

**Universidade de São Paulo**  
**Instituto de Química de São Carlos**

**Estudo da degradação eletroquímica, fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica do hormônio etinilestradiol**

**Emerson Jeronymo Eduardo**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (Físico-Química)

**Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho**

**São Carlos**  
**2009**

## DEDICATÓRIA

*A minha querida mãe, que em todos os  
momentos da minha vida sempre me apoiou  
com seu carinho, amparo e proteção...*

*Agradeço a Deus pela sua existencia!*

*A senhora é muito importante  
em minha vida!*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho pela orientação e confiança.

Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho pelas sugestões e disponibilidade de laboratório.

A minha mãe D. Cida, que sempre me apoiou.

A meu irmão Cícero, que esse trabalho sirva de incentivo para ti.

A minha filha Amanda, pelos momentos de felicidades junto de ti.

Aos meus irmãos Ismael (em memória), Willer, Marcos, Clarilton, Hermenegildo, Nilton e Nice pelo incentivo que vocês deram a minha vida.

A todos os sobrinhos, pelo respeito e amizade. Que esse trabalho lhes traga forças para buscarem os seus objetivos.

A todos os meus amigos, por todos os momentos de convivência e ajuda.

Aos amigos do Grupo de Eletroquímica.

A Maristela e Jonas, pelos momentos de ajuda e amizade.

Aos grandes amigos Alexandre e Eli.

Aos professores do IQSC, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos técnicos Mauro e Paulo.

Ao amigo Germano, pelo incentivo e ajuda nos momentos difíceis.

A Andréia, Silvia, Fátima, Eliana, Bernadete e Regina e demais secretária e bibliotecárias do IQSC, pela ajudada a mim dispensada.

## RESUMO

Nos últimos anos, a pesquisa ambiental tem se defrontado com sérios problemas em relação a algumas substâncias presentes no meio aquático em pequenas concentrações. Os disruptores endócrinos tais como produtos farmacêuticos, hormônios naturais e sintéticos, pesticidas, substâncias tensosativas, polímeros de baixa massa molar e diversos outros contaminantes orgânicos presentes em efluentes municipais e industriais, são exemplos dessas substâncias que contribuem para alterar o funcionamento do sistema endócrino. Varias técnicas já foram empregadas na degradação dessas substâncias contida no meio aquático, mas não se demonstraram eficazes.

Este trabalho tem por objetivo estudar a degradação do Hormônio etinilestradiol que é um agente terapêutico e um método contraceptivo muito usado. É preocupante o crescente uso desta substância, pois é encontrada no meio aquático de várias partes do mundo.

Para a degradação do hormônio etinilestadiol testou-se quatro técnicas de degradação, (a) eletrólise, (b) fotólise, (c) fotocátalise e (d) eletrofotocatálise.

O eletrodo de trabalho utilizado foi de carbono vítreo em meio de KCl para a eletrólise. Como catalisador utilizou-se o Ti/TiO<sub>2</sub> na fotocátalise e foteletrocátalise. Os processos degradativos foram acompanhados por espectroscopia UV-vis e cromatografia HPLC.

Foram feitos testes de identificação da formação de clorato e hipoclorito nas amostras finais, pois estas espécies podem auxiliar na degradação de substâncias orgânica nos processos eletroquímicos e fotoquímicos.

## ABSTRACT

In recent years, the environmental research has been facing serious problems in relation to some substances in the aquatic environment in small concentrations, such as the endocrine disruptores pharmaceuticals, natural and synthetic hormones, pesticides, tensosativas substances, polymers of low molar mass and different other organic contaminants present in municipal and industrial effluents, are examples of substances that contribute to change and the functioning of the endocrine system. Several techniques have been used for the degradation of these substances in the aquatic environment, but none demonstrated effectiveness.

This work aimed to study the degradation of the hormone ethinyl estradiol which is a therapeutic agent and is widely used in contraceptive method. It is worrying the increasing use of this substance because it is found in various parts of the world.

It was tested four techniques of degradation of the hormone, (a) electrolysis, (b) photolysis, (c) photocatalysis and (d) photoelectrocatalysis. The working electrode of glassy carbon was used in KCl medium for electrolysis. As catalyst, was used Ti/TiO<sub>2</sub> in the photocatalysis and photoelectrocatalysis. The degradation process was followed by UV-vis spectroscopy and HPLC chromatography.

It was carried out tests to identify the formation of chlorate and hypochlorite in the samples once these species can help the degradation in electrochemical and photochemical process

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Estrutura química do etinilestradiol.....5
- Figura 2:** Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.....13
- Figura 3:** Esquema da fotoativação num sistema fotoeletrocatalítico.....15
- Figura 3.1:** Célula de vidro de dois compartimentos utilizada nas medidas eletroquímicas (A). Vista superior mostrando os furos para introdução dos eletrodos e retiradas das alíquotas para análise (B).....21
- Figura 3.2:** Representação dos eletrodos utilizados nas medidas eletroquímicas e fotoquímicas. (A) eletrodo de platina, (B) eletrodo de carbono vítreo, (C) eletrodo de titânio/dióxido de titânio, (D) eletrodo de prata/cloreto de cloro, (E) eletrodo de hidrogênio, (F) capilar de Luggin.24
- Figura 3.3:** Foto do controlador de potência (A), radiômetro (A) e da lâmpada de Xe (B).....26
- Figura 4.1:** Espectro de infravermelho obtido para o 17  $\alpha$  - etinilestradiol.....35
- Figura 4.2:** Voltamograma cíclico obtido utilizando eletrodo de carbono vítreo em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na presença e ausência do hormônio etinilestradiol 1,0 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>,  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>. (—) etinilestradiol 1,0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, (—) branco.....38
- Figura 4.3:** Espectro UV/Vis do hormônio etinilestradiol, 1,0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.....40



**Figura 4.4:** Espectros UV-vis da solução do hormônio etinilestradiol em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  antes ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e durante a eletrolise.....41

**Figura 4.5:** Foto das alíquotas coletadas para identificação de hipoclorito durante a degradação do etinilestradiol em eletrólito KCl por eletrolise sobre carbono vítreo em diferentes tempos de reação: 0, 60, 120, 180, 300, 420 minutos respectivamente.....42

**Figura 4.6:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , antes da eletrolise ( 0 min), comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC 220 e 280 nm.....44

**Figura 4.7:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 60 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado: 2,7 V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.....44

**Figura 4.8:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 120 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado: 2,7 V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.....45

**Figura 4.9:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 180 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado: 2,7 V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.....45

**Figura 4.10:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 240 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado: 2,7 V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de

análise por HPLC: 220 e 280 nm.....46

**Figura 4.11:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  em meio de KCl  $0,1$  mol  $L^{-1}$  após 300 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado:  $2,7$  V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.....46

**Figura 4.12:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  em meio de KCl  $0,1$  mol  $L^{-1}$  após 360 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado:  $2,7$  V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.....47

**Figura 4.13:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  em meio de KCl  $0,1$  mol  $L^{-1}$  após 420 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado:  $2,7$  V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.....47

**Figura 4.14:** Gráfico da redução do pico cromatográfico do etinilestradiol em função do tempo de eletrólise. Solução  $1,0 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  de etinilestradiol em  $0,1$  mol  $L^{-1}$  KCl.  $\lambda = 280$  nm (—), 220 nm(—).....49

**Figura 4.4:** Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> sem irradiação (—), e sob irradiação na solução em KCl  $0,1$  mol  $L^{-1}$  (—), velocidade de varredura de  $10$  mV  $s^{-1}$  (65). .....51

**Figura 4.5.1:** Gráfico 3D dos espectros UV-vis da fotólise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  em meio de KCl  $0,1$  mol  $L^{-1}$  antes e durante a sua fotólise ( $t = 0$ , branco até  $t = 180$ min., verde oliva). .....54

**Figura 4.5.2:** Gráfico dos espectros UV-vis da fotólise do hormônio etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  em meio de KCl  $0,1$  mol  $L^{-1}$  durante 180

min. de fotólise.....54

**Figura 4.5.3:** Gráfico 3D dos espectros UV-vis da fotocatalise do hormônio etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no decorrer de 150 min de reação ( $t = 0$ , branco até  $t = 150 \text{ min.}$ , verde oliva).....56

**Figura 4.5.4:** Gráfico dos espectros UV-vis da fototálise do hormônio etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 150 min. de degradação.....56

**Figura 4.5.5** Gráfico 3D dos espectros UV-vis da fotoeletrocatalise do hormônio etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  antes e durante os 150 min de degradação ( $t = 0$ , branco até  $t = 150 \text{ min.}$ , verde oliva).....58

**Figura 4.5.6:** Gráfico dos espectros UV-vis da fotoeletrocatalise do hormônio etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  durante os 150 min de degradação. ....58

**Figura 4.5.7:** Fotos das amostras coletadas para identificação do hipoclorito durante a degradação do etinilestradiol em meio de KCl por fotoeletrocatalise (A), fotocatalise (B) e fotólise (C).....60

**Figura 5.1:** Gráfico da dependência da temperatura x tempo de aquecimento da solução durante as reações fotoquímicas, empregando-se a lâmpada de mercúrio de 75 W.....62

**Figura 5.2:** Gráfico da dependência da temperatura x tempo de aquecimento da solução de hormônio etinilestradiol para verificação de possível reação termoquímica.....64

**Figura 5.3:** Gráfico 3D dos espectros UV-vis da termólise do hormônio etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nos tempos de 0, 60, 120, e 180 minutos. ....65

**Figura 5.3.1:** Gráfico dos espectros UV-vis da termólise do hormônio etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nos tempos de 0, 60, 120, e 180 minutos. ....65

**Figura 6.1:** Gráfico dos espectros UV-vis da fotólise do hormônio etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando como fonte de irradiação a lâmpada de xenônio. Análises realizadas nos tempos de 0, 60, 120, e 180 minutos. ....68

**Figura 6.2:** Gráfico dos espectros UV-vis da fotocatalise do hormônio etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando como fonte de irradiação a lâmpada de xenônio. Análise realizada nos tempos de 0, 60, 120, e 180 minutos. ....69

**Figura 6.3:** Gráfico dos espectros UV-vis da fotoeletrocatalise do hormônio etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando como fonte de irradiação a lâmpada de xenônio. Análise realizada nos tempos de 0, 60, 120, e 180 minutos..... 69

**LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS**

$\alpha$  - coeficiente de transferência

**BC** – Banda de condução

**BV** – banda de valência

**CV** – Voltametria cíclica

**DAD** – Aranjo de diodos

$\Delta$  - Calor

**E** – Potencial

**E<sub>a</sub>** – Potencial de pico anódico

**E<sub>p</sub>** – Potencial pico

**ENH** – eletrodo normal de hidrogênio

**FTIR** – Espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier

**h<sup>+</sup>** - Lacuna

**hv** – Radiação ultravioleta

**HPLC** – Cromatografia líquida de alta eficiência

**i**- corrente

**i<sub>p</sub>** – corrente de pico

**i<sub>pa</sub>** – corrente de pico anódico

$\lambda$  – comprimento de onda

**MW** – peso molecular

$\pi$  – transição eletrônica

**R**- Constante dos gases

**t<sub>f</sub>** – tempo de retenção

**UV- vis**- Ultravioleta visível

**v**- Velocidade de varredura

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA.....</b>	<b>ii</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>xiv</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Apresentação.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 17 <math>\alpha</math> – etinilestradiol, um xenoestrogênio.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Estudo eletroquímico do etinilestradiol.....</b>	<b>10</b>
<b>1.4 Oxidações fotolítica, fotocatalítica e fotoeletricitatalítica.....</b>	<b>10</b>
<b>1.4.1 Fotólise.....</b>	<b>11</b>
<b>1.4.2 Fotocatálise .....</b>	<b>11</b>
<b>1.4.3 Eletrofotocatálise .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>17</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1 Reagentes e soluções.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1.1 Solução de trabalho de etinilestradiol.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1.2 Solução de cloreto de potássio.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.3 Solução de ácido clorídrico.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.4 Solução de hidróxido de sódio .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.5 Solução de cloreto de bário .....</b>	<b>19</b>

<b>3.1.6 Solução de iodeto de potássio.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1.7 Solução de ácido nítrico.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1.8 Solução de permanganato de potássio.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1.9 Eluentes cromatográficos.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2 Equipamentos.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.1 Sistema e Célula Eletroquímica.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.2 Eletrodos para medidas eletroquímicas.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.3 Sistema e célula fotolítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica utilizando como fonte de radiação a lâmpada de mercúrio 70W...24</b>	<b>24</b>
<b>3.2.4 Sistema e célula fotolítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica utilizando como fonte de radiação a lâmpada de xenônio.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.5 Eletrodos para medidas fotoeletrocatalíticas.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.6 Decomposição térmica.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.7 Espectrofotômetro de infravermelho (FTIR).....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.8 Espectrofotômetro de ultravioleta visível (UV-vis).....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.9 Cromatógrafo.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3 Procedimento experimental.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1 Procedimento de limpeza.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1.1 Limpeza da célula eletrolítica e vidraria.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1.2 Limpeza dos eletrodos.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4 Espectrometria na região do infravermelho.....</b>	<b>29</b>
<b>3.5 Espectrometria no ultravioleta/visível da solução de etinilestradiol.....</b>	<b>29</b>
<b>3.6 Voltametria Cíclica.....</b>	<b>30</b>
<b>3.7 Eletrólise a potencial controlado.....</b>	<b>30</b>
<b>3.8 Preparação do eletrodo de dióxido de titânio.....</b>	<b>31</b>
<b>3.9 Análise cromatográfica.....</b>	<b>32</b>
<b>3.10 Análise de dióxido de carbono.....</b>	<b>32</b>
<b>3.11 Análise de clorato ( <math>\text{ClO}_3^-</math> ).....</b>	<b>33</b>
<b>3.12 Análise de hipoclorito de potássio (KClO).....</b>	<b>33</b>

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
<b>4.1 Caracterização do Hormônio Etinilestradiol</b> .....	35
<b>4.2 Estudos voltamétricos do etinilestradiol</b> .....	37
<b>4.2.1 Comportamento eletroquímico do hormônio etinilestradiol em eletrodo de carbono vítreo</b> .....	37
<b>4.3 Oxidação eletroquímica a potencial controlado (cronoamperometria)</b> .....	38
<b>4.3.1 Oxidação eletroquímica do hormônio etinilestradiol a potencial controlado utilizando eletrodo de carbono vítreo em meio de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup></b> .....	39
<b>4.3.1.1 Análises cromatográficas obtidas durante a eletrolise do etinilestradiol</b> .....	43
<b>4.4 Comportamento fotoeletrocatalítico do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub></b> ...50	
<b>4.5 Degradação do etinilestradiol por fotólise, fotocátalise e fotoeletrocátalise</b> .....	53
<b>4.5.1 Degradação do etinilestradiol por fotólise em solução de KCl utilizando como fonte de radiação a lâmpada de mercúrio</b> .....	53
<b>4.5.2 Degradação do etinilestradiol por fotocátalise em solução de KCl utilizando como fonte de radiação a lâmpada de mercúrio</b> .....	55
<b>4.5.3 Degradação do etinilestradiol por eletrofotocátalise em solução de KCl utilizando como fonte de radiação a lâmpada de mercúrio</b> .....	57
<b>4.6. Estudo da degradação térmica do hormônio etinilestradiol</b> ...60	
<b>4.7. Degradações do etinilestradiol por fotólise, fotocátalise e fotoeletrocátalise utilizando como fonte de radiação a lâmpada de xenônio</b> .....	67
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	69
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA</b> .....	74
<b>APÊNDICE</b> .....	84



## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. Apresentação**

Nos estudos recentes em química ambiental, a qualidade da água vem ganhando uma maior atenção, principalmente na questão de micros poluentes que estão presentes no meio ambiente em concentração da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ . Um exemplo desses contaminantes são os desruptores endócrinos, que são substancias capazes de desregular o sistema endócrino de todas as formas de vida animal, tais como peixes, aves e também nos seres humanos<sup>30, 31</sup>. Esses poluentes em longo prazo poderão levar a sérios impactos prejudiciais a saúde da vida dos animais e humana.

Os Desruptores Endócrinos são substâncias capazes de interferir no sistema endócrino de humanos e outros animais e com isso podem afetar a saúde do organismo. Eles estão associados a toda substância ou mistura capazes de assumir idêntica função de um hormônio natural dos seres vivos ou inibir o funcionamento normal do mesmo. Os poluentes químicos e derivados químicos antropogênicos, provenientes de pesticidas, plásticos, detergentes, lacas, tintas e outros materiais derivados de resíduos industriais ou domésticos são tipos destas substâncias. De uma forma geral, são substâncias estáveis e persistentes no meio ambiente e, assim, elas promovem uma ampla e rápida dispersão no meio aquático<sup>32</sup>.

A função hormonal mais afetada pelos disruptores endócrinos é o mecanismo de regulação dos esteróides e, por sua vez, estes, majoritariamente, determinam as características sexuais e o comportamento das espécies, o que já é uma enorme preocupação em relação à saúde pública e ambiental<sup>64</sup>.

Uma complexa rede de sinais e mensagens químicas constitui o sistema endócrino, que controlam as funções e reações corporais em quase todos os animais vertebrados e invertebrados, interagindo diretamente no sistema nervoso.

Em seres humanos e animais a desregulação endócrina é um mecanismo de efeito relacionado ao funcionamento do sistema endócrino. Segundo a União Européia (UE), os desreguladores endócrinos podem<sup>1</sup>:

- a) Danificar diretamente um órgão endócrino;
- b) Alterar diretamente a função de um órgão endócrino;
- c) Interagir com um receptor de hormônio;
- d) Alterar o metabolismo de um hormônio em um órgão endócrino.

Os hormônios são substâncias de sinalização que viajam através da corrente sanguínea e suscitam respostas em outras partes do corpo. Nos animais podem ser distinguidos em dois tipos, dependendo da forma como são transmitidos e recebidos pelas células-alvo:

- a) Os hormônios protéicos, não esteroidais, requerem emissores/receptores para se transferirem de uma célula para outra, uma vez que são muito pouco solúveis na membrana celular lipídica;

b) Os hormônios esteroidais que derivam do colesterol, não precisam de emissores/receptores para atravessarem a membrana celular e difundirem-se nas células, onde irão desempenhar ações intracelulares importantes, como a síntese protéica, uma vez que são menores em dimensões e lipofílicos. Eles circulam livremente entre células-alvo, interagindo no seu interior com receptores nucleares específicos formando complexos como o modelo chave/fechadura. São essenciais para a saúde do organismo tendo uma influencia importante no metabolismo. O sistema hormonal no organismo é estimulado com pequeníssimas concentrações de esteróides, da ordem de partes por bilhão (ppb) ou mesmo parte por trilhão (ppt), sendo esta a principal razão porque traços de substâncias químicas exógenas podem ser muito nocivos<sup>3</sup>.

Os disruptores endócrinos estão associados a duas classes de compostos que contaminam o meio ambiente<sup>36</sup>:

a) Substâncias sintéticas – são utilizadas na agricultura e seus subprodutos, como pesticidas, herbicidas, fungicidas e moluscidas; nas indústrias e seus subprodutos, como dioxinas, PCB, alquilfenóis e seus subprodutos, HAP, ftalatos, bisfenol A, metais pesados, entre outros; compostos farmacêuticos, como os estrogênios sintéticos DES e 17  $\alpha$  – etinilestradiol;

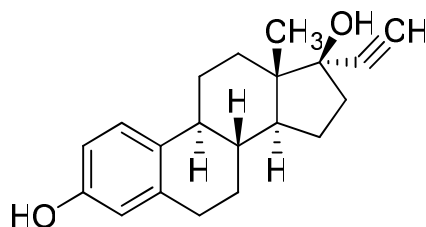
b) Substâncias naturais – são os fitoestrogênios, tais como, genistéína e metaresinol e os estrogênios naturais, tais como, o 17  $\beta$ -estradiol, a estrona e o estriol.

