantes da oxidação da água que impede o contato das moléculas do esteróide da região de interface do material

eletródico e por sua vez, dificultando transferência eletrônica e processo oxidativo. Por outro lado, o aumento observado em 2.5 V pode ser explicado devido a um grande desprendimento do gás, favorecendo um aumento de contato entre o analito e a superfície do eletrodo.

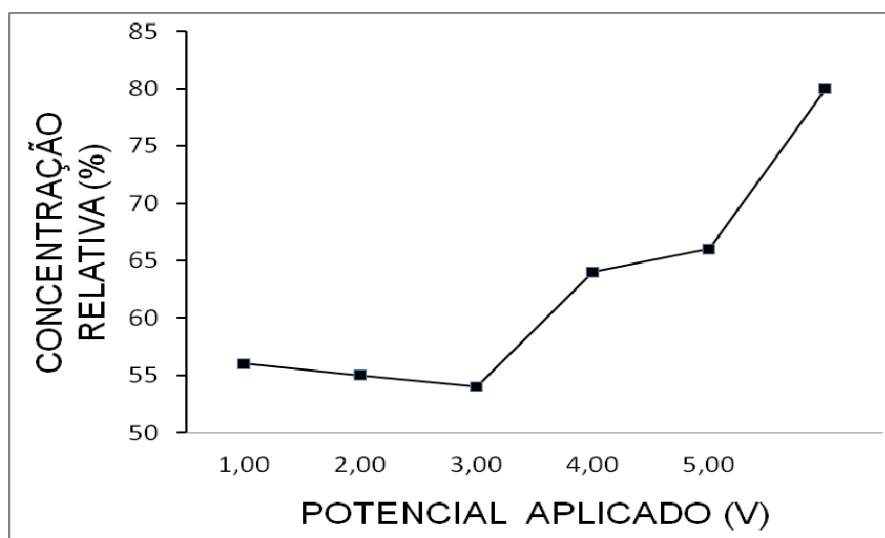


Fig. 5 Decaimento em função do potencial aplicado. Velocidade de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,0.

No sentido de se avaliar reuso das placas de papel/cartolina de carbono, foram investigados efeito de aplicação de pulso de 1,5 V sob fluxo constante com solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para efeitos de renovação da superfície das placas de carbono. Observando-se que após primeiro uso a eficiência das placas se mantém entre 75 e 85 % (**fig. 6**).

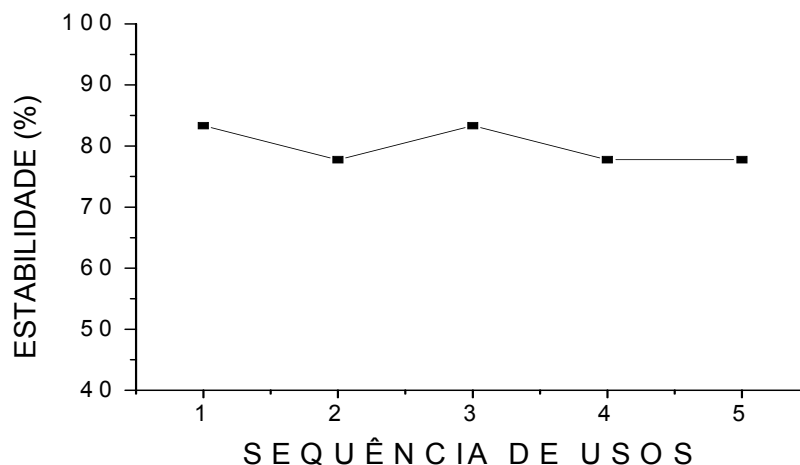


Fig. 6. Estabilidade (%) em função da sequência de usos após renovação da superfície aplicando-se NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pulso de 1,5 V.

