Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Programa de Pós-Graduação em Química

**“DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE DESREGULADORES
ENDÓCRINOS: O HORMÔNIO METILTESTOSTERONA”**

BRUNO ROCHETTI DO AMARAL *

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para a
obtenção do título de MESTRE
EM QUÍMICA (área de
concentração: FÍSICO-
QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

*Bolsista CNPq

São Carlos – SP

2012

Agradecimentos

A Deus, o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele.

Aos meus pais, irmã, minha namorada Lara e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

À professor Artur de Jesus Motheo pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta monografia.

À todo pessoal do Grupo de eletroquímica interfacial que sempre me auxiliarão no desenvolvimento do meu projeto.

Ao Douglas por toda colaboração , pela paciência, pelo convívio, pelo apoio, pela compreensão e pela amizade.

A todos os professores da IQSC que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento desta monografia.

Aos amigos e colegas, em especial, as Republicas Infiltrados, Os Bartira e Janelas pelo suporte com a moradia durante todo esse tempo.

Aos funcionários do IQSC, que sempre de bom humor auxiliavam com todo respeito e atenção.

E a todos os demais que eu não mencionei, mas que foram muito importantes para a realização desse projeto.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO.....	5
Abstract	6
CAPÍTULO I.....	7
1 - INTRODUÇÃO	7
1.1 – Sistema Endócrino.....	10
1.2 – Testosterona.....	14
1.3 – Processos de oxidação.....	17
1.4 - Degradação eletroquímica	21
1.5 - Material eletródico	22
CAPÍTULO II.....	27
2 - EXPERIMENTAL	27
2.1 - Reagentes e soluções	27
2.2 Célula e eletrodos	28
2.3 – Equipamentos.....	31
2.3.1 - Espectrofotômetro Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	31
2.3.2 - Cromatógrafo	31
2.3.3 - Carbono Orgânico Total	32
2.4 – Outros equipamentos.....	32
2.4.1 - Fonte de alimentação	32
2.4.2 - Banho térmico	32
2.5 - Procedimentos experimentais	32
2.5.1 – Espectroscopia de UV-Vis da solução de 17 α -metiltestosterona.....	32
2.5.2 – Eletrólises	33
2.5.3 – Análises cromatográficas	34
2.5.4 – Análises de Carbono Orgânico Total.	35
CAPÍTULO III.....	36
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
3.1 - Oxidação eletroquímica com variação de pH	36
Eletrólise em pH=3	36
Eletrólise em pH=7	43
Eletrólise em pH=11	51
Comparação entre os resultados obtidos nos diferentes valores de pH.....	57
3.2 - Oxidação eletroquímica com variação de temperatura.....	59
Análises da influência da Temperatura de 25 °C na eletrólise.....	59
Análises da influência da Temperatura de 35 °C na eletrólise.....	59
Análises da influência da Temperatura de 45 °C na eletrólise.....	64
Comparação entre os resultados obtidos nos diferentes valores de Temperatura.	69
3.3 - Oxidação eletroquímica com variação de concentração de NaCl.....	71
[NaCl] = 250 mg/L.....	71
[NaCl] = 150 mg/L.....	71
[NaCl] = 50 mg/L	76
Comparação entre os resultados obtidos nos diferentes valores de concentração de NaCl.	81
3.4 - Oxidação eletroquímica com variação da densidade de corrente.....	82
Densidade de Corrente de 60 mA cm ⁻²	82
Densidade de Corrente de 80 mA cm ⁻²	82

Densidade de Corrente de 40 mA cm ⁻²	88
Comparação entre os resultados obtidos nos diferentes valores de Densidade de Corrente.....	95
3.5 - Análises com sulfito de sódio	96
3.6- Análises de Carbono Orgânico Total (COT)	98
CAPÍTULO IV	100
4 - CONCLUSÕES	100
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

RESUMO

Nos dias atuais a criação de peixes tornou-se uma atividade econômica rentável. A criação de alevinos, para posterior comércio após o seu desenvolvimento, é uma prática que vem ganhando espaço no cenário nacional há algum tempo. O comércio da carne de peixes vem sendo muito visada e para isso o peixe necessita estar apto para o comércio. Comparando entre os gêneros macho e fêmea, o primeiro apresenta, quando adulto, um maior peso e um maior tamanho, o que economicamente é mais interessante para o piscicultor. Mas o controle de gênero não é fácil de ser feito, quando se tem os alevinos não se sabe ao certo a quantidade de machos e fêmeas presentes nos tanques de criação. Para se obter uma população de apenas machos é utilizado um procedimento no qual um hormônio masculino é inserido no ambiente dos alevinos, tanto por meio de inserção do hormônio na ração tanto pela inserção direta do hormônio nos tanques de criação dos alevinos. Nesse segundo método é utilizado um banho de imersão sendo que a exposição a esse hormônio causa uma mudança sexual dos peixes, sendo que todos migram para o sexo masculino. Após a imersão essas águas ficam com sua composição alterada sendo que o hormônio permanece presente na mesma. O tratamento dessas águas residuais do processo é muito complicado sendo que se faz necessário um tratamento mais drástico do que o tratamento convencional aplicado às plantas de ETE. O presente estudo faz uma análise de um método para tratar o hormônio utilizado nos banhos de imersão. O hormônio em questão utilizado no estudo foi o 17α -metiltestosterona (MT) que é um dos hormônios utilizados na reversão sexual de peixes. O estudo focou no tratamento eletroquímico do hormônio MT utilizando-se de parâmetros para a realização do mesmo. Os parâmetros utilizados para análise foram quatro: Temperatura, concentração de NaOH, pH e densidade de corrente.

Palavras chave : 17α -metiltestosterona, piscicultor, hormônio.

Abstract

Nowadays fish farming has become a profitable activity. The creation of fingerlings for further trade after its development is a practice that has gained importance in the national scene for some time. The trade of fish meat has been widely targeted and that the fish need to be able to trade. Comparing gender male and female, first presented as an adult, a greater weight and a larger size, which is economically more interesting to the farmer. But control of gender is not easy to do when you have the fry do not know for sure the number of males and females present in the breeding tanks. To obtain a population of only males is used a procedure in which a male hormone is inserted into the environment of the fingerlings, either by insertion of the hormone in the diet either by direct insertion of the hormone in the breeding tanks of fry. In the second method and used a bath and that exposure to this hormone causes a change fish sex, all of which migrate to the male. After soaking in these waters are being altered its composition that the hormone is still present in it. The treatment of such waste water process is very complicated and it becomes necessary a more drastic than the standard treatment applied to the plants to WWTP. This study is an analysis method of treating a hormone used in immersion baths. The hormone in question used in the study was 17α -methyltestosterone (MT) which is a hormone used in the sex reversal of fish. The study focused in the electrochemical treatment of hormone MT using parameters for realization thereof. The parameters used to analyze four were: temperature, NaOH concentration, pH and current density.

Keywords: 17α -methyltestosterone, farmer, hormone.

CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO

Desde épocas muito remotas, o homem lança os seus detritos na água, porém, no passado esse procedimento não causava muitos problemas, pois a carga de detritos era limitada e não apresentava influência significativa nas características do meio. Os corpos hídricos eram límpidos e eles apresentavam águas com aspecto incolor. Após a revolução industrial o volume de detritos despejados nas águas aumentou significativamente, ultrapassando a capacidade de purificação dos rios, oceanos e lagos. Os corpos hídricos começaram então exibir mudanças notáveis na coloração da água, exibindo indícios de poluição (Figura1). Entre as substâncias despejadas nas águas estão os compostos orgânicos, minerais, derivados do petróleo, chumbo e mercúrio, que na maioria das vezes são despejados pelas indústrias, e, pesticidas e herbicidas lançados devido a atividade na agricultura.

A poluição da água, a qual pode ser definida como a alteração das suas características ecológicas, isto é, de seus aspectos físicos, químicos e biológicos, tem diferentes fontes causadoras, todas elas relacionadas à atividade humana, podendo ser classificada como: biológica, térmica, sedimentar, química e radioativa.

Figura 1 – Exemplos de a) corpo hídrico aparentemente sem contaminação e b) corpo hídrico apresentando indícios de poluição.

A poluição biológica é o resultado da presença de microorganismos patogênicos na água, especialmente em água potável. A poluição térmica é definida como o descarte de grandes volumes de água aquecida, usada no arrefecimento de uma série de processos industriais em corpos receptores, esse descarte pode causar três principais problemas: a) A solubilidade dos gases em água diminui; b) Há uma diminuição do tempo de vida de algumas espécies aquáticas; c) A ação dos poluentes já presentes na água é potencializada, pelo aumento na velocidade das reações. A poluição sedimentar é resultado do acúmulo de partículas em suspensão (por exemplo, partículas de solo ou de produtos químicos insolúveis, orgânicos ou inorgânicos). Esses sedimentos podem poluir de várias maneiras: a) impedir a entrada de luz nos corpos d'água, influenciando assim a realização da fotossíntese da flora aquática; b) carrear poluentes químicos e biológicos que nele podem se adsorver. Estimativas mostram que os sedimentos constituem a maior quantidade, em massa, de poluentes presentes na água [1].

Já a poluição química talvez seja a mais problemática de todas, sendo causada pela presença de produtos químicos nocivos e indesejáveis. O

problema maior desse tipo de contaminação é que a poluição química é menos agressiva do que as outras, mas em contrapartida os efeitos nocivos podem levar um tempo para serem sentidos, pois eles apresentam efeitos cumulativos nos organismos. Existem diversos tipos de poluição química, dentre elas estão à contaminação por defensivos agrícolas, que ingressam no meio ambiente através da percolação. Essas substâncias são utilizadas para a melhora da qualidade das plantações, entretanto, ocorre um acúmulo dessas nos solos e quando ocorrem às chuvas, elas são carregadas para os lençóis freáticos contaminando-os[1].

Finalmente, a poluição radioativa é a que menos interfere nos corpos hídricos e é proveniente do lançamento de materiais radioativos, que se incorporam a atmosfera e com as chuvas chegam aos corpos hídricos contaminando-os.

As estimativas indicam que são lançados diariamente 10 bilhões de litros de esgoto que poluem rios, lagos, oceanos e áreas de mananciais. Na agricultura, os fertilizantes, os pesticidas e herbicidas são arrastados para os rios com as chuvas. Por exemplo, a dioxina, uma impureza proveniente de herbicidas, derivados do petróleo, é considerada a substância muito tóxica, podendo causar câncer, problemas no sistema imunológico e defeitos congênitos. Em março de 2002 uma pesquisa realizada pelo U.S. Geological Survey (USGS) revelou que os cursos d'água americanos estão contaminados com antibióticos, hormônios, cafeína, anestésicos e outras drogas tais como, substâncias usadas para o alívio de dores, desordens cardíacas e hipertensão, e hormônios sexuais femininos usados em pílulas de controle de natalidade e terapia de restauração hormonal [2].

Nesta perspectiva é interessante observar o conteúdo de publicações na revista Química Nova [3-10] que tratam de uma classe específica dos poluentes encontrados em águas: os desreguladores endócrinos. Bila e Dezotti [3] apresentam um artigo de revisão intitulado *Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências*. Dois artigos de divulgação são apresentados nesta mesma edição: *Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar* [4] e *Interferentes endócrinos no ambiente* [5].

Os compostos químicos pertencentes a esta classe podem ser sintéticos ou naturais, sendo assim referidos porque interferem com o funcionamento normal do sistema endócrino. Os efeitos dessas substâncias foram verificados em várias situações tais como, feminização de peixes machos, diminuição de eclosão de ovos de várias espécies de animais e aumento da incidência de alguns tipos de câncer em seres humanos [6]. Bila e Dezotti [3] apresentam uma tabela com vários tipos de compostos classificados como desreguladores endócrinos podendo ser citados genericamente como: ftalatos, alquilfenóis, organoclorados, bisfenol, parabenos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, pesticidas, retardantes de chama bromados, compostos orgânicos de estanho, policlorados de bifenilas, fitoestrogênios, agentes terapêuticos e farmacêuticos, estrogênios naturais e metais pesados.

Para ilustrar a quantidade de publicações sobre o tema na figura 2é apresentado um figura com o número de publicações por ano, pesquisados no Web of Science¹, de trabalhos que dizem respeito à desreguladores endócrinos.

1.1 – Sistema Endócrino

O sistema endócrino é formado por um grupo de órgãos cuja principal função é produzir e secretar hormônios diretamente no interior da corrente sangüínea. Os hormônios produzidos atuam como mensageiros, num modelo de chave-fechadura, para coordenar atividades de várias partes do corpo [7].

O sistema endócrino é composto pela hipófise, a tireóide, as paratireóides, o hipotálamo, os testículos e os ovários. As vezes a hipófise pode ser chama da de “glândula mestra”, pois controla muitas funções de outras glândulas endócrinas. A hipófise é estimulada pelos hormônios que são secretados pelo hipotálamo. Dentre os hormônios hipofisários, alguns

Figura 2 – Figura de trabalhos publicados, desde 1999 até Março de 2010, relacionados com o tema desreguladores endócrinos no site Web of Science.¹

Figura 3 – Glândulas do Sistema Endócrino (http://www.webciencia.com/11_23endo.htm)

produzem efeitos diretos, enquanto outros apenas regulam a velocidade com que outros órgãos endócrinos secretam seus hormônios [8].