Existem outras denominações para substâncias sintéticas com atividade estrogênicas<sup>44-47</sup>, são os xenoestrogênios ou estrogênios ambientais ou ainda, eco-estrogênio. Estes termos geram controvérsias, pois omitem a possibilidade das substâncias que não sejam estrogênicas, como por exemplo, os andrógenos (hormônios masculinos), antiandrógenos e antiestrogênicos, poderem afetar o sistema endócrino. Outros autores usam o termo substância estrogênica para quaisquer substâncias que interagem como receptores de hormônios esteróides, sendo eles receptores de estrogênio ou não. Há suspeita quanto aos efeitos adversos causados pelos xeno-estrogenios e problemas no aparelho reprodutor masculino e feminino, assim em 1999 foi elaborada uma lista de substâncias classificadas contendo potencial atividade estrogênica<sup>3</sup>.

### **1.2. 17 $\alpha$ – etinilestradiol, um xenoestrogênio**

O etinilestradiol é um agente terapêutico e farmacêutico, classificado como desregulador endócrino. O uso deste estrogênio sintético pode ser como contraceptivo, na terapia de reposição hormonal na menopausa e no tratamento de algumas disfunções hormonais, tais como, endometriose, dismenorreia grave e na síndrome do ovário policístico. A concentração de etinilestradiol em cada pílula varia de acordo com o seu uso.

A estrutura química do etinilestradiol (17  $\alpha$ -etinilestradiol), fórmula molecular  $C_{20}H_{24}O_2$ , está representada na figura 1:



**Figura 1:** Estrutura química do etinilestradiol

Estima-se que mais de 90 milhões de mulheres fazem uso do etinilestradiol no mundo<sup>2</sup> e excretam pela urina, diariamente, cerca de 35  $\mu$ g dessa substância, descartando-a no esgoto doméstico. Segundo Mulroy<sup>74</sup>, uma dosagem de 50 a 90 % dos fármacos são eliminadas inalteradas ou conjugadas no meio ambiente, persistindo por um longo tempo. Porém, a forma conjugada é muito susceptível a eventuais ações bactericidas, conferindo novamente atividade esterogênica ao Hormônio. A tabela 1 mostra a quantidade (per capita) de alguns hormônios femininos excretados diariamente<sup>13</sup>:

Categoria	Estrona ( $\mu\text{g}$ )	17- $\beta$ Estradi- ol ( $\mu\text{g}$ )	Estriol ( $\mu\text{g}$ )	17- $\alpha$ etinilestra- diol ( $\mu\text{g}$ )
Homens	3,9	1,6	1,5	-
Mulheres menstruadas	8	3,5	4,8	-
Mulheres na menopausa	4	2,3	1	-
Mulheres grávidas	600	259	6000	-
Mulheres	-	-	-	35

**Tabela 1.** No Brasil em 1997, Ternes *et al.*<sup>13</sup> realizaram o monitoramento de estrogênios naturais e do contraceptivo sintético, 17 $\alpha$ -etinilestradiol, na ETE da Penha/RJ. No esgoto doméstico, os estrogênios 17 $\beta$ -estradiol e estrona foram detectados em concentrações de 0,021 e 0,04  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. As taxas de remoção de estrona observadas foram de 67 % para o efluente tratado em filtro biológico e 83 % para o efluente tratado pelo processo de lodos ativados. Para o 17  $\beta$ -estradiol, estas taxas foram de 92 e 99,9 % para o efluente tratado em filtro biológico e para o efluente tratado pelo processo de lodos ativados, respectivamente. Para o estrogênio contraceptivo 17 $\alpha$ -etinilestradiol, as taxas de remoção na ETE foram de 64 e 78 % para o efluente do filtro biológico e para o efluente do tanque de lodos ativados. A tabela 1 apresenta as remoções de estrogênios monitoradas por Ternes *et al.*<sup>13</sup> na ETE da Penha/RJ.

Devido ao hormônio etinilestradiol estar presente nos esgotos domésticos, águas naturais e também em chorume de aterro sanitário, contaminando o solo e o lençol freático nas concentrações da ordem de ng  $\text{L}^{-1}$  ou  $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>73</sup>, constata-se no meio científico, uma preocupação mundial em busca de métodos eficientes para sua degradação. Os efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE), também são importantes fontes de lançamento de substâncias estrogênicas no ambiente aquático. Desbrow *et al.*<sup>75</sup> e Jobling *et al.*<sup>76</sup> demonstraram que o hormônio sintético 17  $\alpha$  - etinilestradiol, junto de outros hormônios naturais, é responsável

pela maior parte da atividade estrogênica detectada em efluentes de ETE no Reino Unido<sup>81</sup>. A atividade estrogênica do etinilestradiol também foi detectada em efluentes de ETE da Alemanha<sup>78, 79</sup>, Suécia<sup>80</sup> e Brasil.

Alguns efeitos citados na literatura, tais como, diminuição na eclosão de ovos de pássaros; peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo de peixes, répteis, pássaros e mamíferos e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, têm sido associados à exposição dessas espécies de animais aos desreguladores endócrinos. Em alguns casos esses efeitos podem conduzir ao declínio da população. Em seres humanos esses efeitos incluem a redução da quantidade de esperma no aumento de incidência de câncer de mama, de câncer de testículo, de câncer de próstata e endometriose.

Devido aos sérios problemas causados pelo etinilestradiol no meio ambiente e a dificuldade de tratamento e remoção nas ETEs, a preocupação com métodos eficientes de recuperação das águas naturais ou tratadas está sendo pesquisada mundialmente<sup>37</sup>.

Atualmente, as maiores preocupações em relação à exposição de humanos e outros animais aos desreguladores endócrinos são: se essas substâncias podem produzir efeitos tóxicos em baixas concentrações; quais substâncias estão associadas aos efeitos tóxicos a baixas concentrações; se essas substâncias estão presentes em concentrações ambientalmente relevantes que possam ser uma ameaça à saúde de humanos e animais; se existe uma concentração limiar abaixo das quais, essas substâncias químicas podem ser consideradas como seguras, se os

novos tipos de ensaios usados para prever os efeitos causados em organismos expostos, podem realmente fornecer ferramentas para o entendimento do mecanismo de ação dessas substâncias e, se esses ensaios podem ser facilmente usados em larga escala para monitorar seus efeitos no meio ambiente<sup>37</sup>.

Devido a dificuldade de identificação desses micropoluentes no meio ambiente, muitos métodos analíticos foram desenvolvidos para detectar e quantificar essas substâncias em matrizes ambientais complexas, tais como águas superficiais e subterrâneas, esgoto doméstico, efluentes de ETE, sedimentos marinhos, solo e lodo biológico<sup>67</sup>. Adicionalmente, a necessidade de se conhecer os efeitos potenciais dos desreguladores endócrinos tem conduzido à demanda por métodos de ensaios *in vitro* e *in vivo* para identificar os efeitos biológicos de uma grande variedade de substâncias naturais e sintéticas presentes no meio ambiente.

O comportamento dos desreguladores endócrinos nas ETE, solo e sedimentos marinhos tem sido investigado bem como seu transporte e destino no meio ambiente<sup>3-11</sup>. O conhecimento do destino e dos processos de transporte desses poluentes no meio ambiente é essencial para avaliar seus impactos potenciais no solo e águas naturais.

Vários consórcios foram criados em todo o mundo com o objetivo de avaliar a complexa situação dos desreguladores endócrinos e são exemplos da crescente preocupação mundial com essas substâncias.

Diversos assuntos são abordados e investigados, tais como o monitoramento de substâncias estrogênicas em amostras de águas



naturais<sup>86</sup>; a validação dos métodos de ensaios que determinam as substâncias com potencial de desregulação endócrina; a identificação e a caracterização de todos os efeitos relatados<sup>37</sup>; organização do conhecimento científico disponível sobre a desregulação endócrinas<sup>37</sup>, entre outros<sup>86</sup>.

A presença de 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 ( $O_3/H_2O_2$ ), fotólise, fotocatalise, fotoeletrocatalise com  $TiO_2$ ,  $H_2O_2/UV$  e a eletrolise são tecnologias bastante promissoras para a oxidação dessas substâncias no tratamento de água e esgoto doméstico<sup>21-15</sup>. Outros tratamentos também foram investigados, tais como, cloração, filtração em carvão ativado, processos com membranas de nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), entre outros.

No entanto, o conhecimento dos subprodutos dos disruptores endócrinos bem como a avaliação dos seus efeitos, é extremamente importante, mas nesse trabalho o foco principal é a eliminação do etinilestradiol do meio ambiente, levando em conta, principalmente, a remoção de sua atividade biológica.

É crescente a preocupação mundial na remoção do etinilestradiol contido, principalmente, nos efluentes urbanos. No meio científico, ainda não são encontrados muitos trabalhos que relatam a remoção e o tratamento do etinilestradiol. Por exemplo, fotodegradação do

etinilestradiol induzida pela radiação UV, não se mostrou muito efetiva, mas o processo foi acelerado na presença de  $\text{Fe}^{3+}$  (3).

A aplicação da fotocatalise para a remoção de várias espécies estrogênicas, entre elas o hormônio aqui considerado, foi usada empregando-se como catalisador o dióxido de titânio. A degradação foi efetiva com redução de 50 % na atividade estrogênica, em apenas 10 minutos. Por este método, identificou-se por técnicas cromatográficas (HPLC-NMR, HPLC-MS e HPLC-UV), a formação de hiper-hidróxidos e uma série de produtos de oxidação diméricos e isoméricos.

Reações enzimáticas também promovem a oxidação de hormônios esteroidais. As enzimas lignofílicas são efetivas na remoção da atividade estrogênica do etinilestradiol após uma hora de reação<sup>67</sup>.

### **1.3. Estudos eletroquímicos do etinilestradiol**

Não foi encontrado na literatura trabalhos que relatam o comportamento eletroquímico do etinilestradiol.

### **1.4. Oxidações fotolítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica.**

Na degradação de compostos orgânicos, os Processos de Oxidação Avançadas (POA) vem sendo muito explorados. São exemplos de POA a fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise. Essas reações fotoquímicas são iniciadas pela absorção de radiações eletromagnéticas por uma molécula.

A radiação é energética podendo quebrar muitas ligações, levando a degradação de moléculas, sendo assim, a fotoquímica uma via de degradação de elevada importância.

Os primeiros relatos do uso das técnicas fotoquímicas são da década de setenta, estas eram usadas para o tratamento de águas e esgotos. As vantagens deste método são várias, entre as quais se podem destacar que não causam toxicidade, apresentam estabilidade fotoquímica e costumam ter custos razoáveis.

#### **1.4.1. Fotólise**

Fotólise é a decomposição de compostos químicos pela ação da luz. Atualmente a aplicação deste método é incorporada a catalise (fotocatálise), aonde vem sendo muito utilizada, com resultados satisfatórios para a degradação de moléculas orgânicas.

#### **1.4.2. Fotocatálise**

Na fotocatalise a decomposição das substâncias (orgânicas) podem ser normalmente alcançada com um catalisador semicondutor de  $\text{TiO}_2$  sobre iluminação<sup>24</sup>. Muitos semicondutores como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , CDs e  $\text{ZnS}$ , têm sido investigados com relação as propriedades e degradações catalíticas e fotocatalíticas de contaminantes ambientais<sup>44</sup>. Entre os semicondutores, o  $\text{TiO}_2$  é o mais utilizado em

processos fotocatalíticos devido as várias características favoráveis, dentre as quais se destacam:

- a) Estabilidade fotoquímica;
- b) Potencial da banda de valência adequado para catalisar a reação redox;
- c) Baixo custo
- d) Estabilidade química numa ampla faixa de pH;
- e) Insolubilidade em água;
- f) Possibilidade de imobilização sobre sólidos;
- g) Não apresenta problemas ambientais;
- h) Promove a formação de radicais hidroxilas ( $\text{OH}^*$ ) que é um agente altamente oxidante ( $E = + 2,72 \text{ V vs. ENH}$ )<sup>12,7</sup>.
- i) O catalisador pode ser reutilizado;
- j) A radiação solar pode ser utilizada como fonte de luz.

Por estas razões, o  $\text{TiO}_2$  tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos.

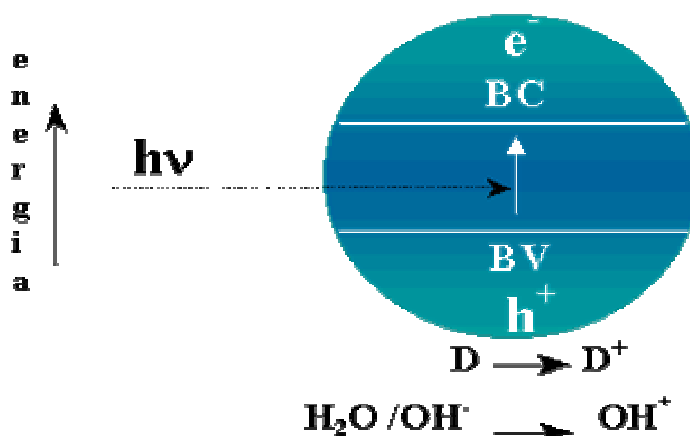
O Princípio da fotocatalise envolve a ativação de um semicondutor, onde as reações fotocatalíticas redox se processam segundo as seguintes etapas:

- a) Excitação com energia maior que o "band gap" do semicondutor;
- b) Geração de pares elétrons/lacunas ( $e^-/h^+$ );
- c) Reação redox entre espécies adsorvidas e cargas fotogeradoras;

- d) Desorção dos produtos da reação redox com a consequente regeneração do semiconductor para reiniciar o processo <sup>7,</sup>

53.

A figura 2 ilustra o mecanismo de fotoativação de um semiconductor.

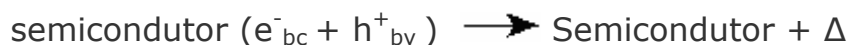


**Figura 2:** Mecanismo de fotoativação de um semiconductor<sup>57</sup>.

Onde:



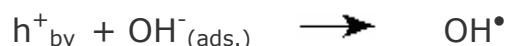
Os elétrons e as lacunas podem sofrer recombinação interna ou particular de reação de oxido redução. A recombinação interna ocorre com a liberação de calor<sup>26, 57</sup>.



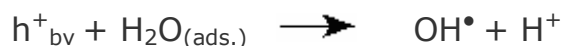
As reações que ocorrem nos processos fotocatalíticos são na superfície do catalisador e podem-se observar a formação de radicais hidroxilas, pelas lacunas ( $h^+$ ) geradas nas bandas de valências e nos deslocamentos dos elétrons para a banda de condução.

Os radicais hidroxilas, espécies de vida curta, apresentam elevado

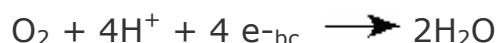
poder oxidativo na maioria das moléculas orgânicas.



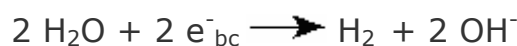
ou



Os elétrons da banda de condução reagem com oxigênio ou água na superfície do eletrodo, fazendo a redução dos mesmo<sup>54</sup>.



ou



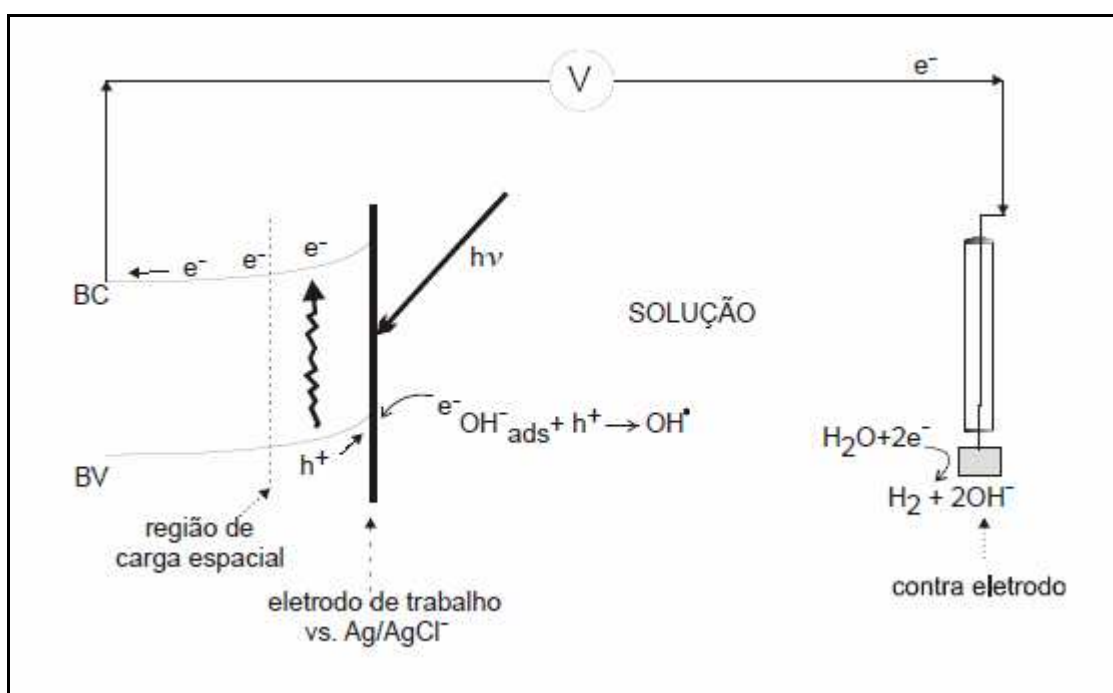
Entretanto, devido a dificuldade de remoção das partículas dos fotocatalizadores da fase aquosa depois de terminado o tratamento, faz-se necessário imobilizar os foto-catalisadores nos diferentes materiais, como por exemplo, titânio recoberto com nano camadas de  $TiO_2$  pela técnica sol gel de processo de oxidação anódica<sup>54</sup>.

### 1.4.3. Fotoeletrocatalise

A fotoeletrocatalise é um processo fotocatalítico que tem a eficiência aumentada devido a combinação com a aplicação de um potencial positivo fixo sob iluminação UV, uma vez que retarda a recombinação de cargas no semicondutor aumentando assim, o tempo de vida do par  $e^-/h^+$ . Adicionalmente, se for realizada a adição de pequenas quantidades de pequenas impurezas metálicas no semicondutor, (dopagem) existe a possibilidade de aumentar a velocidade de transferência de carga,

aumentando a eficiência do processo <sup>53,54</sup>.

Assim, a fotoeletrocatalise do orgânico pode ocorrer na superfície do eletrodo  $\text{TiO}_2$  (ânodo), iluminado e mantido sob potencial positivo constante. Neste caso, a água adsorvida sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$  doa elétrons às lacunas vazias sobre o fotocatalizador, gerando radicais hidroxila que, assim, oxidam as substâncias orgânicas. Neste sistema a água ou o oxigênio dissolvido na água pode ser aceptores de elétrons e estes são transportados da banda de condução até o contra eletrodo (cátodo). A figura (3) mostra a representação do esquema <sup>53-54</sup>:



**Figura 3:** Esquema da fotoativação num sistema fotoeletrocatalítico <sup>(83, 61)</sup>.

Não foi encontrada na literatura trabalhos que relatam o comportamento fotoeletrocatalítico do etinilestradiol, mas sabe-se que, esta técnica vem sendo usada em outros sistemas, tal como em corantes têxteis <sup>52-59-60</sup>. Esse caminho será adequado como subsídio para

aplicar a fotoeletrocatalise.



## 2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a degradação do Hormônio Etinilestradiol pelas técnicas eletroquímica, fotolítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica buscando a sua mineralização. Este estudo poderá ser viabilizado para outros compostos que, assim como o etinilestradiol, são considerados desreguladores hormonais e amplamente prejudiciais ao meio ambiente e, ainda, são encontrados em sistemas aquáticos urbanos.

Será empregada como método coadjuvante a decomposição térmica (termólise).

O estudo será realizado em meio de solução de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Reagentes e soluções**

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A.) e usados sem previa purificação. A água utilizada na preparação das soluções foi ultra purificada em sistema Milli-Q (Millipore).

##### **3.1.1. Solução de trabalho de etinilestradiol**

A solução de trabalho contendo etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada pela diluição inicial do hormônio (Aldrich, 98 %) em etanol puro e a seguir foi adicionada água para perfazer a proporção etanol/água de 4:6 (v/v).

A concentração do eletrólito suporte, KCl, na solução final de etinilestradiol foi de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Utilizou-se KCl como eletrólito suporte devido a sua potencial eficiência na oxidação de moléculas orgânicas, atribuída a formação de cloro/hipoclorito, a partir do íon cloreto, os quais podem provocar a oxidação de compostos orgânicos, via um processo de oxidação indireto. A adição do eletrólito suporte, KCl, foi feita diretamente na solução etanólica<sup>64</sup>.

