



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
Centro de Ciências da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Química



Antonio Ferreira Soares Filho

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DO MATERIAL NANOESTRUTURADO DO TIPO WO₃-SBA-15 NA FOTODEGRADAÇÃO DO 17 α -ETINILESTRADIOL SOB RADIAÇÃO UV E SOLAR DIRETA.

Teresina, 2016



Antonio Ferreira Soares Filho



SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DO MATERIAL NANOESTRUTURADO DO TIPO WO₃-SBA-15 NA FOTODEGRADAÇÃO DO 17 α -ETINILESTRADIOL SOB RADIAÇÃO UV E SOLAR DIRETA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Teresina

2016

FICHA CATALOGRÁFICA Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

S676s Soares Filho, Antonio Ferreira.

Síntese, caracterização e atividade catalítica do material nanoestruturado do tipo WO₃-SBA-15 na fotodegradação do 17 α -etinilestradiol sob radiação UV e solar direta / Antonio Ferreira Soares Filho. - Teresina, 2016.
73f. il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior.

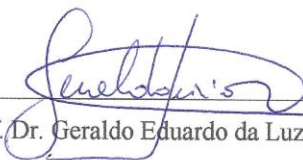
1. Físico-Química. 2. Fotocatálise Heterognea. I. Título CDD 541.3

Antonio Ferreira Soares Filho

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DO MATERIAL
NANOESTRUTURADO DO TIPO WO₃-SBA-15 NA FOTODEGRADAÇÃO DO 17 α -
ETINILESTRADIOL SOB RADIAÇÃO UV E SOLAR DIRETA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade Federal do
Piauí, como requisito parcial para obtenção do título
de mestre em Química.

Aprovado em: 01 de julho de 2016



Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior
Universidade Estadual do Piauí
(Orientador e Presidente)



Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura – UFPI



Prof. Dr. Josy Antevéli Osajima - UFPI

Teresina, 01 de julho de 2016

Aos meus familiares, a minha esposa e amigos, pelo incentivo, amor, carinho e por estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder força e ânimo para superar os obstáculos enfrentados no decorrer do curso.

Ao meu orientador Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior, pelo apoio, amizade e orientação indispensáveis para a realização deste trabalho.

Aos meus familiares, em especial a minha esposa Líllian e aos meus filhos Eduardo, Eric e Emilly, aos meus pais, Antonio dete e Creusa, aos meus irmãos, Ivoneide, Irenilda, Ivanilda e Ismael, ao meu sogro Elói e minha sogra Fátima aos meus cunhados e cunhadas pela paciência, compreensão e apoio.

Aos membros da banca examinadora por se disponibilizarem em colaborar com o meu trabalho.

Ao Laboratório de Catálise, Ambientes e Materiais (Lacam) da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, pela realização das análises de Difração de raios X e Microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (Limav) da Universidade Federal do Piauí, pela realização da análise de Ramam.

A Universidade Estadual Piauí, pela infraestrutura onde foram realizadas as sínteses dos catalisadores, testes catalíticos e análises de Espectroscopia na região do infravermelho.

A todos os componentes do grupo de catálise da UESPI, em especial: Laíse, Maciel, João, Leonardo e Carla, pela amizade e colaboração.

A Aline Aparecida, mestra em química e técnica dos Laboratórios do Núcleo Interinstitucional de Estudos e Geração de Novas Tecnologias (GERATEC) da Universidade Estadual do Piauí, pela amizade e colaboração.

Aos alunos do Programa de Pós-Graduação em Química, pelos momentos de convivência, colaboração e amizade.

As Secretarias de Educação dos Estados do Piauí e Maranhão, pela licença concedida.

A todos os professores do programa de Pós-Graduação de Química, pela colaboração na minha formação.

Ao amigo Luiz Augusto pela hospedagem e aos amigos: Braz Carvalho, Jose Joaquim e Sebastião Barbosa pela amizade e colaboração.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A mente que se abre a uma nova ideia
jamais volta ao seu tamanho original.
(ALBERT EINSTEIN).

RESUMO

Nas últimas décadas, a contaminação pelo uso dos desreguladores endócrina (DEs) tem preocupado os pesquisadores em relação à saúde humana e ambiental, em virtude disso, têm se intensificado estudos para eliminação desses poluentes nos recursos hídricos. Nesse sentido, utilizam-se os 'Processos de Oxidação Avançada' (POAs), com ênfase na fotocatalise heterogênea, para a remoção desses poluentes orgânicos presentes no meio ambiente. O trabalho em questão aborda como ponto principal a síntese dos fotocatalisadores WO₃-SBA-15 nas razões molares Si/W (10,25,50,75), obtidos a partir do método de impregnação direta e da atividade fotocatalítica dos mesmos no processo de degradação do 17 α -etinilestradiol (EE2), presente em diversos contaminantes da água. A influência da razão molar e a temperatura de calcinação dessas estruturas foram investigadas e associadas à eficiência do processo fotocatalítico. Os catalisadores preparados foram caracterizados por DRX, FRX, espectroscopia Raman, FTIR, Reflectância difusa UV- Vis, adsorção e dessorção de nitrogênio. Por meio das análises de DRX, pode-se observar que a inserção das nanopartículas de WO₃ não provocou mudanças na estrutura mesoporosa da SBA-15. A atividade fotocatalítica mostrou ser dependente da temperatura de calcinação e da razão molar dos catalisadores WO₃-SBA-15, sendo a amostra WO₃-SBA-15(50) a que apresentou maior potencial na degradação do 17 α -etinilestradiol (EE2), com 98%, usando radiação ultravioleta, durante 4 horas, sendo, portanto, o mais eficiente em relação às demais. A amostra que apresentou a melhor TOF foi WO₃-SBA-15(75) 3,621 min⁻¹. Além disso, a reutilização do catalisador não apresentou perdas significativas após 4 ciclos, com 82% na degradação do EE2.

Palavras chaves: Fotocatálise heterogênea; 17 α -etinilestradiol (EE2); Método de impregnação direta; WO₃-SBA-15.