¹ o ano de 2010 foi avaliado até o mês de Março

As células “alvo” de determinados hormônios possuem proteínas denominadas receptores hormonais, que são capazes de se agrupar especificamente com as moléculas do hormônio. Apenas quando o agrupamento correto acontece, as células-alvo exibem as respostas características da ação hormonal [9].

Se as glândulas endócrinas não funcionam corretamente, as concentrações séricas hormonais podem se tornar extremamente baixas ou altas, alterando as funções orgânicas. Para o funcionamento correto do sistema endócrino, a secreção de cada hormônio deve ser precisamente regulada dentro dos limites precisos. Na Fig. 3 mostrada uma representação das glândulas que fazem parte do sistema endócrino do corpo humano.

O corpo humano precisa notar a cada momento a necessidade de uma maior ou menor quantidade de um determinado hormônio. A hipófise e o hipotálamo secretam seus hormônios quando notam que a concentração sérica de um outro hormônio por eles controlado encontra-se fora dos padrões[10].

Os hormônios da hipófise circulam pela corrente sangüínea afim de estimular a atividade de suas glândulas “alvo”. Se a concentração sérica de alguns hormônios está fora dos padrões normais (aumenta) dentro do corpo humano, a produção do mesmo diminui e o hipotálamo e a hipófise detectam que não há a necessidade de estimulação. Assim, se acontece à ingestão de desreguladores endócrinos, a produção de hormônios é afetada, e isso acarreta problemas no funcionamento normal do sistema endócrino do indivíduo.

O hormônio é uma substância química fabricada pelo sistema endócrino e têm por finalidade a transmissão de informações entre as células. O hormônio é secretado em baixas quantidades na corrente sanguínea ou em outros fluídos corporais. Assim sendo, podem ser produzidas por um órgão ou em determinadas células do mesmo. Como agem em órgãos diferentes de onde são produzidos, os hormônios naturais têm um receptor específico no seu local de atuação, que é a forma do organismo reconhecer a substância, uma espécie de mecanismo chave e fechadura conforme mostrado no esquema da fig. 4.

Assim, para cada hormônio, há receptores que o reconhecem em que ele se “encaixa” para ser absorvido e agir no local específico [11].

Figura 4 – Esquema da interferência de desreguladores endócrinos no funcionamento do sistema endócrino (imagem e adaptada de <http://www.fcanada.org>)

Alguns dos hormônios mais conhecidos são os que regulam as funções sexuais dos mamíferos (a testosterona e o estrogênio) e hormônios que regulam o nível de glicose no sangue (como a insulina).

Os hormônios são produtos químicos sintéticos ou naturais que são classificados como desreguladores endócrinos. Esses poluentes estão presentes no meio na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Os desreguladores endócrinos são assim chamados por interferirem no sistema endócrino de humanos e animais, afetando assim a saúde, crescimento e a reprodução dos mesmos.

Os hormônios não estão presentes apenas nos seres humanos, eles também são partes vitais do metabolismo de outros animais e também dos vegetais. Apesar de nos vegetais apresentarem estruturas e funções diferentes dos humanos o mecanismo pelo qual eles atuam é semelhante. Este é o

motivo pelo qual uma substância que interfira no mecanismo e ação hormonal pode atuar alternando o desenvolvimento, reprodução e outras funções de seres vivos de diversas espécies a ela expostos [12].

1.2 – Testosterona

Fig. 5 – Molécula da Testosterona

A testosterona é um hormônio esteróide produzido, nos indivíduos do sexo masculino, pelos testículos, nos indivíduos do sexo feminino, pelos ovários e, em pequena quantidade em ambos, também pelas glândulas supra-renais. Apesar de ser encontrada em ambos os sexos, em média, o organismo de um adulto do sexo masculino produz cerca de vinte a trinta vezes mais a quantidade de testosterona que o organismo de um adulto do sexo feminino, tendo assim um papel determinante na diferenciação dos sexos na espécie humana. O hormônio testosterona é rapidamente metabolizado no fígado se administrado por via oral. O tempo de meia vida do mesmo é de 10 a 21 minutos [13]. A sua formula molecular é muito complexa conforme mostrado na fig 5.

A partir desse hormônio foi sintetizado o primeiro derivado sintético, o 17 α -metiltestosterona (Fig. 6). Esta molécula é um hormônio esteróide derivado da testosterona e classificado como interferente endócrino, pois influencia desde a síntese até a eliminação dos hormônios naturais do corpo. Esse hormônio é usado na medicina para o tratamento de câncer de mama, sarcopenias e até hipogonadismo. É usado também no tratamento de

infertilidades. O uso em atletas que praticam esporte é proibido por apresentar efeitos anabolizantes [14].

Figura 6 – Estrutura molecular da 17 α -metiltestosterona

O hormônio 17 α -metiltestosterona pode causar dentre outras doenças câncer de próstata e esterilidade. A toxicidade aguda desse hormônio é baixa e em seres humanos o primeiro órgão a sofrer toxicidade crônica é o fígado. Este hormônio apresenta massa molecular de $302,44 \text{ g mol}^{-1}$, sendo praticamente insolúvel em água e solúvel em álcool, metanol, éter e outros solventes orgânicos. Seu ponto de fusão é de $161 - 166^\circ\text{C}$.

O uso desse hormônio na reversão sexual de peixes vem crescendo nos últimos anos, pois, a técnica de masculinização de peixes é interessante economicamente devido ao fato do peixe macho apresentar maior peso e se desenvolver mais rapidamente, chegando ao estágio adulto em poucos dias[15].

O uso do 17 α -metiltestosterona em pisciculturas pode ser realizado de duas maneiras: a) pelo acréscimo do hormônio na ração dos peixes ou, b) por banho de imersão, sendo que a primeira maneira é a melhor do ponto de vista ambiental, pois se utiliza de menor quantidade de hormônio do que a segunda maneira para a mesma população de alevinos [16].

O problema no uso desse hormônio é que, após o seu uso em tanques de piscicultura, o descarte desse efluente pode atingir as bacias e rios,

contaminando-os. Dessa maneira pode ocorrer um desequilíbrio ambiental ocasionado por esses hormônios descartados, acarretando assim uma masculinização dos peixes no local e causando um desequilíbrio que pode levar a extinção das espécies [16].

As leis que regulamentam os padrões de potabilidade de água no Brasil (CONAMA resolução 357, e portaria 158 do ministério da saúde do Brasil) não citam os hormônios como contaminantes passíveis de controle, por isso atualmente se tem uma grande preocupação com os métodos sensíveis para a determinação e quantificação desses compostos em águas ambientais, lembrando sempre que esses hormônios em nosso organismo podem acarretar doenças de diferentes patologias.

A remoção de substâncias com as características definidas acima por processos de tratamento de efluentes depende das propriedades físico-químicas inerentes dos poluentes e da natureza do processo de tratamento envolvido. Na aplicação de tratamentos convencionais de esgotos ou efluentes, quatro caminhos principais podem ser considerados: i) adsorção em sólidos suspensos ou associação com gorduras e óleos; ii) degradação aeróbia e anaeróbia; iii) degradação química por radicais hidroxilas gerados pela hidrólise; iv) volatilização. Entretanto, todas as evidências apontam para um efeito geral desses processos de tratamento que é o de concentrar os poluentes orgânicos, incluindo os desreguladores endócrinos, no denominado lodo. O resultado disto é que a água resultante do processo fica relativamente livre de poluentes, entretanto, o lodo resultante pode se constituir em uma nova fonte de poluição se aplicado, por exemplo, na agricultura como parte de produtos fertilizantes [17]. Assim, tem-se aumentado o interesse no desenvolvimento de processos capazes de reduzir as concentrações finais dos poluentes abaixo dos limites hormonais.

Outro hormônio atualmente em foco é o estradiol (Fig. 7), o qual é produzido a partir do colesterol e é classificado como hormônio sexual feminino, sendo extremamente ativo biologicamente e está relacionado à etiologia de vários tipos de câncer. Este hormônio possui a melhor conformação reconhecida pelos receptores e, portanto, resulta em respostas

máximas, sendo considerado como responsável pela maioria dos efeitos disruptores desencadeados pela disposição de efluentes [18].

Figura 7 – Estrutura Molecular do Estradiol

Os estrógenos chegam ao meio ambiente diretamente ou depois de passarem por uma Estação de Tratamento de Esgotos (ETE). Presentes nos ecossistemas podem ser distribuídos entre água superficial, sedimentos, matéria em suspensão e animais. Além disso, estrógenos naturais, esteróides sintéticos – grupo que principalmente constitui contraceptivos orais – esteróides usados como contraceptivos e na terapia de reposição hormonal na menopausa, têm sido referidos como poluentes ambientais. De acordo com Noppe et al ,2004, o componente sintético 17 α -etinilestradiol (EE2) é o principal componente ativo de pílulas anticoncepcionais utilizado por mulheres [19]. O estradiol apresenta diversos compostos derivados do mesmo, um deles é o 17 β -estradiol (E2), esse composto natural é o mais potente estrogênio intracelular, classificado como prejudicial devido ao seu alto potencial estrogênico a baixas concentrações [20].

1.3 – Processos de oxidação

A reação de oxi-redução é definida como a transferência de um ou mais elétrons de um agente doador (redutor) para um receptor de elétrons (oxidante), o qual tem uma afinidade maior por elétrons [21]. Essas transferências eletrônicas resultam em transformações químicas de ambos, o oxidante e o redutor, produzindo, em alguns casos, espécies químicas conhecidas como radicais. Os radicais tendem a ser altamente reativos e,

portanto, altamente instáveis. As reações de oxidação que produzem radicais tendem a ser seguidas de reações adicionais entre os radicais oxidantes e outros reagentes (orgânicos ou inorgânicos) até que produtos ($\bullet\text{OH}$ e Cl_2) termodinamicamente estáveis sejam formados [21]. A habilidade de um oxidante em iniciar reações químicas é medida em função de seu potencial de oxidação sendo que dentre os oxidantes mais poderosos podem ser citados os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), ozônio e cloro [22]. Os produtos finais de oxidações completas (i.e., mineralização) de compostos orgânicos são o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O) [21].

O cloro (Cl_2) é um agente oxidante muito forte e em contato com a água a reação que ocorre é a seguinte [23]:

O HOCl produzido a reação é um ácido fraco de modo que as concentrações relativas do ácido (HOCl) e sua base conjugada (OCl^-) são fortemente dependentes do pH e seguem o equilíbrio[10]:

A baixos valores de pH existe uma alta porcentagem de HOCl e a altos valores de pH a espécie OCl^- será a predominante. De acordo com o equilíbrio apresentado na equação 2 mais de 99% de cloro livre é HOCl a valores de $\text{pH} = 5$ e similarmente a esse processo mais de 99% de cloro livre é OCl^- a valores de $\text{pH} = 10$ como demonstrado na figura abaixo [10]. A figura 8 mostra a dependência das espécies formadas em Cl em H_2O com os valores de pH.

Uma classe de tratamento de águas e esgotos atualmente em intenso desenvolvimento é a formada pelos denominados processos oxidativos avançados (POA). Esses processos envolvem dois estágios: 1) formação de agentes oxidantes fortes (p.ex., radicais hidroxilas) e 2) a reação desses oxidantes com contaminantes orgânicos em água. Entretanto, o termo *processos oxidativos avançados* refere-se especificamente aos processos nos quais a oxidação dos contaminantes orgânicos ocorre primariamente através de reações com radicais hidroxila[24]. Nas aplicações de tratamento de água, os Processos Oxidativos Avançados (POA) usualmente são referidos a um subgrupo de processos que envolvem O_3 , H_2O_2 e/ou luz ultravioleta.

Figura. 8 – Relação de dependência do HOCl/OCl⁻ com o pH [10].

Ainda há outra possibilidade de uso mais geral do termo POA para referir-se a processos que envolvam também catalistas a base de TiO₂, reações de Fenton e outros processos menos usuais, os quais podem produzir agentes oxidantes, com os quais é possível a degradação de uma ampla variedade de contaminantes orgânicos [25]. Apesar do número de processos descritos, inclusive com mecanismos diversos para a degradação de contaminantes orgânicos, em geral, a efetividade de um processo classificado como POA é proporcional a sua habilidade de gerar espécies oxidantes, ou mais especificamente, radicais hidroxilas.

As possibilidades na aplicação de tecnologia eletroquímica são inúmeras, podendo ser mencionadas [26,27,28,29]:

a) a não necessidade de uso de reagentes poluentes na síntese de materiais, como por exemplo, o zinco em pó utilizado nas reduções orgânicas pode ser substituído pela transferência de elétrons direta;

- b) o tratamento de água por espécies eletroquimicamente geradas tais como, radicais hidroxila, hipoclorito e ozônio (as espécies são geradas *in situ* não havendo excessos remanescentes);
- c) a remoção de contaminantes do meio ambiente tais como, íons metálicos e compostos orgânicos provenientes de processos industriais;
- d) conversão eficiente de energia pelo uso de células a combustível e sistemas fotovoltaicos.

Em outras palavras, os métodos eletroquímicos fornecem uma base para métodos ambientalmente compatíveis e sustentáveis para a produção química. Eles podem oferecer opções viáveis para resolver problemas de contaminação do ambiente, são realizados com o uso de eletrodos, e têm o elétron como reagente único [30,31]. Além disto, não é necessária a adição de produtos químicos, o que, se for utilizado material eletródico adequado, previne a formação de lodo e os parâmetros operacionais (corrente e potencial) podem ser facilmente controlados, facilitando a automação do sistema ou processo [32,33].

