



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-  
REI  
Departamento de Ciências Naturais  
Campus Dom Bosco, Praça Dom  
Helvécio, 74, Fábricas, São João Del-  
Rei - MG CEP 36301-160  
Secretaria: Sala A-2.17 Tel: (32) 3371-  
2472  
e-mail: [ppgmq@ufsj.edu.br](mailto:ppgmq@ufsj.edu.br)



**PROGRAMA  
DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MULTICÊNTRICO  
EM QUÍMICA  
DE MINAS GERAIS**

SAMIRA GABRIELA DE ALMEIDA ARAUJO

## **DEGRADAÇÃO DE 17- $\alpha$ -ETINILESTRADIOL POR MEIO DE ELETRO- OXIDAÇÃO COM PENTÓXIDO DE VANÁDIO**

São João del-Rei

2018

SAMIRA GABRIELA DE ALMEIDA ARAUJO

## **DEGRADAÇÃO DE 17- $\alpha$ -ETINILESTRADIOL POR MEIO DE ELETRO- OXIDAÇÃO COM PENTÓXIDO DE VANÁDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elidia Maria Guerra

Co-orientador: Prof. Dr. Dane Tadeu Cestarolli

São João del-Rei

2018

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A658d Araujo, Samira Gabriela de Almeida.  
DEGRADAÇÃO DE ETINILESTRADIOL POR MEIO DE ELETRO  
OXIDAÇÃO COM PENTÓXIDO DE VANÁDIO / Samira Gabriela  
de Almeida Araujo ; orientadora Elidia Maria Guerra;  
coorientador Dani Tadeu Cestarolli. -- Ouro Branco,  
2018.  
59 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação  
Multicêntrico em Química de Minas Gerais) --  
Universidade Federal de São João del-Rei, 2018.

1. Degradação. 2. Etinilestradiol. 3.  
V205/ITO/PET. 4. Eletrodo de Platina. 5. Eletro  
oxidação. I. Guerra, Elidia Maria, orient. II.  
Cestarolli, Dani Tadeu, co-orient. III. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI  
Departamento de Ciências Naturais  
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 –  
Fábricas, São João del-Rei – MG CEP 36301-160  
Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-5143  
E-mail: ppgmq@ufs.edu.br



**PROGRAMA  
DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MULTICÊNTRICO  
EM QUÍMICA  
DE MINAS GERAIS**

Ouro Branco, 06 de agosto de 2018.

A dissertação “**Degradação de 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol por meio de Eletrooxidação com Pentóxido de Vanádio**”, elaborada por **Samira Gabriela de Almeida Araujo** e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora, foi aceita pelo Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal de São João del-Rei como requisito parcial à obtenção do título de

### MESTRE EM QUÍMICA

#### BANCA EXAMINADORA:

\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Elidia Maria Guerra  
(Orientadora)

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Arnaldo César Pereira – UFSJ

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rogerio de Oliveira - IFMG

Dedicado a:

Minha mãe Madalena pela sua presença constante em minha vida. Ao meu pai Fernando pela confiança. As minhas irmãs Barbara, Anelise e Tainara, pelo amor compartilhado. Vocês são as pétalas que faltam no meu trevo de quatro folhas. A minha avó Araci pelas noites de sono perdidas em preocupação com minha saúde. E a minha psicóloga Cecília que me deu o impulso final para terminar esse trabalho de pesquisa, me mostrando que tenho que ser 10 na vida, pois o “essencial é invisível aos olhos” - O Pequeno Príncipe.

## Agradecimentos

Primeiramente a Deus, que é meu grande e verdadeiro Pai, aquele me concede gratuitamente sabedoria, inteligência e saúde para enfrentar os desafios de cada dia.

A minha mãe Madalena que é a pessoa mais importante do mundo, minha linda, minha tudo, que sempre me apoia e me incentiva a seguir e enfrentar meus desafios diários.

A meu pai Fernando que sempre acreditou na minha vitória e me transmite todos os dias alto confiança.

A minha avó Araci pelo cuidado e amor para comigo.

As minhas irmãs Barbara, Anelise e Tainara, meu tudo, presente mais belo que Deus podia me dar, completa comigo meu trevo de quatro folhas.

Aos amigos e familiares pelo carinho e paciência.

Aos meus colegas de laboratório, principalmente, meu amigo Bruno L. Silva, por sempre acreditar em mim e me incentivar a terminar mais essa etapa importante da minha vida, amigo que merece toda bonança, sucesso e felicidades que o mundo possa lhe oferecer.

A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elidia M. Guerra e meu Co-orientador Prof. Dr. Dane Tadeu Cestarolli pelo conhecimento transmitido durante a realização deste trabalho.

Ao PPGMQ pela oportunidade única que me proporcionou para ser mestre e por todas as experiências trocas e apresentadas.

“Sucinta Vida  
A água poluída  
Por elementos nocivos e prejudiciais  
Tudo o que na água se movia  
Morto agora na beira-mar jazia  
Então,  
Lembrei-me da riqueza  
Da grandeza  
Que o homem produzia  
Como se fosse natural  
Como se fosse fácil dizer  
Mas estamos  
Botando tudo a perder.”

Brenon Salvador

## RESUMO

O processo de eletro-oxidação, utilizado com a finalidade de degradar o hormônio etinilestradiol (EE2), foi realizado por meio da montagem de uma célula eletroquímica. Em um primeiro momento, utilizou-se um eletrodo de trabalho contendo  $V_2O_5$ /ITO/PET e, em um segundo momento, utilizou-se um eletrodo comercial de platina. O processo eletroquímico, realizado por meio da técnica de voltametria cíclica (VC), na ausência e na presença do hormônio EE2 foi realizado, para assim, acompanhar o comportamento dos eletrodos de trabalho em contato com o analito de interesse EE2. Por meio de voltamogramas cíclicos foi verificado que a oxidação do EE2 ocorreu em um potencial de -0,9 V vs ECS para eletrodo de trabalho contendo  $V_2O_5$ /ITO/PET e em um potencial de -0,8 V vs ECS para eletrodo de trabalho comercial de platina. Esses potenciais de oxidação foram fixados no processo de cronoamperometria, técnica escolhida para eletrooxidação do hormônio EE2. Essa etapa de eletro-oxidação teve duração máxima de 60 min. Para tanto, foram retiradas alíquotas do eletrólito contendo EE2, no tempo 0s (antes de se iniciar o processo de eletro-oxidação) e após 60 min. Essas alíquotas foram analisadas por técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Nas alíquotas analisadas por meio de HPLC verificou-se que houve oxidação do EE2 em aproximadamente 70% quando exposto ao eletrodo de trabalho fabricado com  $V_2O_5$ /ITO/PET, e 65% quando em contato com o eletrodo de trabalho comercial de platina, comprovando assim, que o processo de eletro-oxidação, proposto por esse trabalho, é adequado para degradar parcialmente o hormônio EE2.

Palavras-chave: Degradação; Etinilestradiol;  $V_2O_5$ /ITO/PET; eletrodo de platina; eletro-oxidação.



## ABSTRACT

The electro-oxidation process, used for the purpose of degrading the hormone ethinylestradiol (EE2), was performed by means of the assembly of an electrochemical cell. Initially, a working electrode containing V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / ITO / PET was used and, in a second moment, a commercial platinum electrode was used. The electrochemical process, performed using the cyclic voltammetry (VC) technique, in the absence and presence of the EE2 hormone, was performed to follow the behavior of the working electrodes in contact with the analyte of interest EE2. By means of cyclic voltammograms it was verified that EE2 oxidation occurred at a potential of -0.9 V vs ECS for working electrode containing V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / ITO / PET and at a potential of -0.8 V vs ECS for working electrode commercial platinum. These oxidation potentials were fixed in the chronoamperometry process, a technique chosen for electrooxidation of the EE2 hormone. This electro-oxidation step had a maximum duration of 60 min. For this, aliquots of EE2-containing electrolyte were removed at time 0s (before starting the electro-oxidation process) and after 60 min. These aliquots were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) technique. In the aliquots analyzed by means of HPLC, it was verified that there was oxidation of the EE2 by approximately 70% when exposed to the working electrode manufactured with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / ITO / PET, and 65% when in contact with the commercial working electrode of platinum, thus proving, that the electro-oxidation process, proposed by this work, is adequate to partially degrade the EE2 hormone.

Keywords: Degradation; Ethinylestradiol; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO/PET; platinum electrode; electro-oxidation.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	Composto de Desregulação Endócrina (CDE).....	4
2.2	17 $\alpha$ -Ethinilestradiol (EE2).....	6
2.3	Pentóxido de Vanádio ( $V_2O_5$ ).....	9
2.4	Processos de Degradação do 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol .....	16
3	OBJETIVO .....	25
3.1	Objetivo Geral .....	25
3.2	Objetivos Específicos .....	25
4	METODOLOGIA .....	25
4.1	Obtenção do Pentóxido de Vanádio ( $V_2O_5$ ).....	25
4.2	Difração de Raios-X .....	27
4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	28
	Técnicas Eletroquímicas .....	28
4.4	.....	28
4.5	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC .....	30
5	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	31
5.1	Difração de raios-X.....	31
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	32
5.3	Técnicas Eletroquímicas .....	33
5.4	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - HPLC.....	41
6	CONCLUSÃO .....	52
7	PERSPECTIVAS.....	53

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas de contaminação do meio ambiente por CDE <sup>24</sup> .....	5
Figura 2 – Estrutura do EE2 .....	7
Figura 3 – Estrutura Química da Estrona (A) e do Etinilestradiol (B) .....	8
Figura 4 – Principais minerais retirados do meio ambiente que contém vanádio <sup>43</sup> ...	10
Figura 5 – Reação da primeira etapa de obtenção do ácido sulfúrico utilizando V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	11
Figura 6 – Reação de obtenção do ácido sulfúrico .....	11
Figura 7 – Etapas de regeneração do catalisador V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	12
Figura 8 – Estrutura das camadas de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .nH <sub>2</sub> O <sup>8</sup> .....	13
Figura 9 – Distâncias, em Å, entre as ligações V–O no V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>63</sup> .....	14
Figura 10 – Estrutura do xerogel de pentóxido de vanádio (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .nH <sub>2</sub> O) <sup>43</sup> .....	15
Figura 11 – Possíveis locais de ataque do O <sub>3</sub> à molécula de EE2 17α-etinilestradiol <sup>42</sup> .....	17
Figura 12 – Subprodutos propostos para a oxidação de 17-α-Etinilestradiol (EE2), por meio dos POA's utilizando como agente oxidativo o O <sub>3</sub> <sup>73</sup> .....	18
Figura 13 – Fórmulas estruturais dos subprodutos gerados na degradação do EE2 <sup>81</sup> . .....	19
Figura 14 – Rota de degradação proposta para EE2 por fotocatalise heterogênea (UV-C/TiO <sub>2</sub> e UV-A/TiO <sub>2</sub> ) e fotólise (UV-C) <sup>81</sup> . .....	21
Figura 15 – Esquema de oxidação indireta que ocorre no ânodo para degradação de compostos orgânicos <sup>94</sup> .....	24
Figura 16 – Etapas de obtenção do pentóxido de vanádio: 1 coluna contendo a resina de troca catiônica, 2 percolação de uma solução de metavanadato de amônio sendo percolada na coluna de troca catiônica, 3 continuação da percolação da solução de metavanadato de amônio, 4 final do processo de percolação da solução de metavanadato de amônio na coluna de troca catiônica, 5 obtenção do ácido polivanádico e 6 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .nH <sub>2</sub> O .....	26
Figura 17 – Ilustração do processo de deposição de filmes por meio da técnica de casting .....	27

Figura 18 – Montagem da célula eletroquímica contendo um eletrodo de referência de ECS, um contraeletrodo de fio de platina e um eletrodo de trabalho de ITO/PET, contendo $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , mergulhados em 50ml do eletrólito suporte. ....	29
Figura 19 – Difratoograma da amostra de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .....	32
Figura 20 – Imagem da superfície do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ em diferentes magnitudes de ampliação.....	32
Figura 21 – Voltamogramas, obtidos para o eletrodo, contendo $V_2O_5$ /ITO/PET, PBS (pH=8,04) e CPC( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ), na ausência do analito EE2, realizados no intervalo de potencial de -1,3 a -0,8 V vs ECS. ....	35
Figura 22 – VC realizado no eletrodo de trabalho ( $V_2O_5$ /ITO/PET) contendo PBS (pH=8,04) e CPC( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ), na ausência do analito EE2 (Linha preta) e VC realizado no eletrodo de trabalho ( $V_2O_5$ /ITO/PET), contendo PBS (pH=8,04)/CPC ( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) na presença do analito de EE2, na concentração de $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> (Linha vermelha). ....	36
Figura 23 – Curva Cronoamperométrica de tempo por corrente, obtida pelo contato do eletrodo de trabalho ( $V_2O_5$ /ITO/PET), contendo PBS (pH=8,04) e CPC( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) e EE2, na concentração de $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .....	38
Figura 24 – VCs realizados no eletrodo de trabalho de platina, frente ao eletrólito contendo PBS (pH=8,04) e CPC ( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ), sem EE2.....	39
Figura 25 – VC utilizando eletrodo de platina contendo PBS (pH=8,04) e CPC ( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) com e sem EE2 ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ).....	40
Figura 26 – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04) CPC ( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) antes de se iniciar o processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo de trabalho de $V_2O_5$ /ITO/PET .....	42
Figura 27 – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ), ao final do processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo de trabalho de $V_2O_5$ /ITO/PET. ....	43
Figura 28 – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ), antes de se iniciar o processo de oxidação do EE2 (pico linha azul) e no final do processo de oxidação do EE2 (pico linha verde). Utilização do eletrodo de trabalho de $V_2O_5$ /ITO/PET. ....	44

Figura 29 – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ), antes de se iniciar o processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo de trabalho comercial de platina.....	45
Figura 30 – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) ao final do processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo de trabalho comercial de platina. ....	46
Figura 31 – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1,10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) antes de se iniciar o processo de oxidação do EE2 (pico linha azul) e no final do processo de oxidação do EE2 (pico linha verde). Utilização do eletrodo de trabalho comercial de platina. ....	47
Figura 32 – Possível subproduto da oxidação do EE2 por meio do eletrodo de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ITO/PET .....	51
Figura 33 – Possível subproduto da oxidação do EE2 por meio do eletrodo de platina (Pt) <sup>4</sup> .....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Áreas dos picos gerados nos cromatogramas, realizados nas alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ), do início ao final do processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo de trabalho de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ITO/PET.....	43
Tabela 2 – Áreas dos picos gerados nos cromatogramas realizados nas alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ), do início ao final do processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo comercial de platina. ....	46
Tabela 3 – Tabela de custos comparando preço entre o de trabalho fabricado com V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ITO/PET e o eletrodo de trabalho comercial de Platina.....	48

## LISTA DE ABREVIações

- CDE** – Compostos de Desregulação Endócrina  
**HPLC** – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência  
**VC** – Voltametria Cíclica  
**CPC** – Cloreto de Cetil Piridínio  
**ECS** – Eletrodo de Calomelano Saturado  
**EE2** – Etinilestradiol  
**E1** – Estrona  
**ETEs** – Estação de Tratamento de Efluentes  
**ITO** – Óxido de estanho dopado com índio  
**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura  
**NO<sub>x</sub>** – Óxido de Nitrogênio  
**(OH<sup>•</sup>)** – Radical Hidroxila  
**PET** – Poli (tereftalato de etileno)  
**POA** – Processo de Oxidação Avançada  
**SCR** – Redução catalítica seletiva  
**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O** – Pentóxido de Vanádio Xerogel  
**UV** – Radiação Ultravioleta  
**UV-C** – Radiação Ultravioleta faixa de comprimento de onda de 100 a 280nm

## 1 INTRODUÇÃO

Problemas ambientais têm se tornado cada vez mais alvo de investigação na atualidade. Isto se deve a fatores como o crescimento populacional e o aumento da produção industrial para atender a essa demanda. Estes fatores contribuem para uma crescente geração de resíduos, cujo maior impacto é devido ao surgimento de novas substâncias, conhecidas como poluentes emergentes, que não possuem limites de concentração estabelecidos por lei, nem para o descarte em corpos receptores, nem para o consumo. Devido a isso, pesquisas na área da Química Ambiental<sup>1,2,3</sup> estão sendo direcionadas aos estudos de métodos de detecção, monitoramento, quantificação, seleção, tratamento, degradação e remoção de substâncias químicas, incluindo os poluentes emergentes, que causam impactos negativos ao meio ambiente e que são resistentes a vários processos de tratamento.

Dentre as substâncias químicas poluentes se destacam alguns fármacos como os compostos de desregulação endócrina (hormônios), os antibióticos, os anestésicos, os anti-inflamatórios, entre outros, sendo eles frequentemente encontrados, em concentrações na faixa de micrograma por litro e nanograma por litro ( $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ ), nos efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE's) e nas águas naturais (superficiais, subterrâneas e águas potáveis)<sup>1,2</sup>.

Dos fármacos supracitados, os compostos de desregulação endócrina (CDE) constituem em compostos químicos que têm a capacidade de assumir a função de um hormônio natural dos seres vivos, ou inibir seu funcionamento normal, causando assim, alteração na resposta do sistema endócrino, levando a um prejuízo da saúde do organismo<sup>4</sup> e afetando o equilíbrio hormonal de várias espécies, incluindo seres humanos e animais<sup>5</sup>.

Um exemplo de CDE é o estrogênio 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol (EE2), substância capaz de desregular o sistema endócrino de peixes, aves e seres humanos<sup>2</sup>. Este está presente em fármacos destinados, principalmente, a contracepção oral, sendo encontrado também em medicamentos utilizados na terapia de reposição hormonal, na menopausa e no tratamento de algumas disfunções hormonais como a endometriose, a dismenorreia grave e na síndrome do ovário policístico<sup>2,5</sup>.



O EE2 é um dos CDE de maior relevância encontrado em corpos receptores, devido ao fato de ser bastante resistente à degradação e à biodegradação, além de possuir alta atividade estrogênica<sup>6</sup>. Vale ressaltar que os meios de tratamentos, tidos como convencionais implantados pelo sistema de saneamento básico, que consiste em várias etapas, dentre elas a clarificação, a coagulação, a flotação, a sedimentação, a filtração e a cloração<sup>7</sup>, não são muito eficazes na remoção desses poluentes<sup>8</sup>.

Assim sendo, seres humanos e os animais, em contato com água contaminada com CDE, incluindo o EE2, mesmo em pequenas quantidades, podem sofrer mudanças preocupantes no organismo. Algumas mudanças como a indução a feminização de aves, peixes, mamíferos aquáticos e répteis<sup>9</sup>, a diminuição da fertilidade, da disfunção do sistema hormonal, da contagem de espermatozoides em machos adultos<sup>5</sup>, deformidades de nascimento, anormalidades metabólicas, o hermafroditismo<sup>6</sup> e o acúmulo da incidência de câncer (câncer na mama e nos testículos) nos seres humanos<sup>7,10</sup> são citadas frequentemente na literatura.

Como os tratamentos tidos como convencionais de água e efluentes, expostos anteriormente, não são muito eficazes na remoção deste hormônio, se fazem necessários estudos de processos para degradação/remoção do poluente ambiental EE2. São poucas as literaturas<sup>2,5,10,12</sup> que relatam o uso da técnica eletroquímica para oxidar o EE2. O que mais se encontra em literatura especializada são estudos relatando outros tipos de mecanismos para se degradar o EE2<sup>2,3,4,6</sup>, sendo o principal: Processo de Oxidação Avançada (POA), que utiliza ação da luz (UV) combinada, muitas vezes, com semicondutores e agentes oxidantes ( $O_3/H_2O_2$ ). Contudo, o processo eletroquímico utilizando-se reações de eletro-oxidação, mesmo não sendo muito usado para a oxidação de CDE, incluindo o EE2, é tido como um processo promissor e barato<sup>10</sup>.

Esta pesquisa propõe realizar a degradação do hormônio EE2 utilizando processo eletroquímico, por meio de reações de eletro-oxidação, reações essas, recomendadas para recuperação de águas e remediação de efluentes líquidos<sup>11</sup>. Neste trabalho será montada uma célula eletroquímica contendo três eletrodos, onde o eletrodo de referência será o de calomelano saturado (ECS), o contra

eletrodo será um fio de platina, e como eletrodo de trabalho serão utilizados um fabricado, contendo pentóxido de vanádio  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  e um comercial de platina.

O eletrodo contendo pentóxido de vanádio estará suportado por uma superfície flexível, fina, transparente e condutora de óxido de estanho dopado com índio (ITO) depositado sobre o poli (tereftalato etileno) (PET), formando um eletrodo de  $V_2O_5/ITO/PET$ . Os resultados dos desempenhos desses dois eletrodos frente à degradação por eletro-oxidação do EE2 serão apresentados no decorrer deste trabalho.