ABSTRACT

In recent decades, contamination by the use of endocrine disruptors (EDs) has concerned researchers in relation to human and environmental health, because of this, has intensified studies to eliminate these pollutants from water resources. In this sense, it is used to ' Advanced Oxidation Processes, (POA), with emphasis on heterogeneous photocatalysis for the removal of such organic pollutants present in the environment. The work in question addresses as main point the synthesis of photocatalysts WO_3 - SBA -15 in molar ratios Si / W (10,25,50,75) obtained directly from the impregnation method and the photocatalytic activity thereof in 17α - ethinylestradiol degradation process (EE2), various contaminants present in the water. The influence of the molar ratio and calcination temperature of these structures was investigated and associated with the photocatalytic efficiency of the process. The prepared catalysts were characterized by XRD, XRF, Raman spectroscopy, FTIR, UV- Vis diffuse reflectance, adsorption and desorption of nitrogen. Through the analysis of XRD, it can be observed that the insertion of the WO_3 nanoparticles did not cause changes in the mesoporous structure of SBA -15. The photocatalytic activity was dependent on the calcination temperature and the molar ratio of the WO_3 - SBA -15 catalyst , and the sample WO_3 - SBA - 15 (50) at presented the highest potential in 17α - ethinylestradiol degradation (EE2) in 98% using ultraviolet radiation for 4 hours is therefore more efficient in relation to the other . The sample that presents the best TOF was WO_3 - SBA- 15 (75) 3.621 min^{-1} . Also reuse of the catalyst showed no significant losses after 4 cycles with 82 % in the degradation of EE2.

Key words: heterogeneous photocatalysis; 17α - ethinylestradiol (EE2); direct impregnation method; WO_3 - SBA -15.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura básica dos esteroides.....	22
Figura 2 - Estrutura molecular do 17 α -etinilestradiol (a) e do 17 β -estradiol (b).....	23
Figura 3 - Prováveis rotas do 17 α -etinilestradiol no ambiente.....	25
Figura 4 - Mecanismo de ativação do semicondutor	29
Figura 5 - Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila.....	30
Figura 6 - Minérios formados por tungstênio.....	31
Figura 7 - Principais representantes da família M41S.....	32
Figura 8 - Estrutura hexagonal de poro de SBA-15.....	33
Figura 9 - Mecanismo de Formação SBA-15.....	33
Figura 10 - Esquema de condensação do TEOS durante a síntese da SBA-15.....	34
Figura 11 - Esquema típico de síntese pelo método direto de SBA-15 funcionalizada, quanto à adição dos precursores.....	35
Figura 12 - Esquema da síntese da SBA-15.....	37
Figura 13 - Esquema da síntese da dispersão de nanopartículas de WO ₃	37
Figura 14 - Esquema da síntese das amostras de WO ₃ -SBA-15.....	38
Figura 15 - Reator catalítico.....	41
Figura 16 -Difactogramas de raio X em baixo ângulo das amostras SBA-15, WO ₃ -SBA-15(10), WO ₃ -SBA-15(25), WO ₃ -SBA-15(50) e WO ₃ -SBA-15(75)	43
Figura 17 - Difactogramas de raio X em médio ângulo das amostras WO ₃ , WO ₃ -SBA-15(10), WO ₃ -SBA-15(25), WO ₃ -SBA-15(50) e WO ₃ -SBA-15(75)	44
Figura 18 - Espectro de Raman do SBA-15, WO ₃	45
Figura 19 - Espectros de Raman para WO ₃ -SBA-15 em diferentes razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75)	46
Figura 20 - Espectro de infravermelho do SBA-15, WO ₃	47
Figura 21 - Espectro de infravermelho das amostras WO ₃ -SBA-15(10), WO ₃ -SBA-15(25), WO ₃ -SBA-15(50), WO ₃ -SBA-15(75)	48
Figura 22 - Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras SBA-15, WO ₃ , WO ₃ -SBA-15(10), WO ₃ -SBA-15(25), WO ₃ -SBA-15(50) e WO ₃ -SBA-15(75)	49
Figura 23 - Fotodegradação do EE2 sob incidência de radiação ultravioleta com catalisadores WO ₃ - SBA-15(50)	52

Figura 24 - Gráficos de cinética de degradação do EE2 sob iluminação com radiação ultravioleta com catalisadores WO_3 , SBA-15 e WO_3 - SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75)	53
Figura 25 - Gráfico da reutilização do EE2 sob incidência de radiação ultravioleta com catalisadores WO_3 - SBA-15(50)	55
Figura 26 - Gráficos do índice ultravioleta e curva cinética de degradação do EE2 sob incidência de radiação solar direta com catalisador WO_3 - SBA-15(50) e com a radiação UV usando a mesma razão molar Si/W	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	28
Tabela 2- Propriedade físico-química dos fotocatalisadores.....	50
Tabela 3- Valores de gap de energia das amostras WO_3 e WO_3 - SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75)	52
Tabela 4- As constantes cinéticas (k) e o fator de correlação (R) das amostras WO_3 e WO_3 - SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75)	54
Tabela 5- Frequência de turnove (TOF) dos catalisadores empregados na fotodegradação do EE2 em água sob radiação UV.....	55

LISTA DE SIGLAS

EE2-17 α -etinilestradiol

SBA– Santa Barbara Amorfos

OMS– Organização Mundial de Saúde

BV–Banda de valência

BC–Banda de condução

EBG–Band Gap Energy

UV–Ultravioleta

UV–Vis Ultravioleta visível

PH Potencial de hidrogênio

PKa Potencial de constante ácida

eV elétron volts

POAs Processos Oxidativos Avançados

SC semicondutores

h⁺ lacuna

M mistura de óxidos

BET – Brunauer, Emmett e Teller – equação para o cálculo da área superficial.

BJH – Barret, Joinet e Halenda – equação para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos.

Dp – Diâmetro de poros.

DRX – Difração de Raios X.

FTIR – Fourier Transformer Infrared Spectroscopy – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.

IUPAC – International Union of Purê and Applied Chemistry (União Internacional de Química pura e Aplicada).