Dentre as características a se considerar nos processos eletroquímicos, as seguintes são vantajosas:

(a) Eficiência de energia:

- Os processos eletroquímicos geralmente operam à temperatura ambiente comparadas aos processos equivalentes não eletroquímicos (em particular a incineração térmica). Há, portanto, redução do consumo local de energia, do risco de corrosão, de falha material e liberação acidental [34];
- Os potenciais podem ser controlados. Os eletrodos e células são projetados de forma a minimizar as perdas de energia frente à má distribuição de corrente, quedas de corrente e reações laterais. A escolha do material eletródico pode garantir uma alta eficiência catalítica e menor custo operacional;

(b) Facilidade para automação:

- As oxidações, diretas ou indiretas, e reduções, separações de fase, concentrações ou diluições podem ser realizadas nos diversos poluentes

(gases, líquidos e sólidos). Também podem ser tratadas pequenas ou grandes quantidades de efluentes;

- Sistemas inerentes de variáveis de processos eletroquímicos podem ser apropriados para facilitar o processo.

1.4 - Degradação eletroquímica

Na realidade, em eletroquímica é possível a oxidação de espécies por dois mecanismos diferentes: de forma direta e indireta. Na primeira o reagente tem que se aproximar da superfície do eletrodo para que ocorra a redução pela transferência direta do elétron do eletrodo para a substância, gerando a espécie oxidada. Esta pode se desligar do eletrodo, liberando o sítio reacional para uma nova espécie reagente, ou pode se adsorver sobre o sítio gerando um bloqueio do sítio e diminuindo a eficiência do eletrodo. Na segunda via a oxidação indireta, o sistema eletroquímico gera um radical *in situ* com a geração das espécies oxidativas dependentes da natureza do eletrodo e eletrólito, com quantidades controladas pelas condições de corrente e potencial. Assim, com o uso de ânodos constituídos por β -PbO₂, é possível gerar ozônio e com ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) em meio de cloreto, é gerado cloro que por sua vez reage com OH⁻, resultando na formação de hipoclorito (ClO⁻).

O mecanismo de oxidação foi proposto por Comminellis considerando a natureza do material eletródico e a oxidação das substâncias orgânicas ocorrendo simultaneamente com o desprendimento de oxigênio [35]. Na primeira etapa (equação 3) o radical hidroxila formado é adsorvido pela descarga de H₂O, em meio ácido ou HO⁻, em meio alcalino:

onde, MO_x é o óxido em seu estado normal. Em seguida, o mecanismo depende da natureza do eletrodo. Para óxidos que não possui estado de oxidação superiores, o sítio MO_x (·OH) torna-se uma espécie catalítica. Desta

forma, o oxigênio pode ser desprendido (equação 4), ou reação com espécies no meio reacional (equação 5):

Esse tipo de comportamento em um eletrodo o caracteriza como “*não ativo*”. Esta denominação se dá pela falta de interação do radical hidroxila adsorvido com a superfície do eletrodo, sendo o eletrodo de PbO_2 um exemplo. Portanto, se o óxido pode formar estados de oxidação superiores, a seguinte reação poderá ocorrer:

Neste caso, o estado elevado do óxido será a espécie oxidante que leva ao desprendimento de oxigênio (reação 7), ou reação com espécies no meio reacional (reação 8):

Os eletrodos que apresentam estados de oxidação superiores são chamados “*ativos*”. Esta denominação se dá pela interação do radical $\cdot\text{OH}$ com a superfície do eletrodo. São exemplos de eletrodos ativos os (ADE) de RuO_2 e IrO_2 . Quando o objetivo é a combustão completa a CO_2 e H_2O , um eletrodo não-ativo é atraente. Por outro lado, se for necessário a produção seletiva de um composto em particular, um eletrodo “ativo” é o mais apropriado. Também é mais apropriado o eletrodo “ativo” para uma degradação eletroquímica parcial de um composto orgânico de águas residuais.

1.5 - Material eletródico

Os avanços nos estudos na área de eletrocatalise vêm aumentando e, visam principalmente à aplicação de novos materiais na aplicação como anodos [16]. Dentre os vários tipos de eletrodos, os ADEs têm apresentado

resultados promissores [36,37] tendo sido amplamente estudados para aplicação de oxidação de compostos orgânicos [22].

Os ADEs são constituídos de um suporte metálico, geralmente titânio, sobre o qual se depositam os óxidos de sais precursores, dissolvidos em um solvente apropriado. A técnica é a decomposição térmica (entre 400 a 500 °C) dos sais precursores dissolvidos em um solvente apropriado. A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é assegurada pela formação, a partir do Ti metálico, de uma camada de TiO_2 durante a calcinação da mistura precursora [22,23]. Um outro método, utilizado mais recentemente, é o método da decomposição térmica por precursores poliméricos (MPP) baseada na metodologia apresentada por Pechini, que se mostra um método alternativo, mas não prático. Neste processo se forma um polímero antes do processo de calcinação, onde o átomo do metal é aderido à matriz polimérica, dificultando a evaporação e conseqüentemente a perda de materiais voláteis. Essas características fazem deste método um revestimento cerâmico com elevado tempo de vida útil [38].

A seletividade na oxidação de substâncias orgânicas está intrinsecamente ligada ao tipo de material do ânodo, sendo que o grande número de variáveis que influencia as propriedades eletroquímicas torna difícil a padronização destes. Assim, materiais com alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), caso do SnO_2 dopado com outros metais, conduzem preferencialmente a uma degradação completa da substância orgânica formando CO_2 , H_2O e outros intermediários. No entanto, materiais com menor sobrepotencial para a RDO (RuO_2 , IrO_2 , PtO_2), podem conduzir uma oxidação parcial e assim, uma síntese mais seletiva [19].

O ADE é empregado por ser economicamente viável para uma rota sintética em larga escala. De forma geral possuem propriedades favoráveis para sua utilização em reações de eletrólise:

- O catalisador é estável, encontra-se imobilizado na superfície do eletrodo e seu custo é menor frente aos eletrodos de metais nobres;

- As interações reagentes e superfície dos óxidos podem conduzir a intermediários diferentes daqueles estabelecidos na catálise homogênea e, conseqüentemente, é obtida uma nova rota sintética;
- O intervalo de potencial é empiricamente acessível e facilmente modificado substituindo o material catalítico, eletrólito ou solvente utilizado. A janela de potencial pode ser ajustada de acordo com o tipo de material utilizado;
- É possível explorar facilmente o Cl_2 e O_2 no seu estado nascente como oxidantes dos substratos orgânicos;
- Devido à interação superficial dos óxidos com moléculas orgânicas grandes e o baixo sobrepotencial para desprendimento de oxigênio, estes eletrodos podem ser utilizados para combustão oxidativa de contaminantes industriais.

A geração *in situ* de um agente oxidante também é obtida com outros eletrodos, como já mencionado anteriormente, no caso de $\beta\text{-PbO}_2$ que permite a geração de ozônio [39,40]. Os filmes de PbO_2 podem existir em três tipos de formas polimórficas distintas. Esta forma polimórfica do Pb pode ser obtida por meio de eletrodeposição de Pb^{2+} em solução. Em alguns trabalhos da literatura mostram que, ânodos recobertos com PbO_2 favorecem a produção de altas concentrações de ozônio. Também, cátodos de carbono e platina são eficientes para produzir peróxido de hidrogênio [41,42].

O processo eletroquímico de degradação de substâncias que se enquadram como desreguladores endócrinos tem sido objeto de inúmeros estudos, principalmente com a utilização de ADE [43] e, mais recentemente, com eletrodos de diamante dopado com boro [44]. A escolha do material do eletrodo é uma discussão interessante devido a vários fatores que envolvem a eficiência na geração de espécies oxidantes a eficiência de completa mineralização e a sua possibilidade de aplicação. Este último fator, por sua vez, envolve o aspecto ambiental (degradação de um eletrodo contendo chumbo pode introduzir o metal no meio ambiente) quanto o aspecto econômico. De forma simplificada, o aspecto econômico pode ser analisado pelo ponto de vista tanto do custo de capital quanto do custo operacional. O

primeiro refere-se ao custo do reator, fonte retificadora de tensão, instalações e obras civis, enquanto que o segundo é o gasto energético, custo de reagentes, eletrodos, substituição de peças danificadas e pessoal para operação.

No Brasil a companhia De Nora comercializa eletrodos do tipo ADE com composições variáveis, tradicionalmente usadas na indústria cloro-alcali e na produção de gases especiais. Este fato possibilita a utilização destes materiais em larga escala em outras atividades, dentre as quais a de interesse específico do presente trabalho, a degradação do hormônio 17 α -metiltestosterona. Estes eletrodos na presença de ânions cloreto possibilitam a formação de hipoclorito na superfície do eletrodo, o qual promove a oxidação das moléculas orgânicas em solução. Aumentar a eficiência da geração destas substâncias *in situ* é uma tecnologia promissora que pode contribuir muito com o processo de eletro-oxidação de substâncias orgânicas.

Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a degradação do hormônio 17 α -metiltestosterona, utilizando como eletrodo de trabalho o ADE de composição $\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}$, avaliando quais os melhores parâmetros a serem utilizados (pH, concentração de cloreto, densidade de corrente e temperatura) para uma melhor eficiência na degradação do mesmo. A técnica eletroquímica foi utilizada como um fator inovador para o tratamento de desreguladores endócrinos já que os processos de tratamento de efluentes convencionais não se mostraram capazes de degradar esses compostos de forma seletiva.

CAPÍTULO II

2 - EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados não foram purificados previamente. Em todas as soluções preparadas foi utilizada água ultra pura proveniente de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore).

A solução de trabalho de 17 α -metiltestosterona foi preparada pesando-se 5 ppm do reagente e adicionando a 2 L de água Milli-Q. A solução foi preparada em um balão volumétrico de 2 L e deixada sob agitação constante de 4 horas, visto que a solubilidade desse hormônio em água é muito baixa, e dessa forma pode se conseguir uma maior diluição do mesmo na solução. Após 4 horas de agitação, a solução é retirada do balão e é filtrada para que as partes não solubilizadas fossem retiradas da solução. Após o processo de filtração a solução é devolvida ao balão volumétrico e é adicionado a ela o sal sulfato de sódio (Na_2SO_4) na concentração de 1 mol L^{-1} para que sua condutividade aumente. Feita a adição do sal, a solução é levada a agitação novamente para solubilização do sal na solução e depois de agitada a solução é levada ao sonificador para que o processo garanta a máxima diluição possível do sal na

solução. O passo seguinte é estocar a solução padrão para posteriores análises. A solução era estocada por no máximo duas semanas visto que pode ocorrer degradação da mesma em condições de exposição à luz e exposição ao calor. A solução era estocada na geladeira e a temperatura da mesma era por volta de 10 °C, além disso, o balão era envolto por papel alumínio para que o máximo de contato com a luz fosse impedido.

A solução de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ foi preparada diluindo-se 42 mL do ácido clorídrico (MERCK) em 1000 mL de água.

A solução de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ foi preparada misturando-se 20 g do sal com 1000 mL de água Milli-Q.

A solução de sulfito de sódio foi adicionada para que o hipoclorito presente na solução de trabalho fosse neutralizado não interferindo nas análises de UV-Vis. Foi preparada uma solução de sulfito de sódio 1 mol L⁻¹ dissolvendo-se 12,6 g de sulfito em 100 mL de água Milli-Q. A solução foi estocada em geladeira e foi utilizado durante uma semana, sendo que após isso a possibilidade de a solução fungar é muito grande.

Para as análises dos produtos de oxidação utilizando o equipamento de Cromatografia de alta eficiência foi preparada uma solução de acetonitrila/água na proporção de 35/65, respectivamente.

A solução de cloreto de sódio foi preparada com a concentração de 1 mol L⁻¹ dissolvendo-se 5,85 g do sal em 100 mL de água Milli-Q.

A solução de ácido nítrico preparada foi de 10% e foi preparada 2 L de solução adicionando 200 mL de ácido em 1800 mL de água.

2.2 Célula e eletrodos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de fluxo de compartimento único representado na Fig. 9. A célula tem capacidade para 500 mL de solução e ela é encamisada para que possa ser feito o controle de temperatura durante o processo de eletrólise. Ela apresenta duas entradas laterais por onde são colhidas as alíquotas durante a degradação.

Figura.9 – Sistema eletroquímico de uma célula de fluxo.

O sistema é todo interligado por meio de mangueiras de borracha, com o intuito de o fluxo ser realizado de maneira cíclica fazendo com que a solução que passe pelo eletrodo retorne ao seu início no processo cíclico e posteriormente passe novamente pelo eletrodo. O processo eletroquímico que rege a degradação garante que com o tempo a concentração do hormônio presente na solução irá diminuir gradativamente, sendo que após alguns minutos ou horas a concentração diminui de uma quantidade que não possa ser mais quantificada pelos processos utilizados para analisar os resultados.

Ligado ao sistema existe uma bomba que realiza a circulação da solução no sistema e que faz com que o fluxo seja contínuo.

Foi utilizado um banho termostático para que a temperatura permanecesse constante durante o processo e para auxiliar no controle de um parâmetro que poderia ser influenciado durante o processo de eletrólise. Dentro do banho é utilizado apenas água visto que as temperaturas mantidas constantes ficaram em valores de °C entre 0 e 100.