Vale salientar que a escolha da platina como eletrodo de trabalho se deve ao fato de esse metal ter demonstrado ser o principal e mais eficaz catalisador em processos de degradação/remoção das moléculas orgânicas. Mesmo sendo considerado um metal nobre e inerte, a Pt é utilizada em vários processo de oxidação de compostos orgânicos. Ao considerar as propriedades eletroquímicas da Pt, deve-se lembrar que a influência da sua estrutura superficial altera a velocidade de adsorção e de oxidação das moléculas que ficam adsorvidas sobre a sua superfície. Sendo assim, para que ocorra a oxidação completa de moléculas orgânicas e de subprodutos que ficam adsorvidos em na superfície da Pt, torna-se necessário a dissociação da água para a formação de  $Pt(OH)$ , onde a espécie contribuirá com a doação de oxigênio para uma posterior oxidação do composto orgânico e dos subprodutos da reação<sup>13</sup>. Entretanto, esse material possui preço, elevado além de apresentar outra grande desvantagem que é a formação de espécies em sua superfície de difícil oxidação que bloqueiam seus sítios ativos durante o processo de eletrólise<sup>14</sup>. Em comparação ao eletrodo comercial de platina, este trabalho propõe a utilização de um eletrodo mais acessível ao mercado, que também possua características necessárias à oxidação de compostos orgânicos.

O pentóxido de vanádio foi o óxido adotado para compor o eletrodo de trabalho no processo de oxidação do EE2 por ser um óxido semicondutor que se utiliza como catalisador em algumas etapas importantes da economia industrial como, por exemplo, na obtenção de substâncias químicas e em reação de degradação de poluentes ambientais<sup>15,16</sup>. Esse óxido apresenta uma estrutura lamelar que permite aplicação em diversos dispositivos eletroquímicos como: cátodo para baterias<sup>17,18</sup>, supercapacitores, sensores, dispositivos eletrocromáticos e células solares<sup>19,20</sup>.

O pentóxido de vanádio na sua forma suportada em óxido de estanho dopado por índio sobre o poli (tereftalato etileno) (PET) ( $V_2O_5$ /ITO/PET) é adotado na fabricação de dispositivos fotovoltaicos mais acessíveis ao mercado e em estudo de dispositivos eletrocromáticos<sup>82</sup>. A escolha do ITO/PET para suportar o  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , se dá pelo fato, da boa adsorção química do  $V_2O_5$  sobre esse suporte ITO/PET.

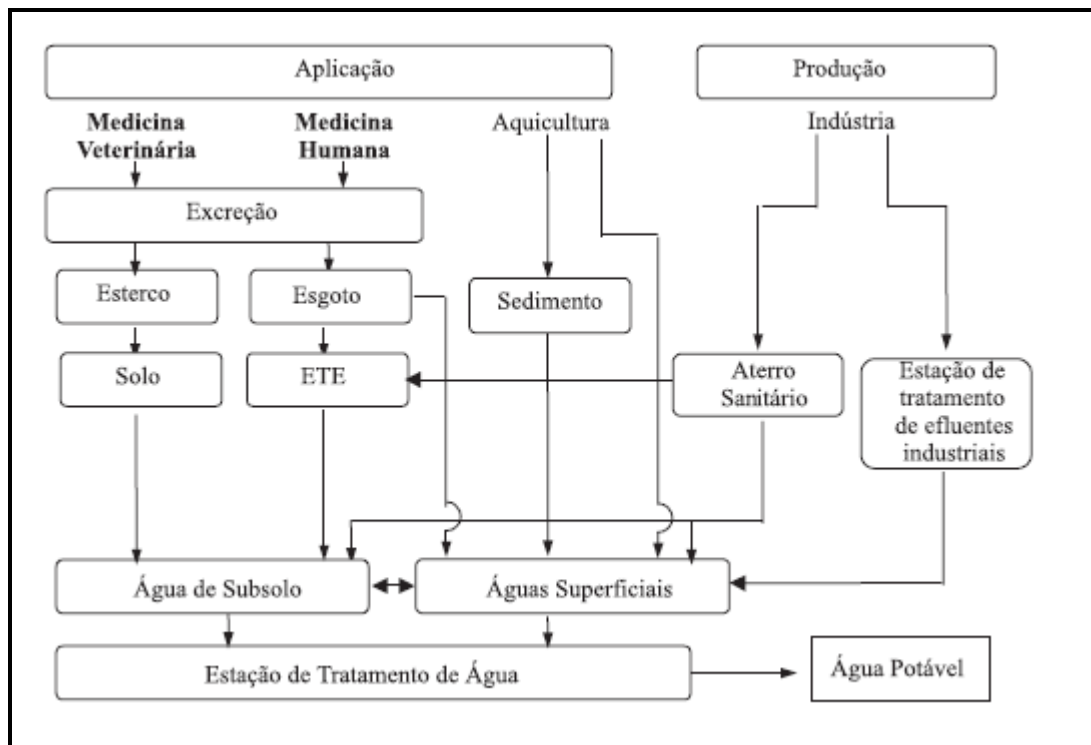
Ao longo do trabalho foi empregadas técnicas de caracterização para avaliar e acompanhar a morfologia, a estrutura e o processo de oxidação do hormônio EE2. A técnica de difratometria de raios-X foi utilizada para estudar a estrutura do  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , pois é por meio dessa estrutura que o  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  consegue promover a inserção/desinserção de íons entre suas camadas lamelares, promovendo mecanismos do tipo ópticos, eletrônicos, eletrocromáticos, dentre outros, incluindo seu uso como catalisador. Para acompanhar e realizar o processo de oxidação/degradação do hormônio EE2 foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria. Por último foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para comprovar e quantificar, por meio das áreas dos picos gerados nos cromatogramas, a porcentagem de oxidação/degradação do hormônio EE2.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Composto de Desregulação Endócrina (CDE)**

Fármacos de diversas classes têm recebido atenção nas últimas décadas devido ao aumento em seu consumo e aos efeitos nocivos que esses podem ter em seres humanos e animais tais como: aquisição de resistência a bactérias patogênicas, a genotoxicidade e aos distúrbios endócrinos<sup>21</sup>. Além disso, vale ressaltar que os fármacos são fabricados para serem medicamentos resistentes, mantendo assim suas características químicas necessárias ao seu propósito clínico. Como consequência deste fator, 50% a 90% de uma dosagem de um fármaco são excretados sem sofrer alterações em sua composição e persistindo assim no meio ambiente<sup>22</sup>. Desses fármacos, os CDE merecem atenção especial<sup>23</sup>, pois, constituem produtos químicos que, uma vez incorporados num organismo, afeta adversamente o equilíbrio hormonal e o sistema reprodutivo de várias espécies, incluindo os seres humanos<sup>5</sup>.

Os CDE são utilizados na agricultura, na indústria, na atividade doméstica, em medicamentos diversos e em outros produtos para cuidados pessoais. Após o seu uso, são lançados no meio ambiente, por meio do descarte indevido das cinzas produzidas nos processos de incineração de resíduos, da reutilização dos lodos provenientes de Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) e do lançamento indiscriminado dos chorumes gerados na decomposição de resíduos em aterros sanitários. Entretanto, a principal rota é o lançamento de efluente (tratado ou *in natura*) industrial e/ou doméstico nos mananciais<sup>24</sup>. A Figura 1 ilustra as diferentes rotas que o CDE percorre para alcançar os ecossistemas aquáticos.



**Figura 1** – Rotas de contaminação do meio ambiente por CDE<sup>24</sup>

Uma vez que esses efluentes contendo CDE são lançados nos corpos receptores, torna-se necessário um tratamento específico, já que os processos de tratamento de água e efluente, tidos como convencionais, não são muito eficazes na remoção desses produtos<sup>10</sup>. Esses processos de tratamento conhecidos como convencionais são divididos em processos preliminares, primários, secundários e terciários, que consistem na retirada de sólidos grosseiros, na retirada de sólidos em suspensão, na remoção da matéria orgânica, na remoção de compostos não

biodegradáveis, incluindo por fim os processos de clarificação, coagulação, flotação, sedimentação, filtração e cloração<sup>7</sup>.

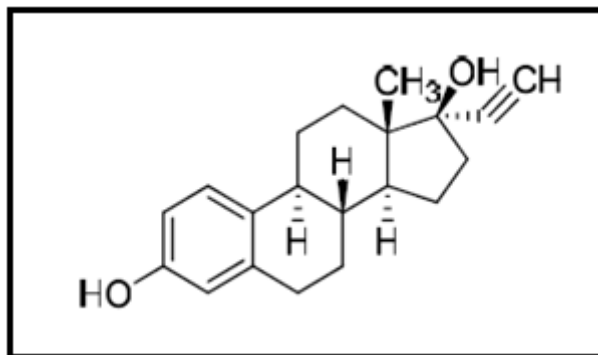
Dessa forma não há a remoção do hormônio, com isso, seres humanos e animais, em contato com água contaminada com os CDE, mesmo em pequenas quantidades, podem sofrer mudanças desagradáveis no organismo, pois esses fármacos, danificam ou alteram diretamente a função do sistema endócrino, que é constituído de glândulas e hormônios, sendo responsável pelas atividades biológicas normais como a reprodução, o crescimento, o desenvolvimento embrionário e o funcionamento do metabolismo<sup>25</sup>.

Essa alteração interfere na síntese, secreção, transporte, ação, ligação ou na eliminação dos hormônios naturais do corpo que são necessários à manutenção da homeostase, da reprodução, do desenvolvimento e do comportamento, prejudicando a saúde dos seres humanos e dos animais<sup>25</sup>. Um exemplo desse prejuízo é a feminização de peixes do sexo masculino, diminuição da fertilidade, diminuição na contagem de esperma em machos adultos, o hermafroditismo<sup>26</sup>. Além do acúmulo da incidência de cancro na mama e nos testículos dos seres humanos<sup>27</sup>.

Existem vários exemplos de CDE, dentre eles alguns têm recebido destaque em estudos<sup>3,27</sup>, por serem extremamente ativos biologicamente e por estarem relacionados aos prejuízos à saúde e ao meio ambiente, citados anteriormente. Exemplo desses CDE são os hormônios naturais, como 17  $\beta$ -estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e o hormônio sintético 17  $\alpha$ -etinilestradiol (EE2).

## **2.2 17 $\alpha$ -Etinilestradiol (EE2)**

O CDE, objeto desse estudo, é o hormônio 17  $\alpha$ -Etinilestradiol (EE2). O EE2 é um estrogênio sintético que possui as seguintes características físico-químicas: fórmula molecular  $C_{20}H_{24}O_2$ , solubilidade em água a 20°C de 483  $\mu\text{g L}^{-1}$  e a massa molar de 296,41  $\text{g/mol}^{28}$ . A Figura 2 ilustra a estrutura da molécula do EE2.



**Figura 2** – Estrutura do EE2

Esse CDE age no organismo diminuindo a liberação do hormônio regulador da gonadotropina que é responsável pela hipófise, além de promover a inibição da ovulação e impedir o ingurgitamento ou acúmulo de leite nas mamas, no pós-parto. Também evita a reabsorção óssea e diminui as concentrações da testosterona<sup>29</sup>. Ele é comumente encontrado em medicamentos que contém componentes ativos necessários a contracepção oral<sup>10</sup>, ou seja, a prevenção de gravidez, porém pode ser encontrado na composição de outros fármacos destinados ao tratamento do hipogonadismo feminino, da menopausa (sintomas vasomotores), do câncer de próstata (antineoplásico) e da deficiência de estrogênio<sup>29</sup>.

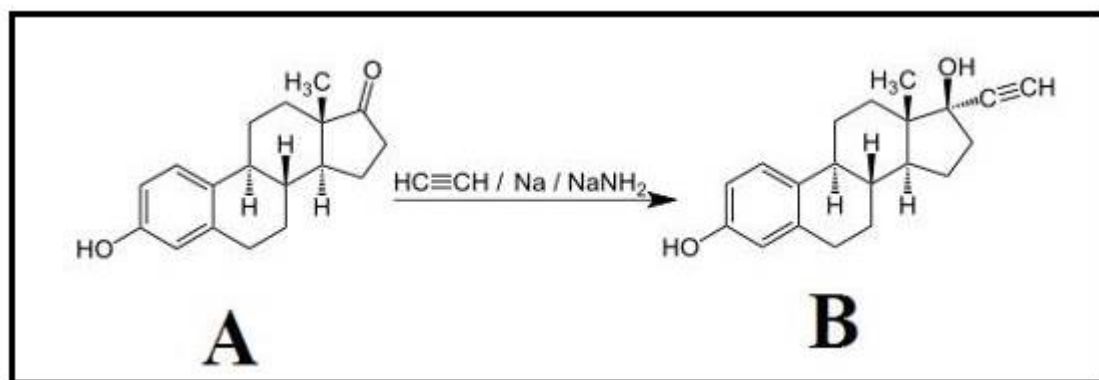
Estima-se que aproximadamente 90 milhões de mulheres no mundo fazem uso de medicamentos contendo EE2 e excretam, diariamente pela urina, cerca de 35µg dessa substância, que são lançadas diretamente no esgoto doméstico<sup>2</sup>. Antes de ser excretado na urina e nas fezes, o EE2 pode passar por uma biotransformação no organismo produzindo subprodutos provenientes de algumas reações químicas. Primeiramente, como via principal de biotransformação, ocorre a 2-hidroxilação e a formação subsequente de ésteres 2 e 3-metílicos correspondentes<sup>30</sup>. Esse processo, conhecido como metabólico, ocorre por reação de hidrólise aromática que gera outras grandes variedades de metabólitos metilados e hidroxilados, aparecendo na forma livre ou conjugada com ácidos glicurônico e sulfúrico<sup>31</sup>. Cerca de 60% desse fármaco é excretado pela urina, já os outros 40% são excretados pelas fezes, por meio dos metabólitos ou conjugados<sup>32</sup>.

Como já relatado, a maioria dos estrogênios, incluindo o EE2, são excretados por seres humanos e são lançados nos efluentes domésticos, esses chegam ao efluente na sua forma menos ativa, quando conjugados com ácidos glicurônico e sulfúrico. Entretanto, ao encontrar estrogênios livres nos esgotos das Estações de

Tratamento de Efluentes (ETEs) os metabólitos estrogênicos são convertidos novamente a sua forma ativa, levando ao processo de desconjugação durante o processo de tratamento do esgoto na própria ETE<sup>33,34,35,36,37</sup>.

A bactéria *Escherichia coli*, também eliminada nas fezes, é apta a sintetizar certa enzima conhecida como  $\beta$ -glicuronidase<sup>38</sup>, apontada como responsável pela desconjugação dos metabólitos estrogênicos. Logo os estrogênios naturais e sintéticos, como o EE2, voltam a sua forma ativa nos efluentes, podendo exercer seu efeito nocivo nos sistemas reprodutivos dos seres que sobrevivem dos ecossistemas aquáticos, mesmo esse composto sendo encontrado em concentrações mínimas<sup>37</sup>.

O EE2 é um estrogênio sintético que pode ser produzido a partir do estrogênio natural estrona (E1). Essa produção ocorre em etapa única, por meio de uma reação conhecida como etinilação, que utiliza os compostos: etino, sódio e amida de sódio, durante toda a etapa de obtenção do EE2, conforme demonstrado na Figura 3<sup>39</sup>.



**Figura 3** – Estrutura Química da Estrona (A) e do Etinilestradiol (B)

É possível observar na Figura 3 que a estrona (E1), ao sofrer reação de etinilação, modifica sua estrutura e adquire, principalmente, um grupo conhecido como acetileno (-C≡CH) se transformando assim no etinilestradiol<sup>39</sup>. Essa modificação na estrutura química do composto se faz necessária, pois o hormônio natural E1 é facilmente sintetizado pelo organismo, porém essa característica não é reconhecida no hormônio sintético EE2, que é resistente a essa degradação, conferindo as características clínicas necessárias à contracepção<sup>21</sup>.

O EE2 é comumente encontrado em estações de tratamento de esgoto e em fontes de água potável por ser resistente à degradação e à biodegradação, por isso,

se faz necessária uma avaliação de processos de tratamento que sejam qualificados e eficientes na remoção dessa substância. Os processos Oxidativos que combinam  $O_3/H_2O_2$ , fotocatalise com  $TiO_2$ ,  $H_2O_2/UV$  e a ozonização são tecnologias têm se mostrado bastante promissores, entretanto outros tratamentos também vêm sendo investigados tais como a cloração, a filtração em carvão, os processos com membrana de nanofiltração (NF), a osmose reversa (OR) entre outros<sup>1</sup>.

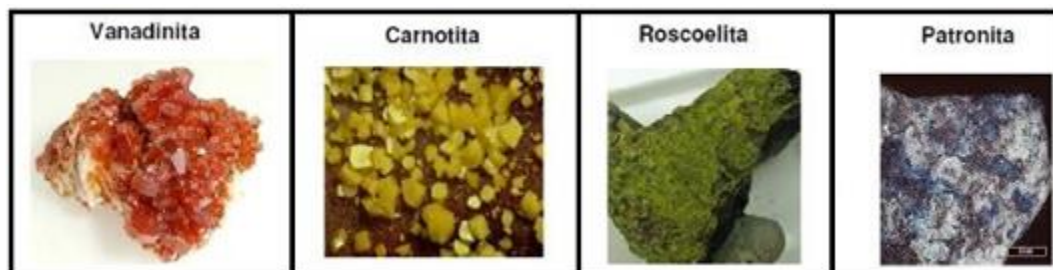
Nesse sentido, processos eletroquímicos vêm ganhando atenção no tratamento de efluentes industriais e domésticos bem como no tratamento de água potável, devido ao seu custo benefício (econômico-químico). Esse método eletroquímico é compatível com o ambiente, uma vez que elétrons são considerados oxidantes mais limpos e não produzem poluição secundária. Além disso, essa tecnologia tem algumas vantagens significativas tais como versatilidade, maior eficiência energética, sem a produção de lodo, fácil operação e automatização, uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fornecendo uma alternativa promissora aos métodos tradicionais. Dentro dos processos eletroquímicos, o mais utilizado para tratamento de águas e efluentes é a eletro-oxidação, que consiste em tratar os compostos orgânicos por meio de um processo de oxidação direta e/ou indireta, utilizando eletricidade fornecida a um eletrodo de trabalho para realizar uma reação química de oxidação.

### **2.3 Pentóxido de Vanádio ( $V_2O_5$ )**

O pentóxido de vanádio é o óxido mais estável proveniente do metal vanádio. O vanádio foi descoberto pelo mineralogista espanhol Andrés Manuel Del Rio, em 1801, ao analisar impurezas em minérios de chumbo, e seu nome foi dado apenas em 1830, por Niels Sefström, em homenagem à deusa escandinava da beleza “*Vanadis*” devido às belas cores de seus minerais<sup>43</sup>. Esse é um metal sólido em condições de temperatura e pressão ambientes, pertencente ao grupo 5 (cinco) da tabela periódica, é considerado um metal de transição. É o 19º elemento mais abundante na crosta terrestre e o 5º entre os metais de transição<sup>43,44</sup>, sendo mais abundante que o cobre. Sua extração no meio ambiente se dá por meio de 65 minerais dos quais se destacam a vanadinita,  $PbCl_{2.3}Pb_3(VO_4)_2$ , a carnotita,



$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ , a roscoelita,  $K(V_3AlMg)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2$ , e a patronita,  $V_2S_3$ <sup>43</sup>, que estão ilustrados pela Figura 4.



**Figura 4** – Principais minerais retirados do meio ambiente que contém vanádio<sup>43</sup>

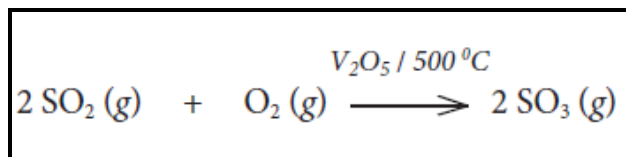
O vanádio se encontra dentro de uma classificação na tabela periódica denominado metal de transição, entre os metais o vanádio apresenta o orbital d parcialmente preenchidos, o que confere a esse metal uma ampla variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas. Ele possui uma habilidade em variar seus estados de oxidação, que são acessíveis nas formas catiônicas com número de oxidação variando de II a V<sup>45</sup>. Por meio desses estados de oxidação, o vanádio forma um grande número de óxidos estáveis, dos quais o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) é a sua forma mais estável, além de ser a sua fase mais rica em oxigênio<sup>46</sup>.

A capacidade de reagir por meio de reações redox e de apresentar estrutura lamelar permite que os óxidos de vanádio sejam usados em diversas aplicações como em reações de intercalação<sup>47</sup>, em supercapacitores<sup>44,48</sup> em baterias de lítio<sup>47,49,50,51</sup> em sensores de gases<sup>52,53</sup> entre outros dispositivos eletroquímicos e eletrocromáticos.

Além das aplicações supracitadas, o vanádio é utilizado como catalisador tanto para processos de obtenção de substâncias de fundamental importância econômica na indústria, como em reações de eletro-oxidação com o objetivo de degradar e/ou remover poluentes ambientais.

Um exemplo de processo de obtenção de substância no qual se utiliza o vanádio como catalisador é o processo desenvolvido por Peregrine Phillips, em 1831, com o objetivo de sintetizar o ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , importante substância utilizada na indústria de fertilizantes, na indústria química para a produção de tintas, fibras sintéticas e produção de explosivos.

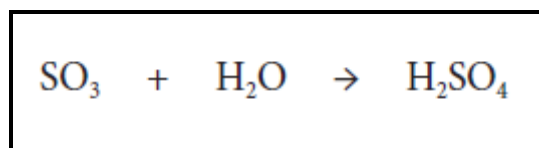
A primeira etapa do processo de obtenção do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ocorre com a oxidação do dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) produzindo o trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) na presença de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como catalisador e em altas temperaturas, como segue na Figura 5 que representa essa reação química.