### **3.1.2. Solução de cloreto de potássio**

Preparou-se a solução de cloreto de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvendo-se  $0,745 \text{ g}$  de  $\text{KCl}$  ( J.T. Backer) em  $1000 \text{ mL}$  de água.

### **3.1.3. Solução de ácido clorídrico**

Preparou-se a solução de ácido clorídrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  diluindo-se o volume de  $42 \text{ mL}$  do ácido clorídrico (J. T. Backer), em  $1000 \text{ mL}$  de água.

A solução de ácido clorídrico  $2 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada diluindo-se  $17 \text{ mL}$  do ácido clorídrico ( J. T. Backer), em  $100 \text{ mL}$  de água, ambas soluções foram padronizadas.

### **3.1.4. Solução de hidróxido de sódio**

Preparou-se a solução de hidróxido de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvendo-se  $20,0 \text{ g}$  de hidróxido de sódio (Mallinckrodt) em  $1000 \text{ mL}$  de água.

### **3.1.5. Solução de cloreto de bário**

Preparou-se a solução de cloreto de bário  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvendo-se  $24,44 \text{ g}$  de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Mallinckrodt) em  $1000 \text{ mL}$  de água.

### **3.1.6. Solução de iodeto de potássio**

Preparou-se a solução de iodeto de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvendo-se 1,66 g de KI (Merck) em 100 mL de água.

### **3.1.7. Solução de ácido nítrico**

Preparou-se a solução de ácido nítrico de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  diluindo-se 6,4 mL de ácido nítrico (J. T. Backer), em 200 mL de água.

### **3.1.8. Solução de permanganato de potássio**

Preparou-se a solução de permanganato de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvendo-se 0,16 g de  $\text{KMnO}_4$  (Merck) em 1000 mL de água, em seguida adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico (J. T. Backer).

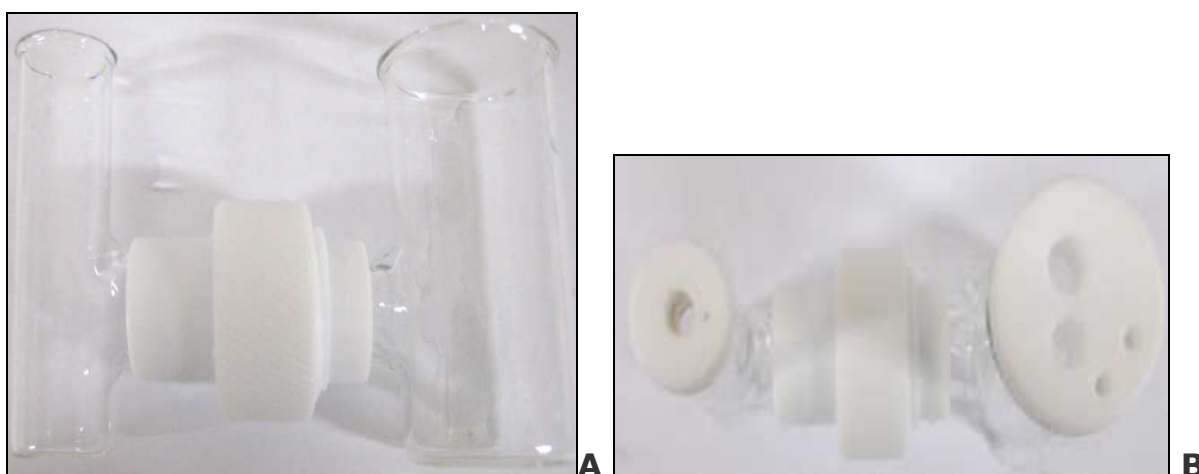
### **3.1.9. Eluentes cromatográficos**

Nas determinações cromatográficas, os eluentes utilizados foram acetonitrila (HPLC solventes, J. T. Backer) e metanol (HPLC solvente, J. T. Backer) na proporção de 40/60 mL, respectivamente.

## 3.2. Equipamentos

### 3.2.1. Sistema e Célula Eletroquímica

Os procedimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de dois compartimentos, representado na figura 3.1.



**Figura 3.1:** Célula de vidro de dois compartimentos utilizada nas medidas eletroquímicas (A). Vista superior mostrando os furos para introdução dos eletrodos e retiradas das alíquotas para análise (B).

A capacidade volumétrica da célula era de 80 mL, sendo 60 mL no compartimento do eletrodo de trabalho e 20 mL no compartimento do contra eletrodo. Nos primeiros ensaios, os compartimentos foram separados por uma membrana de Náfon, para evitar a mistura das soluções oxidadas e reduzidas. Observou-se que as amostras com ou sem náfon, obtinham o mesmo comportamento espectrométrico. Este fato foi confirmado nas análises espectrográficas e cromatográficas, e por esse motivo, tomou-se por facilitar o trabalho de não mais uso da membrana

de nafion.

O eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos eletroquímico foi de carbono vítreo. Testou-se também o eletrodo platina, mas este foi descartado devido ao carbono vítreo apresentar melhores vantagens como será relatada na sessão 3.2.3.

Utilizou-se como eletrodo de referência o sistema prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), que foi colocado no compartimento de trabalho por meio de um capilar de Luggin.

Como contra-eletrodo foi utilizado o eletrodo de platina (Pt).

### **3.2.2. Eletrodos para medidas eletroquímicas**

Nas voltametrias cíclicas e nas eletrólises a potencial controlado, o eletrodo de trabalho foi o de carbono vítreo.

Para a confecção do eletrodo de carbono vítreo utilizou-se uma placa de carbono vítreo com área de  $0,855 \text{ cm}^2$  fixada em resina . O contato eletrônico foi estabelecido conectando-se um fio de cobre ao carbono vítreo com o auxílio de cola de prata (EPO-TEK 410E, Epoxy Technology). Uma representação do eletrodo de carbono vítreo pode ser observada na 3.2. Este eletro foi escolhido por apresentar propriedades especiais tais como:

- a) Boa condutividade;
- b) Ampla faixa de potencial disponível para análises eletroquímicas;

- c) Baixa resistividade elétrica,
- d) Alta resistividade a ataques químicos;
- e) Baixa porosidade;
- f) Permeabilidade a gases e líquido<sup>55, 63</sup>.

O eletrodo de platina utilizado como contra eletrodo foi uma placa de área  $2,4 \text{ cm}^2$ , soldado a um fio de platina com 1 cm de comprimento conectado a um fio de cobre para contato elétrico. Este eletrodo foi montado em suporte de vidro como o representado na figura 3.2. (B).

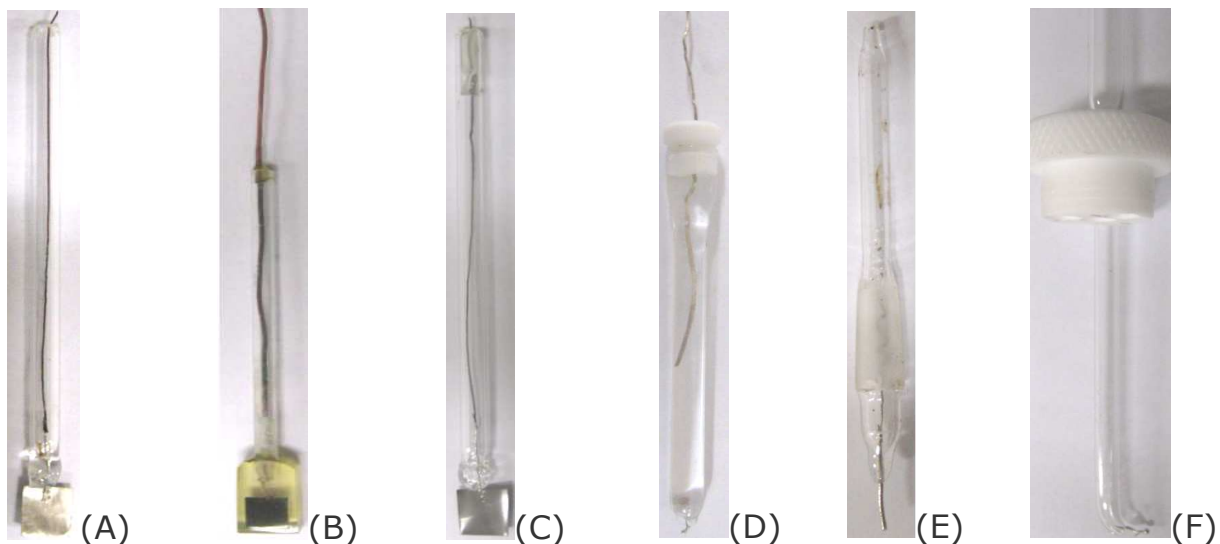
Como eletrodo de referência foi utilizado o sistema prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). A montagem se fez com fio de prata de 30 mm de comprimento e diâmetro de 0,5 mm e foi recoberto com cloreto de prata por técnica de eletrólise, utilizando-se uma solução saturada de cloreto de potássio, aplicando uma corrente de  $2,5 \text{ mA/cm}^2$ . Após a eletrólise este foi mantido em um tubo de vidro com solução saturada de cloreto de potássio. Para manter o eletrodo em contato com o meio reacional utilizou-se um capilar de Luggin.

Nas figuras 3.2 (D) e 3.2 (F) estão representados o eletrodo Ag/AgCl e o capilar de Luggin.

A estabilidade e a reprodutibilidade desses eletrodos foram verificadas através de medidas de potencial contra o eletrodo padrão de Hidrogênio.

Para as medidas voltamétricas empregadas na determinação do potencial de oxidação (voltametria cíclica) e na eletrolise a potencial controlado (amperometria) do etinilestradiol utilizou-se um potenciostato

Autolab PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador e controlado pelo programa GPES-4.9. A figura 3.2 apresenta as fotos dos eletrodos utilizados nas medidas eletroquímicas e eletroquímicas.



**Figura 3.2:** Representação dos eletrodos utilizados nas medidas eletroquímicas e fotoquímicas. (A) eletrodo de platina, (B) eletrodo de carbono vítreo, (C) eletrodo de titânio/dióxido de titânio, (D) eletrodo de prata/cloreto de prata, (E) eletrodo de hidrogênio, (F) capilar de Luggin.

### **3.2.3. Sistema e célula fotolítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica utilizando como fonte de radiação a lâmpada de mercúrio de 70 W**

Os estudos fotolítico, fotocatalítico e fotoeletrocatalítico utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de mercúrio, foram realizados em uma micro-célula de quartzo de compartimento único, medindo 2,4 cm de diâmetro e 11,5 cm de altura, com capacidade volumétrica total de 52 mL, entretanto, utilizou-se apenas 30 mL da solução.



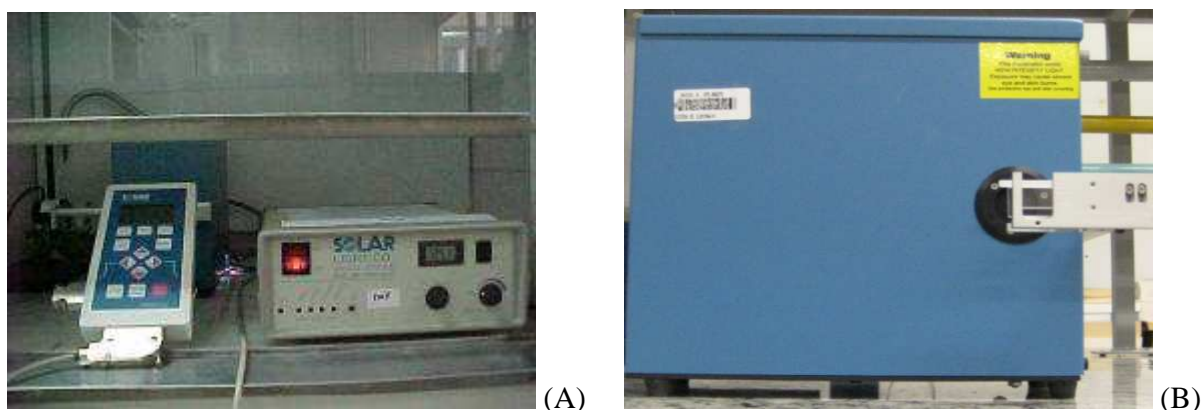
Construiu-se o sistema fotoquímico e fotocatalítico utilizando uma caixa de papelão de dimensões, 30 cm de comprimento x 20 cm de largura x 25 cm de altura, revestida internamente com folhas de alumínio. Nesta caixa fez-se um furo na parte superior, onde se introduziu a micro célula. Dentro da caixa foi acoplada como fonte de radiação a lâmpada de mercúrio 75 W (sem o bulbo protetor).

Para a fotoeletrocatalise utilizou-se o mesmo sistema da fotólise e fotocatalise, onde se fez adaptações adequadas para o acoplamento dos eletrodos (referência Ag/AgCl, contra eletrodo Pt e trabalho Ti/TiO<sub>2</sub>) à micro célula. Para manter o potencial controlado utilizou-se um potenciostato Autolab PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador controlado pelo programa GPES-4.9.

#### **3.2.4. Sistema e célula fotolítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica utilizando como fonte de radiação a lâmpada de xenônio**

Utilizou-se, também, como fonte de irradiação nos processos fotoquímicos uma lâmpada de xenônio modelo Solar Simulator. Esta lâmpada é preenchida com gás xenônio que emite "luz branca" a uma elevada temperatura, 6000 K, que é próxima da luz solar e abrange um amplo espectro contínuo da região do ultravioleta ao infravermelho (185 nm a 2000 nm). Devido essas características, as lâmpadas de xenônio são ideais como fontes de luz para diversos tipos de instrumentos, tais como

fotométricos e espectrofotométricos<sup>86</sup>. Como catalisador, utilizou-se uma placa de Ti revestida com  $\text{TiO}_2$  ( Realum – Ind. Com. Ltda.) de  $1,0 \text{ cm}^2$ . Para manter o potencial controlado na fotoeletrocatalise utilizou-se um potenciostato Omnimetra Instrumentos Mod. PG-39 interfaciado a um microcomputador controlado pelo programa GPES-4.9. Os demais procedimentos foram os mesmos adotados no item 3.2.3. A figura 3.4 A e 3.4 B ilustram a lâmpada de xenônio e o controlador de potencia utilizado nas reações fotoquímicas.



**Figura 3.3:** Foto do Controlador de potência e do radiômetro (A) e da lâmpada de Xe (B).

### 3.2.5. Eletrodos para medidas fotoeletrocatalíticas

Para o eletrodo de trabalho  $\text{Ti/TiO}_2$ , utilizou-se uma placa de titânio (Realum – Ind. Com. Ltda.) de  $1,0 \text{ cm}^2$ , que foi revestida com um filme de dióxido de titânio que atuou como catalisador e foi soldado a um fio de platina com 1 cm de comprimento, conectado a um fio de cobre para o contato elétrico. Este eletrodo foi montado em suporte de vidro como representado na figura 3.3 (C) Foi utilizado como eletrodo de referência o  $\text{Ag/AgCl}$  e como contra eletrodo Pt.

### **3.2.6. Decomposição térmica**

Como método coadjuvante, utilizou-se a decomposição térmica para auxiliar os métodos fotoquímicos.

A decomposição térmica, também chamada termólise, é definida como uma reação química onde uma substância química "quebra-se" em pelo menos duas novas substâncias químicas quando aquecida. A reação é usualmente endotérmica já que o aquecimento é requerido para romper as ligações químicas do composto durante a decomposição. A temperatura de decomposição térmica de uma substância é a temperatura na qual a substância decompõe-se em menores moléculas de outras substâncias ou em seus átomos constituintes<sup>84</sup>.

### **3.2.7. Espectrofotômetro de infravermelho (FTIR)**

Para a caracterização da amostra de etinilestradiol utilizou-se um espectrofotômetro Bomem modelo MB-102, que corresponde com número de onda entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Esta técnica foi utilizada apenas para qualificar o hormônio.

### **3.2.8. Espectrofotômetro de ultravioleta visível (UV-vis)**

Paras as medidas espectrofotométricas utilizou-se o equipamento Varian, modelo Cary 5G/UV-vis-NIR, que corresponde com comprimento

de onda entre 200 a 800 nm.

### **3.2.9. Cromatógrafo**

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), Shimadzu modelo SCL-10AVP, com bomba modelo LC6AD, com detector de UV-visível SPD-10AVP com sistema arranjo de diodos (DAD), consistindo de um injetor manual de (seringa), com um volume de injeção ajustado para 20  $\mu$ L. A coluna cromatográfica utilizada foi a LC-18 Supelcosil, com 150 mm de comprimento e diâmetro de 5  $\mu$ m.

## **3.3. Procedimento experimental**

### **3.3.1. Procedimento de limpeza**

Antes de cada experimento, as vidrarias eram devidamente limpas.

#### **3.3.1.1. Limpeza da célula eletrolítica e vidraria.**

A Célula eletroquímica e a vidraria em geral eram limpas preenchendo-as com uma solução de permanganato de potássio durante seis horas. A seguir, eram lavadas com água purificada pelo Milli-Q (Millipore) e imersas em uma solução de peróxido de hidrogênio por cerca

de uma hora. Após, o material era enxaguado novamente, por diversas vezes, com água Milli-Q.

### **3.3.1.2. Limpeza dos eletrodos**

O eletrodo de carbono vítreo era limpo a cada procedimento com o auxílio de uma lixa extrafina e feltro, depois lavado exaustivamente com água Milli-Q.

O eletrodo de platina era lixado, depois inserido em uma solução de peróxido de hidrogênio e lavado diversas vezes com água Milli-Q.

## **3.4. Espectrometria na região do infravermelho**

Para testar a qualidade do produto obteve-se o espectro de infravermelho a partir da amostra de etinilestradiol retirada diretamente do frasco e prensada em pastilhas com KCl.

## **3.5. Espectrometria no ultravioleta/visível da solução de etinilestradiol**

Obteve-se o espectro UV-vis da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> utilizado para a:

- a) Comparação na literatura;
- b) Determinação do comprimento de onda para o método

cromatográfico;

c) Observação do comportamento das soluções de etinilestradiol degradadas nos tempos determinados.

### **3.6. Voltametria Cíclica**

As voltametrias cíclicas do etinilestradiol foram obtidas em soluções desaeiradas, pelo borbulhamento de nitrogênio por 20 minutos. O fluxo de nitrogênio foi mantido sobre a solução, no decorrer dos experimentos, porém com menor intensidade.

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica para verificar o comportamento eletroquímico do etinilestradiol e determinar seus potenciais de oxidação e redução. As medidas foram feitas com etinilestradiol na concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>, entre 0 e 2000 mV ( vs. Ag/AgCl). Devido aos parâmetros eletroquímicos serem melhores alcançados a velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>, essa foi escolhida nas demais medidas.

### **3.7. Eletrólise a potencial controlado**

Para testar e observar a degradação do etinilestradiol foram realizadas eletrolises da solução de etinilestradiol sob agitação constante.

O potencial aplicado foi de 2,7 V para o eletrodo de carbono vítreo.

O eletrólito suporte utilizado foi KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O tempo de eletrolise foi de 7 horas, foram retiradas alíquotas no decorrer da eletrolise para acompanhar o decréscimo da concentração de etinilestradiol bem como os produtos formados, como uma função do tempo de eletrolise, por UV-vis e HPLC. O pH inicial e final da solução foi monitorado.

### **3.8. Preparação do eletrodo de dióxido de titânio**

Foi utilizado tetraisopropóxido de titânio (Aldrich) para preparação da suspensão coloidal de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). O tetraisopropóxido de titânio foi adicionado em uma solução de ácido nítrico em água, de modo que a razão molar se manteve na seguinte proporção, 1:0,5:200 de Ti/H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O. O precipitado obtido foi agitado continuamente até completa peptização para obtenção de uma suspensão estável. Esta suspensão foi dialisada em água, utilizando-se uma membrana de diálise Micropore (3500 MW), o pH da solução final foi de 3,5.

O eletrodo de dióxido de titânio foi montado empregando-se uma chapa de titânio de 0,5 mm de espessura. A configuração deste eletrodo tinha a forma cilíndrica de dimensões, 3,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura. O eletrodo foi lavado com detergente, acetona, submetido ao banho de ultrasom e então lavado com água. Secou-se em estufa e calcinou-se a 350 °C por três horas.