Feita a limpeza do sistema a fonte era ligada ao sistema para fornecer a alimentação necessária para aplicação da corrente no processo e para isso usou-se dois fios para fazer a ligação dos pólos da fonte nos eletrodos da célula eletroquímica.

As eletrólises realizadas foram galvanostáticas e para o fornecimento dessa corrente para o sistema foi utilizado uma fonte de modelo Power Line II e a mesma foi acoplada ao sistema. O pólo positivo foi conectado ao eletrodo de trabalho (ADE) e o pólo negativo foi conectado ao contra-eletrodo fechando assim o circuito e possibilitando que as reações que ocorressem no sistema fossem de oxidação, e, portanto os produtos de degradação do composto fossem, em sua grande parte, provenientes da oxidação das moléculas orgânicas presentes em solução.

Ao lado do compartimento, onde fica depositada a amostra, existem dois orifícios de 1 cm de diâmetro, de onde são retiradas as alíquotas. As alíquotas são retiradas por meio de uma seringa que tem em sua ponta um capilar acoplado.

Os eletrodos utilizados no presente trabalho, em todas as etapas, foram o eletrodo de (ADE) Fig.10 e o eletrodo de Titânio.

O eletrodo de ADE foi utilizado como eletrodo de trabalho e a sua composição era de $Ti_{0,7}Ru_{0,3}$. Esse tipo de eletrodo pode ser preparado no laboratório, mas no presente trabalho ele não foi preparado e sim adquirido da indústria DeNora, representante que detém a patente do produto.

Figura. 10 – Eletrodo de Ânodo Dimensionalmente Estável.

2.3 – Equipamentos

2.3.1 - Espectrofotômetro Ultravioleta Visível (UV-Vis)

O Espectrofotômetro Ultravioleta Visível utilizado foi um multispect 1501, da Shimadzu, com comprimento de onda de 200 a 800 nm. A cubeta utilizada era de quartzo com caminho óptico de 5 mm, altura de 45 mm, volume de 1,7 mL, com 2 janelas polidas.

2.3.2 - Cromatógrafo

O cromatógrafo utilizado foi o da marca shimadzu modelo CBM 10 A, com uma bomba LC-10AD, com detector de UV-Vis SPD-10A e um detector de Índice de refração modelo RID-10A. Além dos detectores o aparelho também tem acoplado um forno modelo CTO-10A. A injeção foi feita manualmente e o volume ajustado para injeção foi de 20 μ L. A coluna cromatográfica utilizada foi a C-18 da kromasil.

A etapa inicial das análises cromatográficas consistiu da otimização dos parâmetros experimentais como escolha da coluna, composição da fase móvel e fluxo da fase móvel.

2.3.3 - Carbono Orgânico Total

O aparelho de Carbono Orgânico Total (COT) utilizado foi Shimadzu modelo TOC - V cph.

2.4 – Outros equipamentos.

2.4.1 - Fonte de alimentação

A fonte utilizada foi da marca Minipa e modelo Power Line II e o modelo era MPL – 3303. A fonte foi utilizada para fornecer corrente para o sistema.

2.4.2 - Banho térmico

O banho térmico utilizado foi da marca NESLAB e o modelo utilizado foi RTE-221. O banho foi utilizado para manter a temperatura do sistema.

2.5 - Procedimentos experimentais

2.5.1 – Espectroscopia de UV-Vis da solução de 17 α -metiltestosterona.

Foram obtidos espectros de UV-Vis da solução do hormônio 17 α -metiltestosterona, na concentração de 5ppm em Na₂SO₄ 0,1 Mol L⁻¹, utilizados posteriormente para comparação com a literatura e determinação do comprimento de onda cromatofigura que seria utilizado nas análises em CLAE. Foi utilizada também a espectroscopia de UV-Vis para análise do

comportamento do hormônio após as eletrólises, fazendo um acompanhamento do decaimento da banda característica do hormônio. As análises foram feitas varrendo o comprimento de onda de 200 a 800 nm e todas as análises foram feitas a 25°. A cubeta era lavada em triplicata após cada análise. O volume de amostra colocada em cada cubeta era de 3 mL, e esse volume era devolvido ao seu frasco para outras análises posteriores

2.5.2 – Eletrólises

As eletrólises foram todas realizadas de acordo com os parâmetros pré-estabelecidos. No presente trabalho foram variados quatro parâmetros para análise da eficiência de cada um visando atingir um ótimo entre todos para obter uma eletrólise mais eficiente. Os parâmetros estudados foram a densidade de corrente, o pH, a temperatura e a concentração de cloreto de sódio (NaCl). Em todas as eletrólises o sistema eletroquímico foi o mesmo e em todas as eletrólises o volume utilizado para cada análise era de 350 mL. As alíquotas foram retiradas durante o tempo de eletrólise em diversos tempos pré-estabelecidos (0, 3, 5, 7, 9, 15, 30 e 60 min). As alíquotas retiradas eram armazenadas dentro de recipientes escuros que, esses tubos eram escuros para que o contato com a luz fosse limitado para que a degradação por via fotolítica não ocorresse não influenciando assim nas análises comparativas.

Antes de cada eletrólise era realizada uma limpeza no sistema eletroquímico para que houvesse uma garantia que o sistema não fosse sofrer influência de contaminantes que poderiam nele estar depositados, decorrente de eletrólises anteriores. A limpeza era feita passando uma solução de ácido nítrico 10% pelo sistema com a ajuda de uma bomba peristáltica que fazia com que o fluxo da solução dentro da célula fosse garantido. Essa solução ficava circulando pelo sistema por 30 min após esse tempo essa solução era retirada do sistema e devolvida ao seu frasco. Esse primeiro procedimento de lavagem é mais drástico em comparação com os próximos, por isso ele era realizado apenas antes da primeira eletrólise realizada no dia. Realizada essa primeira lavagem com o ácido nítrico passava-se água quente pelo sistema durante 20 min, esse procedimento era repetido uma vez. Após isso passava-se água a

temperatura ambiente, repetindo esse segundo processo duas vezes. As operações de limpeza com água eram realizadas sempre ao término de todas as eletrólises.

Após a ligação eletrônica se encaixava ao sistema um banho da seguinte forma: A saída de água do banho era acoplada a parte inferior do sistema e a parte da entrada da água era acoplada a parte superior do sistema garantindo dessa forma um preenchimento completo do compartimento destinado ao armazenamento da água para refrigeração. A água do banho ficava circulando pelo sistema durante toda a eletrolise, garantindo a refrigeração do mesmo.

Feito toda essa preparação então se colocava a solução dentro do sistema, para fazer com que a solução que estava depositada no reservatório preenche-se todo o sistema foi utilizada uma bomba peristáltica que bombeou a solução e feito isso a bomba que estava acoplada ao sistema era ligada e dessa forma ela conseguia, após preenchimento total do sistema, garantir que o fluxo fosse constante durante todas as eletrólises. Após garantir que o fluxo estava constante começava-se a eletrólise aplicando uma determinada densidade de corrente de acordo com os parâmetros pré-estabelecidos.

As densidades de corrente utilizadas foram de 40, 60 e 80 mA cm⁻² ; os pHs analisados foram 3, 7 e 11; as temperaturas analisadas foram 25, 35 e 45 °C e as concentrações utilizadas foram 50, 150 e 250 mg L⁻¹ de NaCl.

2.5.3 – Análises cromatográficas

A eluição da fase móvel foi feita de forma isocrática sendo a composição da mistura água\acetonitrila, respectivamente, em proporção, 35:65, e o fluxo utilizado foi de 1 mL min⁻¹.

A coluna usada foi à coluna C-18 da Kromasil devido à necessidade de uma coluna para compostos aromáticos. Após a alocação da coluna no equipamento foi feita uma calibração prévia com o solvente que seria utilizado nas análises. Feita a calibração o equipamento foi ajustado para que o forno operasse a 30 °C e para que o fluxo do equipamento fosse de 1 mL min⁻¹. Com todas as condições necessárias para as análises estando de acordo com os

parâmetros pré estabelecidos foi ajustada o volume da injeção da amostra para 20µl. O tempo de corrida utilizado foi de 30 min por injeção de amostra e o tempo de retenção foi de 23 min.

Após o término do tempo de corrida os cromatogramas foram exportados para o software Origin e os dados foram tratados no mesmo.

2.5.4 – Análises de Carbono Orgânico Total.

As análises de carbono orgânico total foram realizadas no equipamento TOC - V cph da seguinte forma:

Na primeira etapa foi desenvolvido um método específico para análise do composto, logo após o desenvolvimento a amostra foi alocada no equipamento para análise. Realizada a análise, os resultados foram anotados e colocados em um gráfico.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados os figuras de UV-Vis e os cromatogramas realizados com as amostras das eletrólises, interpretando os resultados obtidos e fazendo comparação dos mesmos para análise da eficiência do método empregado no presente trabalho.

3.1 - Oxidação eletroquímica com variação de pH

As eletrólises foram realizadas conforme procedimento experimental descrito. A solução era composta por 250 mg/L de NaCl e 0,1 mol/L de Na₂SO₄, e as variações de pH foram realizadas utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de cálcio, ambos 0,5 mol/L. A temperatura do experimento foi mantida à 25 °C.

Eletrólise em pH=3

As eletrólises em pH 3 foram realizadas com a aplicação de densidade de corrente de 60 mA cm⁻². Alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempo de 0, 3, 5, 7, 9, 15,30 e 60 min. Após as eletrólises as alíquotas foram analisadas por CLAE, foi traçado um figura (figura 11) de intensidade de pico por tempo de corrida.

O tempo de retenção da amostra foi de 23 min, o fluxo do eluente no equipamento foi de 1 mL min^{-1} , a temperatura do forno estava em $30\text{ graus }^{\circ}\text{C}$ e o detector utilizado foi o de UV. O tempo de corrida foi de 30 min para cada análise e o volume injetado de amostra por análise foi de $20\text{ }\mu\text{L}$.

Na figura 11 está ilustrado o cromatograma das alíquotas da eletrólise em $\text{pH}=3$.

Figura 11 – Cromatograma da amostra a pH ($\text{pH}=3$).

Observa-se no cromatograma uma diminuição significativa do pico característico do hormônio nos primeiros 3 minutos de eletrólise. Essa diminuição continua acontecendo no decorrer de forma mais lenta podendo ser explicado pela diminuição da quantidade de hormônio presente na solução.

Outro parâmetro muito importante nesse caso é o valor de pH. Como estamos trabalhando com o ADE o valor de pH influencia no agente oxidante gerado durante a eletrólise. Em pHs ácidos os cloros livres presentes são em sua grande maioria provenientes do NaCl. Em pH 3 a forma predominante é HOCl como mostrado na figura 8.

Feitos os cromatogramas, notou-se que os picos apareceram no tempo de retenção de aproximadamente 23 minutos. Com isso foi construído um figura de intensidade do pico em relação ao tempo de coleta da alíquota para

analisar o decréscimo do pico em função do tempo e com isto, analisar a eficiência do processo nessas determinadas condições. Para se ter uma melhor comparação, os valores de intensidade de pico foram normalizados, dividindo-os pelo valor do pico inicial.

Pode-se notar também no mesmo cromatograma (figura 11) o início de formação de picos nos tempos de retenção de 6,8 minutos (pico 5) e no tempo de retenção de 9,2 minutos (pico 6). Isso pode estar ocorrendo devido à interação das moléculas do hormônio, que após a eletrólise foram quebradas e se rearranjaram com outras moléculas presentes no meio. Nesta situação é possível a formação de um novo composto derivado da oxidação do hormônio, compostos chamado de intermediário de reação.

Figura 12 – Figura de A_0/A por tempo de eletrólise. Pico 8 do cromatograma apresentado na figura 11.

O cromatograma na região compreendida entre 8,5 e 10,5 minutos (pico 6) foi ampliado para ilustrar o aparecimento de um pico no tempo de retenção de 9,2 minutos.

Figura 13 – Região de 6 a 8 minutos do cromatograma apresentado na figura 11 (pico 5).

Figura 14 – Região de 8 a 10 minutos do cromatograma apresentado na figura 11 (pico 6).

Figura 15 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise, mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 6,8 min.

No figura 15 pode-se notar o aumento linear da intensidade de pico no tempo de retenção de 6,8 minutos com o tempo de eletrólise, indicando a formação de produtos intermediários de reação.

Analisando também a figura 16 notamos que a intensidade de pico aumenta, no tempo de retenção de 9,2 minutos, até aproximadamente 15 minutos quando a intensidade do mesmo começa a se estabilizar e aos 30 minutos de eletrólise começa a diminuir

Além das análises em CLAE foram também feitas análises no aparelho de UV-Vis também para se estudar o decaimento da banda característica do hormônio com o tempo de exposição do hormônio a corrente aplicada. Os resultados,apresentados na figura 17, mostram o decaimento das bandas no comprimento de onda de 245 nm, que é a banda característica do hormônio 17 α -metiltestosterona.

Figura 16 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 9,2 min.

Figura 17 – Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em solução com pH3. A varredura foi feita de 180 a 400 nm.

O figura 17 ilustra as análises do hormônio fazendo um espectro de UV-Vis do hormônio. Podemos notar que no comprimento de onda de 245nm aparece uma banda, que é a banda característica do hormônio em estudo. Podemos notar também que durante o tempo de eletrólise a banda característica do hormônio começa a decair o que indica uma eficiência do processo já que a concentração do hormônio em solução está diminuindo como mostrada na figura 8.