**Figura 5** – Reação da primeira etapa de obtenção do ácido sulfúrico utilizando V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

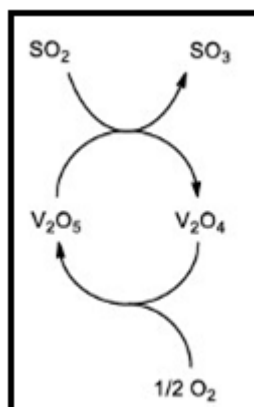
Sem a presença do catalisador (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), a reação acima representada, ocorre de forma bastante lenta, entretanto na presença do pentóxido de vanádio, a sua velocidade aumenta, provando o comportamento catalítico do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nessa reação.

Posterior à formação do trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), este reage com a água e assim obtém-se o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), conforme representado pela reação da Figura 6.



**Figura 6** – Reação de obtenção do ácido sulfúrico

Os catalisadores podem ser regenerados ao final de uma reação química. Assim, durante o processo de obtenção do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o catalisador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é reduzido enquanto o enxofre é oxidado. Seguindo a sequência da reação, o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduzido é então reoxidado pelo oxigênio e ao final o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é regenerado<sup>43</sup>. Este processo de regeneração do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é representado na Figura 7 que demonstra essa etapa da reação:



**Figura 7** – Etapas de regeneração do catalisador  $V_2O_5$

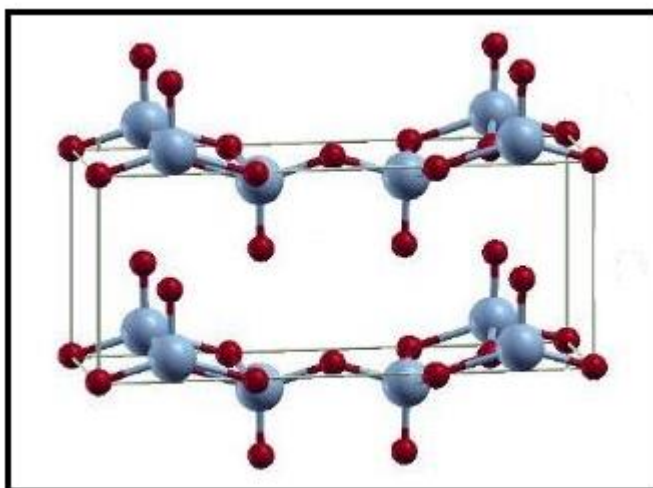
Além de ser utilizado no processo de obtenção de substâncias, o  $V_2O_5$  tem sido amplamente utilizado como catalisador em processos de oxidação de compostos inorgânicos, como  $NO_x$ <sup>53</sup>, em processos de oxidação de compostos orgânicos, hidrocarbonetos, metanol<sup>45,53</sup> e em processos de redução catalítica seletiva (SCR)<sup>55,56</sup>.

A escolha do catalisador é tão importante quanto a escolha do seu método de preparo para se conseguir alcançar o objetivo ao final de uma reação, seja para obtenção de um material ou substância, seja para degradação, remoção e/ou oxidação de algum composto. O método mais efetivo para sintetizar óxidos de metais de transição, como no caso do  $V_2O_5$ , relatado em literaturas<sup>43,45,47</sup> é pelo processo sol-gel. A química do processo sol-gel para a preparação de filmes de óxidos, como, por exemplo, o pentóxido de vanádio, consiste basicamente de três reações: a hidrólise, a condensação e a secagem. Por meio de etapas experimentais, estas três reações correspondem aos seguintes passos: preparação da solução de partida (sol), gelatinização (gel) e tratamento térmico. Após esses passos, um material ou uma matriz, denominada, “xerogel” é formado, proveniente da evaporação ou da secagem do solvente, em temperaturas brandas ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>43</sup>.

Mesmo após a etapa de secagem do pentóxido de vanádio, é possível observar água intercalada entre as camadas lamelares desse material. Por meio de experimentos termogravimétricos é possível perceber a presença de água de duas formas no xerogel de pentóxido de vanádio: uma forma que deixa a estrutura somente por volta de  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , que deve estar situada entre as camadas, e outra forma que sai por volta de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , que pode estar ligada à estrutura do xerogel<sup>43</sup>. Ou seja, se a síntese do pentóxido de vanádio é realizada a temperatura ambiente

(25 °C) é comum se encontrar uma quantidade de água entre suas estruturas mesmo após etapa de secagem necessária ao processo sol-gel.

Ao analisar a estrutura do xerogel de  $V_2O_5$  é possível perceber uma simetria ortorrômbica e estrutura lamelar, onde cada átomo de vanádio (esferas azuis) se liga a cinco outros átomos de oxigênio (esferas vermelhas), formando pirâmides. Essa simetria ortorrômbica e a estrutura lamelar do  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , unida ao grande potencial redox desse metal<sup>59</sup> permite que ele seja amplamente empregado em dispositivos eletroquímicos<sup>60</sup>. É importante destacar que as cadeias do xerogel de  $V_2O_5$  são conectadas pelas arestas que formam duas camadas empilhadas. A estrutura das camadas que formam o  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  está ilustrada na Figura 8.



**Figura 8** – Estrutura das camadas de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ <sup>8</sup>

Já a Figura 9 apresenta mais informações sobre a estrutura do  $V_2O_5$ , mostrando que esse óxido contém um átomo de vanádio ligado a outros seis átomos de oxigênio, sendo que as ligações entre vanádio e cinco átomos de oxigênio (V–O) possuem distância de 1,59Å a 2,02Å, entretanto, a ligação vanádio-oxigênio (V–O) com o sexto oxigênio possui uma distância maior, de 2,79 Å<sup>61</sup>, representando por meio dessas ligações (V-O) forma de um octaedro irregular.

Devido a maior distância que existe entre a ligação do átomo de vanádio com o sexto átomo de oxigênio presente nessa estrutura, essa ligação vanádio-6º átomo de oxigênio é mais fraca que as demais. Observa-se que, devido a essas ligações que ocorrem entre átomos de vanádio-oxigênio (V–O), a estrutura do  $V_2O_5$  é representada por uma pirâmide quadrada de  $VO_5$ , dividindo as arestas e vértices com as camadas de  $V_2O_5$  mantidas unidas devido a essa fraca interação entre V–O

de maior distância (2,79 Å)<sup>62</sup>. Essa orientação é visualizada na Figura 9, na qual os átomos de oxigênios estão representados por esferas vermelhas, e o de vanádio, pela esfera amarela, sendo que a ligação de maior comprimento é a que une os planos de octaedros<sup>60</sup>.

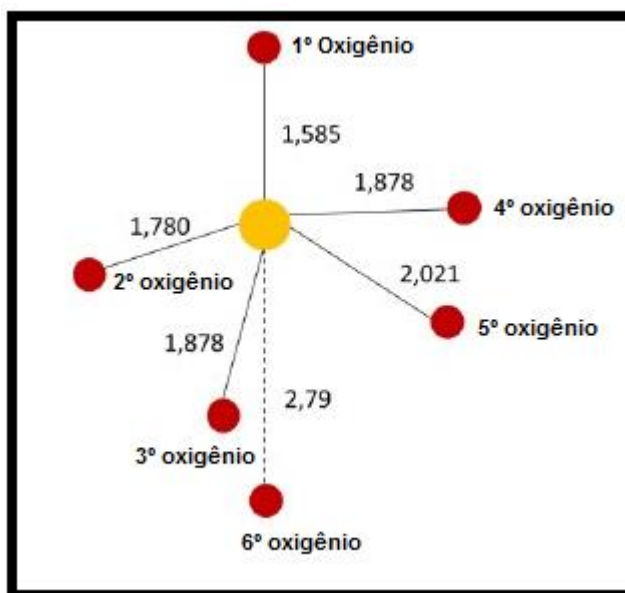
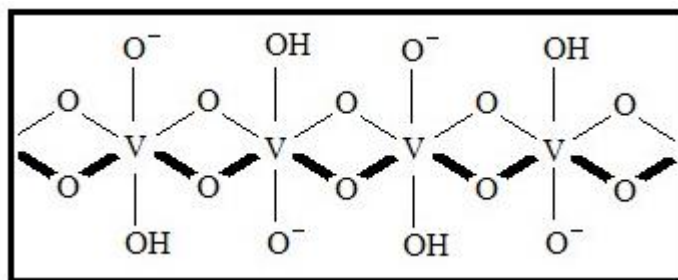


Figura 9 – Distâncias, em Å, entre as ligações V–O no  $V_2O_5$ <sup>63</sup>

Assim, analisando a estrutura desse óxido, espera-se que haja a quebra da ligação que existe entre o átomo de vanádio com o sexto átomo de oxigênio (O), cuja ligação é maior que as outras ligações V–O, por sua vez, é a ligação mais fraca e mais fácil de ser quebrada. Se ocorrer a quebra dessa ligação, haverá liberação de oxigênios que conseguirá atacar a molécula orgânica EE2, por meio de reações de oxi-redução. No início haverá a redução do  $V_2O_5$  e, conseqüentemente, a oxidação do EE2, semelhante às reações de obtenção do ácido sulfúrico, onde o  $V_2O_5$  reduz a  $V_2O_4$  e com essa redução libera íons oxigênio para oxidar a molécula de EE2.

Com a perda de oxigênio da rede cristalina do  $V_2O_5$ , há a formação de um processo conhecido como vacância na estrutura do cristal, provocando um rearranjo na esfera de coordenação desse metal, e, por meio desse processo acredita-se que ocorrerá uma inserção de íons oxigênio nas moléculas orgânicas de EE2 durante o processo de oxidação<sup>46</sup>. Segue abaixo a Figura 10, que ilustra a estrutura do  $V_2O_5$ , mostrando as cargas negativas nas ligações (V-O) distribuídas na matriz do xerogel de  $V_2O_5$ , a qual favorece o processo relatado acima<sup>43</sup>.



**Figura 10** – Estrutura do xerogel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ )<sup>43</sup>

Apesar dos poucos estudos utilizando  $V_2O_5$  como catalisador, há grande aceitação sobre a atuação envolvendo seu par redox  $V^{4+}/V^{5+}$ . Alguns autores<sup>83</sup> relatam que, em algumas reações envolvendo oxidação de compostos orgânicos, os sítios ativos  $V^{4+}$  atuam na ativação desses compostos, já os sítios  $V^{5+}$  são os responsáveis pela etapa de inserção do oxigênio no composto orgânico, objeto da oxidação. De acordo com Andersson<sup>84</sup>, os compostos orgânicos podem consumir o oxigênio do  $V_2O_5$ , por meio de reações de oxidação, e em seguida pode ser reoxidado, demonstrando que a presença do par redox  $V^{4+}/V^{5+}$  é necessária para reestabelecer os seus sítios ativos.

As propriedades catalíticas do  $V_2O_5$  são realçadas quando ele é utilizado sob a forma suportada. O emprego do suporte promove uma maior dispersão da fase ativa, controla as propriedades texturais, causam um efeito sinérgico que modifica as propriedades físico-químicas do material, levando a um melhor desempenho catalítico<sup>64</sup>.

O suporte utilizado para  $V_2O_5$  neste trabalho de pesquisa foi o óxido de estanho dopado por índio/poli (tereftalato etileno), ITO/PET flexível. Trata-se de um material muito usado na fabricação de dispositivos fotovoltaicos, mais acessíveis ao mercado e em dispositivos eletrocromáticos, por ser uma superfície fina, leve, transparente, barata e reaproveitável, dependendo da faixa de pH em que é exposto, pois pode perder suas propriedades físico-químicas quando em contato com pH muito ácido ou básico. O ITO/PET flexível apresenta ainda boa condutividade<sup>65,66</sup>, dando a esse material as características necessárias para suportar o  $V_2O_5$  e compor uma célula eletroquímica como eletrodo de trabalho, além de promover uma boa adsorção do  $V_2O_5$  em sua superfície.

## 2.4 Processos de Degradação do 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol

Vários processos estão em estudos com o objetivo de se conseguir degradar/remover o EE2. Esses passam por etapas que utilizam processos físicos e químicos que consistem em etapas que incluem membranas<sup>67,68,69</sup>, adsorção<sup>70</sup>, oxidação por dióxido de cloro<sup>71</sup>, ozônio<sup>42,72,73</sup>, Processos de Oxidação Avançada, incluindo UV/O<sub>3</sub><sup>72,74</sup>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>75</sup> e fotocatalise com TiO<sub>2</sub><sup>76</sup>.

Dentre todos os processos citados, os Processos de Oxidação Avançada (POA) têm sido muito relatados em literatura<sup>2,3,4,6,29</sup> com o objetivo de oxidar o EE2. Esses processos são compostos de uma classe especial de técnicas que consistem em: fotocatalise, eletrocatalise e fotólise, nos quais são empregados diversos sistemas reacionais capazes de oxidar diversas moléculas orgânicas a baixo custo e consumo energético<sup>29</sup>.

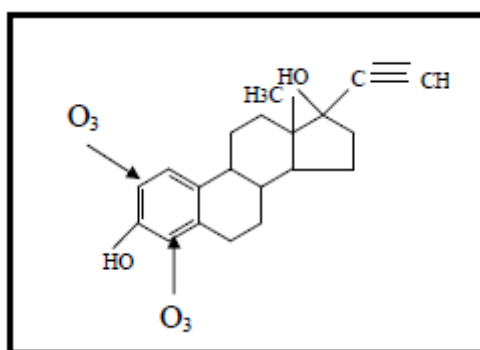
Os Processos de Oxidação Avançada utilizam a ação da luz combinada muitas vezes com semicondutores como TiO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub>, Zn, ZnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, CdS e ZnS, que contêm propriedades catalíticas e fotocatalíticas necessárias à degradação de contaminantes ambientais<sup>77</sup>. O semicondutor mais utilizado no POA é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) devido a algumas características especiais que esse óxido possui tais como: estabilidade fotoquímica, baixo custo, possibilidade de imobilização sobre substratos sólidos, estabilidade química numa ampla faixa de pH, além de conseguir promover a formação de radicais hidroxilas (OH<sup>•</sup>) que é um agente altamente oxidante e ainda não apresenta problemas ambientais<sup>2</sup>. O POA ainda tem sua eficiência aumentada quando combinado com a aplicação de um potencial positivo fixo sob iluminação de radiação ultravioleta (UV) e se beneficia com a presença de fortes agentes oxidantes como o ozônio (O<sub>3</sub>) e/ou peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2</sup>.

O POA é utilizado com o objetivo de degradar vários fármacos, incluindo o EE2, porém vale lembrar que, esse hormônio é um estrogênio resistente a degradação e/ou biodegradação. Sua taxa de degradação é relativamente baixa, apresentando em alguns casos apenas uma mineralização parcial de sua molécula, não produzindo assim, ao final de sua degradação subprodutos como, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos, como é previstos na mineralização total de outros compostos orgânicos. Com essa mineralização parcial, ao degradar o EE2 pode-se gerar, subprodutos que persistem mesmo ao final do processo de degradação. Com a

formação desses subprodutos, se faz necessário a investigação desses e posterior avaliação de sua toxicidade. Alguns estudos<sup>73,81</sup> foram realizados para investigar os possíveis subprodutos gerados na oxidação do EE2, por meio de (POA).

Ao se degradar o EE2 por meio de POA utilizando reação de ozonização, ou seja, quando se utiliza o ozônio como agente oxidante com o objetivo de degradar a molécula de EE2, é possível perceber que devido a estrutura dipolar que o O<sub>3</sub> possui, esse reage com as ligações insaturadas presentes no anel fenólico do EE2, levando a quebra dessas ligações<sup>41</sup>, gerando subprodutos.

Segundo Huber *et al*<sup>71</sup> o ozônio molecular é um forte eletrófilo, ou seja, é altamente reativo com moléculas que apresentam sítios com alta densidade eletrônica como grupos amino, anéis aromáticos e insaturações. A remoção da atividade estrogênica do EE2 é facilmente obtida pelo ataque do O<sub>3</sub>, mesmo quando usado em baixas concentrações, porém, o grupo etinil desse composto orgânico apresenta reatividade muito baixa com o ozônio. A constante da taxa de reação de compostos orgânicos com ozônio (K<sub>O<sub>3</sub></sub>) é uma grandeza que expressa a reatividade destes compostos com o ozônio, para o grupo fenólico a K<sub>O<sub>3</sub></sub> é de 3.10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup> enquanto que a K<sub>O<sub>3</sub></sub> para o grupo etinil é de 2.10<sup>2</sup> M<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup> ressaltando a preferência do ozônio pelo anel fenólico. Na Figura 11 estão ilustrados os locais onde pode ser esperado o principal ataque do ozônio à molécula de EE2.

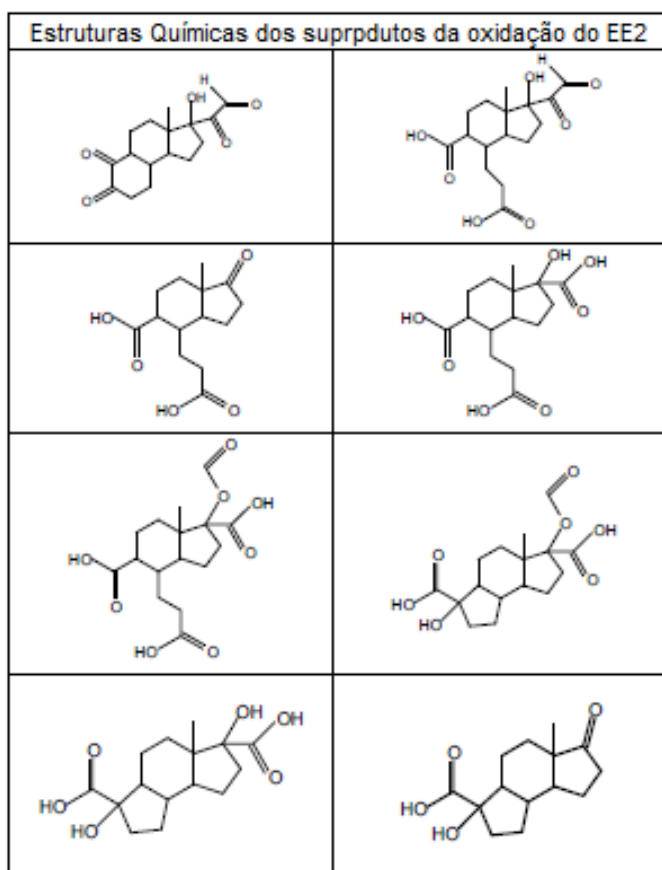


**Figura 11** – Possíveis locais de ataque do O<sub>3</sub> à molécula de EE2 17α-etinilestradiol<sup>42</sup>

Com isso, é possível inferir que o início da oxidação do EE2, frente ao ozônio, é o grupo fenólico por meio do rompimento de suas insaturações levando as alterações químicas na molécula do hormônio. Dessas alterações podem formar subprodutos da oxidação, ou seja, geração de moléculas menores, principalmente aldeídos (formaldeídos e acetaldeídos) e ácidos carboxílicos (fórmico, acético,



oxálico e pirúvico) que se acumulam em solução devido às suas resistências em reagir com o ozônio<sup>71</sup>. Segue a Figura 12 que apresenta fórmulas estruturais de subprodutos gerados na degradação do EE2 por meio do processo de ozonização.



**Figura 12** – Subprodutos propostos para a oxidação de 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol (EE2), por meio dos POA's utilizando como agente oxidativo o O<sub>3</sub><sup>73</sup>.

Outros subprodutos são gerados por meio de POA empregando a técnica de fotocatalise, que se utiliza fontes de radiação ultravioleta com faixa do espectro eletromagnético relativo ao comprimento de onda entre 100 e 280 nm, denominada UV-C, combinada com uso de semicondutor TiO<sub>2</sub>. Outra técnica do POA consiste na fotólise direta, onde se utiliza somente fonte de radiação UV-C, sem uso de semicondutores. Nesses processos são identificados os subprodutos gerados na oxidação do EE2 usando detecção por espectrometria de massas de alta resolução (ESI-HRMS). Foram observados 7 subprodutos decorrentes da fotodegradação do EE2<sup>81</sup>. Na Figura 13 estão representadas as fórmulas estruturais dos 7 subprodutos identificados por meio de (ESI-HRMS).