Depositou-se uma camada de TiO<sub>2</sub> sobre o eletrodo de Ti limpo e seco pela técnica de "dipcoating". Para isto o eletrodo era imerso e

retirado sucessivamente por diversas vezes da suspensão anteriormente preparada, utilizando-se um aparelho de dipcoating. Esta técnica é adequada para preparar filmes finos de TiO<sub>2</sub>. O filme de solução depositado sobre o eletrodo de Ti, após cada ciclo de imersão, foi seco em estufa e calcinado a 350 °C por três horas. Foram realizados cinco ciclos adicionais<sup>24</sup>.

### **3.9. Análise cromatográfica**

A etapa inicial da análise qualitativa por HPLC, constituiu na otimização dos parâmetros experimentais como: escolha da coluna, composição da fase móvel e fluxo da fase móvel.

A eluição da fase móvel foi no modo isocrático com proporção dos solventes: acetonitrila/água de 40:60, com fluxo de 0,5 mL min<sup>-1</sup> e temperatura de 25 °C. No sistema DAD, os comprimentos de onda selecionados para a quantificação foram de 220 nm e 280 nm para a solução de etinilestradiol injetadas após os diversos tempos de degradação. Utilizou-se análise cromatográfica somente na degradação eletroquímica.

### **3.10. Análise de dióxido de carbono**

Analisou o CO<sub>2</sub> tanto na fase gasosa quanto em fase solução para as soluções eletrolisadas. Na fase gasosa o CO<sub>2</sub> dissolvido na solução foi



arrastado por um fluxo de  $N_2$  e coletado por precipitação em três tubos em série com solução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaOH$  +  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $BaCl_2$  e a determinação da concentração foi feita por titulação potenciométrica com padrão ácido ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $HCl$ ). Na fase aquosa, por titulação, também foi feita a determinação direta do  $CO_2$  presente na solução de etinilestradiol no tempo inicial e no tempo final de cada técnica de degradação usada. O primeiro ponto de equivalência é do hidróxido e o segundo ponto de equivalência é do alcali total, por subtração deste com o primeiro dado, o volume ácido requerido para a formação do carbonato foi obtido<sup>65, 66</sup>.

### **3.11. Análise de clorato ( $ClO_3^-$ )**

Foi analisada a presença de cloratos durante a degradação do etinilestradiol em  $KCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Foram adicionados nas alíquotas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Na presença de clorato haverá formação de gás de coloração amarelo-esverdeado<sup>17</sup>.

### **3.12. Análise de hipoclorito de potássio ( $KClO$ )**

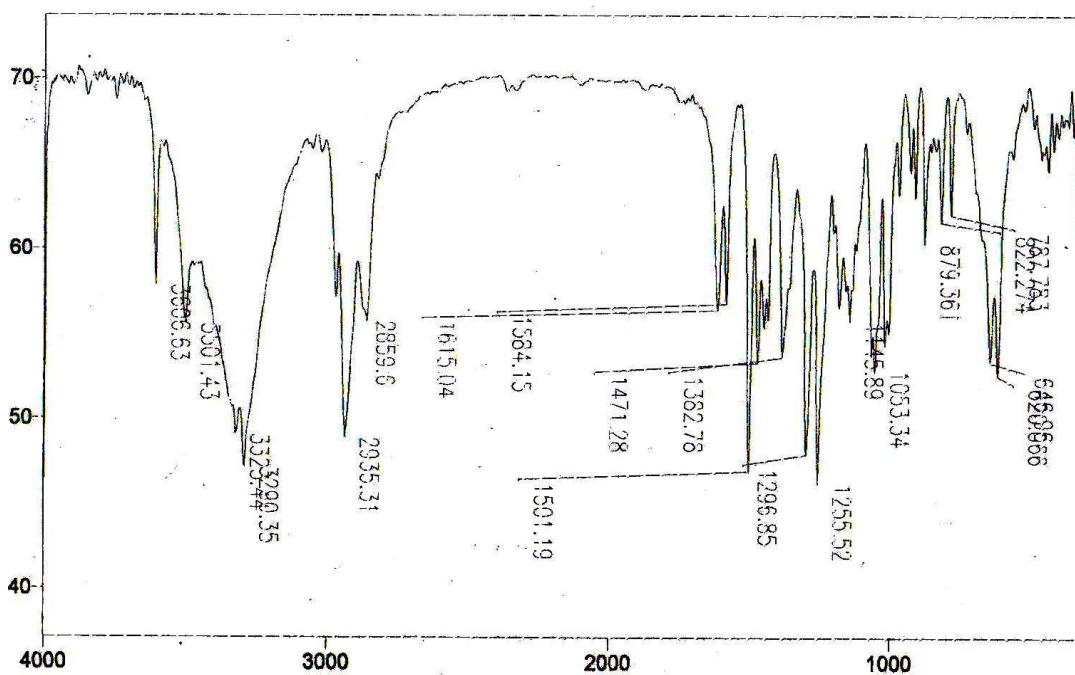
Para verificar a presença de hipoclorito de potássio durante a degradação, em meio de clorato, utilizou-se o seguinte procedimento: Adicionou-se nas alíquotas coletadas nos diferentes tempos de degradação, 3 gotas de solução de iodeto de potássio amido  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

acidificado com ácido clorídrico diluído 2 mol L<sup>-1</sup>. A presença da formação de hipoclorito é confirmada pela coloração vermelho-púrpura<sup>65,67</sup> da solução resultante.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do Hormônio Etinilestradiol

Para a caracterização do hormônio etinilestradiol, obteve-se o espectro de infravermelho apresentado na figura 4.1, onde se observa as bandas características do 17  $\alpha$  - etinilestradiol.



Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) / Transmitância (%)

Figura 4.1: Espectro de infravermelho obtido para o 17  $\alpha$ -etinilestradiol

A tabela 4.1 apresenta as principais bandas características atribuídas ao hormônio etinilestradiol.

Etinilestradiol	Atribuição
3436-3227	Deformação axial O-H, larga, em ligação de hidrogênio intermolecular
2300	deformação axial C- H simétrica C- H
3013	aromática
2964	assimétrica CH <sub>3</sub>
2872	assimétrica CH <sub>2</sub>
2851	simétrica CH <sub>2</sub>
1605	
1498	Deformação axial C=C do anel
1454	
1248	Deformação angular O-H, possivelmen-
1227	te confundida com a deformação angular no plano de C-H, 1209 cm <sup>-1</sup>
1051	Deformação axial C-O
1017	
808	Deformação angular fora do plano C- H
727	

**Tabela 4.1** atribuições das principais bandas características do hormônio

17  $\alpha$ -etinilestradiol.

Da análise das principais bandas<sup>68</sup> do espectro (tabela 4.1) pode-se certificar que o hormônio etinilestradiol de procedência Aldrich é de boa

qualidade.

## **4.2. Estudos voltamétricos do etinilestradiol**

Primeiramente a técnica de voltametria cíclica foi utilizada para encontrar o potencial redox, o grau de reversibilidade da reação e a ocorrência ou não de processos na superfície do eletrodo. Posteriormente a técnica de voltametria linear foi utilizada para caracterizar o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>.

Após a obtenção dos parâmetros eletroquímicos, a espécie orgânica foi submetida a quatro diferentes técnicas de degradação, a saber: eletrólise, Fotólise, fotocátalise e fotoeletrocatalise. O objetivo de se utilizar técnicas de degradação fotoeletroquímica foi o de eliminar completamente a atividade estrogênica do etinilestradiol.

### **4.2.1. Comportamento eletroquímico do hormônio etinilestradiol em eletrodo de carbono vítreo**

O comportamento voltamétrico do etinilestradiol sobre o eletrodo de carbono vítreo pode ser observado na figura 4.2

O eletrólito suporte KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi utilizado tanto na presença de 1,0 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de etinilestradiol, bem como na sua ausência (branco). A velocidade de varredura usada foi de 50 mV s<sup>-1</sup>.

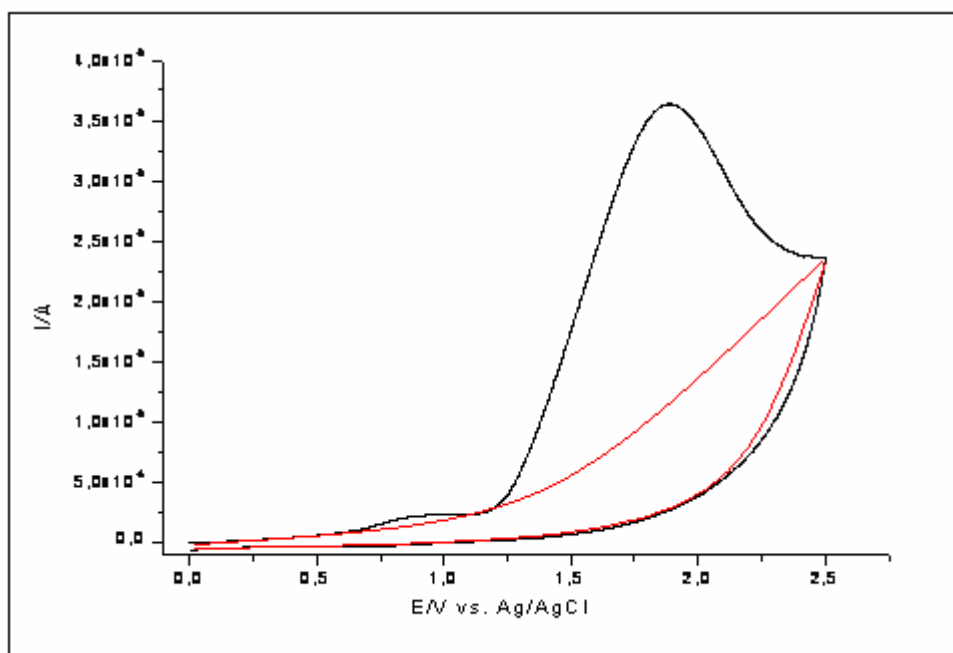


Figura 4.2: Voltamograma cíclico obtido utilizando eletrodo de carbono vítreo em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na presença e ausência do hormônio etinilestradiol,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . (—) etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (—) branco

Observa-se do voltamograma apresentado na figura 4.2 um pico anódico pronunciado referente à oxidação do etinilestradiol na solução eletrolítica estudada.

O potencial de pico anódico para a oxidação do etinilestradiol no eletrólito suporte de KCl foi de 1,89 V. Trata-se de um processo irreversível uma vez que não se observa o correspondente processo catódico.

### 4.3. Oxidação eletroquímica a potencial controlado (cronoamperometria)

Estudou-se a oxidação eletroquímica do hormônio etinilestradiol a

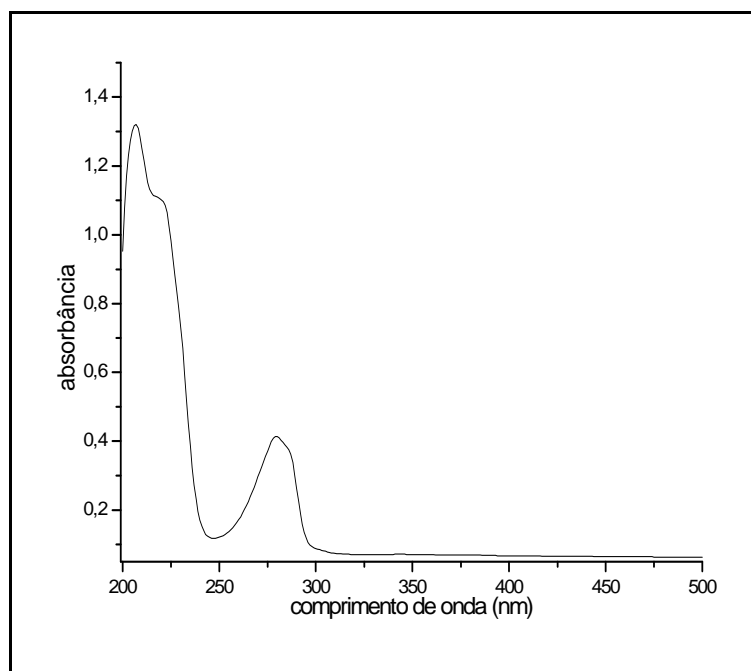
potencial controlado utilizando carbono vítreo como eletrodo de trabalho, para observar a possibilidade da sua degradação. Aplicou-se potenciais dentro da região da geração de oxigênio molecular a fim de aumentar a eficiência do processo oxidativo pela formação de espécies oxigenadas reativas. Durante o tempo de ocorrência das eletrolises foram coletadas, periodicamente, amostras para acompanhar o decréscimo da concentração do etinilestradiol por UV-vis e HPLC.

#### **4.3.1. Oxidação eletroquímica do hormônio etinilestradiol a potencial controlado utilizando eletrodo de carbono vítreo em meio de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.**

A degradação eletroquímica do hormônio etinilestradiol por cronoamperometria foi realizada aplicando um potencial de 2,7 V, valor bem maior que o potencial de oxidação, observado por voltametria cíclica.

Durante a degradação eletroquímica foram coletadas alíquotas nos tempos de 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360 e 420 minutos, as quais foram submetidas a análise por UV-vis para acompanhar o possível decréscimo na concentração do etinilestradiol.

A figura 4.3 mostra o espectro característico do hormônio etinilestradiol antes da sua oxidação (branco). Observam-se duas bandas na região espectral de 220 nm e 280 nm.

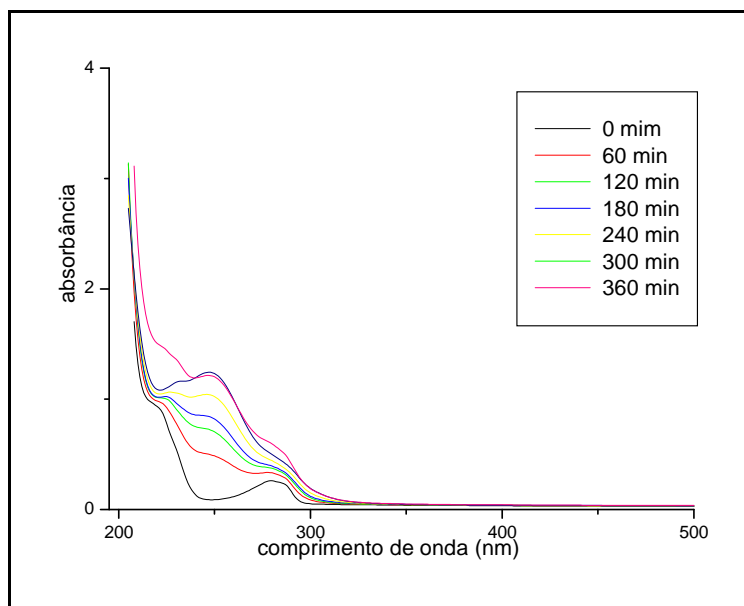


**Figura 4.3:** Espectro UV/Vis do hormônio etinilestradiol,  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

As bandas observadas são originárias essencialmente das transições  $\pi-\pi^*$  no anel benzeno do etinilestradiol<sup>37</sup>.

Os espectros das amostras eletrolisadas estão apresentados na figura 4.4, de onde é observado o surgimento de uma banda na região de 250 nm que aumenta de intensidade com o aumento do tempo de eletrólise e esta se sobrepõem parcialmente com as bandas em 220 e 280 nm. Estas últimas bandas parecem não ser sensivelmente afetadas pela nova banda.





**Figura 4.4:** Espectros UV-vis da solução do hormônio etinilestradiol em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  antes ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e durante a eletrolise.

A banda em 250 nm deve estar associada com a formação do fenox<sup>16</sup>. Adicionalmente, observou-se que o pH da solução variou de 6,72 para 4,93 após 420 minutos de eletrolise. A diminuição do pH da solução sugere que possivelmente pode ter ocorrido a degradação eletroquímica do hormônio.

Em geral, eletrolise em solução de KCl, contendo altas concentrações do íon cloreto, pode levar paralelamente a formação de compostos clorados fortemente oxidantes, como  $\text{ClO}_x^-$  ( $x=1-4$ ),  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Cl}^*$ , que podem potencialmente promover uma oxidação alternativa compostos orgânicos. Este processo é conhecido como oxidação indireta. Para verificar a hipótese de estar ocorrendo o processo de oxidação indireta, foram realizados testes de hipoclorito e clorato na solução eletrolisada, para verificar se durante as eletrolises havia formação destas espécies.

Assim, o teste de presença de hipoclorito foi realizado tomando-se quantidades de 1 ml, coletadas em diferentes tempos, durante as eletrolises. Foi adicionado em todas as alíquotas coletadas, 2-3 gotas de solução mista de iodeto de potássio amidado  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido clorídrico  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . As tonalidades das alíquotas mudaram de incolor para alguns tons intermediários até atingir a coloração vermelha púrpura. Pode-se observar da mesma forma, que para a eletrólise empregando-se eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, a mudança de coloração tornou-se mais intensa, com o aumento do tempo de eletrolise que foram respectivamente de 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 minutos. A forte alteração de coloração das soluções testes indica que foi formado hipoclorito durante a eletrólise do etinilestradiol. Este oxidante formado contribuiu para promover a degradação indireta do hormônio, paralelamente à oxidação direta pela aplicação de potencial.



**Figura 4.5:** Foto das alíquotas coletadas para identificação de formação de hipoclorito durante a degradação do etinilestradiol em eletrólito de KCl por eletrolise sobre carbono vítreo em diferentes tempos de reação: 0, 60, 120, 180, 300, 420 minutos respectivamente.

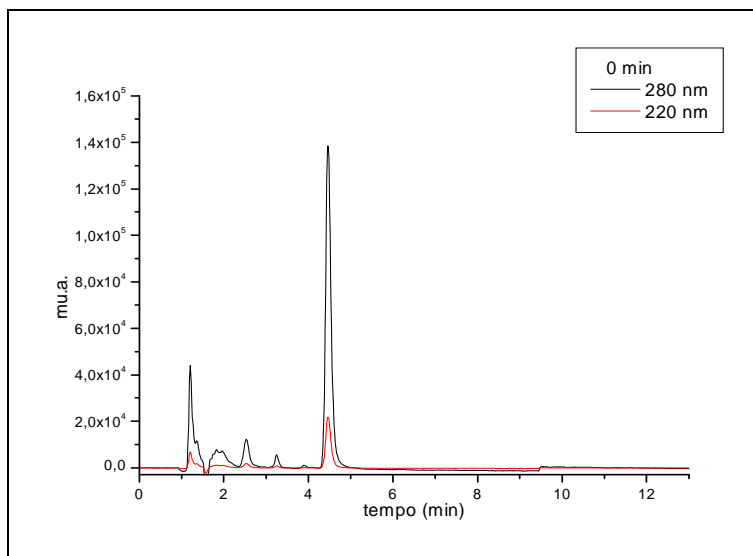
Adicionalmente foram feitos testes para a identificação de clorato.

Então, para isto, adicionou ácido sulfúrico concentrado nas alíquotas. A presença de clorato pode ser observada se ocorrer a liberação de um gás de coloração amarelo-esverdeado ( $\text{ClO}_2$ ). Como não foi observado o desprendimento do gás amarelo-esverdeado, ficou confirmado que não há formação de cloratos durante as eletrólises do etinilestradiol.

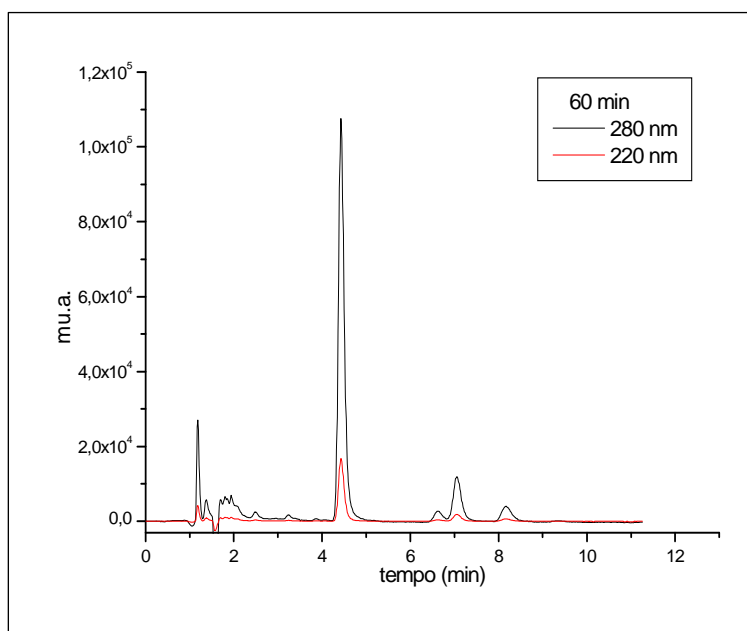
#### **4.3.1.1. Análises cromatográficas obtidas durante a eletrólise do etinilestradiol**

Além da espectroscopia Uv-vis, para certificar do decréscimo da concentração e a formações de produtos e subprodutos da eletrólise do hormônio etinilestradiol em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , foram realizadas análises cromatográficas por HPLC. Nas figuras de 4.6 a 4.13 estão representados os cromatogramas da solução eletrolisada do etinilestradiol.