Feitas essa análises em UV-Vis foi construído um figura da absorbância em 245 nm pelo tempo de eletrólise. Os resultados mostram que depois de certo tempo de eletrólise acontece um aumento do valor da absorbância e esse comportamento não era esperado, pois o comportamento esperado seria apenas do decréscimo da banda e após um determinado tempo o decréscimo acabaria e a curva apresentaria um aspecto constante. Esse aumento na curva será explicado em breve sendo que ele pode ser proveniente da transição eletrônica do hipoclorito em solução

Figura 18 – Figura de ABS em 245 nm por tempo de eletrólise na solução com pH3, figura mostrando o decaimento da banda do hormônio com o tempo de eletrólise (UV-Vis).

Eletrólise em pH=7

As mesmas condições experimentais aplicadas nas eletrólises em pH 3 foram aplicadas em pH 7.

O tempo de retenção da amostra foi de 23 min, o fluxo utilizado foi de 1 ml min^{-1} , a temperatura do forno estava em 30°C e o detector utilizado foi o de UV-Vis. O tempo de corrida foi de 30 min para cada análise e o volume injetado de amostra por análise foi de $20\text{ }\mu\text{l}$.

A seguir está ilustrado o cromatograma das alíquotas da eletrólise com a amostra em pH7.

Nessa análise podemos notar que a diminuição do pico característico do hormônio não diminui na mesma razão que em pH 3, o que indica uma diminuição na velocidade da reação. Isso é devido ao fato de a solução estar com valores de pH7. A velocidade de diminuição do pico pode ser devido a presença de compostos oxidantes.

Em valores de pH neutro podemos notar na figura 8 que a quantidade de espécies de cloro (HOCL e OCL^{-}) é a mesma, mostrando que os dois compostos coexistem na mesma proporção. Essa informação nos mostra que o OCL^{-} não tem a mesma eficiência que o HOCL como agente oxidante, influenciando assim, de maneira negativa, na velocidade de degradação do composto em solução e sendo assim um método menos eficaz que o método executado com pH 3.

Figura 19 - Cromatograma da amostra com variação de pH (pH=7) feita no CLAE.

Figura 20 – Cromatograma (aproximado) da amostra com variação de pH (pH=7) feita no CLAE. A aproximação foi feita próxima ao tempo de retenção do hormônio na análise.

Assim como feito para as amostras da solução anterior, plotou-se um figura da intensidade do pico pelo tempo de eletrólise, utilizando os picos que

apareceram a aproximadamente a 23 min e que são os picos do hormônio. Assim como feito também com a solução acima, os valores de intensidade de picos foram todos divididos pelo maior valor para facilitar a interpretação dos resultados (os valores foram normalizados).

Figura 21 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise em minutos. Figura mostrando o decaimento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise.

Nota-se também no cromatograma (figura 19) o início de formação de picos nos tempos de retenção de 6,75 minutos, 7 minutos (picos 3 e 4) e no tempo de retenção de 9 minutos (pico 6). Isso pode estar ocorrendo devido a formação de intermediários de reação, como ocorrido em pH3. O pico que aparece em pH7 e não aparece em pH3 pode ser proveniente das interações do OCL^- com os fragmentos de moléculas do hormônio provenientes da oxidação do mesmo, já que os picos que apareceram em pH3 também aparecem em pH7 com pouquíssimas alterações no tempo de retenção.

Figura 22 – Cromatograma ampliado da análise da amostra de pH7 no CLAE nos tempos de retenção de 6,75 minutos e 7 minutos (picos 3 e 4).

Como no caso anterior, o cromatograma foi aproximado para ilustrar o aparecimento de picos e para ilustrar também seu crescimento de acordo com o passar do tempo de realização da eletrólise.

A seguir estão representados as intensidades de pico pelo tempo de eletrólise para melhor visualizar o aparecimento desses picos.

Podemos notar o comportamento de cada pico que começa a se formar durante a eletrólise. O figura 23 mostra um comportamento final que indica que com o passar do tempo de eletrólise esse composto tende a continuar se formando.

Já o figura 24, a partir de 30 minutos de eletrólise começa a apresentar uma queda, isso nos indica que esse novo composto formado poderá ser degradado com um tempo maior de eletrólise.

Figura 23 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise em minutos. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 6,75 min.

Figura 24 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 7 min.

Os picos da figura 25 são um pouco instáveis no início(podem ser resultado de erro experimental). e tendem a se estabilizar no final conforme ilustrado no figura. Esse figura nos indica uma estabilização na concentração desse composto formado após 30 minutos de eletrólise

Figura 25 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 9 min.

As análises a seguir foram feitas pelo método de UV-Vis e os procedimentos adotados para a análise foram os mesmos utilizados na amostra anterior com solução em pH3. Abaixo no figura 26 está mostrado o figura de absorbância pelo comprimento de onda da solução do hormônio em questão com valor de pH7.

Como podemos observar no figura 26, a banda característica do hormônio em estudo esta sofrendo um decaimento com o tempo de eletrólise, mas também podemos notar que no comprimento de onda de 290 nm há o aparecimento de uma banda. Essa banda formada pode ser devido à transição eletrônica de algum composto formado e esse composto pode apresentar uma toxicidade maior que a do composto em sua forma matricial

Figura 26 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em solução com pH7. A varredura foi feita de 180 a 400 nm.

Para melhor exemplificar o decaimento da banda em 245 nm foi plotado um figura de A0/A pelo tempo de eletrólise (Figura 27).

Analisando o figura, notamos que acontece um decaimento na concentração do hormônio em solução. O decaimento aparenta ser menos drástico do que me pH3, mostrando resultados semelhantes aos obtidos por análise em CLAE.

Figura 27 – Figura de absorvância em 245 nm em função do tempo de eletrólise em minutos na solução de Metiltestosterona em pH7.

Eletrólise em pH=11

As mesmas condições experimentais aplicadas nas eletrólises em pH 3 foram aplicadas em pH 11.

A seguir está ilustrado o cromatograma das alíquotas da eletrólise com a amostra com pH11 (Figura 28).

Figura 28 - Cromatograma da amostra com variação de pH (pH=11) feita no CLAE.

Assim como na análise anterior, podemos notar que a diminuição do pico característico do hormônio não decresce na mesma razão que em pH 3. Isso ocorre devido ao fato de a solução estar com valores de pH 11. A velocidade de diminuição do pico pode ser devido a um fator muito importante que é a presença de compostos oxidantes, no caso isso é proporcionado pela diminuição da formação de agentes oxidantes

Em valores de pH básico podemos ver na figura 8 que a produção de HOCL é menor do que a produção de OCL^- devido ao valor de pH (a produção de HOCL é quase nula). Essa informação nos reforça que o OCL^- não tem a mesma eficiência que o HOCL como agente oxidante, visto que a degradação

do composto foi muito baixa, então a presença maior de OCL^- influencia de maneira negativa na velocidade de degradação do composto em solução e sendo assim um método menos eficaz que o método executado em pH3.

Para melhor análise, o figura 28 foi ampliado e foi construído um figura na figura 29.

Figura 29 – Cromatograma (aproximado) da amostra com variação de pH (pH=11) feita no CLAE. A aproximação foi feita próxima ao tempo de retenção do hormônio na análise.

Vemos na aproximação feita que a distância entre os picos formados é muito pequena, isso nos indica uma baixa eficiência do processo em comparação com os anteriores.

Assim como feito para as amostras da solução anterior, plotou-se um figura da intensidade do pico pelo tempo de eletrólise, utilizando os picos que apareceram a aproximadamente a 23 min e que são os picos do hormônio. Assim como feito também com as soluções acima, os valores de intensidade de picos foram todos normalizados.

Figura 30 - Figura de A_0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o decaimento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise (pH11).

Nota-se também no figura 31 o início da formação de picos nos tempos de retenção de 6,75 minutos e no figura 32 o início da formação de picos nos tempos de retenção de 9 minutos. Isso pode estar ocorrendo devido às mesmas interações, entre as moléculas do hormônio e do cloro, que ocorreram com a solução em pH7. Os picos podem ser provenientes das interações do OCI^- com os fragmentos de moléculas do hormônio provenientes da oxidação do mesmo formando intermediários de reação. Esses mesmos picos aparecem em pH7.

Figura 31 – Cromatograma ampliado da análise da amostra de pH11 no CLAE no tempo de retenção de 6,75 minutos.

Figura 32 – Cromatograma ampliado da análise da amostra de pH11 no CLAE no tempo de retenção de 9 minutos.

Analisando as figuras 31 e 32, notamos o crescimento dos picos nos seus respectivos tempos de retenção. Esses aparecimentos de picos podem ser devidos a formação de produtos de oxidação do hormônio em estudo.

A seguir estão os gráficos das intensidades de pico pelo tempo de eletrólise para melhor visualizar o aparecimento desses picos com o tempo de eletrólise.

Figura 33 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 6,75 min.

Figura 34 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 9 min.

Podemos notar o comportamento de cada pico que começa a se formar durante a eletrólise. O figura 33 mostra um comportamento final que indica que

com o passar do tempo de eletrólise esse composto tende a se formar. Após 60 minutos de eletrólise pode ser que esse novo composto formado poderia se degradar, mas com as informações que temos não podemos afirmar nenhum tipo de comportamento do novo composto formado a não ser que fossem realizadas eletrólises com maior tempo de duração. Já o figura 34 apresenta picos que com o passar do tempo tendem a se estabilizar e não decair, assim a formação desse produto pode ser diminuída, mas a degradação desse subproduto formado parece que não acontece nesse tempo de eletrólise.

Como nas amostras anteriores, as análises por CLAE foram seguidas pelas análises por UV-Vis. As análises a seguir foram feitas com os mesmos procedimentos adotados para todas as soluções com diferentes valores de pH. Abaixo no figura 35 está mostrado o figura de absorbância pelo comprimento de onda da solução do hormônio em questão com valor de pH11.

Figura 35 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em solução com pH11. A varredura foi feita de 180 a 400 nm.

Como na análise da solução em pH7, notamos uma diminuição da banda característica do hormônio e o aparecimento de uma banda em 290 nm que pode ser da transição eletrônica de algum composto formando durante a

eletrólise. Para melhor exemplificar o decaimento da banda em 245 nm foi construído um gráfico de A0/A pelo tempo de eletrólise.

Figura 36 – Figura de ABS em 245 nm por tempo de eletrólise na solução com pH7. Figura mostrando o decaimento da banda do hormônio com o tempo de eletrólise (UV-Vis).

Analisando o figura, notamos que o decaimento acontece, mas em uma velocidade relativamente menor se comparada com a solução de pH3 e pH7, mostrando resultados semelhantes aos obtidos por análise em CLAE.

Comparação entre os resultados obtidos nos diferentes valores de pH.

Para melhor ilustrar os resultados e para se obter uma interpretação em relação a qual o melhor valor de pH para a realização da eletrólise do hormônio em questão foram construídos alguns gráficos comparativos.

Figura 37 – figura comparativo entre os figuras de A0/A por tempo de eletrólise feito para as análises de CLAE com diferentes valores de pH.

O figura 37 nos indica que em valores de pH3 a eficiência do processo, em termos de degradação do composto, é muito alta, sendo que antes dos 10 minutos o composto não consegue mais ser quantificado pelo método de análise utilizado. Já em valores de pH7 a eficiência diminui relativamente pouco, mas a eficiência em valores de pH3 continua melhor. Para valores de pH11 a eficiência diminui significativamente, sendo que depois de 60 minutos de eletrólise o hormônio ainda se encontra em solução e em uma concentração relativamente alta.

Isso nos indica que nessas condições de eletrólise o melhor valor de pH a ser empregado é 3. Isso pode ser proveniente da formação do HOCL que é um agente oxidante forte e que aumenta a eficiência do processo de degradação. Isso ocorre porque os eletrodos de ADE são mais eficientes em valores de pH mais ácidos.

3.2 - Oxidação eletroquímica com variação de temperatura

As eletrólises todas foram feitas de acordo com os procedimentos utilizados em todas as experiências. A solução era composta por 250 mg/l de NaCl e 0,1 Mol/l de Na₂SO₄, o valor de pH foi fixado em 3.

Análises da influência da Temperatura de 25 °C na eletrólise

O experimento realizado em pH 3 é igual a esse experimento já que a Temperatura fixada nas análises da influência de pH foi 25°C e o pH fixado para análise da influência de Temperatura foi 3, portanto os resultados serão os mesmos

Análises da influência da Temperatura de 35 °C na eletrólise

As mesmas condições experimentais aplicadas nas eletrólises na temperatura de 25°C foram aplicadas para a temperatura de 35°C .

Abaixo está a figura de A0/A pelo tempo de eletrólise, mostrando a diminuição de intensidade de pico.

Figura 38 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o decaimento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise na temperatura de 35°C.

A figura mostra que nos primeiros minutos o decaimento é muito rápido, e que essa velocidade de decaimento diminui bastante com o tempo de eletrólise sendo que após uma hora a detecção do hormônio em solução é difícil.

Analisando novamente o cromatograma da solução em questão, notamos o aparecimento de alguns picos, que apresentam como característica o aumento de sua intensidade com o passar do tempo de eletrólise. Isso acontece nos tempo de retenção de 6,85 minutos e em 9,36 minutos e estão mostrados nos dois figuras a seguir.

Figura 39 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 6,86 min.

Figura 40 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 9,36 min.