Subprodutos	Estrutura Química	Subprodutos	Estrutura Química
1		5	
2		6	
3		7	
4			

**Figura 13** – Fórmulas estruturais dos subprodutos gerados na degradação do EE2<sup>81</sup>.

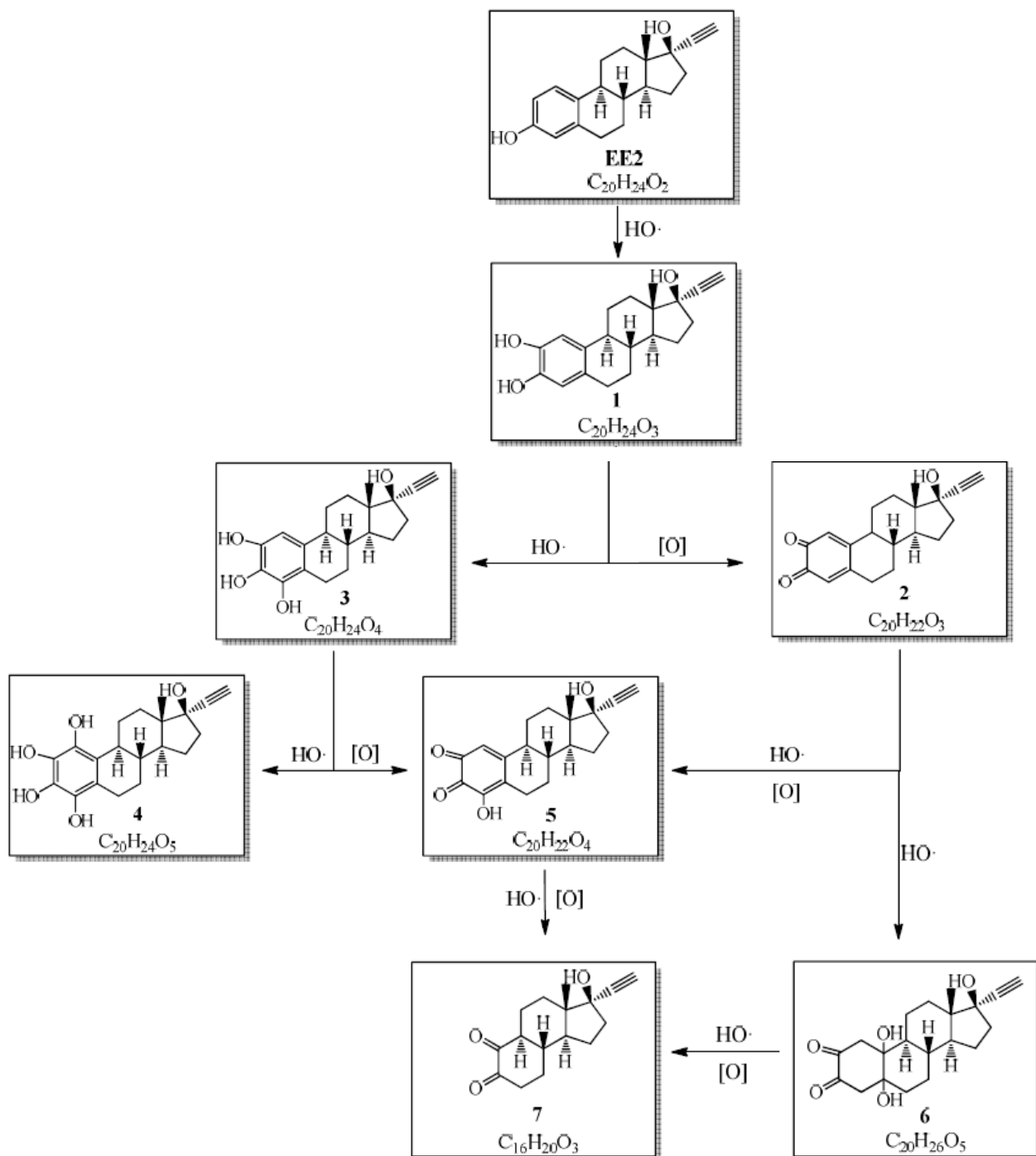
Já a Figura 14 mostra outros subprodutos que poderiam ser formados por sucessivas reações de hidroxilação sofridas pela molécula de EE2 (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>). Essas reações de hidroxilação foram observadas na estrutura química apresentada pelo subproduto 1 (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>), o subproduto 3 (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>) e o subproduto 4 (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>). Além disso, o subproduto 1 foi gerado por meio da oxidação do grupo hidroxila presente no anel aromático, que por consequência dessa oxidação, pode formar o subproduto 2 (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>)<sup>81</sup>.

Já para a formação do subproduto 5 (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>) é observado duas rotas diferentes: uma por meio da reação de hidroxilação do anel aromático presente no subproduto 2 e a outra pela oxidação do grupo hidroxila, ou ainda por meio da oxidação de dois grupos hidroxila presentes no anel aromático do subproduto 3<sup>81</sup>.

Para a formação do subproduto 6 (C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>) é observado reações de hidroxilação no anel aromático presente na estrutura do subproduto 2, provocando a quebra das ligações e promovendo a abertura do anel aromático. Por ultimo para a formação do subproduto 7 (C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>) é necessário realizar sucessivas reações de hidroxilação nos subprodutos 5 e 6<sup>81</sup>.

Assim, é possível concluir que os POA ocorrem por meio de reações de oxidação química intermediadas pelo radical hidroxila (HO•), esse radical hidroxila é

formado a partir de oxidantes como  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_3$ , sendo que a eficiência dos processos pode ser aumentada pela combinação com irradiação ultravioleta (UV) ou visível ou pelo uso de catalisadores (íons metálicos, semicondutores). O radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) pode reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto-alvo, no caso de compostos orgânicos que contêm ligações  $\pi$  (insaturados e aromáticos), como é o caso do EE2, o radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) reage preferencialmente por reações de substituição eletrofílica, onde o anel aromático age como nucleófilo atacando uma espécie eletrofílica, formando radicais orgânicos. Ao observar os subprodutos apresentados na Figura 13, foi proposta uma rota geral, Figura 14, para a fotodegradação de EE2 por fotocatalise heterogênea (UV-C/ $\text{TiO}_2$ ) e fotólise (UV-C)<sup>81</sup>.



**Figura 14** – Rota de degradação proposta para EE2 por fotocatalise heterogênea (UV-C/TiO<sub>2</sub> e UV-A/TiO<sub>2</sub>) e fotólise (UV-C)<sup>81</sup>.

Uma principal vantagem em se utilizar o POA por meio de reações de ozonização é que O<sub>3</sub> consegue gerar mais radicais hidroxila do que o peróxido de hidrogênio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, já que que a absorvidade molar do O<sub>3</sub> é bem maior que a do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, portanto, ele pode ser aplicado ao tratamento de efluentes com alta absorbância. A ozonização não requer necessariamente o uso de irradiação, uma vez que os

radicais ( $\text{HO}\cdot$ ) podem ser produzidos pela combinação de  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto, perdem-se as contribuições da fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a fotoativação do contaminante orgânico, embora esta última seja irrelevante na maioria dos casos.

Como desvantagens da utilização de POA com o intuito de degradar moléculas orgânicas por meio de reações de ozonização, estão as relacionadas ao custo de produção do  $\text{O}_3$  e as limitações por transferência de massa do  $\text{O}_3$  gasoso à fase aquosa. Outras desvantagens estão associadas ao surgimento de subprodutos gerados no processo de degradação do composto orgânico, além disso, os subprodutos gerados podem apresentar maior ou menor toxicidade comparativamente ao composto orgânico original, ou seja, estes intermediários podem manter ou não a atividade funcional do composto original. Uma vez que vários intermediários podem ser formados durante o tratamento, é importante identificar uma rota de degradação bem como avaliar a toxicidade e o destino destes no ambiente.

Outra técnica, destinada a degradar o EE2, consiste no processo bioeletroquímico, que combina processos biológicos e eletroquímicos. No caso do processo biológico, ou processo de biorremediação é necessário utilizar as funções naturais dos microrganismos geralmente fungos, para a remediação de poluentes ambientais. O baixo custo operacional e a relativa facilidade de aplicação aumentam a possibilidade do uso de microrganismos no tratamento de contaminantes.

Além de microrganismos é utilizada nesse processo uma enzima. A mais adotada é a Lacase, que em contato com o hormônio faz com que esse perca a sua atividade estrogênica<sup>3</sup>. Entretanto, o uso de enzimas na sua forma livre torna o processo com elevado custo, pois, diferente do semicondutor  $\text{TiO}_2$ , essa não pode ser reaproveitada<sup>2,3</sup>.

São poucas as literaturas<sup>2,5,10,12</sup> que relatam o uso de Processos eletroquímicos com o intuito de oxidar o EE2, entretanto, esse processo apresenta algumas características importantes que o torna qualificado para ser utilizado em diversas finalidades. Esse processo possui compatibilidade ambiental, versatilidade, alta eficiência energética e o manuseamento fácil de equipamento que possuem funcionalidades simples e seguras, pois operam em condições brandas<sup>85</sup>.

Os processos eletroquímicos utilizados para oxidação de poluentes em ambiente aquoso podem ser divididos em físico, físico-químico e/ou químico. Os processos eletroquímicos do tipo químicos são aqueles que consistem na remoção

de poluentes ambientais com modificações nas estruturas e nas suas funções químicas. Dentro desse processo eletroquímico a mais utilizado para tratamento de águas e efluentes é a oxidação eletroquímica, mais conhecida como eletro-oxidação, a qual consiste em tratar os compostos orgânicos por meio de um processo de oxidação direta ou indireta<sup>3</sup>.

A oxidação direta ocorre quando elétrons são transferidos diretamente para a superfície do composto a ser oxidado. Para que ocorra esse tipo de oxidação é necessária a presença de um ânodo, além de ser necessário ocorrer na presença de um alto sobrepotencial para que a reação de desprendimento de oxigênio ocorra e por último é necessário apresentar estabilidade durante o processo de oxidação<sup>3</sup>.

Cominellis<sup>89</sup> propôs um mecanismo contendo 3 etapas principais para a oxidação direta de moléculas orgânicas em eletrodos formados por óxidos.

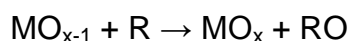
1ª Etapa: Consiste na descarga de água, formando uma espécie radical hidroxila adsorvida:



2ª Etapa: Consiste na etapa onde o radical hidroxila (OH•) adsorvido pode interagir com vacâncias de oxigênio presentes no anodo oxidado, promovendo uma possível transição do oxigênio do (OH•) adsorvido para a estrutura do eletrodo formado por óxidos, resultando assim no que é chamado de óxido superior, MO<sub>x-1</sub>.



3ª Etapa: Nesta última etapa, o composto orgânico (R) em contato com o eletrodo formado por óxidos retira o oxigênio do óxido superior, promovendo a oxidação do (R).

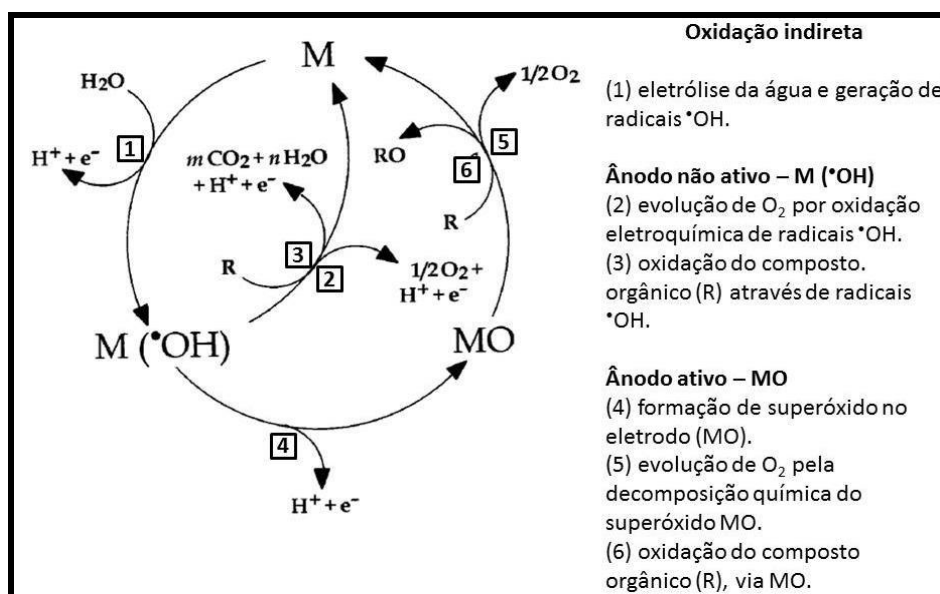


Já na oxidação indireta são geradas espécies reativas de oxigênio e outras espécies que agem como agentes oxidantes fortes como (OH•), (Cl•), ClO<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que vão atuar na transferência de elétrons entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo<sup>90</sup>. Esses agentes oxidantes são formados na

superfície do eletrodo e migram para o interior do eletrólito agindo sobre o composto orgânico ionizado, ou ainda podem ficar ligados fracamente à superfície do eletrodo, promovendo a degradação do composto orgânico, utilizando assim o processo conhecido como adsorção física do radical ( $\text{OH}\cdot$ ), o qual promove a oxidação eletroquímica dos poluentes, por meio de processo de mineralização, ou ainda pode promover a degradação do composto orgânico por meio da formação de "oxigênio ativo" quimicamente adsorvido, com conversão eletroquímica dos poluentes em compostos biodegradáveis<sup>86</sup>.

Assim, para os anodos conhecidos como não ativos, a etapa de oxidação ocorre quando o anodo (M) promove a oxidação da água ionizada na solução, levando à formação de radical hidroxila adsorvido fisicamente na superfície do anodo ( $\text{M}(\text{OH}\cdot)$ ). Esse radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) pode então reagir com o poluente ambiental orgânico (R), gerando um radical orgânico ( $\text{R}\cdot$ ) que na presença de oxigênio ou hidroxila geram produtos oxidados<sup>90</sup>.

Já para o ânodo ativo, a interação do radical ( $\text{OH}\cdot$ ) é tão forte com a superfície do material, que a adsorção química pode formar superóxido MO. Então, o ânodo MO promove a oxidação do poluente<sup>86,91,92,93</sup>. Na Figura 15 é demonstrado o esquema para oxidação indireta que ocorre no ânodo na degradação de compostos orgânicos.



**Figura 15** – Esquema de oxidação indireta que ocorre no ânodo para degradação de compostos orgânicos<sup>94</sup>.

Vale lembrar ainda que os processos eletroquímicos ocorrem por meio de dois tipos de montagem de célula: uma galvânica e uma eletrolítica. Quando a célula converte a energia obtida de uma reação química em corrente elétrica, de modo espontâneo, o processo é denominado célula galvânica, mais conhecida como pilhas. De forma contrária, ou seja, sempre que é necessário fornecer energia elétrica, utilizando uma fonte de tensão externa à célula para direcionar as reações nos eletrodos e com isso conseguir converter energia elétrica em energia química, tem-se uma célula eletrolítica<sup>3</sup>. No caso deste trabalho de pesquisa, todas as análises realizadas tiveram, como objetivo, oxidar o composto orgânico EE2. Para tanto, foi utilizada uma célula eletrolítica.

### **3 OBJETIVO**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Degradar o hormônio 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol (EE2), por meio do processo de eletro-oxidação, utilizando pentóxido de vanádio.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Preparar pentóxido de vanádio  $V_2O_5$  pela via sol-gel;
- Fabricar um eletrodo de trabalho contendo pentóxido de vanádio depositado sobre uma superfície fina, transparente e condutora de óxido de estanho, dopado por índio/polietileno tereftalato (ITO/PET) e;
- Mostrar os diferentes resultados da degradação do EE2 quando utilizado o eletrodo fabricado à base de pentóxido de vanádio, e o eletrodo comercial de platina.

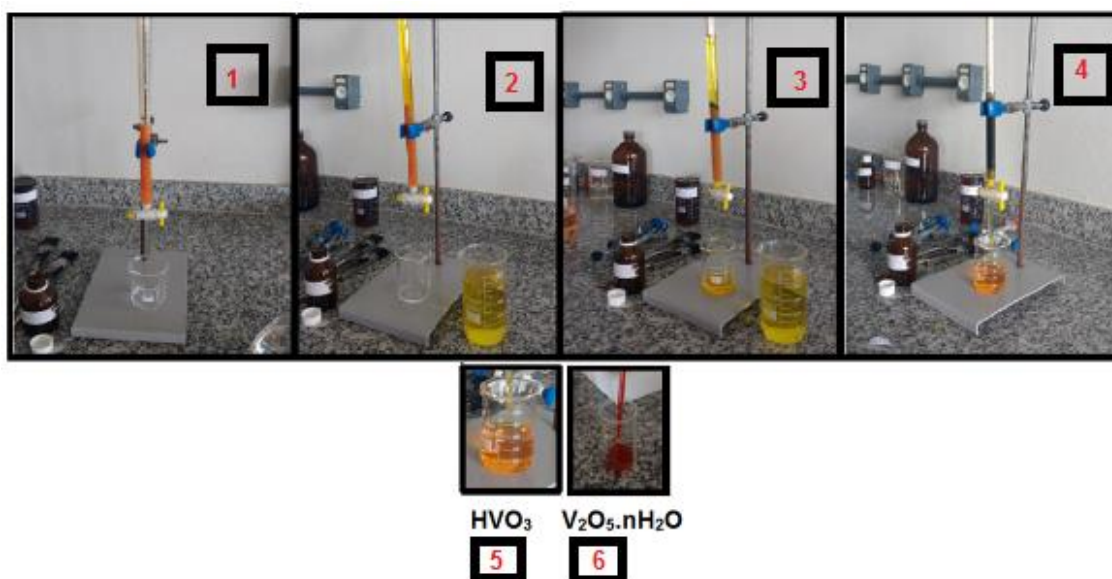
### **4 METODOLOGIA**

#### **4.1 Obtenção do Pentóxido de Vanádio ( $V_2O_5$ )**

Para se obter o  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , pela via sol-gel, uma solução de metavanadato de amônio ( $NH_4VO_3$  - Vetec®, 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) foi percolada em uma coluna de troca



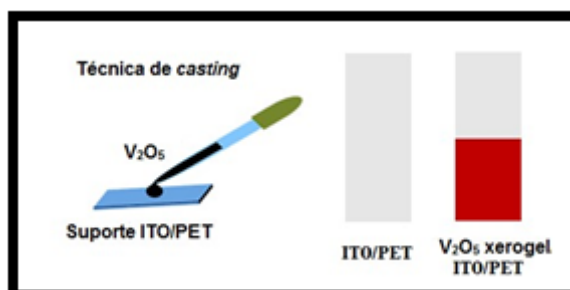
catiônica acidificada (Dowex® 50x8, AcrosOrganics), pH = 2. À medida que a solução de metavanadato de amônio percolava, foi sendo coletada uma solução amarela de ácido polivanádico ( $HVO_3$ ). Ao final do processo de percolação, a solução de ácido polivanádico foi deixada em repouso para ser envelhecida por um prazo de 07 (sete) dias à temperatura ambiente. Esses 07 dias se fazem necessários, pois neste período ocorrem reações químicas autocatalíticas na solução de ácido polivanádico, reação na qual o ácido polivanádico formado atua como o catalisador da própria reação, gerando como produto final uma substância de cor vermelho escura. Em seguida, o xerogel é obtido a partir da secagem do gel por evaporação simples, formando assim, o  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n=1,8$ )<sup>43</sup>, Figura 16.



**Figura 16** – Etapas de obtenção do pentóxido de vanádio: **1** coluna contendo a resina de troca catiônica, **2** percolação de uma solução de metavanadato de amônio sendo percolada na coluna de troca catiônica, **3** continuação da percolação da solução de metavanadato de amônio, **4** final do processo de percolação da solução de metavanadato de amônio na coluna de troca catiônica, **5** obtenção do ácido polivanádico e **6**  $V_2O_5 \cdot nH_2O$

O  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  obtido no processo acima detalhado foi depositado sobre suporte ITO/PET, utilizando a técnica de *casting*, que consiste no gotejamento de solução em um suporte apoiado em uma superfície plana com a finalidade da secagem do solvente. A solução contendo  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  foi gotejada no ITO/PET e deixado para secar à temperatura ambiente. O processo de deposição do filme de

$V_2O_5$  no suporte de ITO/PET, por meio da técnica de *casting*, está ilustrado na Figura 17.



**Figura 17** – Ilustração do processo de deposição de filmes por meio da técnica de casting

O  $V_2O_5.nH_2O$  recobriu uma área de  $1\text{cm}^2$  do suporte ITO/PET, formando uma geometria quadrada com dimensionamento de 1 cm de comprimento por 1 cm de largura. Além de se fixar a área de recobrimento do suporte, foi controlada a massa do  $V_2O_5$  depositada sobre o suporte, pois, esses dados são importantes para obter a área eletroativa do eletrodo.

## 4.2 Difração de Raios-X

A análise da estrutura do pentóxido de vanádio xerogel foi realizada por meio de difratometria de raios-X. Essa análise foi feita no Laboratório de Engenharia Química (LEQ), localizado na Universidade Federal de São João del-Rei, no Campos Alto Paraopeba (UFSJ/CAP). Para tanto, foi utilizado um aparelho MiniFlex 600 da Rigaku que possui cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). O potencial na fonte foi ajustado para 30,0kV e a corrente para 30,0mA. Os padrões de raios-X foram obtidos na faixa de  $2\theta$ , compreendida entre  $5^\circ$  e  $80^\circ$ , em um passo de 2 graus por minuto, no modo de digitalização contínua. Para a obtenção dos difratogramas, parte da solução contendo  $V_2O_5.nH_2O$  foi deixada em repouso dentro de um vidro relógio, após total secagem da solução foi realizado a raspagem desse material do vidro recolhendo um pó que foi encaminhado para análise no difratograma de raio-X.

De posse dos difratogramas, seus picos foram analisados utilizando a equação de Bragg para determinar a distância entre os espaçamentos

interlamelares. A lamelaridade do material pode ser observada pela comparação dos valores das distâncias interlamelares ( $d_{hkl}$ ) obtidas para cada um dos picos basais.