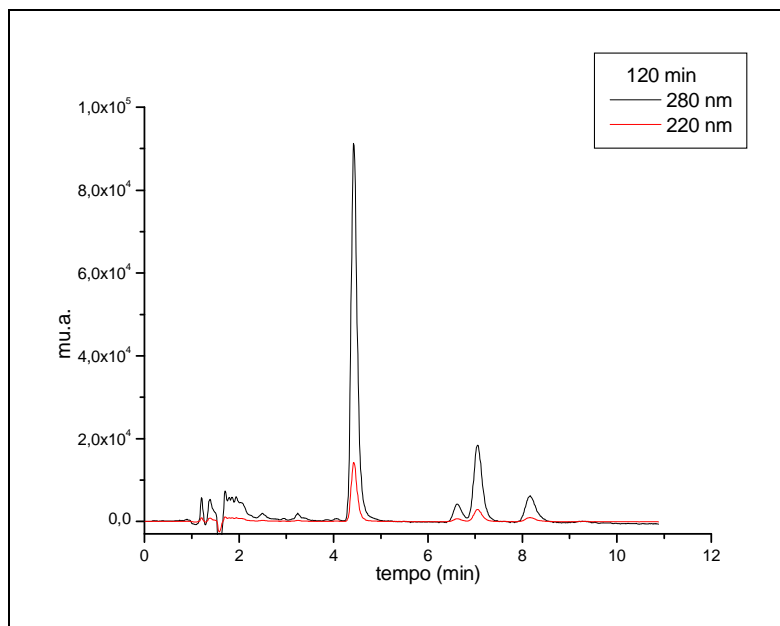
Na figura 4.6, observa-se um pico característico do etinilestradiol, que ocorre no tempo de retenção de 4,4 minutos. Este pico diminui após 60 minutos de eletrolise. Adicionalmente, observa-se o aparecimento de outros picos, em tempos de retenção entre 4,4 e 16,0 minutos que cresce de intensidade no decorrer da eletrolise. Estes picos correspondem aos produtos formados na oxidação do etinilestradiol. Estes produtos ou parte deles podem estar associados com a banda espectral que surge no decorrer da eletrolise observada em 250 nm nos espectros UV-vis apresentados nas figuras 4.4.



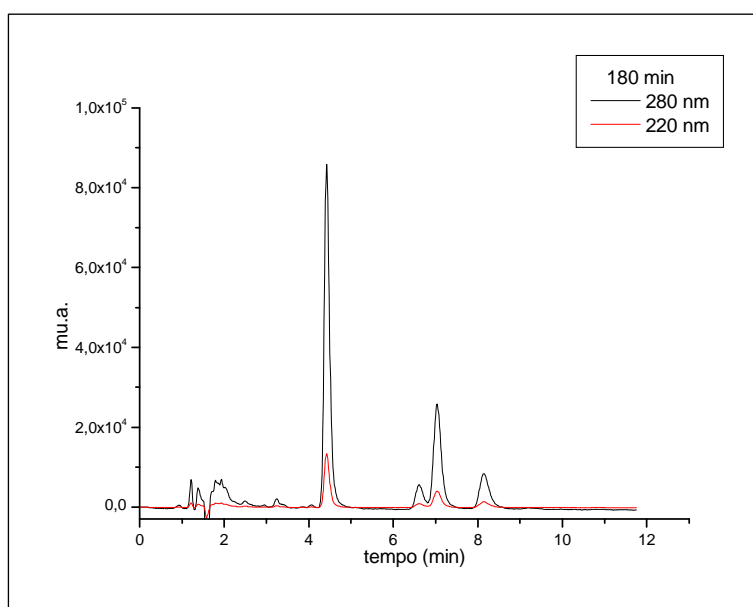
**Figura 4.6:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , antes da eletrolise ( 0 min), comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.



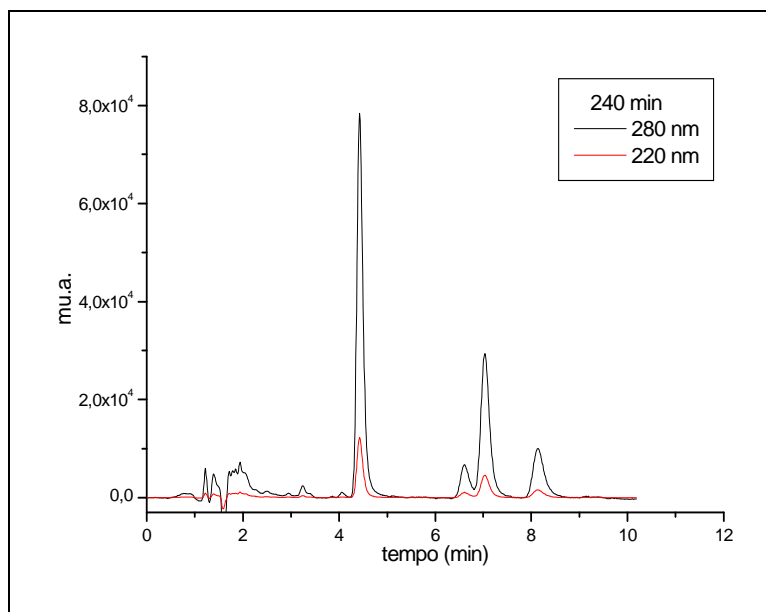
**Figura 4.7:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 60 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado: 2,5 V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.



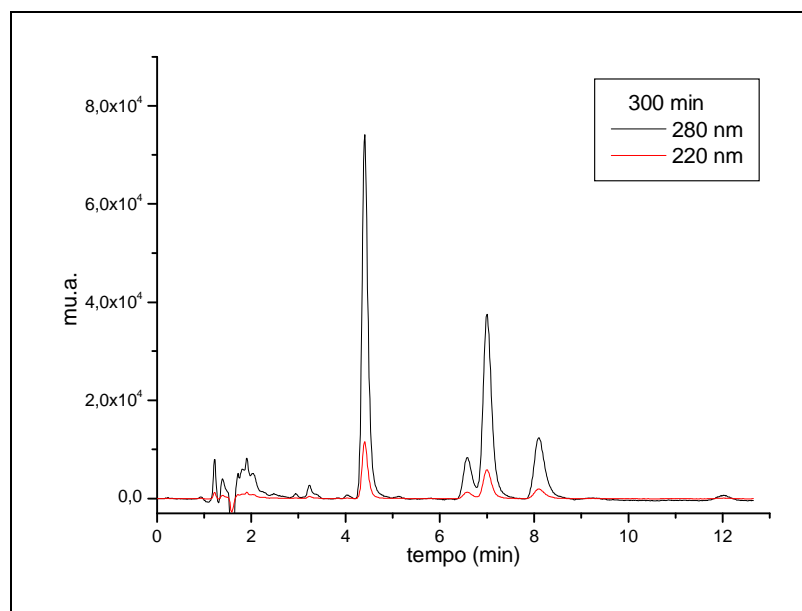
**Figura 4.8:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 120 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado: 2,5 V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.



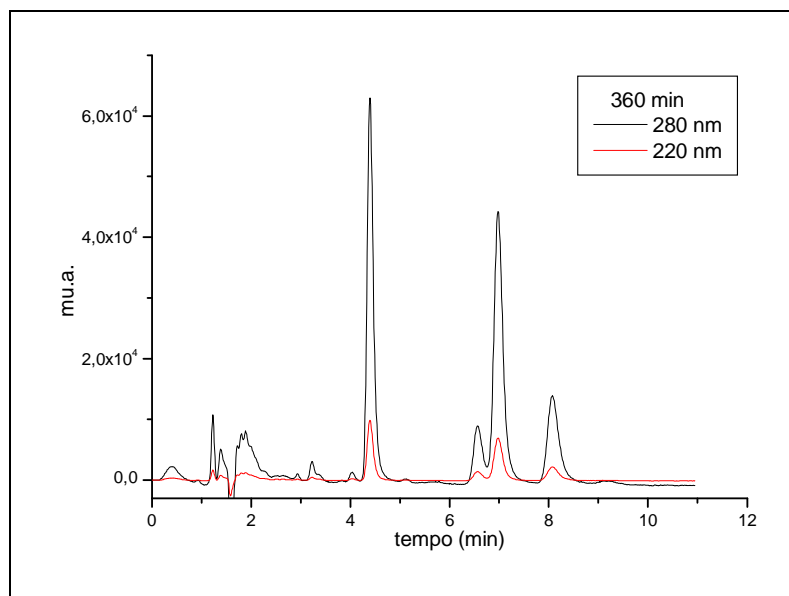
**Figura 4.9:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 180 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado: 2,5 V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.



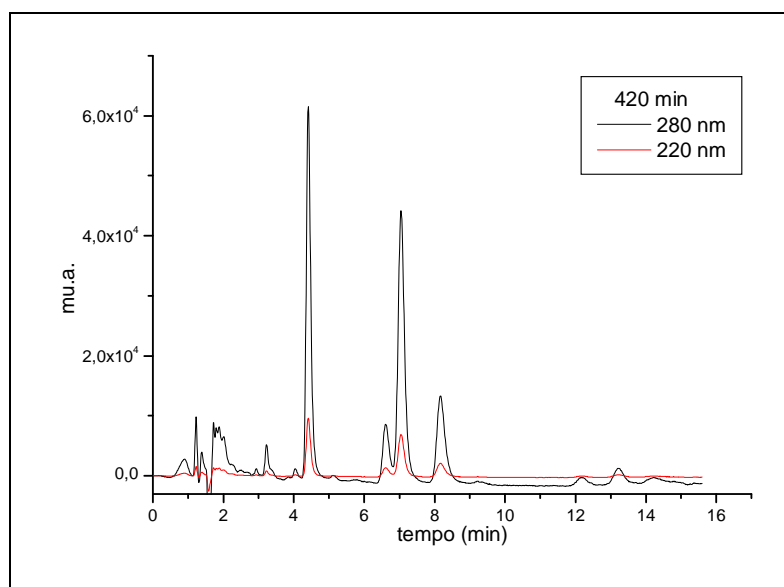
**Figura 4.10:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 240 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado: 2,5 V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.



**Figura 4.11:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 300 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado: 2,5 V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.



**Figura 4.12:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 360 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado: 2,5 V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.



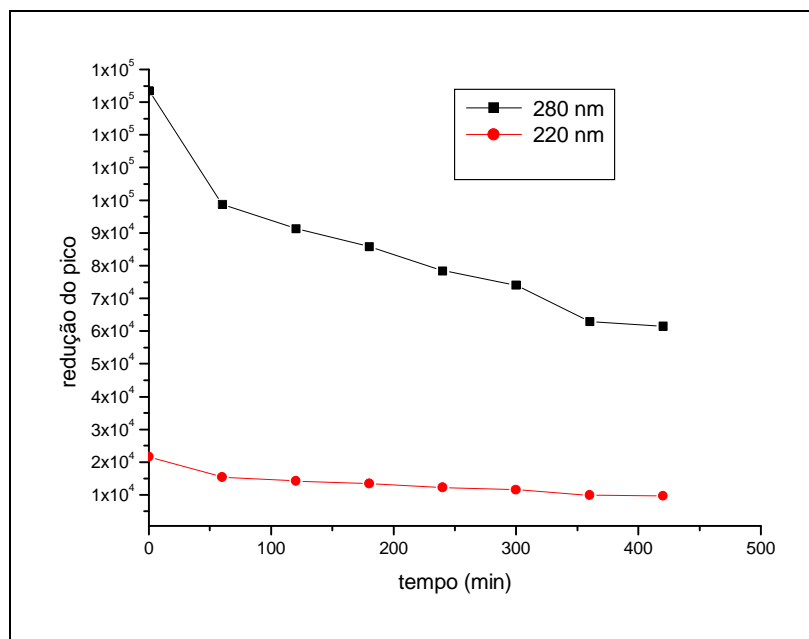
**Figura 4.13:** Cromatograma da solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 420 min. de eletrólise sobre eletrodo de carbono vítreo, potencial aplicado: 2,5 V, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de análise por HPLC: 220 e 280 nm.

Analisando os cromatogramas HPLC da eletrólise do etinilestradiol ressalva-se que no decorrer de 420 minutos (figuras 4.6 a 4.13) o pico no tempo de retenção 4,4 minutos decresce, devido ao consumo do etinilestradiol durante a reação de oxidação. No decorrer da reação ocorre o aparecimento de outros picos, com tempo de retenção entre 6,5 e 8,5 minutos, que aumentam de intensidade no decorrer da eletrólise. Estes picos correspondem a produtos formados na oxidação do etinilestradiol. Baseado nesse fato pode-se concluir que ocorre a degradação do hormônio e que a mesma gera produtos e subprodutos, podendo esses ser cromófilos, gerando assim o aumento e o sensível deslocamento do pico característico do hormônio. Esses podem estar também associados às sobreposições das bandas espectrais observadas no estudo feito por meio de espectroscopia UV-vis.

Após 420 minutos de eletrolise pode-se observar pelo gráfico 4.14 que ainda existe a presença do hormônio etinilestradiol na solução.

A figura 4.14 mostra o gráfico do comportamento da redução do pico cromatográfico normalizado das amostras de etinilestradiol coletadas no decorrer de 420 minutos de degradação eletroquímica.





**Figura 4.14:** Gráfico da redução do pico cromatográfico do etinilestradiol em função do tempo de eletrólise. Solução  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de etinilestradiol em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KCl.  $\lambda = 280 \text{ nm}$  (—),  $220 \text{ nm}$  (—).

Pela análise do gráfico observa-se que a degradação eletroquímica do hormônio é pobre, pois mesmo depois de 420 minutos a concentração de etinilestradiol é alta. Após 60 minutos de degradação apenas 26,1 % do hormônio foi degradado. A tabela 4.2, mostra as quantidades percentuais do hormônio por amostra coletadas no decorrer dos 420 minutos de eletrólise.

Tempo (min)	Quantidade de etinilestradiol na amostra em $\lambda = 280$ nm. (%)	Quantidade de etinilestradiol na amostra em $\lambda = 220$ nm. (%)
0	100	100
60	73,92	71,36
120	68,39	66,02
180	64,3	62,07
240	58,71	56,54
300	55,46	53,53
360	47,46	45,51
420	46,61	44,46

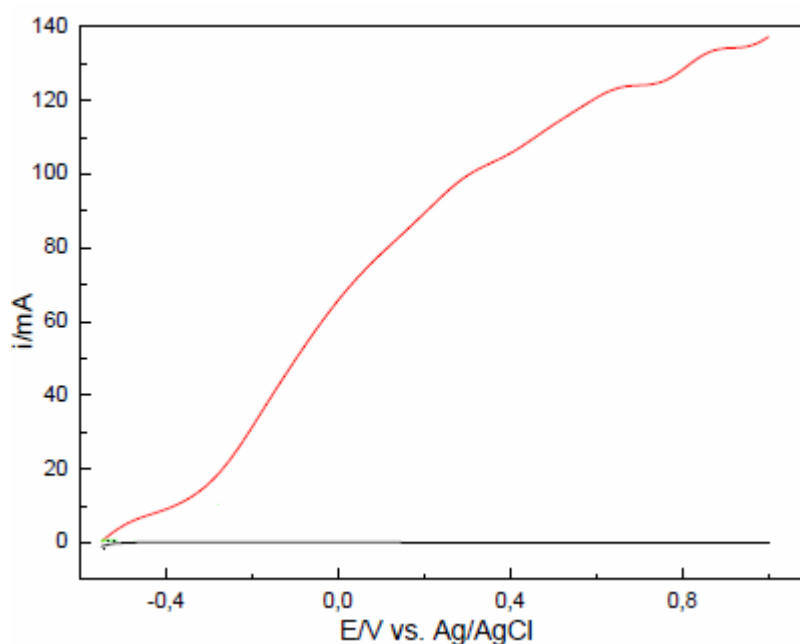
**Tabela 4.2:** Quantidade percentual de etinilestradiol das alcotas no transcorrer de 420 min de eletrolise.

Este resultado comprova que a técnica de eletrólise não é capaz de degradar totalmente o hormônio. Foi analisada a eletrolise do etinilestradiol nos comprimentos de onda 220 e 280 nm e em ambos, pode-se ver que as quantidades de hormônio na amostra são relativamente similares, para os tempos avaliados.

#### 4.4. Comportamento fotoeletrocatalítico do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>

A caracterização do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> foi realizada utilizando a voltametria linear, no intervalo de potencial de -0,55 a + 1,00 V, com

velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  na solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KCl. O comportamento voltamétrico, na ausência e presença de radiação UV, pode ser analisado na figura 4.4. Observa-se do comportamento voltamétrico que quando o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> é exposto à radiação ultravioleta há um aumento na intensidade de corrente na solução testada de KCl. Na ausência da radiação ultravioleta a corrente é insignificante<sup>64</sup>.



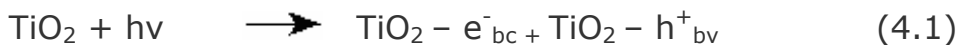
**Figura 4.4:** Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para eletrodo de Ti/TiO sem irradiação (—), e sob irradiação na solução em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (—), velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  <sup>(65)</sup>.

A ativação do semiconductor com energia superior à energia “band gap”, resulta na formação de pares de elétrons/lacuna na superfície do eletrodo. A radiação excita elétrons da banda de condução deixando lacunas (carga positiva) na banda de valência.

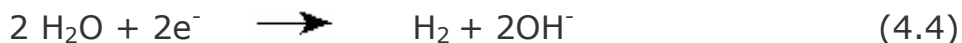
Os elétrons na banda de condução, sob potencial aplicado maior que

o potencial da banda plana é removido da região de carga espacial e dirigem-se, através do circuito externo, para o contra eletrodo<sup>62</sup>, sendo responsável pela evolução de hidrogênio. E as lacunas (cargas positivas) deslocam-se para a superfície do semicondutor, ocorrendo transferência de elétrons da água adsorvida e gerando radicais hidroxilas, poderoso agente oxidante de compostos orgânicos. Isto ocorre conforme as reações<sup>24</sup> (4.1– 4.5).

No eletrodo de trabalho:



No contra eletrodo:



Com ausência de irradiação ultravioleta, não há fotoefeito para potenciais mais negativos do que a banda plana<sup>55</sup>, o eletrodo funciona como cátodo.

Em -0,54 V já se observam fotocorrente em KCl<sup>64</sup>. Esta intensidade de corrente, provavelmente, deve-se ao fato que os íons cloreto geram radicais cloro (4.7) sob condições fotocatalíticas.