Notamos que os dois picos que se formam durante as eletrólises apresentam comportamentos distintos. O pico da figura 39 apresenta no seu início um decaimento, mas logo depois esse decaimento é acompanhado de um crescimento que até o fim da eletrólise não para de aumentar. Esse

comportamento nos indica a formação de algum composto (produto de oxidação) que no tempo de 60 minutos apenas está aumentando a sua concentração indicando que nesse período a sua formação é sempre crescente e o processo em si não consegue degradar o produto formado. Já o pico da figura 40 apresenta propriedades diferentes sendo que no início o pico se mantém constante e depois de 7 minutos o mesmo começa a ter um crescimento muito agudo até os 15 minutos, onde após esse tempo se mantém constante até os 30 minutos de eletrólise e logo após isso começa a ter um decréscimo de concentração.

Os dois picos que aparecem no cromatograma e são citados acima podem ser vistos nas figura abaixo.

Figura 41 – Cromatograma ampliado da análise da amostra de temperatura 35°C no CLAE nos tempos de retenção de 6,86 minutos e 9,36 minutos.

A análise em UV-Vis também foi realizada, com o intuito de confirmar os resultados apresentados pela CLAE. A figura a seguir é o espectro do UV-Vis feito com as alíquotas retiradas da eletrólise a temperatura de 35°C.

Figura 42 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em solução com temperatura em 35°C. A varredura foi feita de 180 a 400 nm.

O espectro apresentado na figura mostra o aparecimento de uma banda em 245nm que é a banda característica do hormônio, e com o tempo de eletrólise notamos que a banda começa a diminuir.

A figura 43 foi construída para ilustrar o decaimento da banda em 245 nm. Os valores de absorbância foram normalizados e colocados em um gráfico em função do tempo de eletrólise.

Figura 43 – Figura de absorbância em 245 nm por tempo de eletrólise na solução com temperatura em 35°C.

A figura 43 mostra um aumento no sinal da absorbância no espectro de UV-Vis. Isso pode ser explicado pela presença do cloreto em solução e essa possibilidade será analisada posteriormente.

Análises da influência da Temperatura de 45 °C na eletrólise

As mesmas condições experimentais aplicadas nas eletrólises na temperatura de 25°C foram aplicadas para a temperatura de 45°C .

A seguir está a figura de A0/A pelo tempo de eletrólise, mostrando a diminuição de intensidade de pico.

Figura 44 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o decaimento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise na temperatura de 45°C.

Assim como nas análises anteriores o decaimento inicial é muito grande, sendo que esse decaimento depois de 3 minutos se torna muito baixo mostrando que esse comportamento é semelhante ao comportamento da figura das outras temperaturas analisadas.

Durante a realização da eletrólise em uma temperatura de 45°C também houve a formação de dois picos no cromatograma durante o tempo de corrido de 60 minutos. Um pico em 7 minutos e o outro em 9,41 minutos. As figuras dos picos formados estão apresentadas a seguir.

Figura 45 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 7 min.

Figura 46 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 9,44 min.

A seguir está apresentado o cromatograma que mostra a formação dos picos durante a realização da eletrólise. O cromatograma mostrado abaixo está aproximado para melhor visualização.

Figura 47 – Cromatograma ampliado da análise da amostra de temperatura 45°C no CLAE nos tempos de retenção de 7 minutos e 9,44 minutos.

Feitas as análises em CLAE, foram realizadas as análises das amostras em UV-Vis para que os resultados fossem confirmados e estudados comparativamente com os resultados antes preteridos. A figura a seguir é o espectro do UV-Vis feito com as alíquotas retiradas da eletrólise a temperatura de 45°C.

Figura 48 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em solução com temperatura em 45°C. A varredura foi feita de 180 a 400 nm.

Interpretando a figura 48 notamos que a banda característica do hormônio está presente e que com o passar do tempo da eletrólise ele tem um decréscimo e após isso ocorre um aumento de absorbância da banda.

A figura abaixo ilustra o decaimento da banda em 245 nm. A figura de A0/A pelo tempo de eletrólise foi construída, sendo que o A0/A é o valor.

Figura 49 – Figura de absorvância em 245 nm por tempo de eletrólise na solução com temperatura em 45°C

A figura 49 mostra um aumento no sinal da absorvância no espectro de UV-Vis. Isso pode ser explicado pela presença do cloreto em solução e essa possibilidade será analisada posteriormente.

Comparação entre os resultados obtidos nos diferentes valores de Temperatura.

Para melhor visualização dos resultados obtidos e para uma melhor interpretação dos dados referentes à degradação com variação de temperatura foi construída uma figura comparativa.

Figura 50 – figura comparativa entre os gráficos de A0/A por tempo de eletrólise feito para as análises de CLAE com diferentes valores de Temperatura na presença de 250 mg/L de NaCl.

A figura 50 apresenta a comparação entre picos formados nas temperaturas acima estudadas por tempo de eletrólise. A degradação de todos foi muito semelhante e além de semelhante foram muito eficientes, isso devido ao pH das soluções estar fixado no valor 3 o que, como falado anteriormente, leva a uma presença grande de HOCl aumentando o poder de oxidação da solução. Se fosse feito em outro pH, a eficiência do processo oxidativo seria menor, mas a relação entre os picos seria a mesma. Analisando a figura acima notamos que a melhor temperatura, dentre as selecionadas para estudo, para a eletrólise nessas condições é a temperatura de 25°C, o que é um fato importante, pois como a temperatura que melhor se adapta ao processo é a menor podemos assim ter uma economia na energia empregada no processo, podendo dessa forma baratear o processo de degradação em uma possível adaptação para uso industrial. Podemos notar também que ao final do processo todos estão praticamente degradados na solução, isso respeitando o limite de detecção da técnica.

3.3 - Oxidação eletroquímica com variação de concentração de NaCl.

As eletrólises foram realizadas em densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} , na temperatura de 25°C e pH 3.

[NaCl] = 250 mg/L

O experimento realizado em pH 3 é idêntico a esse experimento já que os parâmetros nas análises são todos os mesmos

[NaCl] = 150 mg/L

A eletrólise feita com a concentração de NaCl em 150 mg/L seguirá os mesmos procedimentos efetuados para a solução com concentração de 250 mg/L.

Abaixo está mostrado o cromatograma das alíquotas da eletrólise na solução contendo 150 mg/L de NaCl.

Feito o cromatograma, podemos notar que no tempo de retenção de 23 minutos o pico do hormônio apareceu (pico 5). Nesse tempo de retenção de 23 minutos anotaram-se os valores de intensidade de pico e dividiram-se todos os valores pelo maior, e esse valor foi plotado contra o tempo de eletrólise para se analisar o decaimento da presença do hormônio em solução. Podemos notar uma diminuição da intensidade do pico com o passar do tempo de eletrólise, mas podemos notar também uma diminuição menor da intensidade do pico se comparado com o cromatograma da solução com concentração de 250 mg/L, o que nos indica novamente que a presença do cloro é de suma importância para a eficiência do processo em questão.

Juntamente com a diminuição do pico característico do hormônio no tempo de retenção de 23 minutos temos o aparecimento de dois picos em outros tempos, decorrente da formação de produtos de oxidação durante a eletrólise. Esses picos aparecem em 6,93 minutos (pico 3) e em 9,53 minutos (pico 4).

Figura 51 – Cromatograma da amostra com variação de concentração de NaCl (150 mg/L) feita no CLAE.

A seguir está o figura de A0/A pelo tempo de eletrólise, mostrando a diminuição de intensidade de pico do hormônio e também os figuras mostrando a formação dos picos em 6,93 minutos e 9,53 minutos durante a eletrólise.

Figura 52 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o decaimento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise na concentração de 150 mg/L..

Figura 53 – Cromatograma ampliado da análise da amostra com concentração de NaCl de 150 mg/L no CLAE nos tempos de retenção de 6,93 minutos (pico 3) e 9,53 minutos (pico 4).

Para melhor compreensão foi feito o figura de A0/A por tempo de eletrólise para facilitar a interpretação das características dos picos.

Figura 54 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 6,93 min.

Figura 55 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 9,53 min.

Os figuras 54 e 55 ilustram o aparecimento dos picos durante a eletrólise da solução com concentração de NaCl de 150 mg/L. O figura 54 apresenta um comportamento diferente do figura 55. A figura 54 mostra que o pico formado

em 6,93 minutos tende a crescer (aumento da formação de produtos de oxidação) durante o todo o processo. Já o pico referente à figura 55 ilustra que após 30 minutos de eletrólise a concentração do produto formando tende a diminuir, sendo que se o tempo de eletrólise aumentasse provavelmente o composto poderia ser quase totalmente degradado.

Feitas as análises de CLAE, seguiram-se as análises feitas em UV-Vis para que os resultados, como nas outras análises, fossem constatados. O figura a seguir é o espectro do UV-Vis feito com as alíquotas retiradas da eletrólise com concentração de NaCl de 150 mg/L.

Figura 56 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em solução com concentração de NaCl de 150 mg/L. A varredura foi feita de 180 a 400 nm.

Analisando a figura 56 notamos a presença da banda característica do hormônio e percebemos que com o passar do tempo de eletrólise a banda do hormônio começa a diminuir, reforçando a teoria de que com o passar do tempo de eletrólise está ocorrendo uma diminuição dos níveis de concentração do hormônio na solução, como anteriormente analisado em estudos feitos no CLAE.

Para melhor exemplificar o decaimento da banda em 245 nm foi plotado um figura de A0/A pelo tempo de eletrólise, sendo que o A0/A é o valor da abs na banda em 245nm mais alta dividida todas pelo maior valor de abs.

Figura 57 – Figura de (Abs em 245 nm/Abs) por tempo de eletrólise na solução com concentração de NaCl de 150 mg/L.

No figura acima podemos notar que com o passar do tempo a banda característica do hormônio começa a diminuir acentuadamente até uma possível estabilização em 30 minutos. Após 30 minutos a banda começa a apresentar um leve aumento de intensidade em sua banda característica e esse comportamento será estudado posteriormente.

[NaCl] = 50 mg/L

A eletrólise feita com a concentração de NaCl em 50 mg/L seguirá os mesmos procedimentos efetuados para a solução com concentração de 250 mg/L.

A seguir está mostrado o cromatograma das alíquotas da eletrólise na solução contendo 50 mg/L de NaCl.

Figura 58 – Cromatograma da amostra com variação de concentração de NaCl (150 mg/L) feita no CLAE.

Podemos notar que a diminuição dos picos característicos do hormônio no tempo de retenção de 23 minutos (pico 5) tem uma velocidade menor comparado aos anteriormente estudados. Isso pode ser devido à concentração de NaCl presente na solução. Já a formação de picos durante a eletrólise em tempos diferentes de 23 minutos continua, sendo que nessa análise os picos formados foram em 9,4 minutos (pico 3) e 13 minutos (pico 4), evidenciando a formação de algum produto de oxidação. A figura abaixo ilustra esses picos.

Figura 59 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 9,4 min.

Figura 60 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 13 min.

Observamos que os dois figuras que são representativos dos picos formados no cromatograma no decorrer da eletrólise apresentam características diferentes sendo que a figura 59 apresenta um crescimento até os 30 minutos de eletrólise e após isso ele se estabiliza indicando que a

formação do produto para de aumentar e se estabiliza, mas o mesmo não é degradado permanecendo dessa maneira na solução. Já a figura 60 ilustra um comportamento diferente sendo que apresenta um período de estabilidade durante os 10 primeiros minutos e logo após apresenta um crescimento agudo até os 30 minutos e logo após, esse crescimento é acompanhado de uma queda brusca indicando que nesse período o composto formado está sendo degradado, mostrando que o processo que é responsável pelo seu aparecimento se ministrado por um tempo maior também pode ser responsável pela sua degradação.

Feitas as análises em CLAE as amostras foram analisadas por UV-Vis. O figura a seguir ilustra o espectro da solução com concentração de 50 mg/L de NaCl.

Figura 61 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona em solução com concentração de NaCl de 50 mg/L. A varredura foi feita de 180 a 400 nm.

Notamos que a banda característica do hormônio está presente, mas notamos também que com o passar do tempo o decréscimo da intensidade da banda em comparação com as análises de concentrações anteriores é menor, evidenciando que a concentração de NaCl é um parâmetro importante no processo de eletrólise porque a presença desse sal em solução gera íons Cl^- , que irão reagir no meio gerando espécies oxidantes fortes que irão aumentar a eficiência do processo.

Para melhor exemplificar o decaimento da banda em 245 nm foi construído um gráfico de A0/A pelo tempo de eletrólise, sendo que o A0/A é o valor da absorbância na banda em 245nm mais alta dividida todas pelo maior valor de abs.

Figura 62 – Figura de (Abs em 245 nm/Abs) por tempo de eletrólise na solução com concentração de NaCl de 50 mg/L

A figura 62 mostra que durante o período da eletrólise ocorre realmente uma diminuição da banda característica do hormônio, reforçando os dados obtidos por CLAE que nos mostram que a concentração do composto diminui com o passar do tempo da eletrólise. Depois de 30 minutos há o aparecimento de um aumento da banda em 245nm que será estudada mais adiante.

Comparação entre os resultados obtidos nos diferentes valores de concentração de NaCl.

Para melhor visualização dos resultados obtidos e para uma melhor interpretação dos dados referentes à degradação com variação de temperatura foi construído um gráfico comparativo .