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

SBET – Área superficial calculada pela equação BET.

Vp – Volume de poros.

w– Espessura da parede.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	15
1.1 Estrutura da Dissertação	18
1.2 Objetivos	18
1.2.1 Objetivo geral	18
1.2.2 Objetivos específicos	18
2.0 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 Fármacos	19
2.2 Efeitos ao Meio Ambiente	20
2.3 Desreguladores Endócrinos	20
2.4 Estrogênios Sintéticos	21
2.4.1 Propriedades Físico-Químicas	22
2.5 Caracterização do 17α-Ethinilestradiol (EE2)	23
2.5.1 Propriedades Farmacológicas (EE2)	24
2.6 Processo Oxidativos Avançados (POAs)	25
2.6.1 Processo Homogêneo	28
2.6.2 Processo Heterogêneo	29
2.7 Trióxido de Tungstênio	30
2.8 Peneiras Moleculares Mesoporosa	32
2.9 SBA-15	32
2.9.1 Incorporação de Heteroátomos na SBA-15	34
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Reagentes e Solventes Utilizados	36
3.2 Síntese de SBA-15	36
3.3 Síntese de WO₃	37
3.4 Síntese de WO₃-SBA-15	38
3.5 Caracterização das Amostras	39
3.5.1 Difração de Raios X (DRX)	39
3.5.2 Espectroscopia de Raman	39
3.5.3 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
3.5.4 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	39
3.5.5 Florescência de Raio X (FRX)	40
3.5.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis (DRS)	40

3.5.7 Teste Catalítico	41
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Difração de Raios- X	43
4.2 Espectro Raman	45
4.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	47
4.4 Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	49
4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região Ultravioleta e UV-Vis (DRS)	51
4.6 Fotodegradação e Curva Cinética	52
4.7 Frequência de Turnove (TOF).....	54
4.8 Ciclos Catalíticos	55
4.9 Teste Catalítico sob Radiação Solar Direta	56
5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) vêm sendo detectados em diferentes compartimentos ambientais. Dentre esses, os desreguladores endócrinos (DEs), que são produtos químicos que alteram a função do sistema endócrino, provocando efeitos adversos à saúde de humanos e de outros animais, recebem atenção especial devido ao seu potencial de risco ao ambiente e à saúde humana, (BIRKETT, J. W; LESTER, J. N, 2003; JORGENSEN S. 2004; SANTOS, J. H. Z.; PIZZOLATO, T. M.; CUNHA, A. C. B. 2007; REYS, L.L.2001; CASTRO, C.M.B. 2002). Geralmente, os DEs são bastante resistentes à degradação química e biológica. Dessa forma, acumulam-se no meio ambiente. Por isso, praticamente todos os organismos estão direta ou indiretamente expostos a essas substâncias, seja pela respiração do ar contaminado, pela ingestão de alimentos contaminados por contato com o solo, com sedimentos ou com a água, (MEYER, A; SARCINELLI, P.N.; MOREIRA, J.C. 1999; MC MURRY, C.S.; DIKERSON, R.L. 2001; NOGUEIRA, J.M.F. 2003). Esse grupo complexo inclui estrógenos naturais e sintéticos, aditivos plásticos, detergentes industriais e compostos farmacêuticos que podem provocar respostas estrogênicas em humanos e animais, tais como: Estrona (E1), 17β -estradiol (E2) e Estriol (E3), Bisfenol A, o DDT, os Alquilfenóis, os PCB e Ésteres Alifáticos e o Estrogênio Sintético - 17α -etinilestradiol (EE2), (HARRIS, C.A., HAMILTON, P.B., RUNNALLS, T.J., VINCIOTTI, V, 2011; LIMPIYAKORN, T., HOMKLIN, S., ONG, S.K, 2011; YING, G.G., KOOKANA, R.S., RU, Y.J, 2002).

O EE2 é prescrito como componente de contraceptivo e na reposição hormonal no período da menopausa. Uma pílula deste contraceptivo contém entre 30 a 50 μg do princípio ativo. Após sua ação farmacológica, ele é excretado sem ser alterado metabolicamente. Assim, vários relatos de sua presença em mananciais têm ocorrido, (NOTCH, E. G.; MINIUTTI, D. M.; MAYER, G. D, 2007; TORRES, N. H, 2009). Outra característica relevante é que o EE2 é persistente no meio ambiente, sendo que o tempo de decomposição do anel aromático do grupo fenólico no sistema de um rio está na ordem de 20 a 40 dias. A principal fonte de contaminação aquática ocorre nos efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs), associados com esgoto doméstico e hospitalar, bem como com água residuária, (T.A. TERNES, M. STUMPF, 1999; C. BARONTI, R. CURINI, G. D'ASCENZO, 2000; A.C. BELFROID, A. VAN DER HORST, 1999; H.M. KUCH, K. BALLSCHMITER, 2001; K.A. KIDD, P.J. BLANCHFIELD, K.H. MILLS, 2007). Estudos realizados em lagos do Canadá mostraram que concentrações na faixa 5-6 ng/L desse fármaco