### **4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

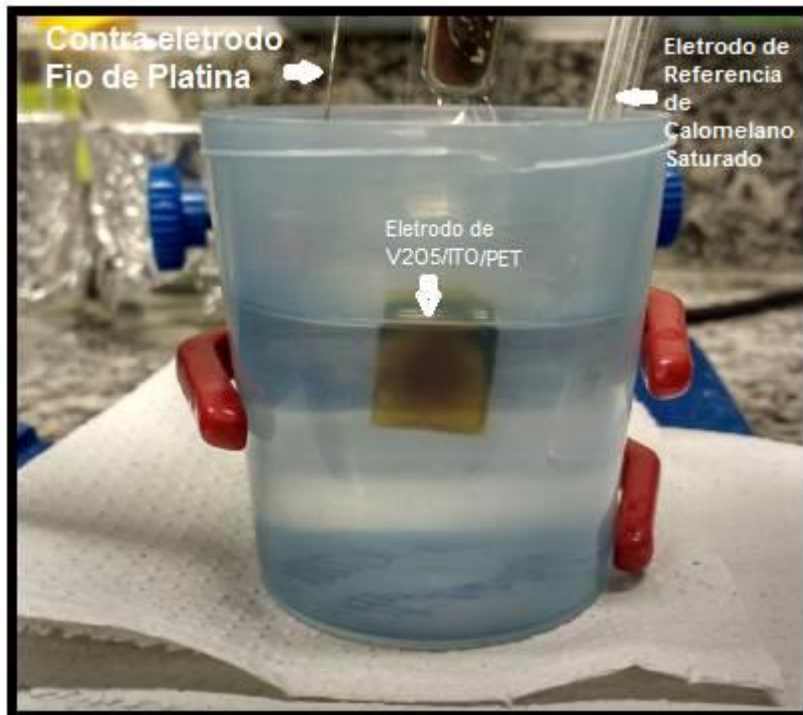
A análise da morfologia do pentóxido de vanádio xerogel foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura. O MEV permite a identificação morfológica de microestruturas e falhas na superfície dos materiais. As análises de MEV foram realizadas por meio do microscópio eletrônico de varredura JOEL, modelo JSM6610LV, do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. O material foi fixado no porta-amostra com uma fita de carbono e recobertos com uma fina camada de ouro ( $\sim 20\text{\AA}$ ) para repassar uma condutividade elétrica necessária à produção de imagens com uma boa resolução.

### **4.4 Técnicas Eletroquímicas**

A voltametria cíclica permite a observação dos processos de oxidação e redução que ocorrem nos sítios localizados na estrutura do material eletroquimicamente ativo do eletrodo, é uma das técnicas eletroanalíticas mais usadas no processo de caracterização eletroquímica.

O instrumento utilizado para realização da caracterização eletroquímica foi o potenciostato/galvanostato  $\mu$ AUTOLAB tipo III (Metrohm) acoplado a um computador controlado pelo software NOVA 1.10.

Para compor a célula eletroquímica foi utilizado um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), um contra eletrodo de fio de platina, e um eletrodo de trabalho de ITO/PET contendo  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  depositado em uma área  $1\text{cm}^2$ . Esse eletrodo possuía 1cm de comprimento e 1cm de diâmetro, quando em formato quadrado, totalizando a área de  $1\text{cm}^2$ , Figura 18. Outro eletrodo de trabalho utilizado foi o eletrodo comercial de platina. Esses eletrodos estavam mergulhados em 50 ml do eletrólito suporte.



**Figura 18** – Montagem da célula eletroquímica contendo um eletrodo de referência de ECS, um contra eletrodo de fio de platina e um eletrodo de trabalho de ITO/PET, contendo  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , mergulhados em 50ml do eletrólito suporte.

Foi preparada uma solução-estoque contendo o padrão do EE2 (Sigma Aldrich, 98%), em uma concentração de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , dissolvido em acetonitrila (padrão HPLC). A mesma foi mantida na geladeira a  $4^\circ\text{C}$  até o uso para manter algumas propriedades, como por exemplo, solubilidade, pois, a concentração do hormônio utilizada foi elevada, superior à encontrada em efluentes gerados nas Estações de Tratamento de Esgoto, para facilitar a identificação do analito de interesse durante todas as práticas experimentais. Vale ressaltar que, a escolha da acetonitrila como solvente ocorreu devido ao fato de o EE2 ser pouco solúvel em água, para assim assegurar total solubilidade do hormônio no eletrólito final<sup>10</sup>.

Além da solução estoque de EE2, foi preparada uma solução contendo tampão fosfato-salino (Sigma Aldrich,  $\text{pH}=7.0$ ), ajustado para  $\text{pH}=8.04$  básico, pois a oxidação de compostos orgânicos pode ser acelerada ou inibida pela variação do pH. Foi preparada ainda uma solução-estoque contendo cloreto de cetil peridíneo (CPC, Dihsman), na concentração de  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dissolvido em água destilada para formar uma solução homogênea.

O eletrólito-suporte foi preparado contendo solução de PBS,  $\text{pH} = 8.04$ , misturada a uma solução de CPC na concentração de  $1.10^{-4} \text{ mol/ L}^{-1}$ . Vale ressaltar

que o uso do PBS se deu para que não houvesse alteração significativa no pH, já que a solução tampão possui essa característica tamponante. Já o CPC foi utilizado para aumentar a condutividade elétrica do eletrólito<sup>78,79</sup>, pois nos processos eletroquímicos, um fator importante é a condutividade do eletrólito que contem o analito de interesse. Portanto, quanto maior a condutividade e, portanto, menor a resistividade, maior a eficiência da corrente através da célula eletroquímica. Por isso os sais são adicionados ao eletrólito com o objetivo de gerar condutividade e facilitar a oxidação do EE2. Além disso, o CPC é considerado um tensoativo que pode funcionar como solvente de matéria orgânica, facilitando a solubilidade do EE2 no eletrólito, pois, como já mencionado, o EE2 é pouco solúvel em água e está em uma concentração elevada para facilitar a identificação do analito de interesse, durante as práticas experimentais propostas pela metodologia deste trabalho de pesquisa.

Todos os reagentes e solventes químicos utilizados foram de grau analítico e/ou grau HPLC e foram utilizados sem purificação adicional.

Foi realizada durante o processo eletroquímico a técnica de voltametria cíclica (VC) com o objetivo de identificar os potenciais referentes à região de transferência de carga gerados durante o processo de oxidação do EE2, frente ao eletrólito-suporte, contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1.10^{-4}$  mol/L<sup>-1</sup>) e EE2 ( $2.10^{-5}$  mol/L<sup>-1</sup>). A faixa de potencial também foi testada, selecionando a faixa correspondente aos valores de potenciais de -1,3 a -0,8 V vs ECS, onde eram possíveis observar o par redox. Posterior a identificação do potencial do pico de oxidação, esse potencial foi fixado para realização de outra técnica eletroquímica, a cronoamperometria, para assim promover a oxidação do hormônio. Esse processo de cronoamperometria teve duração máxima de 60 min. Todo processo eletroquímico foi utilizado para acompanhar e realizar a oxidação do hormônio EE2.

#### **4.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC**

O instrumento utilizado para as análises cromatográficas foi da marca Agilent® (Palo Alto, Califórnia, Estados Unidos da América) constituído por uma bomba quaternária modelo 1260 (G1311B), um injetor automático modelo 1260 HiP.ALS (G1367E), com um forno de coluna modelo 1260 TCC (G1316A). Esse instrumento foi controlado pelo software elaborado pela Agilent Open LAB

Chromatography Dat System® (CDS, instalado em um computador). A cromatografia foi utilizada para comprovar a oxidação do EE2 frente às condições estabelecidas.

As separações cromatográficas dos hormônios foram realizadas empregando fase móvel composta por acetonitrila: água (50:50 v/v). A eluição isocrática foi mantida a uma taxa de fluxo de  $1 \text{ ml min}^{-1}$ , o volume injetado foi de  $20 \mu\text{L}$ , durante uma corrida de 10 minutos<sup>10</sup>. Foi utilizada uma coluna Phenomenex® Gemini C18 (250 mm de comprimento, 4.6 mm, tamanho de partícula de  $5 \mu\text{m}$ ). E o detector de UV foi ajustado para funcionar no comprimento de onda de 280 nm, já que o EE2 apresenta comprimentos entre 220 nm a  $280 \text{ nm}^{10}$ .

As alíquotas analisadas pela técnica de HPLC foram retiradas dos eletrólitos contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), antes de se iniciar e ao final do processo de cronoamperometria.

## 5 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 5.1 Difração de raios-X

O difratograma do pentóxido de vanádio xerogel está representado a seguir pela Figura 19. Através do difratograma, foi possível observar que a estrutura do material é lamelar, sendo comprovada pelos picos equidistantes correspondentes à distância interlamelar  $d_{hkl}$  que indica os planos de rede 001, 002, 003, 004 e 005<sup>43</sup>.

Assim, por meio da lei de Bragg, foi possível calcular o valor correspondente à distância interlamelar para o plano 001, o qual foi de  $14,7 \text{ \AA}$ , que condiz com o pico de maior intensidade presente no difratograma. Esse valor é um pouco superior ao encontrado na literatura, que é de  $11,7 \text{ \AA}$ , referente à razão de  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ , sugerindo, então, que as moléculas de água intercaladas na estrutura do material estão em uma razão maior que 1,8<sup>43</sup>. Essa maior quantidade de água presente entre as camadas do material pode ter sido obtida durante o método de preparação e/ou secagem do material<sup>57</sup>. Vale ressaltar que essa maior quantidade de água pode, por meio de eletrólise aquosa, fornecer radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), agente altamente oxidante, que facilita o processo de oxidação do analito de interesse, EE2.

A estrutura lamelar do  $\text{V}_2\text{O}_5$  é uma característica fundamental que esse óxido possui, pois, por meio dessa estrutura, o óxido consegue promover a inserção/desinserção de íons, além de poder intercalar algumas substâncias entre

suas lamelas que podem promover mecanismos do tipo ópticos, eletrônicos, electrocrômicos, dentre outros, incluindo seu uso como catalisador.

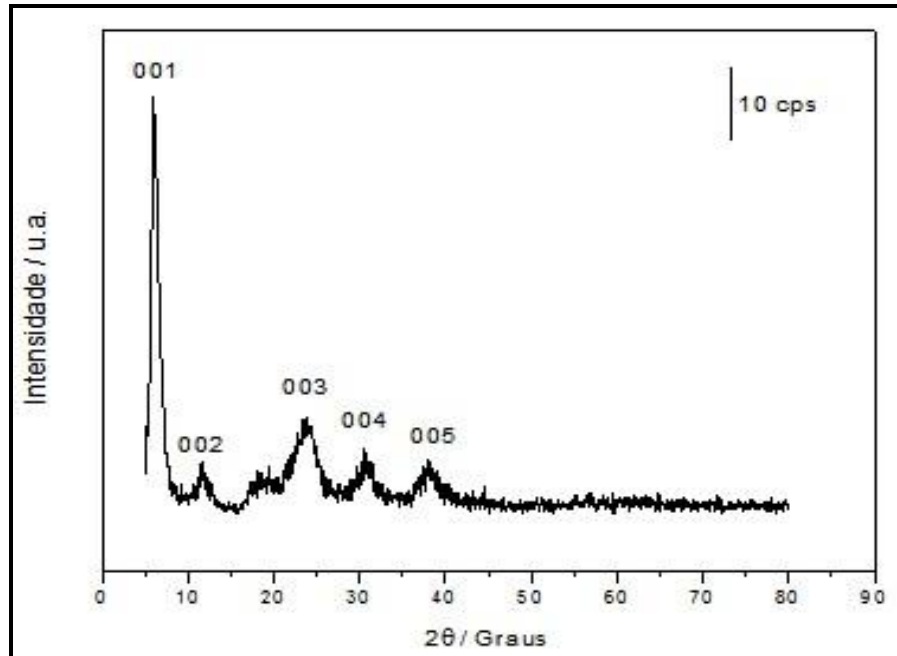


Figura 19 – Difratograma da amostra de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$

## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra do  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  foi submetida à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, e as imagens obtidas estão representas pela Figura 20.

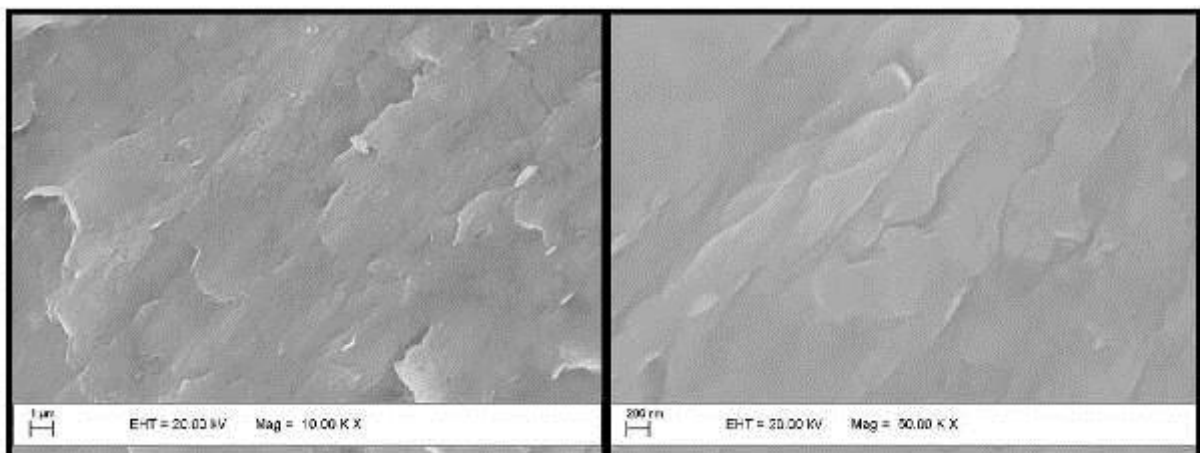


Figura 20 – Imagem da superfície do  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  em diferentes magnitudes de ampliação

As imagens obtidas por meio de MEV mostram a morfologia do pentóxido de vanádio, que é constituída de cadeias poliméricas dispostas em planos. É importante destacar que a distância entre as camadas lamelares do  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  é dependente da quantidade de água intercalada entre essas lamelas <sup>43</sup>.

Sirés e Brillas <sup>96</sup> verificaram que durante o processo de gelatinização do ácido vanádico, por meio da obtenção do  $V_2O_5$ , obtido pelo método sol-gel, houve a formação de espécies coloidais fribrosas. Na Figura 19, é possível perceber a presença de pequenos aglomerados de fibras, formando uma textura não homogênea<sup>43</sup>.

Guerra<sup>43</sup> e César<sup>81</sup>, relatam que essas fibras são mais acentuadas, com espessura em torno de 5 nm para o  $V_2O_5 \cdot 1.8 H_2O$ . Porém como comprovado no difratograma de raios-X, essa razão de  $H_2O$  presente na estrutura do  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  analisado está superior às relatadas em literatura, podendo esse excesso de água ter interferido na formação dos aglomerados fibrosos.

### 5.3 Técnicas Eletroquímicas

Os processos eletroquímicos foram utilizados com o objetivo de causar a oxidação do analito de interesse, EE2, esses processos foram divididos em duas etapas, onde na primeira foi realizada técnica de voltamogramas cíclicos e na segunda etapa foi utilizada a técnica de cronoamperometria.

Na primeira etapa do processo eletroquímico, voltamogramas cíclicos (VC) foram realizados e estão representados na Figura 21 pelos ciclos 1, 5, 10, 20, 30 e 40 do eletrodo contendo  $V_2O_5$ /ITO/PET em contato com o eletrólito suporte antes de adicionar o EE2. Esse processo foi realizado para acompanhar uma possível perda de massa do material, sua carga total e identificação da faixa de potencial referentes aos picos de oxidação e redução.

Para o eletrodo contendo  $V_2O_5$ /ITO/PET, antes de se adicionar ao eletrólito o analito de interesse EE2, foi possível observar um pico catódico localizado próximo ao potencial de -1,2 V vs ECS e um pico anódico localizado próximo ao potencial de -0,90 V vs ECS, possivelmente, correspondente ao par redox  $V^{V/IV}$ .

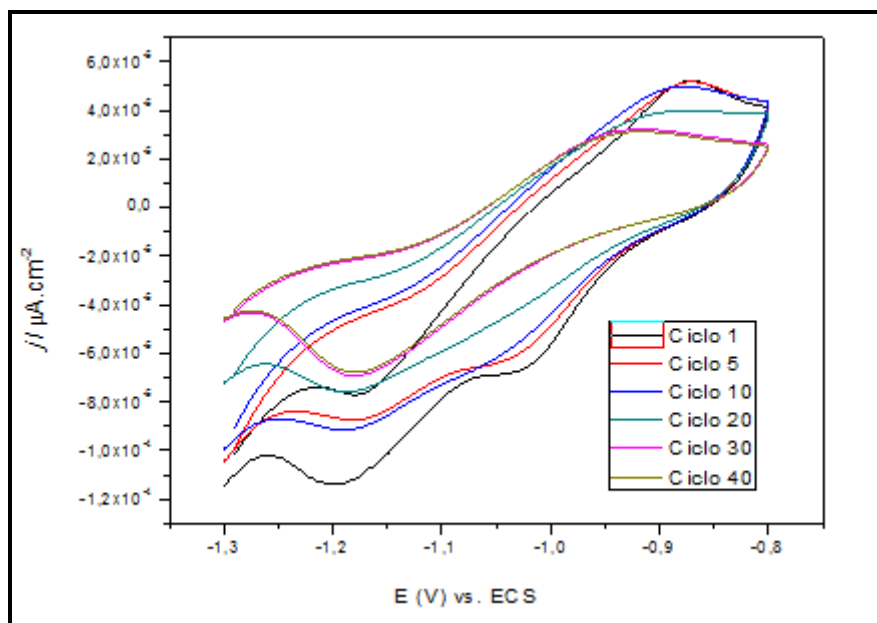
No total, foram realizadas 40 VCs até se perceber a tendência de um estresse mecânico, o qual é ocasionado quando o eletrodo contendo  $V_2O_5$  é submetido a diversos ciclos de carga/descarga, o que, conseqüentemente, levou a uma



significativa diminuição na capacidade específica da sua carga, provocada pela expansão/contração de suas camadas, devido principalmente a inserção/desinserção de íons na matriz hospedeira do eletrodo contendo  $V_2O_5$ <sup>43,97</sup>. Como a estrutura do  $V_2O_5$  é lamelar, comprovada pelos difratogramas de raio-X, esse óxido tem a capacidade de inserir entre suas lamelas, íons e moléculas. À medida que ocorre inserção/desinserção de íons entre essas lamelas, estas se movimentam, ora por causa de expansão ora por causa de contração dessas lamelas, esse movimento mecânico tende ao equilíbrio, processo conhecido como estresse mecânico.

Durante os 40 ciclos foram acompanhados a variação da carga total e a intensidade de corrente. Assim, foi possível perceber que à medida que se aumentava a quantidade de ciclos pode-se notar que a taxa de variação da carga e a intensidade de corrente diminuía, isso devido ao processo de inserção e desinserção de íons na matriz  $V_2O_5$ , ou seja, com as reações de transferência eletrônica, o filme contendo  $V_2O_5$  estava adquirindo uma estabilidade devido à reestruturação das suas camadas, atingindo assim o estresse mecânico e um equilíbrio dinâmico na superfície desse material.

Ainda, durante o processo de ciclagem eletroquímica, foi possível acompanhar as variações no posicionamento do pico de oxidação, observando que esse sempre tendia a potenciais mais negativos. A causa dessa variação na posição do pico de oxidação pode ser explicada por meio do processo de transferência eletrônica, bem como, a modificação e reestruturação das camadas, porém tendendo a estabilidade ao longo do processo de ciclagem.

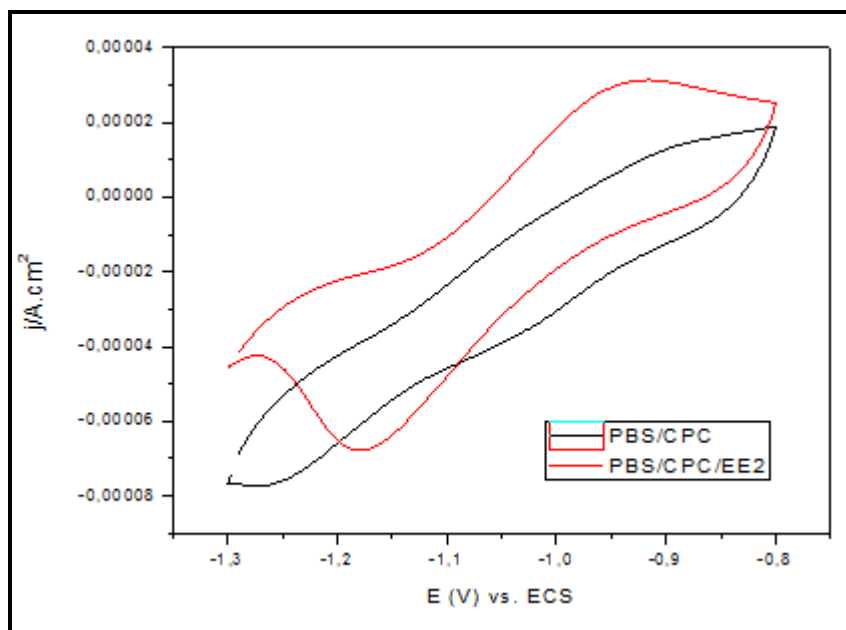


**Figura 21** – Voltamogramas, obtidos para o eletrodo, contendo  $V_2O_5/ITO/PET$ , PBS (pH=8,04) e CPC( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), na ausência do analito EE2, realizados no intervalo de potencial de -1,3 a -0,8 V vs ECS.