Figura 63 – figura comparativo entre os figuras de A0/A por tempo de eletrólise feito para as análises de CLAE com diferentes valores de concentração de NaCl, com densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} , temperatura de 25°C , valor de pH 3 e com concentração de $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

As comparações feitas entre as soluções com diferentes valores de concentração de NaCl ilustram um comportamento que no induz a concluir que existe uma concentração ótima de NaCl que ajuda na oxidação do hormônio com eficiência. Analisando os três picos juntamente notamos que quando a concentração é de 50 mg/L a eficiência do processo não é a melhor, em comparação com as outras duas concentrações, e, portanto a concentração do NaCl influencia diretamente na eficiência do processo. Quando analisamos os dois melhores resultados em termos de eficiência notamos que a concentração de 150 mg/L mostrou-se tão eficiente quanto a concentração de 250 mg/L,

dessa forma podemos concluir que a concentração de 150 mg/L é a melhor concentração a ser usada no processo em questão com os outros parâmetros associados, pois além de consumir menos reagente a concentração de cloreto na solução será menor, o que em termos ambientais é muito bom. Dessa forma podemos ter um processo com quantidades de cloreto em solução permitidas pelo Conama na resolução nº 357 de 2005,(permite 250 mg/L de Cl como valor máximo para a ser enquadrado nos padrões de classe 1 para águas doces) o que viabiliza a implantação do projeto em vias industriais.

3.4 - Oxidação eletroquímica com variação da densidade de corrente

A solução era composta por 250 mg/l de NaCl e 0,1 Mol/l de Na₂SO₄, o valor do pH foi fixado em 3. A temperatura foi controlada dentro do sistema e permaneceu em 25 °C todo o tempo de eletrólise.

Densidade de Corrente de 60 mA cm⁻²

O experimento realizado em pH 3 é idêntico a esse experimento já que os parâmetros em ambas as análises são os mesmos

Densidade de Corrente de 80 mA cm⁻²

A eletrólise realizada na densidade de corrente de 80 mA cm⁻² seguirão os mesmos procedimentos utilizados para a solução com densidade de corrente de 60 mA cm⁻².

A seguir está mostrado o cromatograma das alíquotas da eletrólise na solução onde a densidade de corrente aplicada foi de 80 mA cm⁻².

Figura 64 - Cromatograma da amostra com variação de densidade de corrente (80mA cm^{-2}) feita no CLAE.

A figura 64 nos mostra que no tempo de retenção do hormônio, após três minutos de eletrólise a concentração de hormônio na solução está abaixo dos limites de detecção da técnica, dessa forma essa densidade de corrente se mostra muito eficiente, mas o estudo da degradação com o tempo se torna um pouco complicado já que na segunda medida analisada (3min) é impossível de se concluir alguma coisa.

Para melhor compreensão foi feito o figura de A0/A por tempo de eletrólise para facilitar a interpretação das características dos picos.

Figura 65 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o decaimento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise quando se utiliza 80 mA cm^{-2} como valor de densidade de corrente.

Por outro lado notamos, como em todos os outros cromatogramas, que existe a formação de produtos de oxidação em outros tempos de retenção indicando a formação de produtos derivados da degradação do hormônio associados com os compostos presentes no meio, que certamente é o cloro. Os picos presentes aparecem nos tempo de 7,25 (pico 3) e 10,52 (pico 4) min. Esses picos demonstram claramente a reação entre produtos de degradação do hormônio e o cloro presente na solução. O figura abaixo ilustra o cromatograma aproximado onde os picos que estão se formando aparecem mais nítidos do que no cromatograma sem aproximação.

Figura 66 - Cromatograma ampliado da análise da amostra quando exposta a densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} nos tempos de retenção de 7,25 minutos (pico 3) e 10,52 minutos (pico 4).

Para uma visualização mais fácil foram construídos dois gráficos de A0/A dos picos que aparecem no decorrer da eletrólise.

Figura 67 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 7,25 min.

Figura 68 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 10,52 min.

Analisando as duas figuras notamos que as duas apresentam comportamentos diferentes com o passar do tempo de eletrólise. A primeira figura (figura 67) apresenta um aumento na intensidade de pico durante todos os 60 minutos de eletrólise, indicando que sua formação durante o tempo de eletrólise estipulado só aumenta e pode ser que se o tempo de eletrólise for maior, a formação do composto pode aumentar ainda mais; Já a segunda figura apresenta um comportamento diferente já que após 7 minutos de eletrólise o pico começa a ter uma diminuição na sua intensidade indicando que o produto que está sendo formado durante a eletrólise está sendo degradado durante a mesma, só que essa degradação não é completa já que após essa diminuição a concentração do mesmo no meio se estabiliza indicando que a sua concentração permanece constante e indicando também que o produto formado vai permanecer na mistura até o final da eletrólise, e pode ser que ele permaneça mesmo depois de um tempo maior de exposição da amostra a densidade de corrente aplicada.

As análises por CLAE foram seguidas pelas análises por UV-Vis. As análises a seguir foram feitas com os mesmos procedimentos adotados para todas as soluções com diferentes valores de densidade de corrente. Abaixo na figura 69 está mostrado o figura de absorbância pelo comprimento de onda da solução do hormônio em questão com valor de densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} .

Figura 69 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona com aplicação de 80 mA cm^{-2} . A varredura foi feita de 180 a 500 nm.

Ao analisarmos a figura notamos a presença da banda característica do hormônio em 245 nm, mas notamos também que a mesma banda decresce com o passar do tempo de eletrólise que também ela é deslocada suavemente para valores maiores de comprimento de onda. Para melhor ilustrar o decaimento da banda em 245 nm foi construído um gráfico de A_0/A pelo tempo de eletrólise, sendo que o A_0/A é o valor da absorbância na banda em 245nm mais alta dividida todas pelo maior valor de absorbância.

Figura 70 – Figura de (Abs em 245 nm/Abs) por tempo de eletrólise na solução com aplicação de densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} .

Ao estudarmos a figura 70 podemos observar que o decaimento da intensidade de banda durante a eletrólise acontece, evidenciando que os resultados obtidos por CLAE estão coniventes com os resultados obtidos por UV-Vis. Notamos que após certo tempo de eletrólise a intensidade de banda volta a aumentar, o que pode ser explicado pela presença de cloro no meio e que será explicado mais especificamente nos próximos tópicos.

Densidade de Corrente de 40 mA cm^{-2}

A eletrólise realizada na densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} seguirão os mesmos procedimentos utilizados para a solução com densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} .

A seguir está mostrado o cromatograma das alíquotas da eletrólise na solução onde a densidade de corrente aplicada foi de 40 mA cm^{-2} .

Figura 71 - Cromatograma da amostra com variação de densidade de corrente (40mA cm^{-2}) feita no CLAE.

A figura acima nos mostra que ocorreu uma diminuição drástica na intensidade de pico característico do hormônio ilustrando que a densidade de corrente aplicada foi satisfatória.

Para melhor compreensão foi feito o figura de A0/A por tempo de eletrólise para facilitar a interpretação das características dos picos.

Figura 72 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o decaimento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise quando se utiliza 40 mA cm^{-2} como valor de densidade de corrente.

Vemos que existe a formação de produtos de oxidação durante a eletrólise. Os picos presentes aparecem nos tempo de 7,2 (pico 4) e 10,37 (pico 5) min, tempos muito próximos dos que apareceram nos picos na densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} . Esses picos demonstram claramente a reação entre produtos de degradação do hormônio e o cloro presente na solução. O figura abaixo ilustra o cromatograma aproximado onde os picos que estão se formando aparecem mais nítidos do que no cromatograma sem aproximação.

Figura 73 - Cromatograma ampliado da análise da amostra quando exposta a densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} nos tempos de retenção de 7,2 minutos (pico 4) e 10,37 minutos (pico 5).

Para uma visualização mais fácil foram construídos dois gráficos de A0/A dos picos que aparecem no decorrer da eletrólise.

Figura 74 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 7,2 min.

Figura 75 – Figura de A0/A por tempo de eletrólise. Figura mostrando o aumento da intensidade de pico com o tempo de eletrólise no tempo de retenção de 10,37 min.

As duas figuras acima mostram comportamentos semelhantes até 30 minutos de eletrólise e após esse tempo cada uma apresenta a sua peculiaridade, já que nas duas figuras ocorre um aumento de intensidade de pico até os 30 primeiros minutos de eletrólise, após isso na figura 74 ocorre uma estabilização do pico, se mostrando estável até o final da eletrólise e na figura 75, após 30 minutos de eletrólise começa a ocorrer uma diminuição da intensidade de pico do composto formado sendo que se a eletrólise tivesse uma duração de tempo maior o produto formado poderia ser totalmente consumido na reação.

As análises por CLAE foram seguidas pelas análises por UV-Vis. As análises a seguir foram feitas com os mesmos procedimentos adotados para todas as soluções com diferentes valores de densidade de corrente. Abaixo na figura 70 está ilustrado o gráfico de absorvância pelo comprimento de onda da solução do hormônio em questão com valor de densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} .

Figura 76 - Espectro de UV-Vis do hormônio 17 α -metiltestosterona com aplicação de 40 mA cm^{-2} . A varredura foi feita de 180 a 500 nm.

A figura 76 nos indica que o hormônio está presente em solução e que com o passar do tempo de eletrólise a sua concentração em solução começa a diminuir já que a intensidade da banda começa também a diminuir. Notamos uma diminuição drástica na intensidade da banda, isso pode ser devido a alta densidade de corrente aplicada ao meio. Para melhor ilustrar o decaimento da banda em 245 nm foi plotado um gráfico de A_0/A pelo tempo de eletrólise, sendo que o A_0/A é o valor da abs na banda em 245nm mais alta dividida todas pelo maior valor de abs.

Figura 77 – Figura de (Abs em 245 nm) por tempo de eletrólise na solução com aplicação de densidade de corrente de 40 mA cm^{-2}

Ao analisarmos a figura 77 notamos que a diminuição do hormônio em solução é visível, o que reforça a teoria observada nas análises por CLAE que o método é eficiente e que ele consegue obter resultados satisfatórios tendo como referência o objetivo inicial proposto que é a degradação do desregulador endócrino, no caso, o hormônio.

Comparação entre os resultados obtidos nos diferentes valores de Densidade de Corrente.

Figura 78 - comparativo entre os figuras de A0/A por tempo de eletrólise feito para as análises de CLAE com diferentes valores de densidade de corrente.

Ao analisarmos a figura 78, comparativo entre todos as densidades de corrente usadas, notamos que todas apresentam uma eficiência consideravelmente boa baseando-se no intuito do experimento que é a degradação do hormônio em questão. O fato é qual a melhor em termos de degradação e também em termos de eficiência levando em conta o uso da energia elétrica. Se compararmos todos notamos que a densidade de corrente de 40 mA cm⁻² tem uma eficiência um pouco menor comparada as outras duas, mas se notarmos a densidade de corrente de 60 mA cm⁻² notamos que a sua eficiência em um curto intervalo de tempo se assemelha a eficiência da densidade de corrente de 80 mA cm⁻², dessa forma é mais conveniente usar a densidade de corrente de 60 mA cm⁻² já que a degradação tem uma eficiência satisfatória e em comparação com a densidade de corrente de 80 mA cm⁻² utiliza uma carga energética melhor, sendo mais viável economicamente.

3.5 - Análises com sulfito de sódio

As análises com sulfito de sódio foram realizadas com o intuito de se estudar o aumento da intensidade de banda apresentada nos espectros de UV-Vis das amostras analisadas. Segundo Dorfman [10] no mesmo comprimento de onda característico do hormônio o hipoclorito formado durante a eletrólise também absorve luz. Desta forma nota-se que a banda após apresentar decaimento, correspondente a degradação do hormônio, começa a se intensificar devido a formação do hipoclorito. Assim, ocorre um efeito sinérgico entre as bandas (do hormônio e do hipoclorito) e o sinal do espectro que não consegue diferenciar o qual porcentagem de absorção da banda é de cada composto, começa a aumentar sendo que os valores de absorção de ambos começa a aumentar, não podendo dessa forma estabelecer o exato momento em que o sinal da banda é proveniente dos dois compostos ou apenas de um deles, a não ser nas amostras iniciais.

Dessa forma foi feita uma solução contendo sulfito de sódio com o intuito de reagir o sulfito com o hipoclorito formado. Havendo o consumo para que a resposta das análises de UV-Vis decorrentes do processo apresentassem apenas as bandas provenientes do hormônio, podendo dessa forma obter uma precisão maior nas análises.

Seguindo a mesma linha de raciocínio foi então realizada a reação do sulfito com a solução colocando-os no mesmo recipiente e agitando o mesmo. Feita a mistura e conseqüentemente realizada a reação, essa nova solução foi analisada por UV-Vis e os resultados foram comparados com os espectros das amostras sem o sulfito para análise real da eficiência do processo.

Em virtude da grande quantidade de análises possuída, apenas algumas foram escolhidas para o estudo. Assim sendo três análises foram escolhidas aleatoriamente. As eleitas foram às amostras com pH3, com pH11 e com temperatura de 45°C. A seguir estão representados os figuras comparativos das amostras com e sem o sulfito em solução.

Figura 79 – figura comparativo entre a amostra com valor de pH3 na presença e na ausência de sulfito em solução.

Figura 80 – figura comparativo entre a amostra com valor de pH11 na presença e na ausência de sulfito em solução.

Figura 81 – figura comparativa entre a amostra com valor de temperatura de 45°C na presença e na ausência de sulfito em solução.