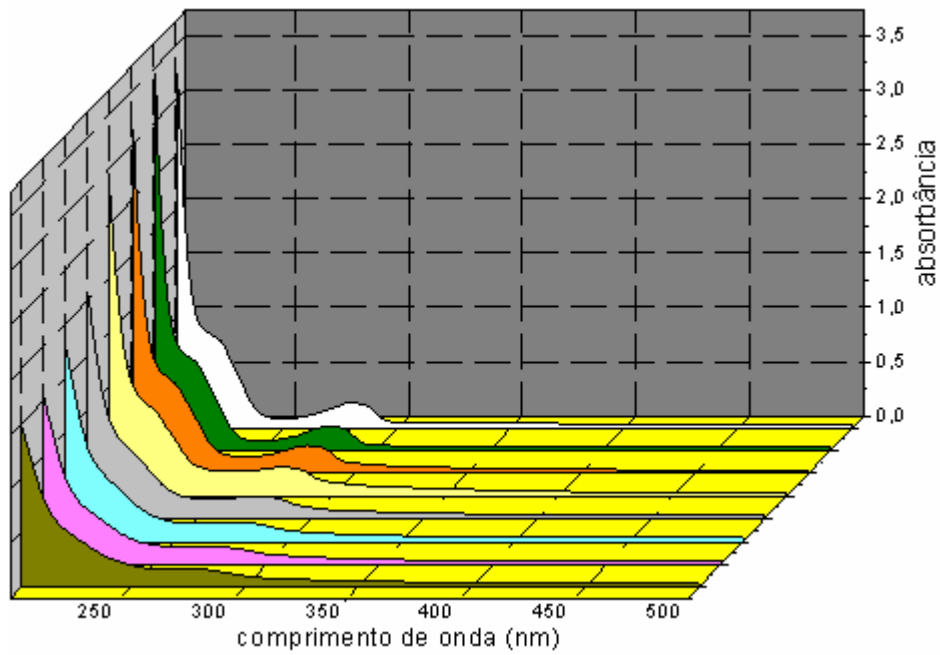
O aumento da corrente reflete a eficiência das trocas de cargas, minimizando o efeito de recombinação elétron/lacuna, pela coexistência da geração dos radicais hidroxila e cloro em meio de KCl.

#### **4.5. Degradação do etinilestradiol por fotólise, fotocátalise e fotoeletrocátalise.**

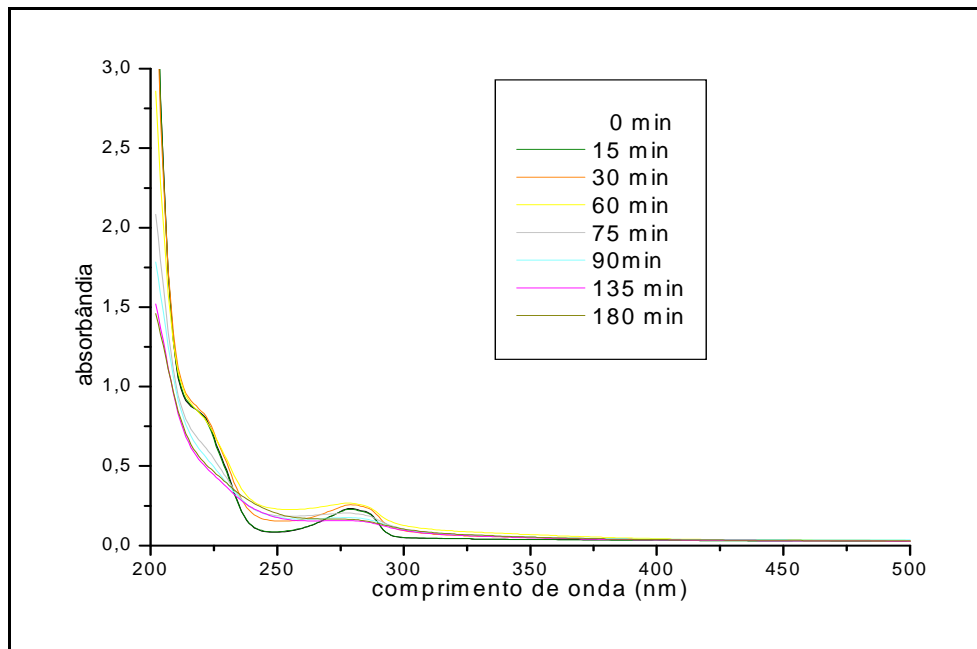
Com o propósito de encontrar técnicas de degradação do etinilestradiol mais eficientes que a eletrolise, investigou-se outros processos, tais como, a fotólise, fotocatalise e a fotoeletrocatalise. Como fonte de radiação Uv foi utilizado uma lâmpada de mercúrio de 75 W e logo após uma lâmpada de xenônio. Os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

##### **4.5.1. Degradação do etinilestradiol por fotólise em solução de KCl utilizando como fonte de radiação a lâmpada de mercúrio.**

Os espectros de UV-vis apresentados na figura 4.5.1 e 4.5.2 ilustram o decréscimo da concentração do etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl após a fotólise deste hormônio. A fonte de radiação Uv utilizada foi uma lâmpada de mercúrio de 75 W. Foram coletadas alíquotas da solução nos tempos experimentais de 0, 15, 60, 75, 90, 135 e 180 minutos. Observa-se que após 30 minutos de reação surge uma banda na região 250 nm sobrepondo-se com as bandas em 220 e 280 nm que aumentam de intensidade. Após 75 minutos ocorre uma diminuição mais acentuada das bandas características do hormônio. Devido ao aquecimento do sistema não se pode deixar o hormônio por mais tempo exposto sob radiação.



**Figura 4.5.1:** Gráfico 3D dos espectros UV-vis da fotólise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  antes e durante a sua fotólise ( $t = 0$ , branco até  $t = 180 \text{ min}$ , verde oliva).

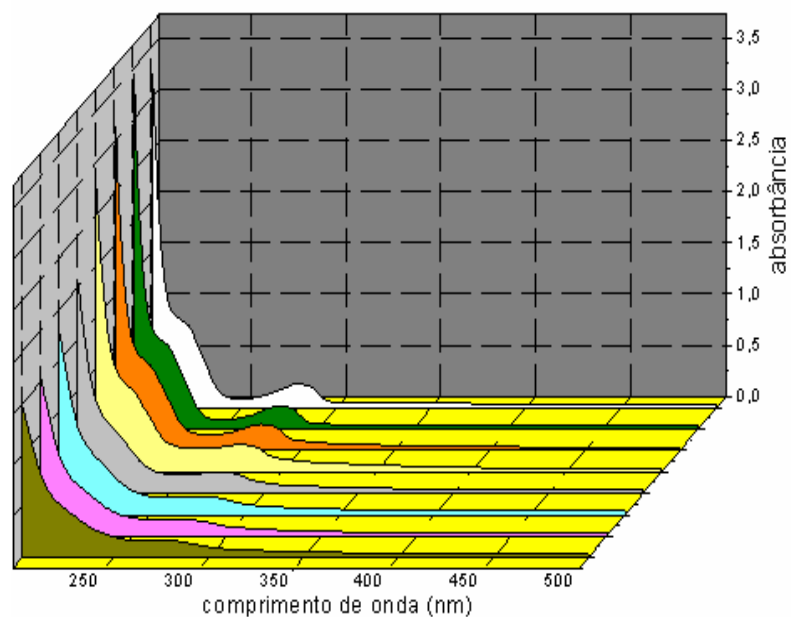


**Figura 4.5.2:** Gráfico dos espectros UV-vis da fotólise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 180 min de fotólise.

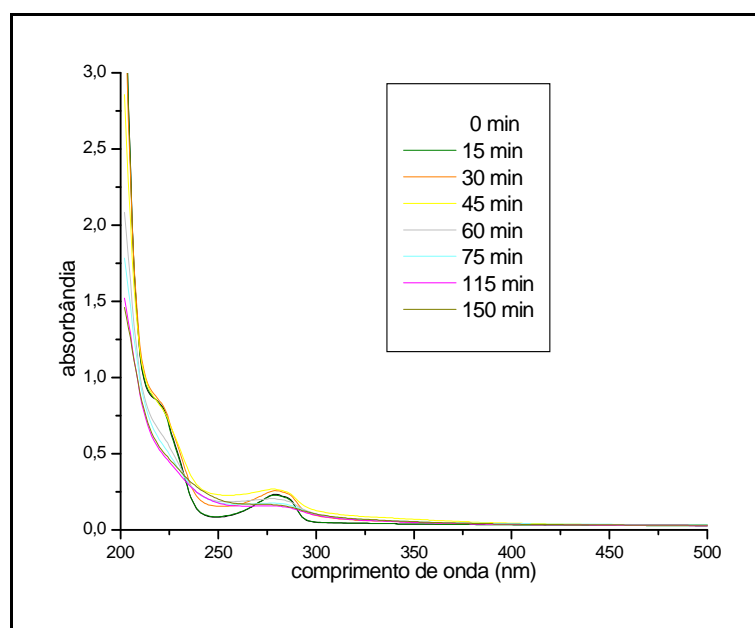
A variação observada para o pH da solução foi de 6,9 para 3,1 após 180 minutos de reação. Este fato também poder ser um indicador da degradação do hormônio, que em relação a eletrolise foi mais marcante.

#### **4.5.2. Degradação do etinilestradiol por fotocatalise em solução de KCl utilizando como fonte de radiação a lâmpada de mercúrio.**

Os espectros de UV-vis apresentados nas figuras 4.5.3 e 4.5.4 ilustram o decréscimo da concentração do etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no decorrer do processo de fotocatalise. Utilizou como catalisador, uma placa de Ti revestida com  $\text{TiO}_2$  (Realum – Ind. Com. Ltda.) de  $1,0 \text{ cm}^2$ . A fonte de radiação Uv utilizada foi uma lâmpada de mercúrio de 75 W. Foram coletadas alíquotas da solução nos tempos experimentais de 0, 15, 30, 45, 60 75, 115 e 150 minutos. Observa-se que as bandas espectrais características do etinilestradiol em 220 e 280 nm decrescem após 30 minutos, e ficam mais evidenciadas após 75 minutos. O sistema apresentou problemas de aquecimento e devido a esse fato houve a necessidade de não expor o hormônio a mais do que 150 min. de reação. Mas, mesmo assim, o processo fotocatalítico, também se demonstrou eficiente.



**Figura 4.5.3:** Gráfico 3D dos espectros UV-vis da fotocatalise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no decorrer de 150 min de reação (t = 0, branco, até t = 150 min, verde oliva ).

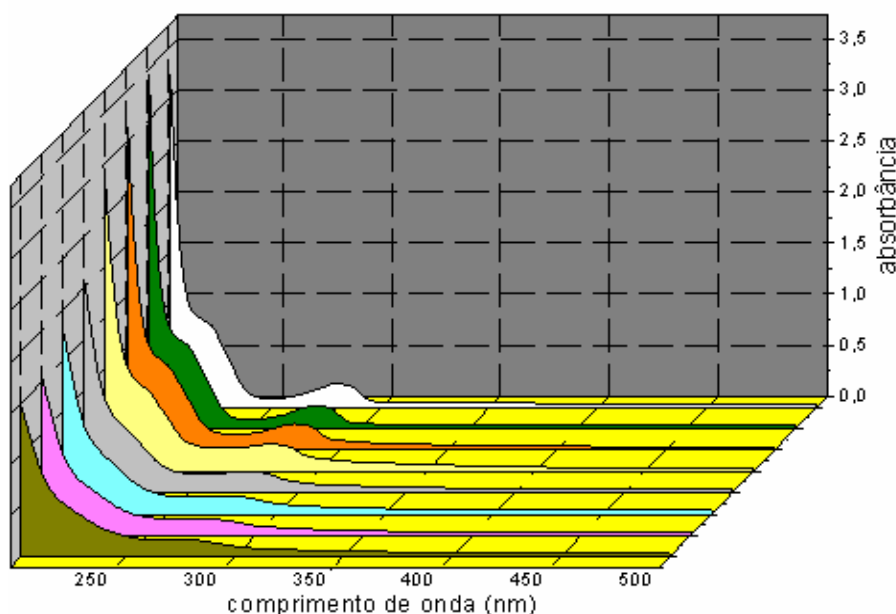


**Figura 4.5.4:** Gráfico dos espectros UV-vis da fotocatalise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  durante os 150 min de degradação.

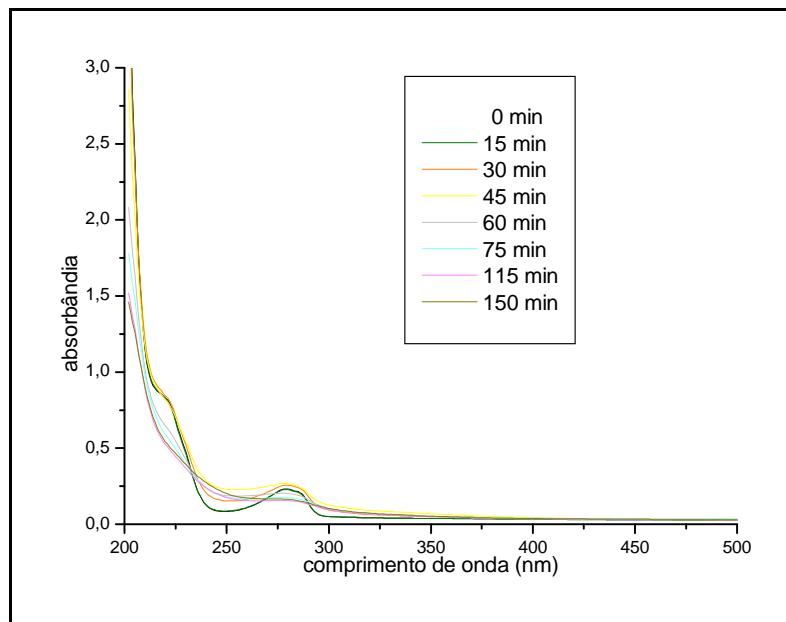


#### 4.5.3. Degradação do etinilestradiol por fotoeletrocatalise em solução de KCl utilizando como fonte de radiação a lâmpada de mercúrio.

Os espectros de UV-vis apresentados na figura 4.5.5 e 4.5.6 ilustram o decréscimo da concentração do etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl após o processo de fotoeletrocatalise. A fonte de radiação Uv utilizada foi uma lâmpada de mercúrio de 75 W. Foram coletadas alíquotas da solução nos tempos de experimentos de 0, 15, 30, 45, 60, 75, 115 e 150 minutos. Observa-se que as bandas espectrais características do etinilestradiol em 220 e 280 nm decrescem após 30 minutos, e assim como na fotocátise, após 75 minutos de reação a degradação do hormônio são mais acentuadas.



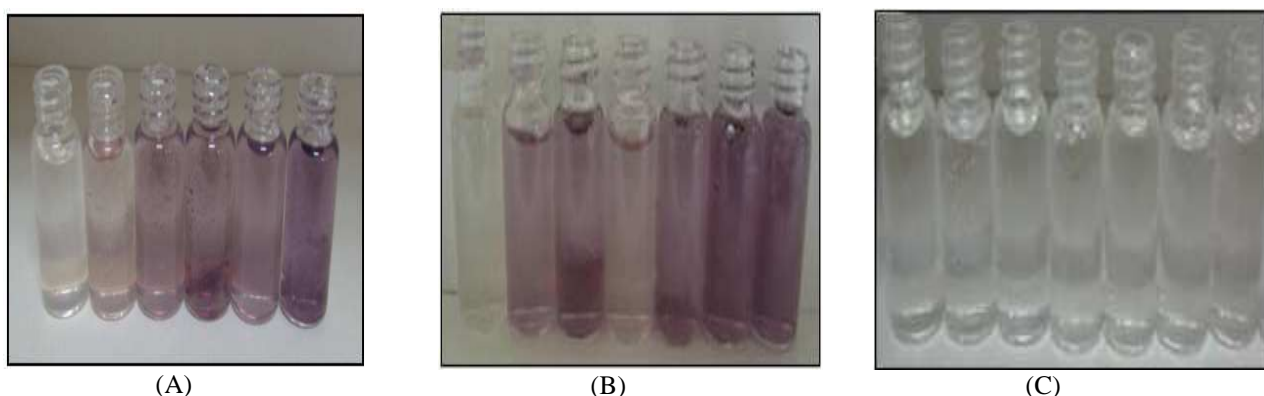
**Figura 4.5.5** Gráfico 3D dos espectros UV-vis da eletrofotocatálise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em meio KCl  $0,1$  mol L<sup>-1</sup> antes e durante os 150 min de degradação (t = 0, branco até t = 150 min, verde oliva).



**Figura 4.5.6:** Gráfico dos espectros UV-vis da fotoeletrocatalise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em meio KCl  $0,1$  mol L<sup>-1</sup> durante os 150 min de degradação.

Observa-se que das técnicas fotoquímicas empregadas nos itens 4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3, as mais eficazes para a degradação do hormônio etinilestradiol foram a fotocatalise e a fotoeletrocatalise, pois estas, obtiveram resultados similares ao da fotólise, porém em menor tempo de reação. Adicionalmente, na fotocatalise e fotoeletrocatalise ocorreu a formação de radicais cloros que sob condições fotoeletrocatalíticas agem indiretamente na reação, minimizando o efeito de recombinação elétron/lacuna e pela coexistência da geração de radicais hidroxila, aumenta a eficiência do processo. Possivelmente na fotocatalise também pode ser gerado oxidantes fortes, mas em menor quantidade. Observou-

se hipoclorito na fotocátalise e fotoeletrocátalise, já na fotólise não se observou a presença deste. Fez-se também o teste para o íon clorato para as três condições fotoreacionais aqui estudadas o qual não indicou a formação desta espécie. Portanto, na fotocátalise e fotoeletrocátalise, além do radical hidroxila, o cloro radicalar e o hipoclorito podem estar contribuindo para a oxidação do etinilestradiol. A figura 4.5.7 ilustra as amostras empregadas nos testes de identificação de hipoclorito na fotoeletrocátalise, fotocátalise e fotólise, respectivamente.



**Figura 4.5.7:** Fotos das amostras coletadas para identificação do hipoclorito durante a degradação do etinilestradiol em meio de KCl por fotoeletrocátalise (A), fotocátalise (B) e fotólise (C).

#### 4.6. Estudo da degradação térmica do hormônio etinilestradiol

Durante o estudo das degradações fotoquímicas do hormônio etinilestradiol, observou-se que a lâmpada de mercúrio de 75 W, aquecia a solução e o sistema fotoquímico, sendo que a temperatura variou

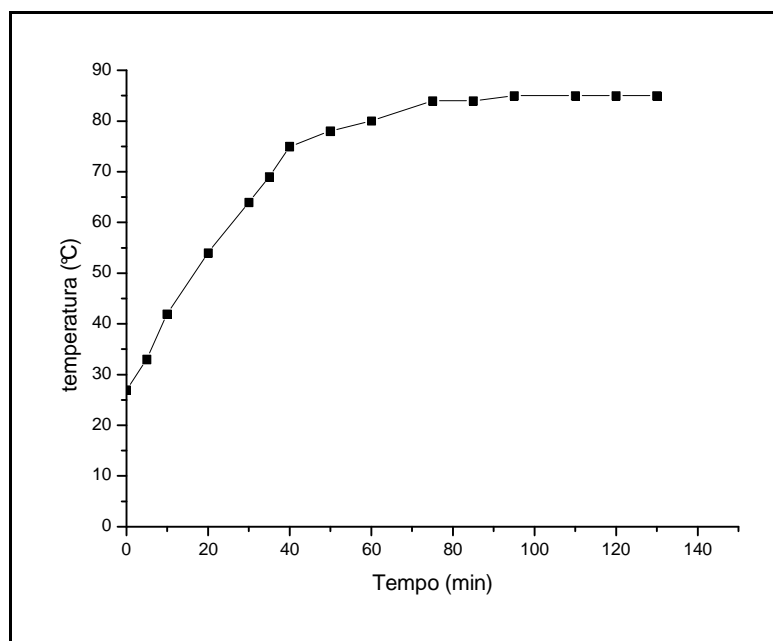
durante os testes de 27 °C (temperatura ambiente) a 85 °C. A tabela 5.1 mostra a evolução do aquecimento da solução, durante os testes fotoreacionais:

Tempo de Exposição (min.)	Temperatura (°C)
0	27
5	33
10	42
20	54
30	64
35	69
40	75

50	78
60	80
75	84
85	84
95	85
110	85
140	85
180	85

**Tabela 5.1:** Acompanhamento térmico da degradação fotoquímica utilizando lâmpada de mercúrio de 75 w de potência nominal.

O tempo de exposição da solução em relação à temperatura para os processos fotoquímicos pode ser analisado observando o gráfico da figura 5.1.



**Figura 5.1:** Gráfico da dependência da temperatura x tempo de aquecimento da solução durante as reações fotoquímica, empregando-se a lâmpada de mercúrio de 75 W.

Pelo análise do gráfico da figura 5.1, observa-se que ocorre a elevação da temperatura da solução de etinilestradiol até 85 °C no decorrer de 90 minutos e após esse tempo, a temperatura mantém-se constante. Devido a esse fato levantou-se a hipótese de que o hormônio poderia estar sendo degradado pelo aquecimento da solução. Com o propósito de avaliar essa possibilidade estudou-se a degradação térmica da solução.