Ao se analisar a Figura 21, foi possível observar que a partir do 30º ciclo, em relação ao 40º, não houve mais variação significativa no posicionamento do pico de oxidação, chegando-se à conclusão de que por meio do processo de inserção e desinserção de íons na superfície do filme  $V_2O_5$ , seus sítios ativos estavam sendo ocupados levando a sua estabilidade estrutural e a uma eletroneutralidade do sistema<sup>43</sup>.

Ao se comparar o 1º ciclo com o 40º, nota-se que ocorreu uma queda na intensidade de corrente. Isso devido à perda de material ou devido ao processo de adsorção de íons na superfície do eletrodo de trabalho, provocando uma modificação estrutural, na qual os íons presentes no eletrólito ocupam a vacância formada na estrutura do  $V_2O_5$ . Essa vacância se formou por meio da remoção dos íons oxigênio da estrutura do  $V_2O_5$ , a qual provoca um rearranjo na esfera de coordenação desse metal. Por meio desse processo acredita-se que ocorra inserção de íons oxigênio nas moléculas orgânicas de EE2 provocando a oxidação desse analito de interesse.

Após se perceber a estabilidade estrutural do  $V_2O_5$  frente ao eletrólito sem a adição do EE2 foi realizada uma ciclagem com eletrodo de trabalho ( $V_2O_5/ITO/PET$ ) agora em contato com o eletrólito com a adição do analito de interesse EE2, Figura 22.



**Figura 22** – VC realizado no eletrodo de trabalho ( $V_2O_5$ /ITO/PET) contendo PBS (pH=8,04) e CPC( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), na ausência do analito EE2 (Linha preta) e VC realizado no eletrodo de trabalho ( $V_2O_5$ /ITO/PET), contendo PBS (pH=8,04)/CPC ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença do analito de EE2, na concentração de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (Linha vermelha).

Ao analisar a Figura 22 foi possível perceber que após a introdução do substrato de EE2 no eletrólito, houve um aumento na carga total e na intensidade de corrente, isso devido a uma possível perda de material, a qual expôs uma nova camada eletroativa do filme, contendo  $V_2O_5$ , ocorrendo, assim, um aumento na transferência de carga que anteriormente tendia à estabilização. Outra explicação se dá pela presença de novos íons, que são inseridos no sistema eletroquímico, por meio da ionização da molécula do hormônio, resultando em uma nova transferência de carga, uma vez que, houve a inserção e a desinserção de elétrons na superfície do  $V_2O_5$ .

Além do aumento da carga total e da intensidade de corrente foi possível perceber que o pico de oxidação também aumentou consideravelmente. Tal fato pode ser explicado por estar ocorrendo à remoção dos íons de oxigênio da estrutura do  $V_2O_5$ , e este íon estar sendo inserido na molécula do EE2, provocando sua oxidação. Vale ressaltar que o pico anódico, mesmo após a adição do EE2, permaneceu próximo ao potencial de -0.9 V vs ECS.

Por fim, vale lembrar que os componentes presentes no eletrólito também contribuíram para o bom desempenho da degradação do EE2 no processo

eletroquímico, por exemplo, a escolha do sal CPC, se deu com o objetivo de se aumentar a condutividade elétrica da solução, favorecendo dessa forma a transferência eletrônica, pois, quanto maior a condutividade, menor a resistividade, maior a eficiência da corrente que passa pela célula eletroquímica. Esse é o objetivo de se adicionar sais a eletrólitos. Foi realizado teste com o cloreto de sódio (NaCl), porém não foi possível observar uma melhora no processo eletroquímico, com isso, optou-se por utilizar o CPC que é considerado um tensoativo que pode funcionar como solvente de matéria orgânica. Acredita-se que o CPC, como tensoativo, contribuiu para solubilidade do EE2 no eletrólito, já que o EE2 é pouco solúvel em água e foi adicionado no eletrólito em uma concentração elevada, para facilitar a sua identificação durante as práticas experimentais propostas pela metodologia desse trabalho de pesquisa.

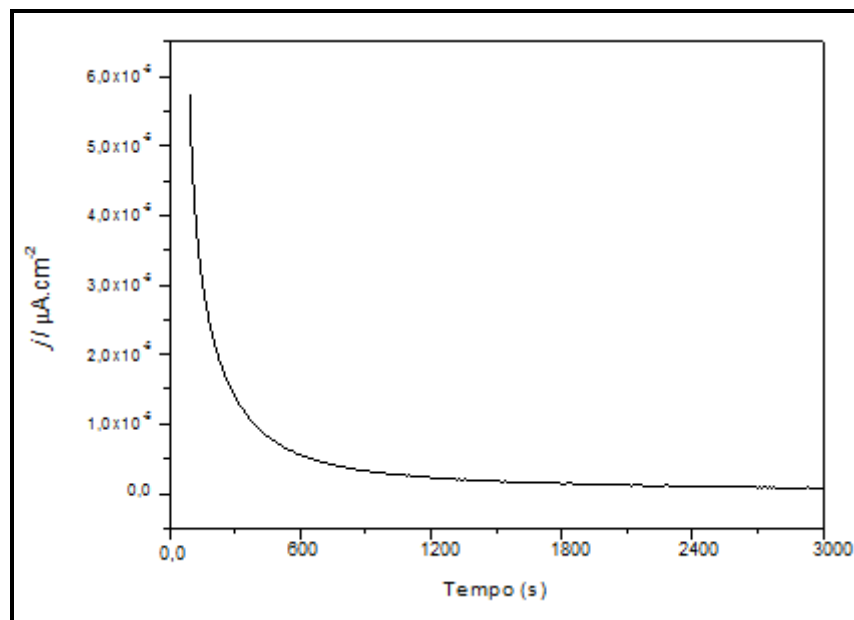
Além disso, o CPC possui em sua composição átomo de cloro, que pode promover a oxidação indireta de compostos orgânicos por meio da formação de  $\text{Cl}_2/\text{ClO}^-$ , agentes altamente oxidantes. Acredita-se que na presença de gás cloro e íons cloreto em meio aquoso, gera-se uma mistura de oxidantes contendo os radicais ( $\text{OH}\cdot$ ) e ( $\text{Cl}\cdot$ ), que acaba por contribuir com a oxidação dos compostos orgânicos de uma maneira mais efetiva que em sistemas que não contenha reações cloreto.

Outro composto utilizado no eletrólito foi a solução tampão de PBS, solução básica pH 8.04<sup>12</sup>, em que o pH foi ajustado para que não houvesse uma alteração significativa na solução a fim de não interferir, negativamente, no resultado do processo de oxidação.

Já na última etapa do processo eletroquímico, utilizado com o objetivo de oxidar a molécula de EE2, optou-se pela técnica de cronoamperometria. Para este processo utilizou-se a mesma célula eletroquímica montada anteriormente, com o mesmo eletrólito–suporte, na presença do analito de interesse EE2. Essa técnica permitiu fixar o potencial de -0.9 V vs ECS, referente ao potencial de pico de oxidação obtido nos voltamogramas cíclicos, assim obteve-se uma curva cronoamperométrica de tempo por corrente.

Logo no início do processo de cronoamperometria observou-se uma brusca diminuição na intensidade de corrente. Isso pode ser explicado por meio do processo de adsorção de materiais na superfície do eletrodo, contendo filme de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ou seja, o processo de inserção/desinserção de íons, estava ocupando os

sítios ativos do óxido, provocando um bloqueio na sua superfície do eletrodo, Figura 23.



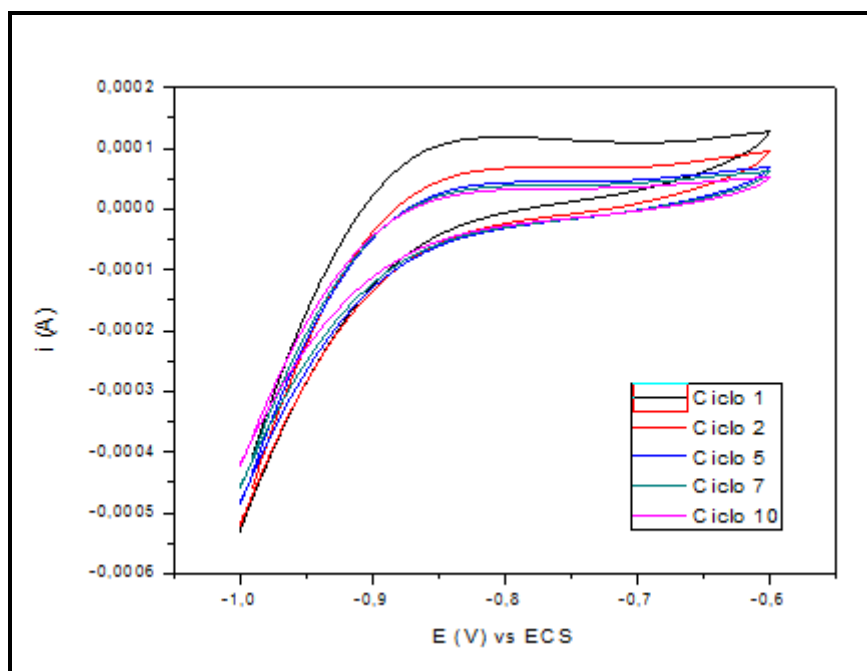
**Figura 23** – Curva Cronoamperométrica de tempo por corrente, obtida pelo contato do eletrodo de trabalho ( $V_2O_5/ITO/PET$ ), contendo PBS ( $pH=8,04$ ) e CPC( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e EE2, na concentração de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

É importante ressaltar que, antes de se iniciar o processo de cronoamperometria, que teve duração máxima de 60 min, foi retirada uma alíquota de 2ml do eletrólito suporte que continha o EE2, outra alíquota, de mesmo volume, foi retirada, e ao final do processo essas alíquotas foram retiradas para serem analisadas pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência HPCL, técnica essa utilizada para comprovar e quantificar a oxidação do EE2.

Este trabalho de pesquisa também utilizou um eletrodo comercial de platina (Pt) com o objetivo de degradar a molécula de EE2. Com o eletrodo Pt, foi seguida a mesma metodologia empregada para o eletrodo de trabalho fabricado,  $V_2O_5/ITO/PET$ , ou seja, foi utilizado o mesmo eletrólito, as mesmas técnicas eletroquímicas e por fim o HPLC.

Para esse momento, com a utilização do eletrodo de trabalho de Pt, ao todo foram realizados dez voltamogramas cíclicos, representado na Figura 24, para assim verificar e acompanhar o desempenho do eletrodo frente ao eletrólito, inicialmente, sem adição do EE2.

Foi possível observar uma diminuição da intensidade de corrente e na carga total do 1º ciclo para o 2º ciclo, percebendo que logo nos primeiros VCs ocorreram as transferências de cargas, já o deslocamento no pico de oxidação, gerados nos voltamogramas, foi quase imperceptível à medida que se aumentava o número de ciclos. Quando se realiza ciclos sucessivos, empregando-se eletrodo de platina, observa-se uma diminuição da corrente de pico, como é visto na Figura 24. Este efeito pode ser atribuído a vários fatores como, formação de produto de oxidação não-eletoativo, deposição de produto que torna-se adsorvido na superfície do eletrodo, o que resulta numa inibição na velocidade de transferência de elétron na superfície do eletrodo ou numa inibição na transferência de massa do EE2 para o eletrodo. Neste caso, o potencial de pico mantém-se quase que constante no decorrer dos sucessivos ciclos. Durante estes VCs, observou-se um pico anódico dentro da faixa de potencial de -1,0V a -0,6V (vs ECS), porém não foi possível verificar pico catódico.

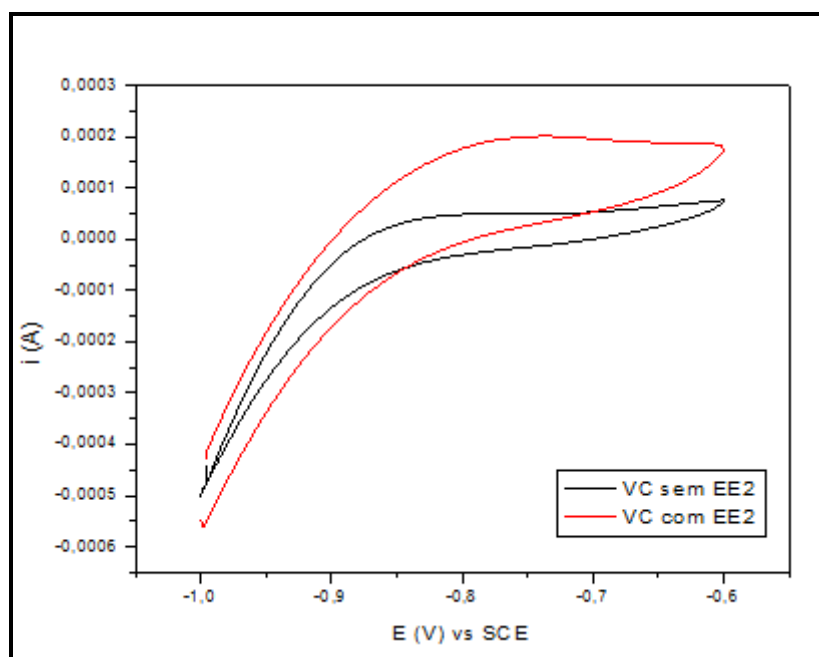


**Figura 24** – VCs realizados no eletrodo de trabalho de platina, frente ao eletrólito contendo PBS (pH=8,04) e CPC ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), sem EE2.

Em seguida, foi realizado um voltamograma cíclico na presença do hormônio EE2, Figura 25, percebendo por meio desse VC um aumento na carga

total e um aumento considerável na intensidade de corrente, levando-nos a inferir que ocorreu uma transferência de massa do EE2 para o eletrodo Pt.

O pico de oxidação observado, tanto para os VCs realizados sem a presença do EE2, quanto para o VC realizado na presença de EE2, se encontrava próximo ao potencial de -0.8V vs ECS.



**Figura 25** – VC utilizando eletrodo de platina contendo PBS (pH=8,04) e CPC ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) com e sem EE2 ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

Depois de realizado o processo de voltametria cíclica, nas condições acima estabelecidas, foi fixado o potencial de -0.8 V vs ECS verificado nos voltamogramas cíclicos das Figuras 24 e 25, dando início ao processo de cronoamperometria.

Para esse processo de cronoamperometria, que teve duração de 60 min, foi utilizada a mesma célula eletroquímica montada anteriormente, com o eletrodo de trabalho comercial de platina, e o mesmo eletrólito suporte com a presença do analito de interesse EE2. Mais uma vez, antes de se iniciar o processo de cronoamperometria, foi retirada uma alíquota do eletrólito que continha o EE2 e outra alíquota desse mesmo eletrólito retirada e ao final desse processo. As alíquotas foram retiradas para serem analisadas pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência HPLC, utilizada para comprovar e quantificar a oxidação do EE2.

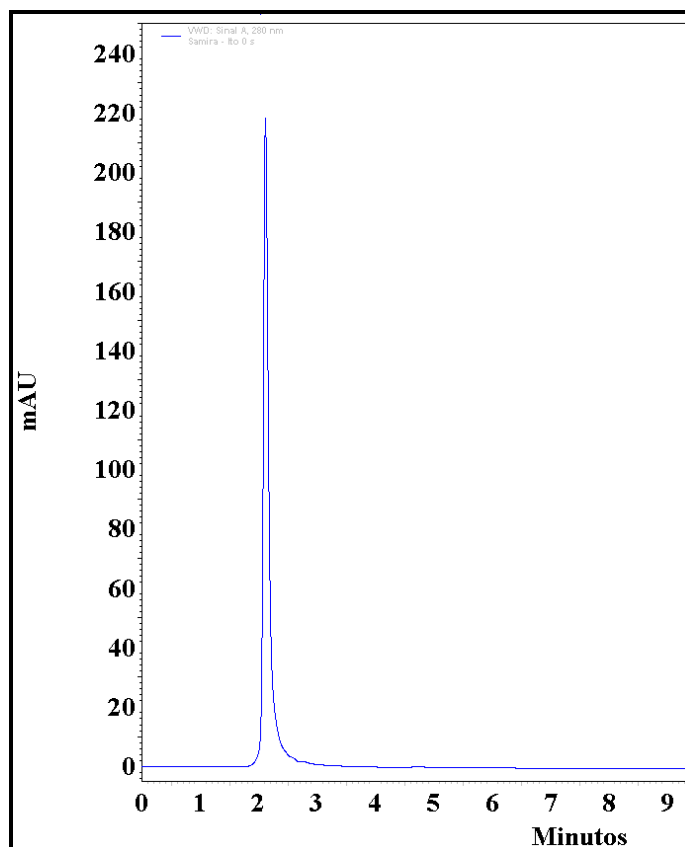
#### 5.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - HPLC

As análises cromatográficas realizadas nesse estudo foram obtidas por meio das alíquotas retiradas do eletrólito que continha PBS (pH=8,04), CPC na concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}^{-1}$  e EE2 na concentração de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$  que esteve em contato com a célula eletroquímica composta pelo eletrodo de referência de calomelano saturado, contra eletrodo de fio de platina e eletrodo de trabalho  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ITO}/\text{PET}$ , como mencionado em metodologia.

A primeira amostra analisada no HPLC foi a retirada da solução- estoque contendo EE2 dissolvido em acetonitrila, na concentração de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$ , essa amostra foi utilizada como o padrão (branco) para verificar em qual tempo de análise o hormônio EE2 responderia após ter havido a injeção da amostra no equipamento. Ao iniciar a corrida da fase móvel, logo no tempo de 2min foi identificado o pico referente ao EE2, não surgindo nenhum outro pico durante o restante do tempo da análise. Sabendo o tempo ao qual o EE2 responderia no cromatograma foi dado início às análises das alíquotas retiradas antes e ao final do processo de cronoamperometria.

A alíquota retirada no antes de se iniciar o processo de cronoamperometria foi analisada e assim como na amostra do padrão de EE2, logo no tempo de min, após o início da injeção da amostra no equipamento, foi possível perceber um pico com intensidade de, aproximadamente 220 mAU, referente ao hormônio EE2, Figura 26.





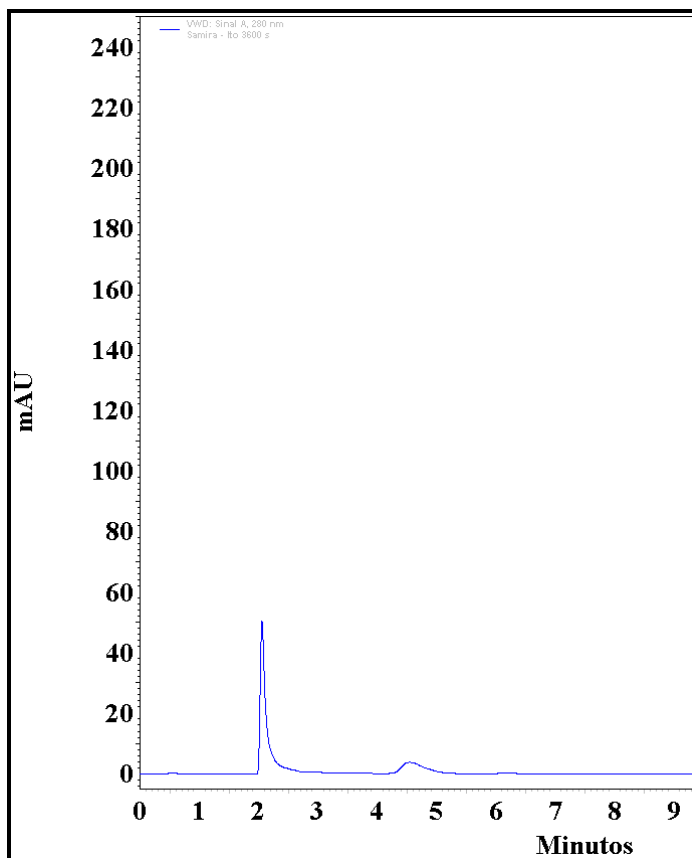
**Figura 26** – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04) CPC ( $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) antes de se iniciar o processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo de trabalho de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO/PET

Logo em seguida, foi analisada a alíquota retirada no final do processo de cronoamperometria. Mais uma vez, logo no tempo de 2min, após a injeção da amostra no equipamento, foi possível observar, demonstrado pela Figura 25, um pico de intensidade de aproximadamente 55 mAU, referente ao hormônio EE2.

Além dessa informação com relação à intensidade do pico referente ao EE2, foi possível também observar o aparecimento de um pico de menor intensidade, de aproximadamente 5 mAU, que surgiu logo após o tempo de 4,4min da injeção dessa amostra no equipamento.