O que acontece na solução é que ela está saturada de íons ClO^- , com a adição do sulfito de sódio (Na_2SO_3) o mesmo se dissocia em Na^+ e em $(\text{SO}_3)^{-2}$ e a seguinte reação ocorre:

Dessa forma o ClO^- é consumido e não influencia na análise do composto.

3.6- Análises de Carbono Orgânico Total (COT)

Como planejamento inicial a análise de COT era uma das técnicas que seriam usadas para análise da eficiência do processo de oxidação, porém essa análise não foi possível, pois a quantidade de carbono na solução proveniente do hormônio era muito pequena e por isso ficava abaixo do limite de detecção do equipamento o que não permitiu uma análise esclarecedora. O equipamento

de análise de COT tinha como limite de detecção 4 ppm e a solução apresentava 1,59 ppm de C.

Hormônio – $C_{20}H_{30}O_2$

Supondo que o hormônio apresentasse 100% de pureza:

Uma solução de 2 ppm do hormônio:

$$\frac{2 \times 10^{-3} \text{ g de } C_{20}H_{30}O_2}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol de } C_{20}H_{30}O_2}{302 \text{ g de } C_{20}H_{30}O_2} \times \frac{20 \text{ mol de C}}{1 \text{ mol de } C_{20}H_{30}O_2} \times \frac{12 \text{ g de C}}{1 \text{ mol de C}} = 1,59 \text{ ppm C}$$

CAPÍTULO IV

4 - CONCLUSÕES

Analizando todas as condições impostas ao sistema e ajustando todas para melhor eficiência do processo de degradação notamos que cada parâmetro analisado pode ser mais eficiente nas condições impostas se todas as melhores condições de cada um dos parâmetros fossem somadas de maneira sinérgica para melhor desempenho, tanto no processo degradativo como melhor desempenho para sua implementação em processos de tratamentos de efluentes visando estabelecer vias econômicas coerentes para facilitação da implementação da técnica.

Com os resultados obtidos podemos concluir que as melhores condições de degradação, aplicadas a esse efluente nessas condições impostas, seria uma degradação onde o pH da solução dever ser ácido, com valor aproximadamente igual a 3, a concentração de NaCl utilizada deve ser de 250 mg/L, a temperatura deve ser igual a 25 °C e a densidade de corrente usada deve ser igual a 60 mA cm⁻². Isso tudo levando em conta que os experimentos foram realizados em um reator de bancada em uma escala pequena, diferentemente se fosse utilizado em reatores maiores, para aplicações em tratamento de efluentes. Para a adaptação da técnica para escalas maiores existe a necessidade da adaptação de todos os parâmetros para escalas

maiores, mas podendo sempre manter a proporção utilizada no processo experimental de bancada.

Fazendo uma análise mais detalhada sobre a atuação do pH na degradação eletrolítica podemos notar que na figura 8 podemos vermos que em pH3 as espécies presentes são HClO (ácido hipocloroso) e Cl_2 , sendo que a espécie HClO é predominante nessa faixa de pH. Já em pH7 as espécies presentes são HClO e ClO^- , sendo que a espécie HClO ainda é predominante em relação ao ClO^- . Já em pH11 as espécies presentes são ClO^- e HClO (as mesmas que em pH7), sendo que a espécie ClO^- é predominante em relação a HClO.

Sabendo que o valor do potencial de oxidação da espécie HClO é igual a 1,49 V/EPH, e que o valor de potencial de oxidação da espécie ClO^- é igual a 0,89 V/EPH podemos notar que o ácido hipocloroso se apresenta mais eficiente para oxidação do que o íon hipoclorito.

Nota-se que em pH3 a presença da espécie oxidante mais forte (HClO) é maior o que acarreta assim em uma degradação mais eficiente quando comparado com valores maiores de pH.

Sendo assim, o melhor pH na oxidação anódica do MT nestas condições foi determinado como 3,00.

Analisando a densidade notamos que a densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} tem uma eficiência um pouco menor comparada as outras duas, mas se notarmos a densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} notamos que a sua eficiência em um curto intervalo de tempo se assemelha a eficiência da densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} , dessa forma é mais conveniente usar a densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} já que a degradação tem uma eficiência satisfatória e em comparação com a densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} utiliza uma carga energética menor, sendo mais viável economicamente.

Analisando as temperaturas nota-se que a eficiência da temperatura de 25°C é a mais viável, sendo que essa temperatura é facilmente obtida (próximo a temperatura ambiente) e é mais fácil para ser controlada. Outra vantagem é que a energia térmica utilizada seria menos o que facilita a utilização desse processo de eletrólise.

Em todas as temperaturas o resultado foi satisfatório sendo que o gráfico acima mostra esse comportamento. Dependendo do processo qualquer uma

das temperaturas pode ser usada. Pois durante a eletrólise a energia térmica do sistema aumenta e se o controle não se fizer necessário os resultados mostram que a eficiência do processo continuará satisfatória dentro dos padrões utilizados.

Quando analisamos a concentração de NaCl notamos que a 50 mg/L a eficiência do processo não é a melhor, em comparação com as outras duas concentrações, e, portanto a concentração do NaCl influencia diretamente na eficiência do processo. Quando analisamos os dois melhores resultados em termos de eficiência notamos que a concentração de

150 mg/L mostrou-se tão eficiente quanto a concentração de 250 mg/L, dessa forma podemos concluir que a concentração de 150 mg/L é a melhor concentração a ser usada no processo em questão com os outros parâmetros associados, pois além de consumir menos reagente a concentração de cloreto na solução será menor, o que em termos ambientais é muito bom.

Dessa forma podemos ter um processo com quantidades de cloreto em solução permitidas pelo Conama na resolução nº 357 de 2005,(permite 250 mg/L de Cl como valor máximo para a ser enquadrado nos padrões de classe 1 para águas doces) o que viabiliza a implantação do projeto em vias industriais.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AZEVEDO, E.B. Poluição vs. Tratamento de Água: Duas Faces da Mesma Moeda. **Química Nova na Escola**, Brasil, v. 5, n. 10, p. 9-13, 1999.
2. LORI A. SPRAGUE AND WILLIAM A. BATTAGLIN. Wastewater Chemicals in Colorado's Streams and Ground Water. **USGS, Colorado water science center**. 2002
3. D.M. BILA, M. DEZOTTI, **Química Nova**, 30 (2007) 651-666.
4. M.L. RIBEIRO, C. LOURENCETTI, S.Y. PEREIRA, M.R.R. MARCHI, **Química Nova**, 30 (2007) 688-694.
5. G. GHISELLI, W.F. JARDIM, **Química Nova**, 30 (2007) 695-706.
6. WHO (World Health Organization), Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors,
www.who.int/ipesp/publications/newissues/endocrine_disruptors, 2002
7. VANDER, SHERMAN & LUCIANO; Endocrine System: Introduction, McGraw Hill)
8. AMABIS & MARTHO. **Conceitos de Biologia**, Volume 2. São Paulo, Editora Moderna, 2001.
9. CÉSAR & CEZAR. **Biologia 2**, São Paulo, Ed Saraiva, 2002
10. Lavin, Norman.; **Manual of endocrinology and metabolism** , 2nd ed. 1994
11. COLBORN, T; DUMANOSKII, D; MYERS, J.P. (1997). **O Futuro Roubado**, Porto Alegre: L&PM.
12. CULCLASURE, DAVID F., **Sistema endócrino**, 1973

13. Williams textbook of endocrinology, Jean D. Wilson pp. 535, 887
14. SILVA, P.R.P.;DANIELSKI R.; CZEPIELEWSKI, M.A.; Esteróides Anabolizantes no Esporte. **Revista Brasileira de Medicina no Esporte**, São Paulo, v.8, n.6, p.235-246, Nov/Dez.
15. CARVALHO, E.D.; FORESTI, F. (1996). Reversão de sexo em tilápia-do-Nilo, *Oreochromis niloticus* Trewavas, 1983, induzida por 17-alfa-metiltestosterona: proporção de sexo e histologia das gônadas. **Revista brasileira de Biologia**, São Carlos, v.56, n.2, p,249-262, maio.
16. GABRIEL NETO, ANTONIO., **Reversão sexual de larvas de tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*) por meio de banhos de imersão**, 2006, Trabalho de conclusão de curso
17. M. AURIOL, Y. FILALI-MEKNASSI, R.D. TYAGI, C.D. ADAMS, R.Y. SURAMPALLI, Endocrine disrupting compounds removal from wastewater: a new challenge, **Process Biochemistry**, 41 (2006) 525-539
18. FILHO R. W. R., ARAÚJO J. C., VIEIRA E. M., Hormônios Sexuais Estrógenos: Contaminantes Bioativos, **Química Nova**, Vol. 29, No. 4, 817-822, 2006
19. GUIMARÃES T. S. DUARTE R. G., Detecção e quantificação dos hormônios sexuais 17 B -estradiol (E2), estriol (E3), estrona(E1) e 17 α -etinilestradiol(E2) em água de abastecimento: Estudo de caso na cidade de São Carlos, com vistas ao saneamento ambiental. **24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**.
20. MURUGANANTHAN. M., YOSHIHARA. S., RAKUMA. T., UEHARA, N., SHIRAKASHI. T., Electrochemical degradation of 17 β -estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode. **Electrochimica Acta** 52 (2007) p. 3242-3249.
21. BOCKRIS, J. O'M., CONWAY. B. E, **Modern Aspects of Electrochemistry**, Vol .1, London 1954

22. L.M. DORFMAN, G.E. ADAMS, **Reactivity of the Hydroxyl Radical**, **National Bureau of Standards**, Report No. NSRDS-NBS-46 (1973).
23. FENG. Y., SMITH D.W., BOLTON J.R., Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCL and OCL⁻) with 254 nm ultraviolet light. **Journal of Enviromental & Science** 6, p. 277-284, 2007.
24. W.H. GLAZE, K.W. KANG, D.H. CHAPIN, "The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide, and Ultraviolet Radiation", **Ozone Science and Engineering**, 9 (1987) 335-352.
25. V. BELGIORNO, L. RIZZO, D. FATTA, C.D. ROCCA, G. LOFRANO, A. NIKOLAOU, V. NADDEO, S. MERIC, **Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatlysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse**, *Desalination*, 215 (2007) 166-176.
26. K. RAJESHWAR, J.G. IBANEZ, G.M. SQWAIN, *Electrochemistry and the environment*, **Journal of Applied Electrochemistry.**, 24 (1994) 1077-1091.
27. K. JÜTNER, U. GALLA, H. SCHMIEDER, *Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry*, **Electrochemic Acta**, 45 (2000) 2575-2594.
28. F.C. WALSH, *Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion*, **Pure and Applied Chemistry.**, 73 (2001) 1819-1837.
29. G. CHEN, *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. **Separation and Purification Technology**, 28 (2004) 11-41.
30. G.R.P. MALPASS, **Eletro-oxidação de aldeídos sobre ânodos do tipo dimensionalmente estáveis**. Tese (doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (2004).

31. TATAPUDI. P.; FENTON, J. M. Electrolytic Processes for Pollution Treatment and Pollution Prevention. **Advances in Electrochemical Science and Engineering**, v. 4, 1994.
32. AJESHWAR. K.; IBANEZ, J. Environmental electrochemistry fundamentals and applications in pollution abatement. **Academic Press**. p.176, 1997.
33. TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**. v.45, p.2377, 2000.
34. MATTHEWS, M.A. Green electrochemistry. Examples and challenges **Pure and Applied Chemistry**. v.73, n. 8, p. 1305–1308, 2001.
35. COMNINELLIS, Ch.; DE BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. **Journal de chimie physique**, v.9, p.673, 1996.
36. MALPASS, G.R.P.; MIWA, D.W.; MORTARI, D.A.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of the chloride concentration. **Water Research**. v.41. p.2969-2977, 2007.
37. ANDRADE, L.S.; RUOTOLO, L.A.; ROCHA FILHO, R.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S.R.; INIESTA, J.; GARCIA, V.; MONTIEL, V. On the performance of Fe and Fe,F doped Ti–Pt/PbO₂ electrodes 3 in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated 4 textile wastewater. **Chemosphere**. v. p. , 2006.
38. M. PECHINI, **Method of preparing lead and alkaline earth titanates e niobates and coated method using the same to form a capacitor.**, US Patent 3,330, 697, p.71-91, 1997
39. ANDRADE, L.S. **Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados**. Tese (doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

40. AMADELLI, R.; VELICHENKO, A.B.; TONDELLO, E.; ARMELAO, L.; et al. Ion bombardment of PbO₂ films: water influence of cluster production. **International Journal of Mass Spectrometry**. v.180, p.309, 1998.
41. HALL, S.B.; KHUNDAISH, E.A.; HART, A.L. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part I: an adsorption controlled mechanism. **Electrochimica Acta**, v.43, p.579, 1998.
42. HALL, S.B.; KHUNDAISH, E.A.; HART, A.L. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part II: effect of potential. **Electrochimica Acta**, v.43, p.2015,
43. D.W. MIWA, G.R.P. MALPASS, S.A.S. MACHADO, A.J. MOTHEO, Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes, **Water Research**, 40 (2006) 3281-3289.
44. L. CODOGNOTO, S.A.S. MACHADO, L.A. AVACA, *Selective oxidation of pentachlorophenol on diamond electrodes*. **Journal of Applied Electrochemistry**., 33 (2003) 951-957.