resultou na extinção de populações inteiras de peixes. Isto porque essa substância induz a vitelogenina em peixes machos, causando mudança sexual e levando à redução na fertilidade dos peixes, (J.P. NASH, D.E. KIME, L.T.M, 2004; M.J. BALL, E. ASHWELL, M.D.G, 1991; R.W. REBAR, K. ZESERSON, 1991). Podendo ainda apresentar uma série de efeitos ecotoxicológicos em várias espécies decorrentes da introdução do EE2 no ambiente, mesmo em concentrações extremamente baixas, mas em exposições contínuas, (REYHANIAN. N, 2011; VAJDA, A. M.; BARBER, L. B, 2011; COE, T. S.; SÖFFKER, M. K, 2010; ZUO, Y.; ZHANG, K, 2006; ZHA, J, 2007; SHI, WENXIN, 2010; PETERS, R. E. M, 2010; CLOUZOT, L, 2012; CLOUZOT, L., MARROT, B, 2008). Dessa forma, diversos processos vêm sendo utilizados no tratamento de resíduos químicos orgânicos vestigiais na água, incluindo, principalmente, a adsorção de carvão ativado, nanofiltração e osmose reversa (NF/RO), bioreatores de membrana (MBR), (A. HOUAS, 2001; J.M. HERMANN, 2010) e fotocatalise heterogênea (K. NAKATA, A. FUJISHIMA, 2012; NGHIEM, L.D, 2004), que vem sendo bastante estudada por ser uma das técnicas mais eficazes para a redução de poluentes orgânicos em água, (SCHAFER, A.I, 2003; TADKAEW, N, 2011 A. FUJISHIMA, K. HONDA, 1972). As reações fotocatalíticas ocorrem na superfície de materiais semicondutores com a fotoprodução de pares elétron/buracos, (e^-/h^+), (A.L. LINSEBIGLER, 1995; M. SENTHILNANTHAN, D.P. HO, 2010; N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, 1997). Em virtude disso, os óxidos semicondutores são bastante usados em fotocatalise heterogênea. Dessa forma, o trióxido de tungstênio (WO_3) é um dos catalisadores de grande potencial, por apresentar excelentes propriedades, a exemplo, a boa absorção da radiação solar (baixo gap de energia, 2,6 eV), permitindo a absorção de luz visível em comprimento de onda mais curta que 470 nm, quimicamente inerte, e boa estabilidade térmica. Por isso, tem sido usado na decomposição oxidativa de poluentes orgânicos (ABER; TAKAMI. H, 2008; SAYAMA.K; HAGASHI.H, 2010). Embora apresentando uma alta atividade fotocatalítica, os óxidos semicondutores apresentam problema do ponto de vista catalítico, já que as nanopartículas são difíceis de serem recuperadas por processo de filtração ou centrifugação depois da reação (S.M. POURMORTAZAVI, H.R. CHAENI, S.S. HAJIMIRSADEGHI, 2014). Em meio aquoso, as partículas aglomeram-se formando nanoparticulados que, embora possuam uma área superficial moderada, apresentam uma queda de atividade catalítica (U.M.GARCÍA-PÉREZ, 2012). Tais problemas podem ser minimizados suportando as nanopartículas do óxido em suporte adequado, (Y.D.HOU, 2008). Neste sentido, a SBA-15, sintetizada inicialmente por Zhao e colaboradores (ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N, 1998; C.DU, G. YI, Y. SU, Z. LIU, J. MATER, 2008;

G.E. LUZ, S.H. LIMA, A.C.R. MELO, 2009), tem se mostrado bastante eficiente como suporte catalítico. A SBA-15 é uma peneira molecular mesoporosa (diâmetro médio: 3 a 10 nm) com estrutura de poros unidirecionais, elevada área superficial (700 a 900 m²/g) e boa estabilidade térmica e hidrotérmica (M.N. BARBOSA, A.S. ARAUJO, 2011; C.M.A. PARLETT, L.J. DURNDELL, 2014; MENESES, M.A, 2015). Por ser uma sílica amorfa com poros ordenados hexagonalmente, esta peneira molecular não apresenta atividade catalítica, sendo normalmente necessária a inserção de sítios ativos em sua superfície, quando empregada em catálise ou adsorção (PATACA, L. C. M, 2005; RIBEIRO, V. A.L.; AFONSO, J. C, 2008; SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A, 2009). Dessa forma, este trabalho tem como objetivo sintetizar e avaliar a fotodegradação do 17 α -etinilestradiol (EE2) sobre nanopartículas de WO₃ suportadas em SBA-15, sob radiação ultravioleta (UV) e solar direta.

1.1 Estrutura da Dissertação

O trabalho realizado foi dividido em 5 tópicos.

- 1°. Relevância do tema a ser abordado na dissertação, além dos objetivos geral e específicos e da estruturação do trabalho;
- 2°. Revisão bibliográfica da situação atual do meio ambiente e dos processos de tratamento dos fármacos por fotocatalise;
- 3°. Os procedimentos experimentais utilizados no trabalho;
- 4°. Discussão dos resultados;
- 5°. Conclusão do trabalho;

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo Geral

- Síntese, caracterização e atividade catalítica do material nanoestruturado do tipo WO_3 -SBA-15 na fotodegradação do 17α -etinilestradiol, sob radiação ultravioleta (UV) e solar direta.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar o material nanoestruturado do tipo WO_3 -SBA-15 nas razões molares Si/W (10,25,50,75);
- Avaliar a atividade catalítica do WO_3 -SBA-15 na fotodegradação do 17α -etinilestradiol (EE2), sob radiação U.V e solar direta;
- Realizar o estudo cinético dos testes catalíticos;

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentada uma revisão bibliográfica abrangendo alguns aspectos como meio ambiente e recursos, tratamentos de efluentes convencionais e avançados, e os fundamentos destes tratamentos avançados. Alguns aspectos serão apresentados sobre os principais métodos de síntese e impregnação direta das nanopartículas WO₃ na SBA-15.