Ao se comparar a intensidade do pico para a primeira amostra em relação à intensidade do pico para a segunda amostra, é nítido que houve uma diminuição considerável, além disso, com o surgimento de um pico de menor intensidade, que só é possível perceber para amostra retirada no final do processo de cronoamperometria, é possível comprovar que o hormônio EE2 sofreu oxidação e

formou um subproduto dessa oxidação. Esse processo foi repetido duas vezes para se confirmar as informações supracitadas.



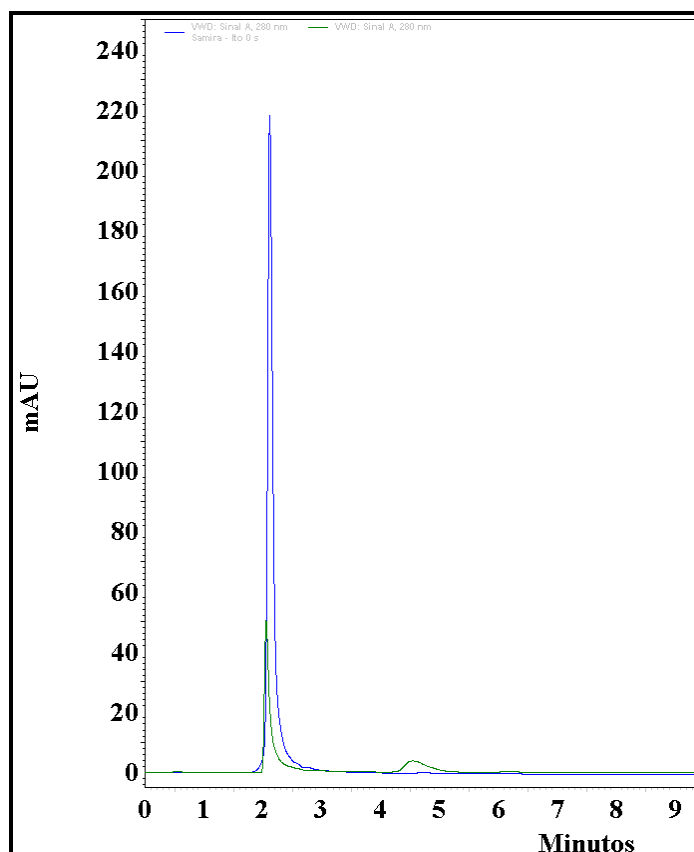
**Figura 27** – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$ ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$ ), ao final do processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo de trabalho de V $_2$ O $_5$ /ITO/PET.

Observando os cromatogramas representados pelas Figuras 26 e 27, foi possível perceber que houve diminuição na intensidade do pico referente ao hormônio EE2, chegando-se à conclusão de que esse foi oxidado em, aproximadamente, 70%, dado esse obtido por meio das áreas dos picos gerados nos cromatogramas, Tabela 1.

Amostra/Tempo	Área Pico 1	Área Pico 2
V $_2$ O $_5$ /ITO/PET – 0s	9893999	0
V $_2$ O $_5$ /ITO/PET – 3600s	7147092	1671792

**Tabela 1** – Áreas dos picos gerados nos cromatogramas, realizados nas alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$ ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$ ), do início ao final do processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo de trabalho de V $_2$ O $_5$ /ITO/PET.

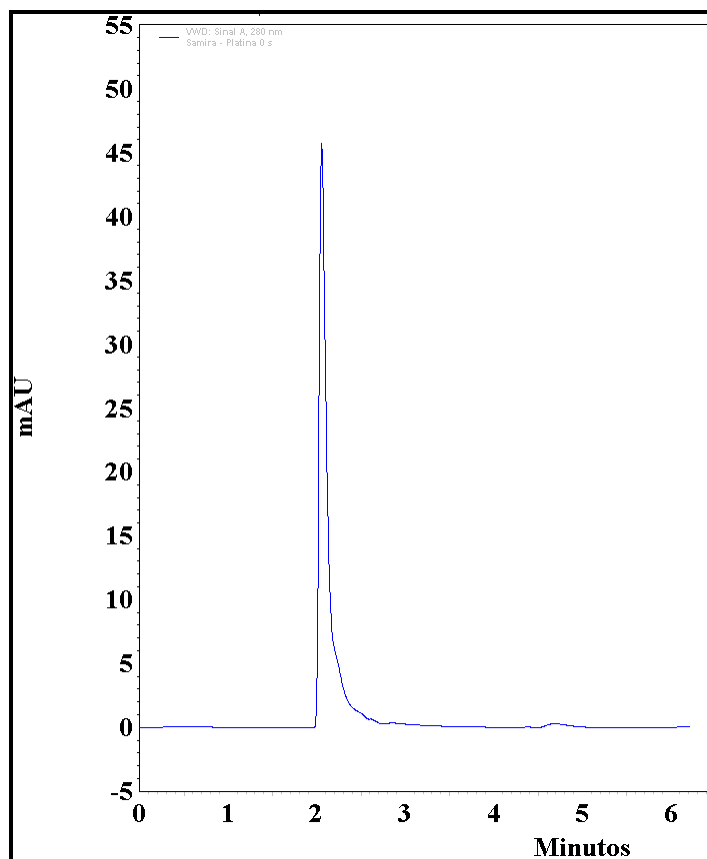
A Figura 28 representa os picos integrados gerados nos cromatogramas representados pelas Figuras 26 e 27 podendo observar com maior clareza a diminuição na intensidade do pico correspondente ao EE2 e o aparecimento de um pico de menor intensidade de, aproximadamente 5 mAU, que surgiu no tempo de 4,4 min após a injeção da amostra no equipamento, comprovando a oxidação do hormônio EE2 e a formação de um subproduto dessa oxidação.



**Figura 28** – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), antes de se iniciar o processo de oxidação do EE2 (pico linha azul) e no final do processo de oxidação do EE2 (pico linha verde). Utilização do eletrodo de trabalho de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ITO}/\text{PET}$ .

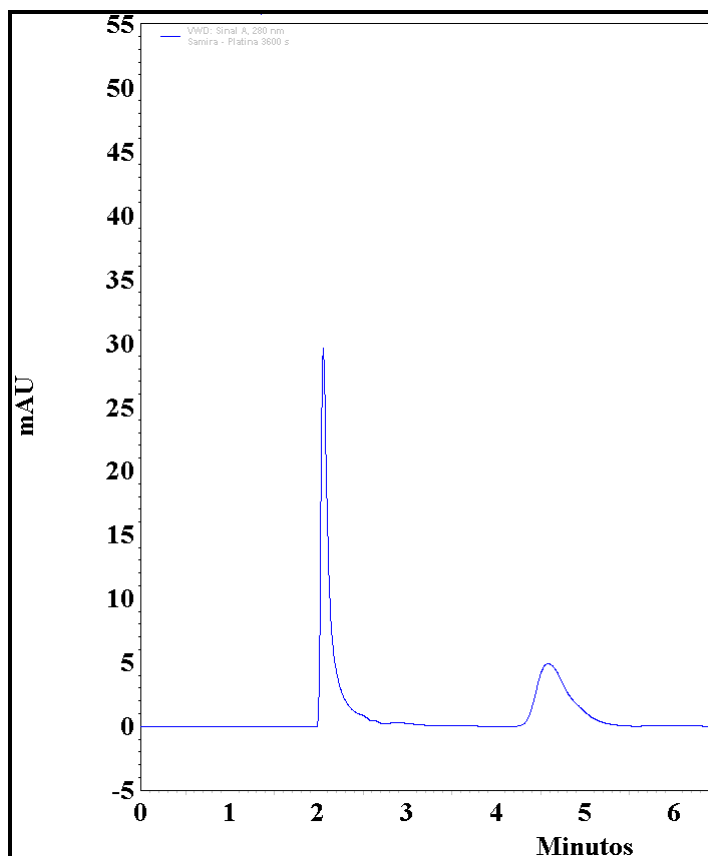
Agora serão apresentados os cromatogramas retirados das análises realizadas nas alíquotas retiradas do eletrólito que continha PBS (pH=8,04), CPC, na concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e EE2, na concentração de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  que esteve em contato com a célula eletroquímica composta pelo eletrodo de referência de calomelano saturado, contra eletrodo de fio de platina e eletrodo de Platina (Pt).

A primeira amostra analisada foi a alíquota retirada no início do processo de cronoamperometria, assim como na amostra do padrão de EE2, logo no tempo de 2 min, após o início da injeção da amostra no equipamento, foi possível perceber um pico, agora com intensidade de aproximadamente 45mAU, referente ao hormônio EE2, Figura 29.



**Figura 29** – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), antes de se iniciar o processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo de trabalho comercial de platina.

Posteriormente, representado pela Figura 30, foi analisada a alíquota retirada no final do processo de cronoamperometria. Mais uma vez, logo no tempo de 2min, após a injeção da amostra no equipamento, foi possível observar um pico de intensidade de, aproximadamente, 30 mAU, referente ao hormônio EE2. Além disso, foi possível verificar o aparecimento de um pico de menor intensidade de, aproximadamente, 5 mAU, que surgiu logo após o tempo de 4,4min da injeção dessa amostra no equipamento, ou seja, o eletrodo de platina também conseguiu oxidar o hormônio EE2 e formou, novamente, um subproduto dessa oxidação. Esse processo foi realizado em duplicata para se confirmar as informações supracitadas.



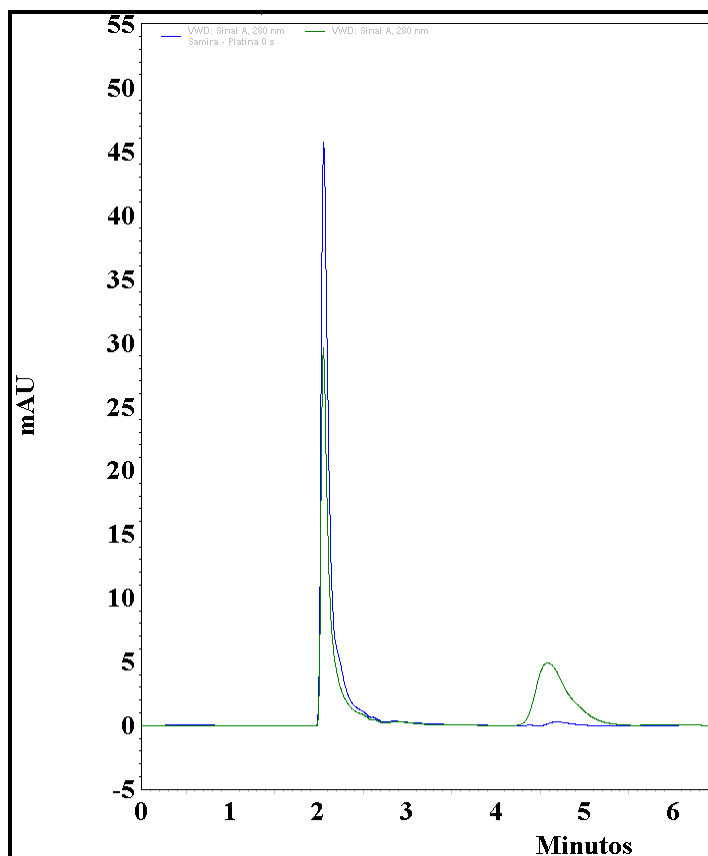
**Figura 30** – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) ao final do processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo de trabalho comercial de platina.

Por fim, foi possível perceber que houve diminuição na intensidade do pico referente ao hormônio EE2, chegando-se à conclusão de que o hormônio foi oxidado pela Pt em, aproximadamente, 65%, dado este obtido por meio das áreas dos picos gerados nos cromatogramas, Tabela 2.

Amostra/Tempo	Área Pico 1	Área Pico 2
Platina – 0s	5124497	0
Platina – 3600s	3308665	2140067

**Tabela 2** – Áreas dos picos gerados nos cromatogramas realizados nas alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), do início ao final do processo de oxidação do EE2. Utilização do eletrodo comercial de platina.

A Figura 31 representa o cromatograma dos picos integrados para as análises das alíquotas retiradas antes e ao final do processo de oxidação do EE2.



**Figura 31** – Cromatograma realizado em alíquotas retiradas do eletrólito contendo PBS (pH=8,04), CPC ( $1,10^{-4}$  mol L $^{-1}$ ) e EE2 ( $2 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$ ) antes de se iniciar o processo de oxidação do EE2 (pico linha azul) e no final do processo de oxidação do EE2 (pico linha verde). Utilização do eletrodo de trabalho comercial de platina.

Ao se analisar os resultados gerados nos cromatogramas, foi possível observar que, para o eletrodo de trabalho fabricado com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO/PET, a porcentagem de oxidação foi pouco superior à obtida para o eletrodo de trabalho comercial de platina. Para as análises obtidas para o eletrodo de trabalho, fabricado com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO/PET, foi possível perceber aproximadamente 70% de oxidação do EE2. Em contrapartida, para o eletrodo de trabalho comercial de platina, a oxidação foi de aproximadamente 65%. Chegando-se à conclusão de que o eletrodo de trabalho fabricado com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO/PET conseguiu oxidar o EE2 mais que o eletrodo de trabalho comercial de platina, além de a sua utilização ser, economicamente, mais viável de se utilizar.

Segue abaixo uma tabela com custos prováveis para mostrar que o eletrodo de trabalho fabricado com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO/PET é economicamente, mais viável de se utilizar que o eletrodo de trabalho comercial de platina, Tabela 3.

Item	Un.	Valor (reais)	Área do Eletrodo	Valor (reais)	Reaproveitável
ITO/PET	1 m <sup>2</sup>	62,00	2 cm <sup>2</sup>	0,012	Sim
Item	Un.	Valor (reais)	Quantidade precursor (NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> )	Valor (reais)/100g	Não
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 g	132,00	0,007	0,009	
Item	Un.	Valor (reais)	Eletrodo	Valor (reais)	Reaproveitável
Platina	1 un.	732,00	1 un.	732,00	Sim

**Tabela 3** – Tabela de custos comparando preço entre o de trabalho fabricado com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO/PET e o eletrodo de trabalho comercial de Platina

Para explicar melhor como foi feito a base de cálculo para o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> representado na tabela acima segue os cálculos detalhados. Antes dos cálculos propriamente ditos vale lembrar que para síntese do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi utilizado uma concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> do precursor metavanadato de amônio NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>. Além disso, ao se fazer o controle de massa do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre o ITO/PET, foi realizado controle de volume depositado, onde cada eletrodo, na área de 1 cm<sup>2</sup>, foi depositado 12 gotas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Levando em consideração que uma gota é aproximadamente 0,05 ml. Com esses dados foi gerado os cálculos abaixo. Entretanto, vale ressaltar, que para a base de dados gerados abaixo, foi considerado somente o precursor metavanadato de amônio NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, e que o rendimento da reação de síntese do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi de 100%, ou seja, todo metavanadato de amônio NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> se transformou em V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel. Sendo assim, segue os cálculos.

0,1 mol L<sup>-1</sup> solução de metavanadato de amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)

$$\begin{array}{r}
 0,1 \text{ mol} \text{ -----} 1000 \text{ ml} \\
 X \quad \text{-----} 0,05 \text{ ml} \cdot 12 \text{ gotas}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 0,1 \text{ mol} \text{ -----} 1000 \text{ ml} \\
 X \quad \text{-----} 0,6 \text{ ml}
 \end{array}$$

$$X = 0,00006 \text{ mol}$$

1 mol de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) é 116,98g

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \text{ ----- } 116,98\text{g} \\ 0,00006 \text{ mol} \text{ ----- } X \end{array}$$

$$X = 0,007\text{g}$$

Valor de mercado do metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )

$$\begin{array}{l} 100\text{g} \text{ ----- } 132 \text{ reais} \\ 1\text{g} \text{ ----- } X \end{array}$$

$$X = 1,32 \text{ reais}$$

Se:

$$\begin{array}{l} 1\text{g} \text{ ----- } 1,32 \text{ reais} \\ 0,007\text{g} \text{ ----- } X \end{array}$$

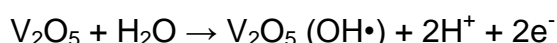
$$X = 0,009 \text{ reais}$$

Assim, pegando o valor do ITO/PET somando ao valor encontrado para o  $\text{V}_2\text{O}_5$  xerogel tem-se que o custo, aproximado, para fabricar cada eletrodo de trabalho  $\text{V}_2\text{O}_5$ /ITO/PET é de menos de 10 (dez) centavos. Vale lembrar que o eletrodo de Platina é 100% reaproveitável, esse só é descartado quando danificado por algum motivo. Entretanto, com o valor de um eletrodo de Platina consegue-se fabricar, aproximadamente, 7320 eletrodos de trabalho  $\text{V}_2\text{O}_5$ /ITO/PET. Lembrando que o ITO/PET dependendo da faixa de pH em que é exposto pode ser reaproveitável, e a solução contendo  $\text{V}_2\text{O}_5$  xerogel pode ser armazenada, sob condições de pressão e temperatura ambiente, por vários anos sem perder suas propriedades.

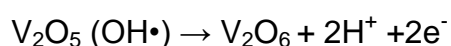
Para ambos os eletrodos de trabalho utilizados na oxidação do analito de interesse, houve a formação de um subproduto dessa oxidação, o que torna necessária uma investigação mais aprofundada desse subproduto, ou seja, vale a pena em trabalhos posteriores investigar e avaliar a toxicidade desse subproduto.



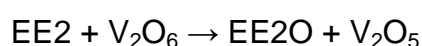
Como já proposto por Comninellis<sup>89</sup>, seguem possíveis etapas dos mecanismos de oxidação, por meio da técnica eletroquímica para EE2, utilizando-se eletrodo de trabalho, constituído do óxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Por meio desse mecanismo o processo de oxidação do composto orgânico, EE2, começa primeiramente, com a descarga da água no eletrodo para dar lugar à formação do radical hidroxila (agente altamente oxidante) adsorvido sobre o eletrodo, segundo a equação:



Em seguida, o radical hidroxila pode reagir com o oxigênio presente no eletrodo, contendo pentóxido de vanádio, formando, assim, um óxido superior, conforme a equação:

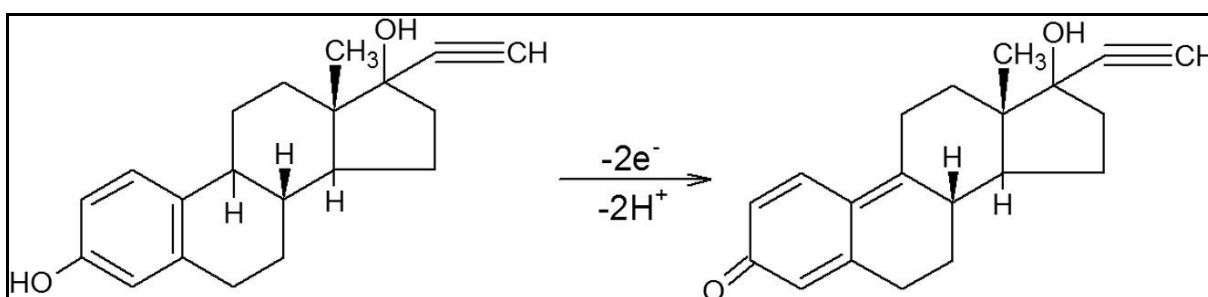


Posteriormente, dando sequência ao processo de oxidação do composto orgânico, pode-se considerar que coexistem na superfície do eletrodo dois estágios de oxigênio ativo, um quimicamente adsorvido e outro, o radical hidroxila, fisicamente adsorvido, podendo levar à formação do seguinte produto:



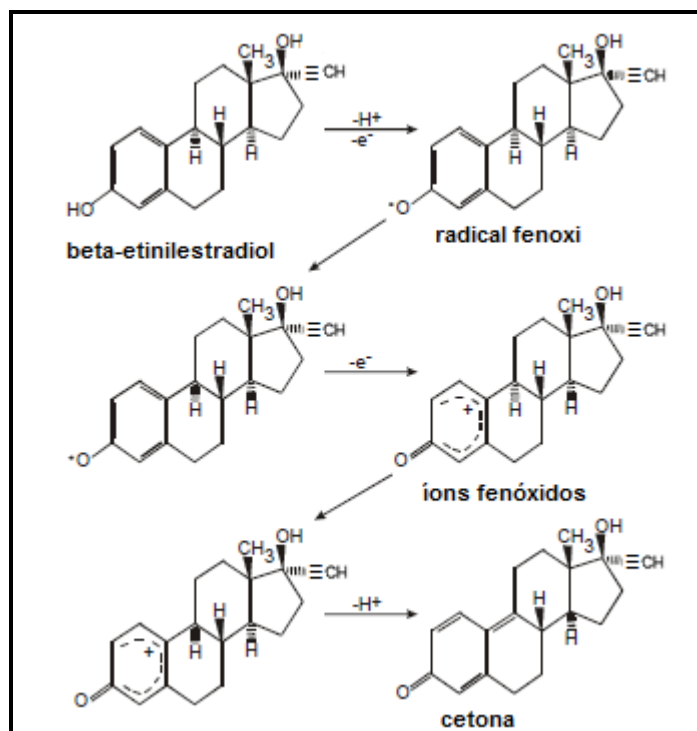
Por fim, como já mencionado no item “Referencial Teórico” deste trabalho, para todos os processos apresentados com o objetivo de se degradar a molécula de Etinilestradiol, incluindo os processos eletroquímicos, o início da degradação dessa molécula acontece no seu anel fenólico. Assim, analisando-se os mecanismos demonstrados acima, o qual utiliza o eletrodo contendo pentóxido de vanádio como catalisador e o mecanismo de reação eletroquímica envolvendo o número de elétrons transferidos na etapa de oxidação do EE2 pode-se inferir, que inicialmente um possível subproduto gerado nessa oxidação acontecerá por meio da inserção de oxigênio proveniente do pentóxido de vanádio na molécula de EE2, substituindo o grupo hidroxila presente no seu anel fenólico. Além disso, algumas literaturas<sup>99,100</sup> relatam que para os estrógenos 17β-estradiol (E2) e estrona (E1), CDE naturais que

dão origem ao CDE sintético EE2, o processo de oxidação ocorre envolvendo duas transferências de elétrons em duas etapas químicas. Uma vez que a estrutura química de EE2 é semelhante às moléculas E2 e E1, diferindo apenas por um grupo funcional ligado especificamente no Carbono 17 da cadeia principal, (um grupo carbonila para E1, um grupo hidroxila para E2 e um hidroxila e etinil grupo para EE2), acreditamos que o mecanismo de oxidação do EE2 ocorre da mesma forma como os relatados para E1 e E2. Esse processo de transferência eletrônica e reação de oxidação eletroquímica para EE2 está apresentada na Figura 32.