A solução foi aquecida mergulhando-a em um banho termostatisado, empregando um controlador de temperatura Cole-Parmer.

Com o auxílio de um tubo de ensaio, foi tratado termicamente cerca de 40 ml de solução do hormônio. Para este procedimento, regulou-se o banho para aproximadamente os mesmos valores térmicos gradativo da degradação fotoquímica. A tabela 5.2 mostra os dados coletados no tratamento térmico da solução:

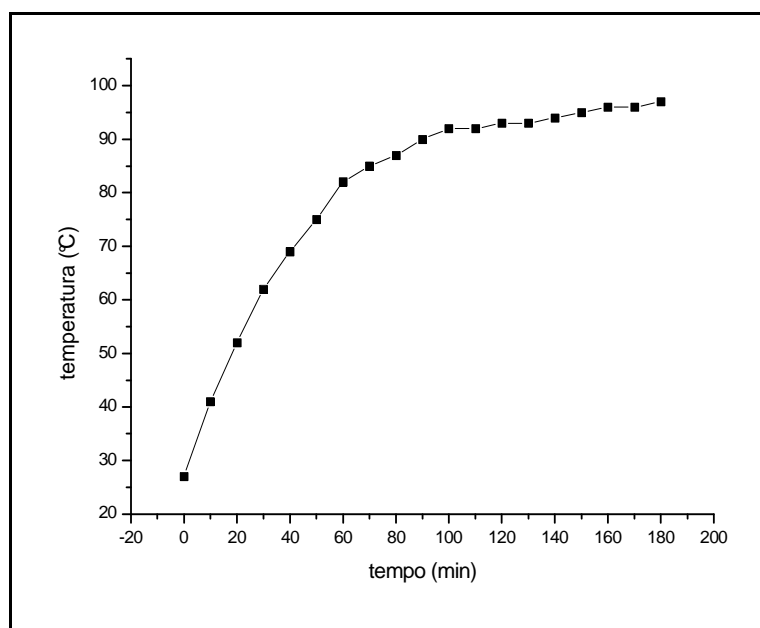
Tempo de exposição (min.)	Temperatura (°C)
0	27
10	41
20	52
30	62
40	69
50	75
60	82
70	85
80	87

90	90
100	92
110	92
120	93
130	93
140	94
150	95
160	96
180	96
210	97

**Tabela 5.2:** Acompanhamento do tratamento termostático do etinilestradiol.

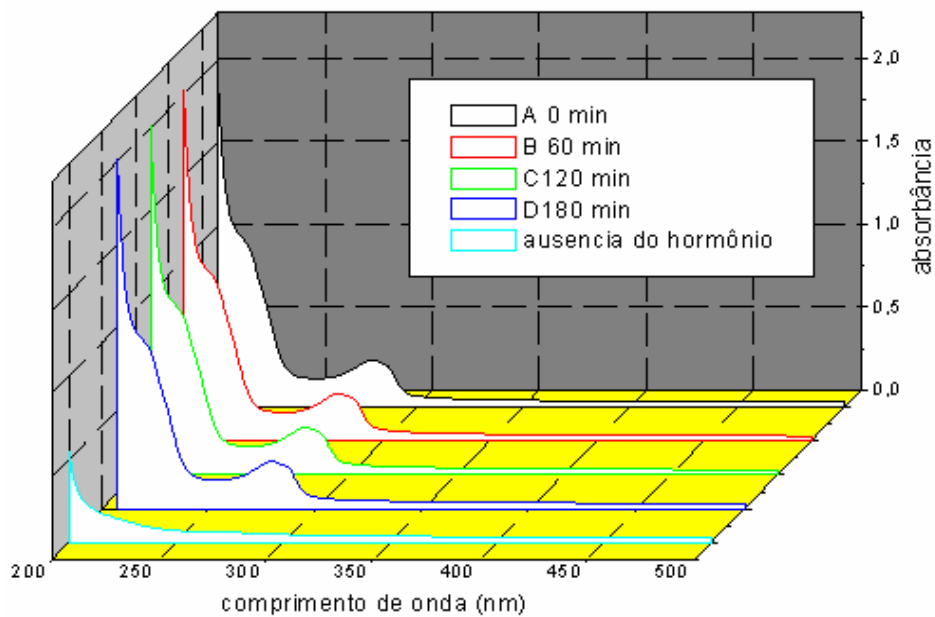
Por meio da tabela 5.2 pôde-se construir o gráfico apresentado na Figura 5.2 (temperatura x tempo) e pela análise do gráfico e da tabela observa-se que a solução de etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, foi submetida à temperaturas de até 97 °C, ou seja, 12 °C superior à

temperatura máxima de exposição quando se empregou a lâmpada de mercúrio de 75 W, permanecendo em altas temperaturas por até 210 minutos.

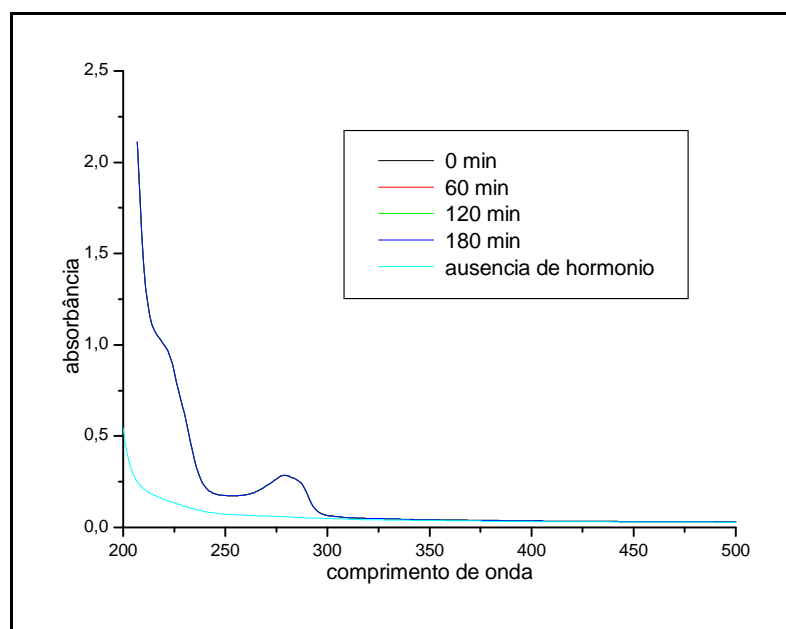


**Figura 5.2:** Gráfico da dependência da temperatura x tempo de aquecimento da solução de hormônio etinilestradiol para verificação de possível reação termoquímica.

Devido à limitação térmica da cuba, não pode-se submeter o hormônio a condições mais drásticas de aquecimento. Durante o tempo do experimento foram coletadas amostras para análise em Uv-vis. As figuras 5.3 e 5.3.1 mostram os espectrogramas da solução de etinilestradiol nos tempos de coleta de 0, 60, 120 e 180 minutos.



**Figura 5.3:** Gráfico 3D dos espectros UV-vis da termólise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nos tempos de 0, 60, 120, e 180 minutos.



**Figura 5.3.1:** Gráfico dos espectros UV-vis da termólise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , nos tempos de 0, 60, 120, e 180 minutos.



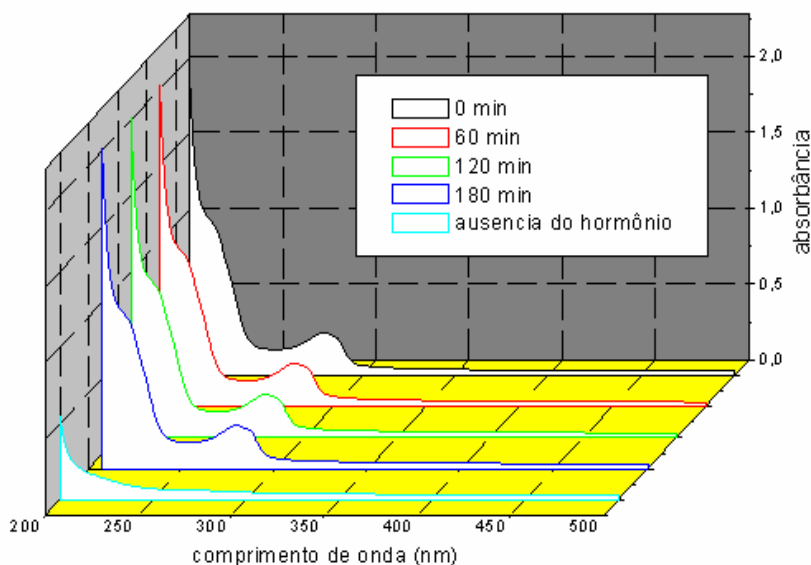
Os espectros mostrados nas figuras 5.3 e 5.3.1 revelaram que não ocorreu diminuição da concentração do hormônio, pois as bandas em 220 e 280 nm, características do hormônio, permanecem constantes. Observa-se ainda da figura 5.3.1 que ocorreu uma sobreposição total dos espectros, constatando de fato que, as bandas características do hormônio permanecem inalteradas e que a temperatura não causa degradação do hormônio.

#### **4.7. Degradações do etinilestradiol por fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise utilizando como fonte de radiação a lâmpada de xenônio.**

Com a finalidade de enfatizar os processos fotoquímicos, já que estes se demonstraram viáveis para a degradação do hormônio, utilizou-se também, como fonte de irradiação durante a fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise, uma lâmpada de xenônio. Esta lâmpada é preenchida com gás xenônio que emite "luz branca" a uma elevada temperatura, 6000 K, que é próxima da luz solar e abrange um amplo espectro contínuo na região entre o ultravioleta e o infravermelho (185 nm a 2.000 nm). Devido a essas características, as lâmpadas de xenônio são ideais como fontes de luz para diversos tipos de instrumentos, fotométricos e espectrofotométricos<sup>86</sup>.

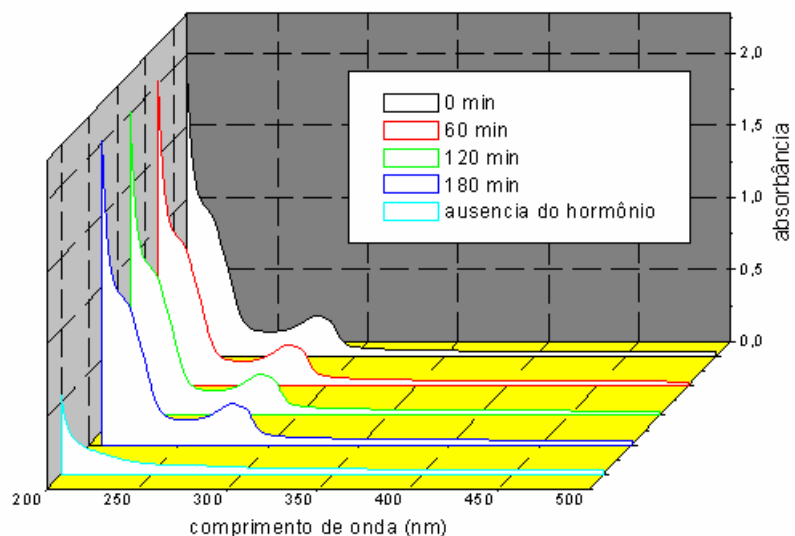
Utilizou-se uma lâmpada de xenônio Xe Solar Simulator para os processos fotoquímicos. Como catalisador, utilizou-se uma placa de Ti revestida com  $TiO_2$ . Para manter o potencial controlado na fotoeletrocatalise, utilizou-se um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador controlado pelo programa GPES-4.9.

Analisando-se o gráfico mostrado na figura 6.1, observa-se que na fotólise, quando utilizou-se a lâmpada de xenônio, os espectrogramas das alíquotas retiradas nos tempos de 60, 120 e 180 minutos não sofrem diminuição na concentração do hormônio.



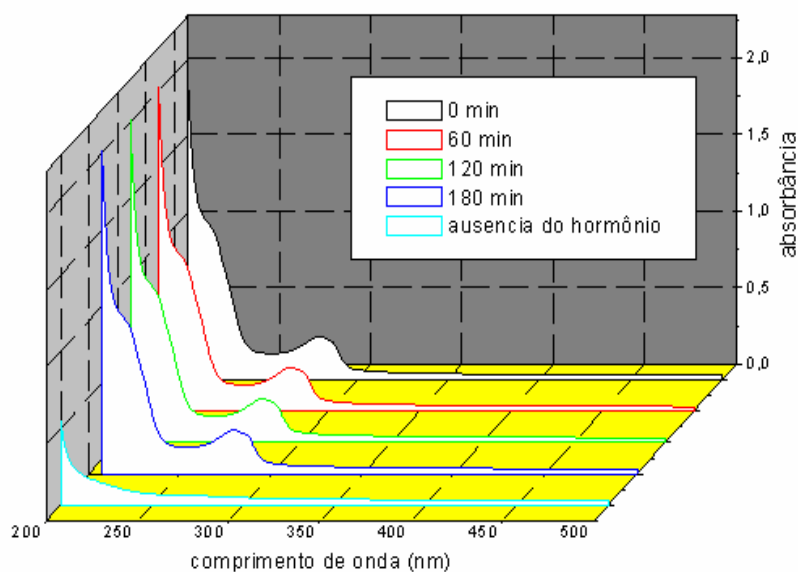
**Figura 6.1:** Gráfico dos espectros UV-vis durante a fotólise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando como fonte de irradiação a lâmpada de xenônio. Análises realizadas nos tempos de 0, 60, 120, e 180 minutos.

A figura 6.2 ilustra os cromatogramas das amostras do hormônio nos tempos 60, 120 e 180 minutos de fotocatalise. Vê-se pela análise das bandas em 220 e 280 nm, características do etinilestradiol, que a concentração do hormônio permanece constante com o tempo de experimento.



**Figura 6.2:** Gráfico dos espectros UV-vis da fotocatalise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando como fonte de irradiação a lâmpada de xenônio. Análise realizada nos tempos de 0, 60, 120, e 180 minutos.

Finalmente, a figura 6.3 ilustra o experimento de fotoeletrocatalise. Pode-se observar da mesma, como nos casos anteriores, os espectrogramas não apresentaram diferenças nos diversos tempos de testes.



**Figura 6.3:** Gráfico dos espectros UV-vis da fotoeletrocatalise do hormônio Etinilestradiol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando com fonte de irradiação a lâmpada de xenônio. Análise realizada nos tempos de 0, 60, 120, e 180 minutos.

Nota-se que, quando foi empregada a fonte luminosa de xenônio, as bandas em 220 e 280 nm, peculiares do hormônio etinilestradiol, não sofrem alteração. Pode-se apontar que as reações fotoquímicas, quando se utilizou a lâmpada de xenônio, não promoveram a degradação do etinilestradiol. A solução permaneceu sob irradiação, em todos os processos, durante 180 minutos, (tempo máximo de exposição devido às limitações da lâmpada de xenônio), o mesmo tempo utilizado com a lâmpada de mercúrio e nem por isso, a lâmpada de xenônio, demonstrou-se viável para a degradação do etinilestradiol.

## 5. CONCLUSÕES

O comportamento eletroquímico do hormônio etinilestradiol revelou através dos voltamogramas que o sistema é irreversível.

Uma análise por espectroscopia UV-vis mostrou que o hormônio apresenta duas bandas características em 220 e 280 nm. Através destes dados pode-se acompanhar o processo da degradação do hormônio pelas técnicas eletroquímica e fotoquímicas (fotólise, fotocátalise e fotoeletrocátalise). Utilizou-se também, com o propósito de evidenciar a degradação eletroquímica do etinilestradiol a cromatografia líquida, HPLC.

A degradação eletroquímica do hormônio foi considerada pobre, já que, mesmo depois de 420 minutos de reação, restaram na solução aproximadamente 55% da concentração do hormônio.

Devido aos vários relatos que mostra a ação dos processos oxidativos avançados (POA) na eficiência da degradação de substância orgânica, este trabalho buscou desde o começo, possibilitar a eficácia destas técnicas para a degradação do hormônio etinilestradiol. Primeiramente, estudou-se a fotólise na degradação do hormônio, acompanhada por UV-vis, esta se mostrou mais eficaz que a eletrólise na degradação do hormônio.

Já a fotocátalise e a fotoeletrocátalise apresentaram eficiência de degradação semelhante e melhor que a fotólise. Enquanto que, para se obter eficiências similares, a fotólise levou 180 minutos e a fotocátalise bem como a fotoeletrocátalise, levaram 150 minutos.

Comparando-se a evolução espectral por UV-vis durante a degradação do etinilestradiol por eletrólise e por técnicas fotoquímicas observa-se que na eletrólise forma-se um produto reacional que surge em 250 nm, que não está presente no caso das técnicas fotoquímicas. Neste último caso as bandas espectrais características do hormônio apenas diminuem de intensidade, sem surgir qualquer banda nova. Isto indica que os produtos formados em ambos os casos são distintos.

Foi também preocupação deste trabalho, testar a degradação térmica do hormônio, já que esta é sempre motivo de alerta para cientistas e pesquisadores das técnicas fotoquímicas. E por meio desta comprovou-se que o hormônio etinilestradiol não sofre nenhuma ação do aumento da temperatura até 97 °C. Ainda, quando se utilizou a lâmpada de xenônio, esperava-se uma degradação satisfatória do hormônio, já que esta, devido às suas características peculiares, é ideal para aplicação em processos fotoquímicos. Porém, a degradação não aconteceu. Já a lâmpada de mercúrio se demonstrou eficiente para a degradação do hormônio.

Pode-se explicar a eficiência da lâmpada de mercúrio em relação a de xenônio observando suas bandas espectrais (apêndices 1 e 2). Nos espectros da luz da lâmpada de mercúrio as raias de absorção estão próximas da absorção do hormônio, e devido a este fato, o hormônio é degradado.

Aprimorar os sistemas e as técnicas utilizadas neste trabalho seria viável em futuros estudos.

Este trabalho teve como objetivo buscar técnicas eficazes na degradação do hormônio etinilestradiol que atualmente é considerado uma preocupação mundial em virtude da sua estrogenicidade, já que este tem uma grande aceitação no mercado atuando não só como agente terapêutico, mas também e principalmente, como método contraceptivo e por isso é encontrado em ambientes aquáticos de várias partes do mundo.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZUBAY, G.L.; PARSON, W.W.; VANCE, D.E. **Principles of biochemistry**. Dudaque: W.C.Brown, 1995. v. 85, p. 67-73.
2. CONSUMO mundial da pílula contraceptiva. Disponível em: <<http://www.jlocal.com.br/mulher.php?pesquisa=2718>> Acesso em 5 abr. 2009
3. GUILLETTE, L.J.; CRAIN, D. A. **Environmental endocrine disruptor: an evolutionary perspective**. New York: Taylor & Francis, 2000. p. 355
4. NOGUEIRA, J.M.F. Desreguladores endócrinos: efeitos adversos e estratégias para monitorização dos sistemas aquáticos. **Química**, v. 88, p. 65-71, 2003.
5. MITAMURA, K; NARUKAWA, H.; MIZUGUCHI, T.; SCHIMADE, k. Degradation of estrogen conjugates using titanium dioxide as a photocatalist **Analytical Sciences**, v. 20, p. 3-4, 2004.
6. LIU, X.L.; DENG, N.S. Photodegradation of 17  $\alpha$  ethynylestradiol in aqueous solutions exposed to a high-pressure mercury lamp (250W). **Environmental Pollution**, v. 126, p. 393-398, 2003.
7. LIU, X.L; WU, F.; DENG, N.S. UV-Light induced Photodegradation of 17  $\alpha$  ethynylestradiol in aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 311-316, 2003.
8. COLEMAN, H.M.; ROUTLEDGE, E.J.; SUMPTER, J.P.; EGGINS, B.R.; BYRNE, J.A. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UV. A photolysis and photocatalysis over an immobilized and immobilized titanium dioxide catalyst. **Water Research**, v. 38, p. 3233-3240, 2004.
9. SEGMULLER, B.E.; ARMSTRONG, B.L.; DEMPHY, R.; OYLEN, A.R. Identification of autoxidation and photodegradation products, ethynylestradiol by on-line HPLC-NMR and HPLC-MS. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical analysis**, v.23, p. 927-937, 2000.
10. YING, G.G.; KOOKANA, R. S.; DILO, P. Sorption analyse degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material. **Water Research**, v.37, p. 3785-3791, 2003.