2.1 Fármacos

Nas últimas décadas, houve um aumento significativo em todo o mundo no consumo de medicamentos. Desde então, muitos produtos farmacêuticos têm sido encontrados em diversos compartimentos ambientais com o auxílio de técnicas analíticas mais sensíveis, capazes de determinar concentrações de até ng/L, (MIRANDA, 2014; MELO, 2009). Dentre os principais fármacos, destacam-se os hormônios que são produzidos pelas glândulas endócrinas diretamente para a corrente sanguínea e influenciam as atividades funcionais de outras células de modo específico (DE ACCIÓN, 2006; BILA e DEZOTTI, 2003). Os estrogênios são classificados em quatro tipos de acordo com a sua origem: (1) os que ocorrem naturalmente no organismo; (2) os que são sintetizados para serem ingeridos como medicamento; (3) os fitoestrogênios presentes em plantas alimentícias, muitos dos quais promovem importantes benefícios à saúde e (4) os “xenoestrogênios” ou externos, sintetizados pelo homem e presentes em produtos de uso doméstico (GUTENDORF E WESTENDORF, 2001). Os produtos farmacêuticos representam mais de 4.000 moléculas em 10.000 especialidades diferentes (BEAUSSE, 2004). A ação de um fármaco, quando administrado em humanos ou animais, pode ser dividida em três fases: fase farmacêutica, fase farmacocinética e fase farmacodinâmica. Na primeira fase, a farmacêutica, ocorre uma desintegração da forma de dosagem, seguida da dissolução da substância ativa. A fase farmacocinética abrange os processos de absorção, distribuição, metabolismo e excreção, (MÉNDEZ-ARRIAGA; ESPLUGAS, 2010). Na fase farmacodinâmica ocorre o estudo das interações moleculares que regulam o reconhecimento molecular de um fármaco pelo receptor. Portanto, o metabolismo de fármacos compreende um conjunto de reações enzimáticas que biotransformam fármacos e outros compostos estranhos (xenobióticos), geralmente hidrofóbicos, em metabólitos de polaridade crescente, para que sejam mais facilmente excretados pela urina (BARREIRO; FRAGA, 2002 e PEREIRA, 2007).

2.2 Efeitos ao meio Ambiente

O recente interesse do público em relação à presença de produtos farmacêuticos poluentes na água tem levantado questões importantes, como o impacto ambiental desconhecido e possíveis danos à flora e à fauna presentes em sistemas aquáticos (TIBURTIUS, 2014). Desta forma, quando os fármacos ou seus resíduos são libertados no ambiente, podem produzir em animais, nomeadamente em peixes e anfíbios, efeitos equivalentes aos que são produzidos nos humanos, já que estes organismos têm mecanismos de metabolização semelhantes ou tecidos/órgãos similares (FENT, 2006; FICK, 2010). Dados conclusivos revelam que alguns fármacos promovem efeitos tóxicos adversos em organismos vivos, mesmo em baixas concentrações (ANDREOZZI, 2003). Portanto, existe um consenso na comunidade científica da ampla possibilidade de efeitos adversos que podem provocar a saúde humana pela presença de produtos farmacêuticos na água (SANTOS, 2010). Sabe-se, hoje, que os fármacos podem ainda causar efeitos tóxicos sinérgicos quando na presença de outros compostos, dificultando os processos de avaliação de risco (CLEUVERS, 2003). Por conseguinte, os efluentes domésticos e urbanos, os efluentes hospitalares são uma importante via de exposição ambiental de produtos farmacêuticos (PAIVA e DE SOUZA, 2011). Devido à sua natureza particular, espera-se que os efluentes hospitalares sejam uma mistura de compostos, incluindo não só os produtos farmacêuticos e seus metabolitos, mas também agentes de diagnóstico, desinfetantes, entre outros (VERLICCHI, 2010).

2.3 Desreguladores Endócrinos

Os dois grandes sistemas que regulam o corpo humano são o sistema nervoso e o sistema endócrino (VIVIANI, M. T. e GARCIA JR, J. R, 2006). Tanto em humanos quanto em animais (vertebrados e invertebrados), a sinalização endócrina está envolvida na reprodução, desenvolvimento embrionário, crescimento, maturação, balanço eletrolítico e produção, uso e estoque de energia (GUYTON e HALL, 2011; ZUBAY, 1995). Os hormônios executam tais funções pela interação com seus receptores que estão presentes nas células (IOMC, 2012). Qualquer desequilíbrio relativo a este sistema endócrino pode causar prejuízo fisiológico ao organismo, principalmente durante os estágios iniciais do desenvolvimento, prejudicando a função e/ou o desenvolvimento dos sistemas reprodutivo, nervoso e imune (GUYTON e HALL, 2011). Porém, existem também outros mecanismos de grande relevância na desregulação do sistema endócrino, como alteração no nível da síntese,

transporte, metabolismo e excreção hormonal (IOMC, 2012; NOGUEIRA, 2003; BIRKETT e LESTER, 2002). Pesquisas demonstram que os desreguladores endócrinos podem apresentar maiores riscos à saúde durante os períodos críticos da vida (intrauterino, perinatal, juvenil ou puberdade) quando os sistemas reprodutivo, imunológico e nervoso estão em desenvolvimento (FRYE, 2012; CREWS e MCLACHLAN, 2006; WEBER, 2002).

Também tem sido discutido na literatura que os efeitos podem ser transmitidos para as gerações seguintes (ou seja, transgeracionalmente), mesmo sem exposição posterior, por mecanismos epigenéticos (SINGH e LI, 2012; BERNAL e JIRTLE 2010; GORE, 2006). Dentre estes desreguladores endócrinos, os estrogênios naturais fazem parte de um grupo de vários hormônios esteroides, produzidos principalmente nos ovários e nos testículos, em humanos e outros vertebrados (TAPIERO, 2002). Somente três estrogênios estão naturalmente presentes no organismo humano em quantidades significativas: 17β -estradiol, estrona e estriol. (BILA, 2005; SODRÉ, 2007).

2.4 Estrogênios Sintéticos

Produzido pela indústria farmacêutica, o estrogênio sintético 17α -etinilestradiol é um fármaco de grande relevância, que pode ser utilizado na medicina humana para tratamento de vários distúrbios ginecológicos, e seu maior uso se dá por meio de contraceptivos orais (STIPIC, 2011; PEIXOTO, 2009). Devido à existência de um grupo etinil adicional em sua estrutura em relação ao 17β -estradiol, o 17α -etinilestradiol possui maior potencial estrogênico e é mais resistente à biodegradação (COMBALBERT & HERNANDEZ-RAQUET, 2010; LIU e LIU, 2004; JÜRGENS, 2002; SNYDER, 1999). Os estrogênios sintéticos, encontrados em produtos farmacêuticos, são estrogênios que tiveram suas estruturas moleculares alteradas. Eles têm a tendência de serem mais potentes do que os estrogênios do corpo e, conseqüentemente, mais ativos.