**Figura 32** – Possível subproduto da oxidação do EE2 por meio do pentóxido de vanádio <sup>99,100</sup>.

Na oxidação do EE2 na qual se utilizou o eletrodo de platina (Pt), foi sugerido um mecanismo que considera o envolvimento de 2 elétrons. Segundo Roloff<sup>4</sup>, o número de elétrons no caso do eletrodo de platina é considerado como sendo dois. Então, por meio destes dois elétrons, inicialmente ocorrerá a transferência de um elétron, associada à perda de um próton da hidroxila no anel aromático presente na molécula de EE2, produzindo então um radical fenoxi. Para a segunda transferência de elétron, acontecerá a oxidação deste radical gerando-se, como produto, íon fenóxido, seguido por uma reação química que conduz a formação de uma cetona, como representado na Figura 33.



**Figura 33** – Possível subproduto da oxidação do EE2 por meio do eletrodo de platina (Pt)<sup>4</sup>

## 6 CONCLUSÃO

Esse trabalho de pesquisa conseguiu alcançar seu objetivo, pois chegou-se à conclusão de que o hormônio EE2 foi oxidado em aproximadamente 70%, quando exposto ao eletrodo de trabalho fabricado com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ ITO/PET, e em 65%, quando em contato com eletrodo de trabalho comercial de platina. Vale ressaltar que, para ambos os processos de oxidações, com os dois eletrodos de trabalho propostos, foi observado, por meio da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), a formação de um subproduto. Por isso, é importante para estudos futuros a investigação mais aprofundada desse subproduto, a fim de se verificar a sua toxicidade, pois, dependendo da sua toxicidade, o subproduto pode ser mais poluente ao meio ambiente do que o próprio hormônio EE2. Para uma investigação mais efetiva, dos subprodutos gerados na oxidação do EE2, é importante identificar uma rota de degradação, bem como avaliar a toxicidade e o destino destes no ambiente. O uso da técnica de cromatografia gasosa, acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) é bastante utilizada na identificação de intermediários de degradação de compostos. Entretanto, dependendo da propriedade de alguns compostos, é necessário fazer a derivatização, para facilitar sua volatilização, o que

pode ocasionar inexatidão dos resultados. Pensando nisso, uma técnica que pode ser mais qualificada para identificar subprodutos gerados na degradação de compostos orgânicos, incluindo o EE2, é a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS), esta dispensa derivatização e tem sido muito utilizada para a identificação de subprodutos, uma vez que grande parte de fármacos, como o EE2, são compostos orgânicos polares contendo grupos funcionais como ácidos carboxílicos, fenóis e aminas. Além disso, a técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas permite determinar com grande exatidão a massa molar dos subprodutos formados, facilitando sua identificação. .

## **7 PERSPECTIVAS**

A perspectiva deste trabalho é continuar realizando análises, melhorando e aprimorando o eletrodo de trabalho que contém o  $V_2O_5$ /ITO/PET para se conseguir mineralizar totalmente a molécula de EE2, gerando como subproduto somente  $CO_2$  e água. Para se conseguir chegar a essa finalidade é necessário mexer em alguns parâmetros metodológicos, podendo iniciar-se com um aumento na quantidade de massa do  $V_2O_5$  depositado no suporte de ITO/PET, pois com este aumento, aumenta-se também a quantidade de sítios ativos, necessários à oxidação do EE2. Assim, para pesquisas futuras, é importante testar variadas quantidades de massa do  $V_2O_5$  depositado no suporte de ITO/PET, a fim de acompanhar a massa ideal necessária para se conseguir oxidar totalmente a molécula de EE2. Outros parâmetros também podem ser otimizados como a área de deposição do  $V_2O_5$  sobre o suporte, a intensidade de corrente utilizada no processo de oxidação eletroquímica do hormônio, o tempo máximo empregado na cronoamperometria, dentre outros.

## REFERÊNCIAS

- 1 Dezotti, M., Bila, D.M., Fármacos no Meio Ambiente. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. *Química Nova*, **2003**, 26, 523-530.
- 2 Eduardo, E. J. Estudo da degradação Eletroquímica, Fotolítica, Fotocatalítica e Eletrofotocatalítica, do Hormônio Etinilestradiol. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, **2009**.
- 3 Garcia, L. F. Remediação bi-eletroquímica do hormônio sexual sintético 17- $\alpha$ -etinilestradiol. Universidade Federal de Goiás, **2016**.
- 4 Roloff, G. A. Degradação do hormônio estradiol por eletrólise, fotólise e fotoeletrocatalise. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, **2007**.
- 5 Martínez, N. A.; Pereira, S. V.; Bertolino, F. A.; Schneider, R. J.; Messina, G. A.; Raba, J. *Analytica Chimica Acta, The Journal Elsevier B.V*, **2012**, 723, 27-32.
- 6 Isecke, B.G. Degradação de etinilestradiol por meio de fotocatalise heterogênea e radiação UV. Universidade Federal de Goiás, Engenharia do Meio Ambiente da Escola de Engenharia Civil, **2015**.
- 7 Pereira, R. O.; Carminato, V. M.; Vieira, E. M.; Daniel, A. L. Degradação parcial de 17 $\beta$ -estradiol por cloração aplicada ao tratamento da água. Engenharia Sanitária e Ambiental, **2013**, 18, 215-222.
- 8 Usepa, U. S. E. P. A. Disruptor Chemicals Using Drinking Water Removal of Endocrine Disruptor. n. March, **2001**, 27.
- 9 Morais, R. L. Remoção de hormônios sexuais sintéticos por carbonização hidrotermal e por fungos de decomposição branca. Universidade Federal de Goiás, 2012.
- 10 Vieira, M. K.; Nascentes, C. C.; Motheo, A. J.; Augusti, R. *Electrode Hindawi Publishing Corporation*, **2013**, 1-7.
- 11 Pelegrini, R.T.; Bertazolli, R. PI pat. 0004989-1 A2, **2002**.
- 12 Li, C. *Bioelectrochemistry*, **2007**, 70, 263–268
- 13 Iwasita, T.; Rasch, B.; Vielstich, W. *Jornal Electrochimica Acta*, **1989**, 34, 1073 – 1079.
- 14 Matsuoka, K.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Matsuoka, M.; Ogumi, Z. *Jornal Electrochimica Acta*, **2005**, 51, 1085-1090.
- 15 X M.N. Colpaert, Z. *The Journal of Chemical Physics*, **1973**, 84, 150.

- 16 Ramirez, R.; Casal, B.; Utrera, L.; Ruiz-Hitzky, E. *The Journal of Chemical Physics*, **1990**, 94, 8965
- 17 Kosacki, I.; Massot, M.; Balkanski, M.; Tuller, H.L. *Materials Science and Engineering: B*, **1992**, 12, 45.
- 18 Akkride, J.R.; Balkanski, M. *Nato Advanced Science Institutes Series B*, **1990**, 217.
- 19 Aita, C.R.; Liu, Y.-L.; Kao, M.L.; Hansen, S.D. *Journals Applied Physics*, **1986**, 60, 749.
- 20 Hansen, S.D.; Aita, C.R. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **1985**, 3, 660.
- 21 Kümmerer, K. *The Journal of antimicrobial chemotherapy*, 2004, 54, 311–320.
- 22 Mulroy, A.; *Journal of Water and Environment Technol.*, **2001**, 13, 32.
- 23 Kümmerer, K. *Journal Chemosphere*, **2001**, 45, 957-969.
- 24 Filho, R. W. R.; Vieira, J. C. DE A. E. M. *Química Nova*, **2006**, 29, 817–822.
- 25 Viali, A. M. Avaliação da eficiência de remoção de hormônios em estações de tratamentos de efluentes. Universidade Federal de Juiz de Fora, **2014**.
- 26 Mills, L. J.; Chichester, C. *Science of The Total Environment*, **2005**, 343, 1-34.
- 27 Chaves, K. S. Determinação dos desreguladores endócrinos bifenol – A,  $\beta$ -estradiol, 17- $\alpha$ -etinilestradiol e estrona no Rio Paraíba do Sul. Universidade de São Paulo, **2016**.
- 28 Ghiselli, G.; Jardim, W.F. *Química Nova*, **2007**, 30, 3, 695-706.
- 29 Azevedo, M. G. C.O. Estudo da Potencialidade de Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Degradação de 17  $\alpha$ -Etinilestradiol em Água. Universidade Estadual da Paraíba, **2011**.
- 30 Meyer, A.; Sarccinelli, P.N.; Moreira, J.C. *Caderno de Saúde Pública*, **1999**, 15, 845-850.
- 31 Araújo, J. C. Estudo da eficiência do tratamento de efluentes domésticos da cidade de Araraquara-SP na remoção de hormônios sexuais. Universidade de São Paulo, **2006**.
- 32 Gilman, A. G.; Hardman, J.E.; Limbird, L. E. *Mc Graw Hill*, **2003**, 8153.
- 33 Erickson, B. E. *Environmental Science & Technology*, **2002**, 36, 140-145.

- 34 Shore, L. S.; Gurevitz, M.; Shemesh, M. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **1993**, 51, 361 – 366.
- 35 Johnson, A. C.; Belfroid, A.; Di Corcia, A. *Science of the Total Environment*, **2000**, 256, 163-173.
- 36 Baronti, C.; Curini, R.; D'ascenzo, G.; Di Corcia, A.; Gentili, A.; Samperi, R. *Environmental Science & Technology*, **2000**, 24, 5059 –5066.
- 37 Solè, M.; Porte, C.; Barceló, D. *Trends in Analytical Chemistry*, **2001**, 20, 1-8.
- 38 Dray, J.; Dray, F.; Tiller, F.; Ulman, A. *Annales de l' Institute Pasteur*, **1972**, 123, 853 –857.
- 39 Kleemann, A.; Engel, J.; Kutscher, B.; Reichert, D. *Pharmaceutical Substances*, 5, **2009** ISBN 978-3-13-558405-8
- 40 Ferreira, M.G.M. Remoção da atividade estrogênica de  $17\beta$ -estradiol e de  $17\alpha$ -etinilestradiol pelos processos de ozonização e  $O_3/H_2O_2$ . Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2008**.
- 41 Gottschalk, C.; Libra, J. A.; Saupe, A. Ozonation of Water and Waste Water – A Practical Guide for Understanding Ozone and its Application, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-VCH, **2002**.
- 42 Huber, M. M.; Canonica, S.; Park, G. Y.; Von Gunten, U. *Environment Science and Technology*, **2003**, 37, 1016-1024.
- 43 Guerra, E. M. Preparação e caracterização de pentóxido de vanádio mesoporoso e reações de intercalação. Universidade de São Paulo, **2007**.
- 44 Cromer, C. E. Preparation and characterization of vanadium oxides on carbon fiber paper as electrodes for pseudocapacitors. Georgia *Institute of Technology*, **2013**.
- 45 Rodella, C. D. Preparação e Caracterização de Catalisadores de  $V_2O_5$  Suportados em  $TiO_2$ . Universidade de São Paulo departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, **2001**.
- 46 Haber, J.; Witko, M.; Tokarz, R. *The Journal Applied Catalysis A: General*, **1997**, 157, 3-22.
- 47 Fears, T. M. Synthesis and characterization of vanadium oxide nanomaterials. *Missouri University of Science and Technology*, **2015**.
- 48 Zhu, J.; Cao, L.; Wu, Y.; Gong, Y.; Liu, Z.; Hoster, H. E.; Zhang, Y.; Zhang, S.; Yang, S.; Yan, Q.; Ajayan, P. M.; Vajtai. *The American Chemical Society (ACS) Nano Letter*, **2013**, 13, 5408-5423.

- 49 Nogueira, F. B. Síntese de filmes automontados de Poli(o-metoxianilina) e nanopartículas de Pentóxido de Vanádio como cátodos em baterias de íon-lítio em líquido iônico. Universidade de São Paulo, São Paulo, **2012**.
- 50 Houser, J.; Clement, J.; Pezeshki, A.; Mench, M. M. *The Journal of Power Sources*, **2016**, 302, 369-377.
- 51 Roznyatovskaya, N.; Herr, T.; Küttinger, M.; Fühl, M.; Noack, J.; Pinkwart, K.; Tübke, J. *The Journal of Power Sources*, **2016**, 302, 79-83.
- 52 Modafferi, V.; Panzera, G.; Donato, A.; Antonucci, P.L. Canilla, C.; Donato, N.; Spadaro, D.; Neri, G. *Sensors and Actuators B*, **2012**, 163, 61-68.
- 53 Hasan, M.; Ansari, M. O.; Cho, M. H.; Lee, M. *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015**, 22, 147 - 152.
- 54 Lima, L.G. Síntese de Óxido de Vanádio,  $V_2O_5$ , para aplicações Ambientais. Departamento de Engenharia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica – PUC/RJ, **2014**.
- 55 Nova I, Ciardelli C, Tronconi E, Chatterjee D. *AIChE Journal*, **2006**, 52, 222–323.
- 56 Fei H, Zhou H, Wang J, Sun P, Ding D, Chen T. *Jornal Solid State Sciences*, **2008**, 10, 1276–1284.
- 57 Livage, J. Beteille, F.; Roux, C.; Chatry, M.; Davidson, P. *Jornal Acta Materialia*, **1998**, 46, 743-750.
- 58 Londero, E.; Schroder, E. *Condensed Matter archive-Materials Science*, **2010**.
- 59 Cezar, A. B. Crescimento de filmes finos de óxidos de vanádio depositados eletroquimicamente. Curitiba. **2010**.
- 60 Ferreira, F. F. Estrutura e intercalação de íons em filmes de óxidos metálicos. São Paulo. **1998**.
- 61 Bachmann, H.G.; Ahmed F.R.; Barnes W.H. *Zeitschrift für Kristallographie*, **1961**, 115, 110 – 131.
- 62 Enjalbert, R.; Galy, C. *Jornal Acta Crystallographica*, **1986**, 42, 1467.
- 63 Talledo, A.; Granqvist, C.G. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **1994**, 27, 2445.
- 64 Bond, G. C.A. *Applied Catalysis*, **1997**, 157, 91-103.
- 65 Lv, L.; Xu, Q.; Ding, R.; Qi, L.; Wang, H. *Materials Letters*, **2013**, 111, 35-38.
- 66 Lin, H.; Li, C.; Liu, S. *Optics and lasers in engineering*, **2010**, 48, 1008–1011.



- 67 Kimura, K.; Toshima, S.; Amy, G.; Watanabe, Y. *Journal of Membrane Science*, **2004**, 245, 71–78.
- 68 Yoon, Y., Westerhoff, P., Yoon, J., Snyder, S. A. *Journal of Environmental Engineering*, **2004**, 130, 1460–1467.
- 69 Nghiem, L. D.; Manis, A.; Soldenhoff, K.; Schäfer, A. I. *Journal of Membrane Science*, **2004**, 242, 37-45.
- 70 Zhang, Y.; Zhou, J. L. *Water Research*, **2005**, 39, 3991–4003.
- 71 Huber, M. M.; Korhonen, S.; Ternes, T. A.; Von Gunten, U. *Water Research*, **2005**, 39, 3607–3617.
- 72 Irmak, S.; Erbatur, O.; Akgerman, A. *Journal of Hazardous Materials B*, **2005**, 126, 54-62.
- 73 Huber, M. M.; Ternes, T. A.; Von Gunten, U. *Environment Science and Technology*, **2004**, 38, 5177-5186.
- 74 Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Shyder, S.; Wert, E. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 6649–6663.
- 75 Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G. *Environmental Science and Technology*, **2004**, 38, 5476-5483.
- 76 Ohko, Y.; Iuchi, K.; Niwa, C.; Tatsum A, T.; Nakashima, T.; Iguchi, T.; Kubota, Y.; Fujishima, A. *Environmental Science and Technology*, **2002**, 36, 4175-4181.
- 77 Isobe, T.; Serizawa, S.; Horiguchi, T.; Shibata, Y.; Managaki, S.; Takada, H.; Morita, M.; Shiraishi, H. *Environmental Pollution*, **2006**, 144, 632-638.
- 78 Malpass, G. R. P.; Miwa, D.W.; Machado, S.A. S.; Olivi, P.; Motheo, A. J. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 137, 565–572.
- 79 Malpass, G. R. P.; Miwa, D.W.; Mortari, D. A.; Machado, S.A.S; Motheo, A. J. *Water Research*, **2007**, 41, 2969–2977.
- 80 Guerra, E. M.; Brunello, C. A.; Graeff, C. F. O.; Oliveira, H. P. *Journal of solid state chemistry*, **2002**, 168, 134-139.
- 81 César, J. Avaliação e monitoramento dos subprodutos da fotodegradação de fármacos e disruptores endócrinos em meio aquoso por espectrometria de massas de alta resolução. Universidade Federal de Minas Gerais, **2014**.
- 82 Leuzinger, B.S.; Silva, G.S.; Bianchi, R.F.; Guerra, E.M. Desenvolvimento de célula solar baseada em polianilina e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pela rota sol-gel. *XXXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química*, Itajubá-MG, **2017**.
- 83 Centi, G.; Giamello, E.; Pinelli, D. e Trifirò, F. *Journal of Catalysis*, **1991**, 130, 220.

- 84 Andersson, A. *Journal of Catalysis*, **1982**, 76, 144.
- 85 Anglada, A.; Urtiaga, A.; Ortiz, I. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2009**, 84, 12,1747–1755.
- 86 Sirés, I.; Brillas, E. *Environment International*, **2012**, 40, 212–229.
- 87 Chen, G. *Separation and Purification Technology*, **2004**, 38, 11–41.
- 88 Ouaisa, Y. A.; Chabani, M.; Amrane, A.; Bensmaili, A. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2014**, 2, 177–184.
- 89 Comninellis, C. *Electrochimica Acta*, **1994**, 39, 1857-1862.
- 90 Alves, P. D. P. Eletro-oxidação do etanol na presença de cloreto de sódio em eletrodos de óxidos de rutênio e irídio. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, **2005**.
- 91 Marselli, B.; Garcia-Gomez, J.; Michaud, P.-A.; Rodrigo, M. A. ; Comninellis, Ch. *Journal of The Electrochemical Society*, **2003**, 150, 3, D79-D83.
- 92 Murugananthan, M.; Yoshihara, S.; Rakuma, T.; Uehara, N.; Shirakashi, T. *Electrochimica Acta*, **2007**, 52, 3242–3249.
- 93 Barrios, J. A.; Becerril, E.; De León, C.; Barrera-Díaz, C.; Jiménez, B. *The Science and Technology of Fuel and Energy*, **2015**, 149, 26–33.
- 94 Marselli, B.; Garcia-Gomez, J.; Michaud, P.-A.; Rodrigo, M. A. ; Comninellis, Ch. *Journal of The Electrochemical Society*, **2003**, 150, 3, D79-D83.
- 95 Barbosa, G. N. *Obtenção, Caracterização e Estudos das propriedades de compósitos formados por xerogel de pentóxido de vanádio e óxido de silício*. Faculdade de Ribeirão Preto, **2007**.
- 96 Bailey, J. K.; Pozarnsky, G. A.; Mecartney, M. L. *Jornal Mater*, **1992**, 7, 2530.
- 97 Santos, A. R. M. Eleletoinserção de íons lítio em matrizes auto-organizadas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, poli(etilenoimina) e nanopartículas de carbono. Faculdade de Ribeirão Preto, **2013**.
- 98 Xavier, J. L. M. Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos aromáticos refratários. Universidade Federal do Rio grande do Sul, **2012**.
- 99 Brocenschi, R. F.; Rocha-Filho, R. C.; Li, L.; Swain G. M. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2014**, 712, 207–214.
- 100 Ngundi, M. M.; Sadik, O. A.; Yamaguchi, T.; Suye S. *Electrochemistry Communications*, **2003**, 5, 61–67.