11. REHNISCH, P. A.; FUJII, K.; SHIOZAKI, K.; KAWAKAMI, I.; SAKAR, S. Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. **Chemosphere**, v. 43, p. 977-984, 2001.
12. CARGOUET, M.; PERDIZ, D.; SOUALI, A.M.; KAVOLAK, ST.; LEVI, Y.; Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). **Science of the Total Environment**, v. 324, p. 55-66, 2004.
13. HUBERM, M.; TERNES, T. TA.; GUTEM, U.; Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17  $\alpha$  ethynylestradiol. **Environment Science and Technology**, v. 38, p. 5177-5186, 2004.
14. MRIYAMA, K.; MATSUFUJI, H.; CHINO, CHINO, M.; TAKEDA, M. Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol. **Chemosphere**, v. 55, p. 839-847, 2004.
15. RUDDER, J.; WIELE T.; DHOOGHE W.; COMHAIRE, F.; VERSTRAETE, W. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17  $\alpha$  ethynylestradiol (EE2). **Water Research**, v. 38, p. 184-192, 2004.
16. SUZUKI, K.; HIRAI, H.; MURATA, H.; NISHIDA, T. Removal of estrogenic actives of 17  $\beta$ -estradiol and 17  $\alpha$  ethynylestradiol by ligninolytic enzymes from white rot fungus. **Water Research**, v. 37, p. 1972-1975, 2003.
17. HU, S.; WU, K.; YI, H.; CUI, D. Voltammetric behavior and determination of estrogens at nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. **Analytica Chimica Acta**, v. 464, p. 209-216, 2002.
18. NOTSU, H.; TATSUMA, T.; FUJISHIMA, A. Tyrosinase modified boron-doped diamond electrodes for the determination of phenol derivatives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 523, p. 86-92, 2002.
19. BERGERON J.; CREWS, D.; MCLACHLAN, J.A. PCBs as environmental estrogens: the sex determination as a biomarker of environmental contamination. **Environmental Health Perspectives**, v.102, p. 780, 1994.
20. AUGER, J.; KUNSTMANN, J.M.; CZYGLIK, F.; JUANNET P. Decline in semen quality among fertile men in Paris during the past 20 years. **New England Journal of Medicine**, v. 332, p. 281, 1995.

21. PURDON, C. E.; HARDIMAN, P.A.; BYE, V.J.; TYLER, C.R.; Sumpter, J.P. Genetics and fish breeding. **Chemistry and Ecology**, v. 8, p. 275, 1994.
22. BARONTI, C.; CURINI, R.; ASCENZO, G. D.; CORCIA, A.D.; GENTILI, A.; SAMPERI, R. Monitoring Natural and synthetx estrogens activated sludge treatment plants and in a receiving river water. **Environmental Science & Technology**, v. 23, p. 5059-5066, 2000.
23. LAGANA, A.; BACALONI, A.; LEVA, I.; FABERI, A.; FOGO, G.; MARINO, A. Analytical methodologies for determing the occurence of endocrine disrupting chemical in sewage treatment plants and natural water. **Analytica Chimica Acta**, v. 501, p 79-88. 2004.
24. TAGHIZADEH, A.; LAWERENCE, M.F.; MILLER, L.; ANDERSON, M. A.; SERPONE, N. (Photo) electrochemical be havior of selected organic compounds on TiO<sub>2</sub> electrodes Overall relevance to heterogeneous photocatalysis. **Journal of Chemical Technlogy and Biotechnology**, v. 130, p. 145-156, 2000.
25. ZANONI, M.V.B.; SENE, J.J.; ANDERSON, M.A. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thim-film electrodes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 107, p. 55-63, 2003.
26. SELUK, H.; SENE, J.J.; ANDERSON M.A. Photoelectrocatalytic humic acid degradation Kinetics and effect of applied and potencial and inorganic ions. **Journal of Chemical Technlogy and Botechnology**, v.78 p. 979-984, 2003
27. CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M.E.; SENE, J.J.; ANDERSON M.A.; ZANONI, M.V.B. Evolution of color removal and degradation of a reactive textile azo on nanoporous TiO<sub>2</sub> thin-film. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3807-3820, 2004.
28. CHU, W.; TSUI, S.M. Photo-sensitization of diazo disperse dye in aqueous acetone. **Chemosphere**, v. 39, p. 1667-1677, 1999.
29. TSUI, S.M.; CHU, W. Quantum yield stydy of the photodegradation of hydrophobic dyes in the presence of acetone sensitizer. **Chemosphere**, v. 44, p. 17-22, 2001.
30. RETERGARDH, L. B.; LANGPHASUK, M. Photocatalystica decoloriaztion of reative azo dye: A comparison between TiO<sub>2</sub> and CdS photocatalys. **Chemosphere**, v. 35, p. 585-596, 1997.

31. SNYDER, S. A.; VILLENEUVE, D.L.; SNYDER, E. M.; GIESY, J. P. Identification and quantification of estrogen receptor agonists in wastewater effluents. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 3620-3625, 2001.
32. CASEY, F.X.M.; HAKK, H.; SIMUNEK, J.; LARSEN, G. L. Fate and transport of testosterone in agricultural soils. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 790-798, 2004.
33. COLBORN, T.; SAAL, F.S.V.; SOTO, A. M. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. **Environmental Health Perspectives**, v. 108, p. 983-987, 2000.
34. JOCOBSEN, A. M.; LORENZEM, A.; CHAPMAN, R.; TOPP, E. Persistence of testosterone and 17  $\beta$ -estradiol in soils receiving swine manure or municipal biosolids. **Journal Environmental Quality**, v. 34, p. 861-871, 2005.
35. BUDZINSKI, H.; DEVIER, M. H.; LABADIE, P.; TOGOLA, A. Analysis of hormonal steroids in fish plasma and bile by coupling solid-phase extraction to GC/MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, p. 1429-1439, 2006.
36. VOLPE, G.; FARES, G.; QUADRI, F. D.; DRAISCI, R.; FERRETTI, G.; MARCHIAFAVA, C.; MOSCONE, D.; PALLESCHI, G. A disposable immunosensor for detection of 17  $\beta$ -estradiol in non-extracted bovine serum. **Analytica Chimica Acta**, v. 572, p. 11-16, 2006.
37. BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Farmacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, p. 523-530, 2003.
38. TAKAHATA, Y.; VENDRAME, R. Ionization energies, electron affinities and excitation energies of some steroid hormones calculated with the semiempirical HAM/3 method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12 p. 165-172. 2001.
39. JOHNSON, A.C.; AERNI, H. R.; GERRITSEN, A.; GILBERT, M.; GIGER, W.; HYLLAND, K.; JURGENS, M.; NAKARI, T.; PICKERING, A.; SUTER, M. J. F. SVENSIN, A.; WETTSTEIN, F. E. Comparing steroid estrogen, and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices. **Water Research**, v. 39, p. 47-58, 2005.
40. ASCENZO, G. D.; CORCIA, A. D.; BARONTI, GENTILI, A.; MASTROPASQUA, R.; NAZZARI, M. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. **The Science of the Total Environment**, v. 324 p. 55-66, 2004.

41. CARGOUET, M.; PERDIZ, D.; SOUALI, A. M.; KAROLAK, S. T. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris área (France). **Science of the Total Environment**, v. 302, p. 199-209, 2003.
42. BOYD, G. R.; PALMERI, J.A.; ZHANG, S.; GRIMM, D. A. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) instormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA. **The Science of the Total Environmental**, v. 333, p.137-148, 2004.
43. KORSGAARD, B.; ANDERASSEN, T. K.; RASMUSSEN, T. H. Effects of an environmental estrogen, 17  $\alpha$ -ethinylestradiol, on the maternal-fetal trophic relationship in the eelpout *Zoarces viviparous* (L). **Marine Environmental Research**, v. 54, p. 735-739, 2002.
44. ISOBE, T.; SERIZAWA, S.; HORIGUCHI, T.; SHIBATA, Y.; MANAGAKI, S.; TAKADA, H.; MORITA, M.; SHIRAISHI, H. Horizontal distribution of steroid estrogens in surface sediments in Tokyo Bay. **Environmental Pollution**, v. 144, p. 632-638. 2006.
45. ALMEIDA, C.; NOGUEIRA, J. M. F. Determination of steroid sex hormones in water and urine matrices by stir bar sorptive extraction and liquid chromatography with diode array detection. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 41, p. 1303-1311, 2006.
46. ZHANG, Y.; ZHOY, L.; NING, B. Photodegradation of estrone and 17  $\beta$ -estradiol in water. **Water Research**, v. 41, p. 19-26, 2007.
47. FENG, X.; TU, J.; DING., S.; WU F.; DENG, N. Photodegradation of 17  $\beta$ - estradiol in water by UV-vis/Fe(III)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, p. 129-133, 2005.
48. IRMAK, S.; ERBATUR, O.; AKGERMAN. A. Degradation of  $\beta$ - estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone/UV techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, p. 54-62, 2005.
49. ZHANG, y.; ZHOU, J.L. Removal of estrone and 17  $\beta$ - estradiol from water by adsorption. **Water Research**, v. 39, p. 3991-4003, 2005.
50. JIN, G.; LIN, X. Voltammetric behavior and determination of estrogens at carbamylcholine modified paraffin-impregnated graphite electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3556-3562, 2005.
51. LIN X.; LI, Y. A sensitive determination of estrogens with a Pt nano-clusters/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. **Biosensores & Bioelectronics**, v. 22, p. 253-259, 2006.

52. XIE, YI.; LI, X. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted photoelectrocatalytic oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 526-533, 2006.
53. HE, C.; XIONG, Y.; D.; ZHU, X.; LI, X. Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt (TiO<sub>2</sub>)- TiO<sub>2</sub> hybrid films. **Thin Solid Films**, v. 503, p. 1-7, 2006.
54. HE, C.; LI, X. Z.; GRAHAM, N.; WANG, Y. Preparation of TiO<sub>2</sub>/ITO and TiO<sub>2</sub>/Ti photoelectrodes by magnetron sputtering for photocatalytic application. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, p. 54-63, 2006.
55. BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica**. Oxford: University Press, 1996. 471p.
56. PURNAMA, H. Photocatalytic decolouration of reactive orange 16(R3R) dye. **Jurnal Teknik Gelagar**, v. 16, p. 85-93, 2005.
57. HE, C.; SHU, D.; XIONG, Y.; D.; ZHU, X.; LI, X. Comparison of catalytic activity of two platinised TiO<sub>2</sub> films towards the oxidation of organic pollutants. **Chemosphere**, v. 63, p. 183-191, 2006.
58. XIE, Y. Photoelectrochemical application of nanotubular titanium photoanodo. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 3399-3406, 2006.
59. AN, T.; XIONG, YA.; LI, G.; ZHU, X.; SHENG, G.; FU, J. Improving ultraviolet light transmission in a packed-bed photoelectrocatalytic reactor for removal of oxalic acid from wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, p. 158-165, 2006.
60. CHRISTENSEN, P. A.; CURTIS, T. P.; EGERTON, T. A.; KOSA, S. A. M.; TINLIN, J. R. Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E. coli suspension by titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 41, p. 371-386, 2003.
61. LI, G.; J.; ZHANG.; X LIU, H.; Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Orange II: influence of initial pH values. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.259, p. 238-244, 2006.
62. BARD, A.J.; FUIKNER, L.R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley, 1980. 718p.
63. LASSALI, T. F. **Propriedades eletroquímicas de elétrodos de carbono para a redução de oxigênio**. 1990. 160f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.

64. ROLOFF, G. A. **Degradação do hormônio estradiol por eletrólise, fotólise e fotoeletrocatalise**. 2007. 72f. Dissertação ( Mestrado em Físico-Química ) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
65. VOGEL, A. I. **Análise inorgânica quantitativa**. 4. ed Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 420p.
66. ARAUJO, J. C. **Estudo da eficiência de efluentes domésticos da cidade de Araraquara-SP na remoção de hormônios sexuais**. 2006. 79f. Dissertação ( Mestrado em Físico-Química ) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
67. VIELSTICH, W.; PAGANIN, V. A.; LIMA, F. H. B.; TICIANAELLI, E. A. Nanelectromical pathway of methanol oxidation at a platinum – catalysed oxygen gas diffusion electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 5, p. 1-4, 2001
68. VAITSMAN, D.S.; BOTTENCOURT, O.A. **Ensaio químicos qualitativos**. Rio de Janeiro: Interciência, 1995. p. 94-147.
69. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, B. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. p. 65-140
70. NGUNDI, M. M.; SADIK, O. A.; YAMAGUCHI, T.; SUYE, S. First comparative reaction mechanisms of b-estradiol and selected environmental hormones in a redox environment. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 61-67, 2003.
71. MURUGANANTHAN, M.; YOSHIHARA, S.; RAKUMA, T.; UEHARA, N.; SHIRAKASHI, T. Electrochemical degradation of 17 b-estradiol (E<sub>2</sub>) at boron-doped diamond ( Si/BDD ) thin film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3242-3249, 2007.
72. BORGES, S. O. **Estudos da Degradação Eletroquímica da Ampecilina Sódica em meio de Cloreto**. 2004. 83f Dissertação ( Mestrado em Físico-Química ) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
73. **ARAÚJO, J. C. Estudo da eficiência do tratamento de efluentes domésticos da cidade de Araraquara-SP na remoção de hormônios sexuais**. 2006. 73f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química ) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

74. TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERES, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M.; behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 81-90, 1999.
75. MULROY, A. When the cure is the problem. **Water Environmental Technology**, v. 13, p. 32-36, 2001.
76. DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E. J.; BRIGHTY, G. C.; SUMPTER, J. P.; WALDOCK, M. Identification of estrogenic chemical in STW effluent. Chemical fractionation and in vitro biological screening. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 1549-1558, 1998.
77. JOBLING, S.; NOLAN, M.; TYLER, C. R.; BRIGHTY, G.; SUMPTER, J. P. Widespread sexual disruption in wild fish. **Environmental & Science Technology**, v. 32, p. 2498-2506, 1998.
78. PAWLOWSKI, A.; TERNES, T. A.; BONERZ, M.; KLUCZKA, T.; VAN DER BURG, B.; NAU, H.; ERDINGER, L.; BRAUNBECK, T. Estrogenicity of solid phase-extracted water samples from two municipal sewage treatment plant effluents and river Rhine water using the yeast estrogen screen. **Toxicology in Vitro**, v. 75, p. 38-129. 2004.
79. SVENSON, B.; ALLARD, A.S. *In vitro* androgenicity in pulp and paper mill effluents. **Water Research**, v. 37, p. 43. 2003.
80. ROUTLEDGE, E. J.; SHEAHAN, D.; DESBROW, C.; BRIGHTY, G.; WALDOCK, M.; SUMPTER, J. P. The potential for estrogenic effects of pesticides in headwater streams in the UK. **Environmental Science Technology**, v. 32, p. 1559, 1998.
81. RODGER-GRAY, T. P.; JOBLING, S.; KELLY, C.; MORRIS, S.; BRIGHTY, G.; WALDOCK, M.; SUMPTER, J. P.; TYLER, C. R. Environmental estrogenic chemicals and their effects on sexual development in male rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum). **Environmental Science Technology**, v. 25, p. 3242-3249, 2007.
82. HAPPEL, M.; HAZELTON, S. Photoelectrocatalytic of diazo dyes on nanostructured WO<sub>3</sub> electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5278-5291, 2005.
83. DECOMPOSIÇÃO térmica. Disponível em:  
<[http://pt.wikipedia.org/wiki/P%C3%A1gina\\_principal](http://pt.wikipedia.org/wiki/P%C3%A1gina_principal)> Acesso em:  
5 abr. 2009.



84. HAMAMATSU photonics develops high-power dfb-type laser diode for improved semiconductor laser pumping. Disponível em: <[http://jp.hamamatsu.com/products/light-source/pd024/index\\_en.html](http://jp.hamamatsu.com/products/light-source/pd024/index_en.html)> Acesso em: 5 abr. 2009.

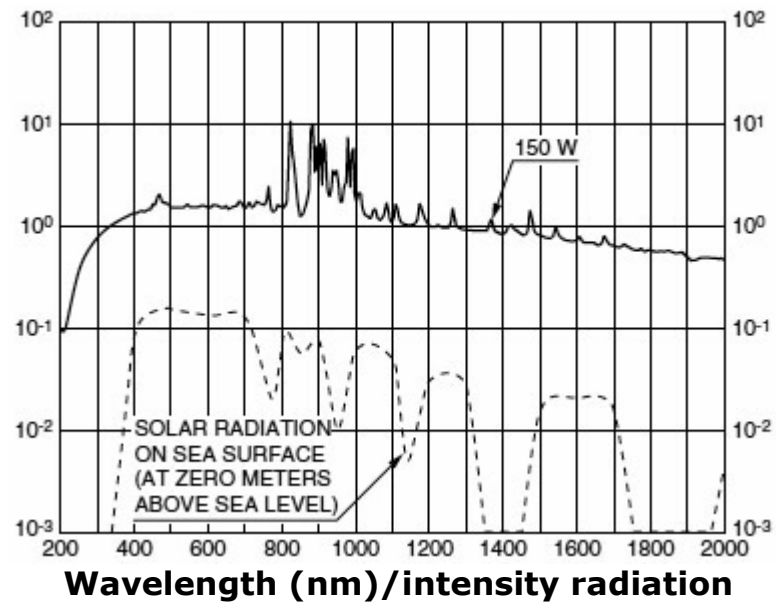
85. AUSTRIAN RESEARCH COOPERATION ON ENDOCRINE. (ARCEN). Disponível em: <<http://acronyms.thefreedictionary.com/austrian+research+cooperation+on+endocrine+modulators>> Acesso em: 5 abr. 2009.

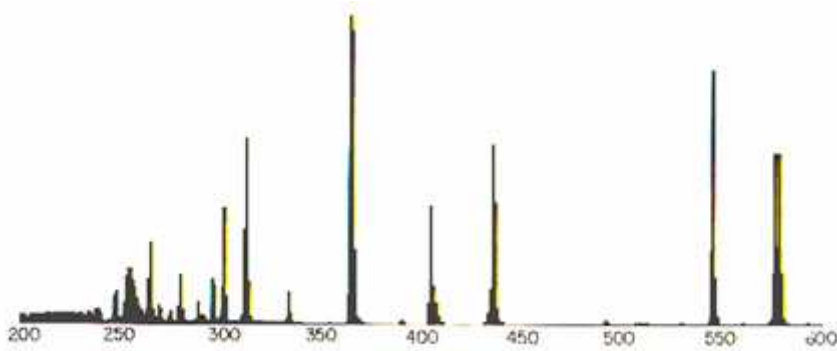
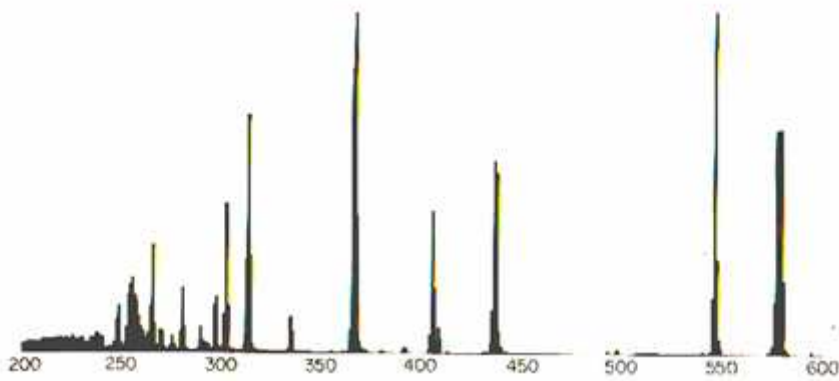
86. COMMUNITY STRATEGY FOR ENDOCRINE. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/docum/99706sm.htm>> Acesso em: 5 abr. 2009.

87. PHILLIPS, R. **Sources and applications of Ultraviolet Radiation.** New York, p. 240, 1983.

## Apêndices

### 1) Distribuição espectral da radiação das bandas da lâmpada de xenônio<sup>84</sup>.



**Espectros das bandas de energia para as lâmpadas de mercúrio entre 200 e 600 nm<sup>87</sup>.**Espectro da lâmpada de mercúrio de 70 W cm<sup>-1</sup>.Espectro da lâmpada de mercúrio 87 W cm<sup>-1</sup>.