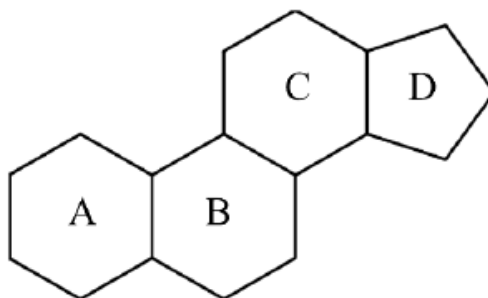
Hormônios naturais como 17β -estradiol e progesterona não são adequados para aplicações orais, exceto se forem ingeridos em altas concentrações, pois estes são facilmente metabolizados e excretados pelo organismo. Esteroides sintéticos atuam no sistema endócrino e alteram a atividade fisiológica mesmo em baixas concentrações. Hormônios naturais apresentam solubilidade em água entre 5,75 a 13,25 mg/L, enquanto os esteróides sintéticos possuem solubilidade em água entre 0,16 a 4,83 mg/L. O estrogênio sintético mais consumido é o 17α -etinilestradiol (17α -EE2), (REYHANIAN, 2001; VAJDA, A. M, 2011; ZUO, Y.; 2006). Utilizado como contraceptivos, os derivados do norgestrel, como o levonorgestrel, são

os compostos sintéticos que possuem ação similar à progesterona e estão presentes também nas formulações das pílulas anticoncepcionais, além de medicamentos usados em tratamentos de infertilidades, endometrioses e controle de câncer de mama (ZHA, 2007; SHI, 2010; PETERS, 2010).

2.4.1 Propriedades Físico-Químicas

Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), os hormônios esteroidais possuem uma estrutura química básica de 17 átomos de carbono dispostos em quatro anéis ligados entre si (A, B, C e D), estrutura conhecida como ciclo-pentano-peridro-fenantreno (Figura 1). Esta estrutura pode conter ligações duplas, metilas, carbonilas e hidroxilas que darão origem a uma série de hormônios esteroidais derivados (RAIMUNDO, 2007).

Figura 1 - Estrutura básica dos esteroides.

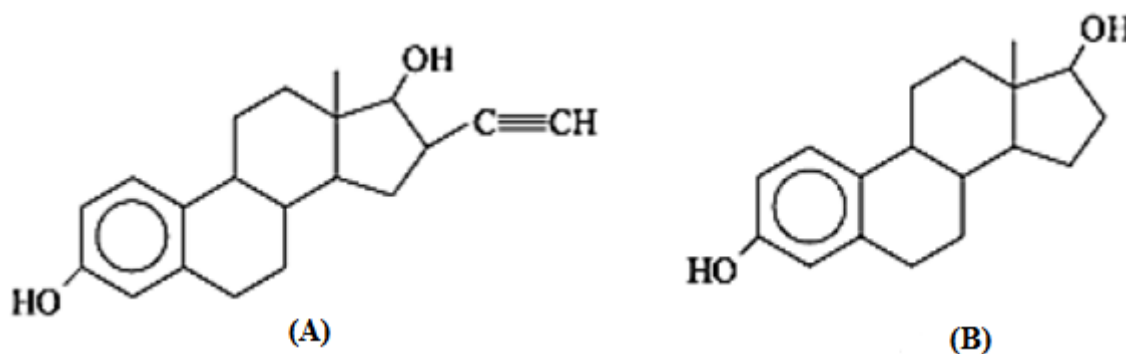


Fonte: Adaptado de DESBKA ET AL, (2004).

O 17α -etinilestradiol foi desenvolvido a partir da adição de um radical etinil à molécula de 17β -estradiol, no carbono 17 (Figura 2A). Esta diferença permite que o 17α -etinilestradiol possua maior potencial estrogênico e também se torne mais resistente à degradação com relação ao composto original (COMBALBERT e HERNANDEZ-RAQUET, 2010; IARC, 2007). O 17α -etinilestradiol é um pó branco e inodoro. Sua nomenclatura, segundo a IUPAC, é 19-Nor- 17α -pregna-1,3,5(10)-trien-20-ino-3,17-diol, possui a fórmula molecular $C_{20}H_{24}O_2$, peso molecular 296,4 g/mol e número Chemical Abstracts Service (CAS) 50-63-6, (SWEETMAN, 2005 ; IARC, 2007). Apresenta um ponto de fusão que varia de 150 a 154 °C, praticamente insolúvel em água, moderadamente solúvel em etanol;

ligeiramente solúvel em metanol, acetona, dioxano e éter dietílico; e muito solúvel em clorofórmio (SWEETMAN, 2005; IARC, 2007).

Figura 2- Estrutura molecular do 17α -etinilestradiol (A) e do 17β -estradiol (B).



Fonte: Adaptado de Mascarenhas; Oliveira; Pastore, 2001

2.5 Caracterização do 17α -Etinilestradiol (EE2)

O primeiro análogo de um hormônio esteroide feminino, o 17α -etinilestradiol, foi sintetizado em 1938, por Hans Herloff Inhoffen e Hohlweg Walter no Laboratório da Schering AG, em Berlim. Atualmente é o principal componente estrogênico utilizado em formulações de contraceptivos orais e é um dos medicamentos mais consumidos no mundo (STIPIC, 2011; PEIXOTO, 2009). O 17α -etinilestradiol, além de ser usado, principalmente para impedir a ocorrência de uma gravidez não programada, também pode ser usado para o tratamento sintomático de menopausa e pós-menopausa, em especial sobre os sintomas vasomotores, no tratamento de algumas disfunções hormonais, como endometriose, dismenorreia grave, síndrome do ovário policístico, etc. (EDUARDO, 2009; POLI, 2009; IARC, 2007).

