

## Estudo e Caracterização Eletroquímica do Estrogênio Natural 17 $\beta$ -Estradiol Utilizando um Eletrodo de Diamante Dopado com Boro

Adriana A. Almeida<sup>1</sup>, Ricardo F. Brocenshi<sup>2</sup>, Romeu C. Rocha Filho<sup>2</sup>, Sonia R. B. Rocha<sup>2</sup>, Nerilso Bocchi<sup>2</sup>.

1. Estudante de IC da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar; [adriana.quimica012@gmail.com](mailto:adriana.quimica012@gmail.com)
2. Pesquisador do Departamento de Química da UFSCar – São Carlos.

Palavras Chave: 17 $\beta$ -Estradiol, eletroanalítica, DDB.

### Introdução

O desenvolvimento urbano e industrial proporcionou ao homem uma crescente utilização de produtos caracterizados como poluentes emergentes, tais como inseticidas, fármacos e hormônios naturais e sintéticos, que são frequentemente lançados nas redes de esgoto e efluentes. Em alguns casos, esses produtos são classificados como compostos desreguladores endócrinos (CDE), ou seja, são capazes de afetar os seres vivos a partir de modificação de suas funções hormonais, mesmo que em concentrações da ordem de microgramas por litro ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) ou inferiores.<sup>[1]</sup>

A água potável pode ser uma relevante fonte de exposição aos CDEs, visto que muitos desses produtos podem contaminar tanto águas superficiais quanto do subsolo. Outro agravante está relacionado ao fato destes contaminantes não serem totalmente removidos por meio dos métodos convencionais de tratamento de água.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo o estudo e caracterização eletroquímica do 17 $\beta$ -estradiol (E2) utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), a fim de propor um método eletroanalítico para a detecção deste CDE. Para isso foram analisadas diversas condições, entre elas o eletrólito de suporte e a influência do pH.

### Resultados e Discussão

Com o estudo do eletrólito foi possível verificar que o mecanismo de oxidação da molécula poderia ser determinado a partir da variação de pH, devido a influência da cinética de transferência de elétrons.

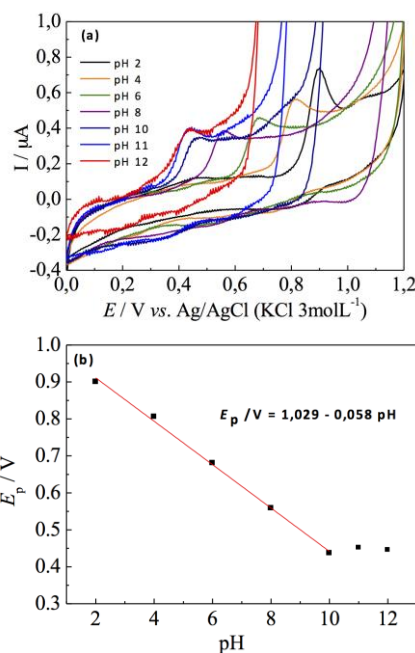
Para isto, utilizou-se uma configuração de célula de três eletrodos, em que o diamante dopado com boro foi usado como eletrodo de trabalho, Ag/ AgCl (3 M) como eletrodo de referência e platina como contra-eletrodo. Realizou-se voltametrias cíclicas com velocidade de varredura de 100  $\text{mV s}^{-1}$  em uma faixa de potencial de 0 a 1,2 V.

O pH da solução tampão de Britton-Robinson, utilizada como eletrólito de suporte, foi variado entre 2 e 12. Para cada medida foram adicionadas alíquotas de 17 $\beta$ -estradiol resultando em uma concentração de 4  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

Os perfis voltamétricos da molécula de E2 para diferentes valores de pH são mostrados no gráfico 1(a), nos quais pode-se verificar somente o pico relacionado à oxidação, caracterizando o sistema como irreversível, ou seja, não há pico de redução ao inverter a velocidade de varredura. Observa-se ainda que, com o aumento do pH, ocorre um deslocamento do potencial de pico para regiões mais negativas com uma redução gradativa da intensidade da corrente de pico. No entanto, para  $\text{pH} \geq 10$  a corrente e o potencial de oxidação permanecem constantes. A mudança no coeficiente angular da reta  $E_p$  vs. pH para  $\text{pH} \geq 10$  (gráfico 1(b)) é consistente com o valor do  $\text{p}K_a$  do 17 $\beta$ -estradiol (10,71), tendo em vista que nestas condições a molécula de E2 encontra-se dissociada.

A partir da equação da reta do gráfico 1(b) é possível estabelecer uma relação entre pH e a equação de Nernst,

o que contribui para definir o número de elétrons e prótons presentes na oxidação do 17 $\beta$ -estradiol indicando o mecanismo da reação.



**Gráfico 1:** (a) Voltamogramas cíclicos ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) para 17 $\beta$ -estradiol 4,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  variando-se o pH entre 2 e 12, utilizando um eletrodo de DDB tratado anódica e catódicamente. (b) Variação do potencial de pico de oxidação do 17 $\beta$ -estradiol em função do pH do eletrólito de suporte. Área geométrica do eletrodo 0,32  $\text{cm}^2$ .

### Conclusões

Com base nos resultados obtidos foi possível estabelecer uma relação entre o pH e a equação de Nernst, o que permitiu determinar que o número de elétrons envolvidos na oxidação é igual ao número de prótons. A partir disto pôde-se confirmar o mecanismo de oxidação de E2 previamente proposto por NGUNDI *et al.*,<sup>[2]</sup> que, utilizando GC/MS, concluíram que a oxidação da molécula não-dissociada envolvia dois elétrons, enquanto que para a molécula dissociada apenas um elétron.

### Agradecimentos

Agradece-se ao Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE) e ao Ministério da Educação (MEC) pelo incentivo à pesquisa e pela bolsa concedida.

[1] AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. "Remoção de Fármacos e desreguladores endócrinos em estação de tratamento de esgoto". *Eng. Sanit. Ambient.*, **18**: 2013

[2] NGUNDI, M. M.; SANDIK, O. A.; YAMAGUCHI, T. & SUYE, S. "First comparative reaction mechanisms of 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -ethynylestradiol, and bisphenol A". *J. Chem. Eng. Data*, **51**:879, 2006