4 Conclusão

A eficiência da remediação eletroquímica para o 17 α -etinilestradiol ao se usar cartolinas de carbono como material eletródico é prejudicada em regimes de

fluxo contínuo utilizando vazões mais elevadas, para o "design" aqui utilizado. Assim, simulando o curso do efluente seria necessário retardar vazão do sistema viabilizando maior tempo de contato. Já em regime estacionário a eficiência é diretamente proporcional ao tempo e potencial aplicado, observando-se um maior decaimento em potenciais mais anódicos. Após o primeiro uso das placas de carbono a eficiência se mantém entre 75 e 85 %, desde que submetidas a pré-tratamento me meio alcalino e a altos potenciais.

Desta forma, os métodos de remediação eletroquímica podem ser uma boa alternativa para tratamento de efluentes, sendo necessário maior investimento em estudos na área de matriais, bem como para otimização do processo.

5 Referências

BILA, M. D.; DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Conseqüências. Química Nova. vol. 30, nº. 3, p. 651-666, 2007.

CAMPINI, D. B.; MARQUES, D. M. L. M.; MULLER, G. T.; CENTENO, G. Esteróides em águas residuárias - Estado da Arte e Perspectivas de Tratamento. VII SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE DA ÁGUA, 2010, Porto Alegre. Resumos... Porto alegre: Pontifica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010. p. 9. Acesso em: 17 jan. 2011. Disponível em: <http://paginas.ufrgs.br/sga/SGA/material-de-apoio/textos/textos-apoio/links/id013.pdf>.

COLEMAN, H. M.; ABDULLAH, M. I.; EGGINS, B. R.; PALMER, F. L. "Photocatalytic Degradation of 17 β -Oestradiol, Oestriol and 17 α -Ethnyloestradiol in Water Monitored Using Fluorescence Spectroscopy", Applied Catalysis B: Environmental, v. 55, p. 23-30, 2005.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Sep. Purif. Technol. 38, 11-41. 2004.

FERREIRA, M.G.M. Remoção da atividade estrogênica de 17 β -estradiol e de 17 α -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂. Rio de Janeiro, 2008. 156p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. [Orientadora: Prof^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.]. Acesso em: 19 jan. 2010. Disponível em: http://teses.ufrj.br/COPPE_D/MilenaGuedesManieroFerreira.pdf

FORNARAZI, A.L.T.; MALPASS, G. R. P.; MIWA, D.W.; MOTHEO, A. J. Aplicação da Degradação Eletroquímica de Efluentes Compostos por Misturas de Fenol - Folmaldeído. International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, v. 2, p. 2-4, São Paulo, mai. 2009. Acesso em: 19 jan. 2010. Disponível em: http://www.advancesincleanerproduction.net/second/ptbr/site/downloads_geral_03.html#a_b_13

GHISELLI, G.. Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP). P 124-138, 2006. 181f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. Acesso em 21 jan 2010. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha71345.htm> >

GOMES, R. L.; AVCIOGLU, E.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. "Steroid Estrogen Determination in Sediment and Sewage Sludge: a Critique of Sample Preparation and Cromatographic/Mass Spectrometry Considerations, Incorporating a Case

Study in Method Development”, Trends in Analytical Chemistry, v. 23, n. 10-11, 2004.

HARRISON, P. T. C.; HOLMES, P.; HUMFREY, C. D. N. “Reproductive Health in Humans and Wildlife: Are Adverse Trends Associated With Environmental Chemical Exposure?”, The Science of the Total Environment, v. 205, pp. 97-106, 1997.

JOHNSON, A. C.; SUMPTER, J. P. “Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works”, Environmental Science and Technology, v. 35, n. 24, pp. 4697-4703, 2001.

LEVY, C. Estudo mede derivados de fármacos, hormônios sexuais e produtos industriais na água consumida em Campinas. Outro alerta sobre a água que bebemos. Jornal da Unicamp, Campinas, Ed. 346-4, 10 dez. 2006. Acesso em: 19 jan. 2010. Disponível em: http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/dezembro2006/ju346pag03.htm
!

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. Chem. Soc. Rev. 35, 1324–1340. 2006.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – Special Report on Environmental Endocrine Disruption: an Effects Assessment and Analysis, n. EPA/630/R-96/012, Washington D. C., 1997.