A contracepção oral pode ser alcançada por pílulas compostas somente de progestogênio (minipílula) ou por pílulas compostas por uma associação de estrogênio com progestogênio - contraceptivos combinados (SEIBERT, 2003). Essas pílulas combinadas podem ser classificadas de três diferentes formas: monofásicas, mesma concentração de estrogênio e progestogênio, ou bifásicas e trifásicas, em que as concentrações destas substâncias variam em cada pílula (CONCEIÇÃO, 2005; LUBIANCA, 2003). Segundo BLACKBURN e colaboradores (2000), cerca de 100 milhões de mulheres são usuárias de contraceptivos orais combinados no mundo. A maioria dos contraceptivos oral tem um ciclo de aproximadamente 28 dias, sendo que em 21 deles são administradas pílulas

hormonalmente ativas, e nos 7 dias subsequentes são administradas pílulas sem fármacos, ou mesmo tem-se um intervalo sem a ingestão de pílulas, durante o qual ocorre um sangramento semelhante ao menstrual, chamado sangramento por privação hormonal (IARC, 2007). Embora a administração oral predomine, os contraceptivos podem também ser administrados por via parenteral (injetável), implantes subdérmicos, transdérmicos (adesivo) e vaginal (anel). Geralmente essas vias são adotadas quando a mulher apresenta algum problema gástrico, ou ainda, quando é frequente o esquecimento da administração periódica da pílula (IARC, 2007).

Ao longo dos anos, tem-se assistido a uma redução progressiva das dosagens do 17α -etinilestradiol em contraceptivos orais combinados, variando entre 0,015 a 0,035 mg por pílula, sendo que em contraceptivos orais de emergência tem-se uma concentração mais elevada, na faixa de 0,1 a 0,2 mg por comprimido (FERNANDES, ANDREIA N, 2011).

2.5.1 Propriedades Farmacológicas (EE2)

O efeito contraceptivo do 17α -etinilestradiol com progestogênios está baseado na interação de diversos fatores, sendo os mais importantes: a inibição da ovulação (pela supressão do hormônio folículo-estimulante e hormônio luteinizante); alterações no muco cervical (as quais aumentam a dificuldade de penetração do esperma no útero) e alterações no endométrio (pela redução da probabilidade de implantação do zigoto). Tais mecanismos tornam os contraceptivos orais combinados muito eficazes na prevenção da gravidez (IARC, 2007; CANO, 1997). No sangue, o 17α -etinilestradiol circula ligado à albumina (aproximadamente 98%) e induz o aumento das concentrações séricas de SHBG (Globulina Ligadora de Hormônios Sexuais). Foi determinado um volume aparente de distribuição de cerca de 2,8 a 8,6 L/kg (BAYER, 2012).

Os medicamentos vencidos e os que não são mais úteis a um dado tratamento comumente são lançados diretamente nas pias, vasos sanitários e lixeiras. Estes chegam às ETEs em sua forma original, sem sofrer alterações pelo metabolismo humano. Ou ainda, quando são conduzidos aos resíduos sólidos, podem contaminar o solo, águas subterrâneas e superficiais, via percolado destes resíduos (LOPES, 2010; WILLIAMS, 2007). A Figura 3 ilustra as possíveis rotas do 17α -etinilestradiol em compartimentos ambientais.

Figura 3- Provavel rotas do 17 α -etinilestradiol no ambiente.



Fonte: Adaptado de DESBKA ET AL, (2004).

2.6 Processo Oxidativos Avançados (POAs)

Os problemas decorrentes da contaminação de aquíferos pelos DEs podem ser mitigados por meio da utilização dos POAs, que têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica como industrial. São aplicados para o tratamento de contaminantes na água, solos e ar, com base na presença e reatividade dos radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que são gerados em condições atmosféricas ou subcrítica de temperatura e pressão, com ou sem catalisador e ou energia reativa (eletroquímica, UV-Vis ou ultra-som). Os POAs apresentam uma série de vantagens (TAMBOSI, 2008), a saber:

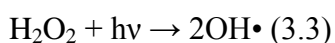
- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para a degradação de compostos refratários, transformando-os em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Têm forte poder oxidante, com rápida cinética de reação;
- São capazes de mineralizar os contaminantes orgânicos;

- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia que os processos biológicos.

Uma alternativa bastante eficiente na remoção de contaminantes consiste na utilização de processos fotoquímicos de oxidação. Esses processos baseiam-se na geração *in situ* do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) com irradiação da amostra com luz ultravioleta, motivando a produção de $\bullet\text{OH}$. Além disso, esse procedimento proporciona uma redução significativa no tempo de digestão e nas quantidades de reagentes empregados. Alguns autores citam a fotólise direta de compostos orgânicos usando somente radiação UV. Em geral, somente radiação UV não é suficiente para alcançar a degradação de compostos orgânicos (TAMBOSI, 2008). O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, com superioridade ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos, pode ser convertido em radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) com reatividade inferior apenas ao flúor. Devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 3.2), esse radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (NOGUEIRA; TROVÓ, 2007).



Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como: abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical (NOGUEIRA, 2007). O processo combinado com componentes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é muito mais eficiente do que o uso de cada um dos componentes separadamente pois propiciam maior produção de radicais hidroxilas. A geração de $\text{OH}\bullet$ se deve a fotoclivagem do peróxido de hidrogênio por meio de radiação UV; a fotólise do H_2O_2 pela radiação UV gera dois radicais hidroxila (equação 3.3), que agem degradando a matéria orgânica, formando compostos mais simples (equação 3.4). Quando o H_2O_2 está em excesso, pode ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria orgânica (equação 3.5). Isso ocorre por que o H_2O_2 em excesso age capturando radicais hidroxilas (ARAÚJO; YOKOYAMA, 2006).



A fotólise de H_2O_2 se realiza quase sempre utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão. Geralmente, usam-se lâmpadas de 254 nm, mas como a absorção de H_2O_2 é máxima a 220 nm, seria mais conveniente o uso de lâmpadas de Xe/Hg, mais caras, mas que emitem na faixa 210-240 nm (TAMBOSI, 2008). Estudos têm sido relatados na literatura sobre a degradação de micropoluentes emergentes pelos processos oxidativos, mostraram que os processos de ozonização e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ eram efetivos na remoção dos estrogênios 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol (FERREIRA, 2008; MANIERO, 2008; SILVA, 2007). A degradação de fármacos por POA, assim como a fotólise direta (a qual depende da absorvância de cada composto), envolve diferentes etapas e várias reações que resultam em diferentes subprodutos, que podem apresentar maior ou menor toxicidade comparativamente ao fármaco original. Esses intermediários podem manter ou não a atividade funcional do composto original, uma vez que vários deles podem ser formados durante o tratamento e é importante identificar uma rota de degradação, bem como avaliar a toxicidade e o seu destino no ambiente (NOGUEIRA, 2007; MELO, 2009). Com base nos estudos apresentados, observa-se que a otimização dos processos oxidativos de tratamento é indispensável para garantir a completa mineralização dos compostos-alvo, minimizando assim a formação de intermediários tóxicos.

Entre os processos químicos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm servido como alternativas para tratamento de muitos compostos orgânicos. Esses processos caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente as radicais hidroxilas, (ALMEIDA. M.K, 2011). Os processos oxidativos avançados podem ser descritos como uma alternativa para remoção de poluentes persistentes e para o tratamento de afluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência (PLANTARD, G, 2012). A fotodegradação pode dar-se de forma direta, por fotólise ou, de modo indireto, por fotocatalise. No caso da fotólise, ocorre a absorção direta do fóton de luz pelo composto tóxico originando uma molécula excitada. Na fotocatalise, a absorção do fóton da radiação ocorre numa outra espécie catalítica presente na solução-fotocatalisador (PIRES, R, 2010). Os fotocatalisadores são capazes de converter a energia química para oxidar ou reduzir os materiais, e são amplamente utilizados em muitas aplicações, incluindo a purificação ambiental (NAKATA, K., 2012). Os POAs podem ser divididos em homogêneo e heterogêneo, ambos com ou sem uso de radiação UV, conforme demonstrado na **Tabela 1.0**.

Tabela 1.0 Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

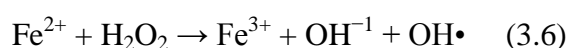
SISTEMAS	TIPOS
HOMOGÊNEOS	H ₂ O ₂ ; O ₃ ; FENTON; (combinados ou não UV); UV
HETEROGÊNEOS	H ₂ O ₂ /SC; H ₂ O ₂ /SC/UV (Semicondutor SC)

FONTE: ANDREOZZI et AL, 1999.

A União Internacional da Química Pura (IUPAC) define o termo fotocatalise como uma reação catalítica que envolve absorção da luz por um catalisador ou um substrato. Nesse caso, o catalisador envolvido é definido como uma substância que pode produzir, por absorção de um quantum de luz, as transformações químicas dos participantes da reação (ALMEIDA. M.K, 2011). A diferença entre os processos homogêneo e heterogêneo está no mecanismo de produção dos grupos OH, nos reagentes utilizados para produção da radical hidroxila e na fase em que se encontra o fotocatalisador (FATTA-KASSINO, 2011).

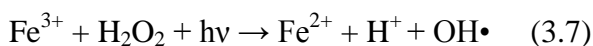
2.6.1 Processo Homogêneo

Nos sistemas homogêneos não existem a presença de catalisadores na forma sólida, esses processos apresentam formas diferentes quanto ao modo de geração dos radicais hidroxilas, podendo ser classificados em duas classes: com ou sem o uso de radiação UV. Os mais utilizados são os processos fenton, foto fenton e H₂O /UV. No processo de Fenton, ocorre oxidação homogênea na presença de ferro ou íons férricos com peróxido de hidrogênio, envolvendo reações em cadeia de radicais livres, os quais produzem radicais HO•, (Equação 3.6), (PÉREZ - ESTRADA, 2005).



No entanto, a eficiência do processo de Fenton pode ser aumentada na presença de radiação UV (foto-Fenton), havendo mais produção de radicais HO•, uma vez que há

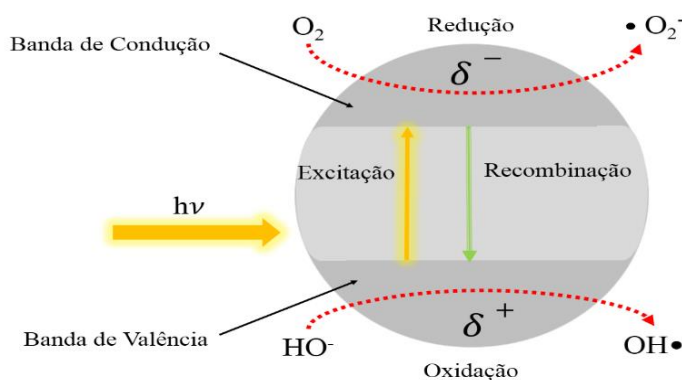
regeneração de Fe (II) para a reação com H_2O_2 , (Equação 3.7), (PÉREZ-ESTRADA, L. A., MALATO, S., 2005)



2.6.2 Processo Heterogêneo

O processo heterogêneo pode ocorrer com uso de radiação solar ou artificial na superfície de um sólido, normalmente um semicondutor, onde ocorrem simultaneamente duas reações: oxidação e redução. Os semicondutores são materiais cristalinos que apresentam potencial para serem utilizados como fotocatalisadores devido as suas estruturas eletrônicas as quais são caracterizadas por possuir duas bandas de energia não muito distintas.

Figura 4- Mecanismo de ativação do semicondutor



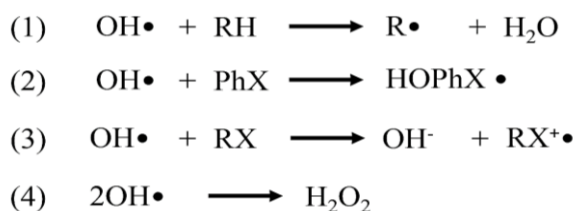
Fonte: MENESES, 2015.

Os fotocatalisadores absorvem energia da radiação eletromagnética ($h\nu$), podendo atingir o estado excitado. No estado de maior energia, eles interagem com os reagentes por ciclo, formando intermediários e depois retornam ao estado de menor energia (PARMON, 1997). A fotocatalise tem sido utilizada principalmente no desenvolvimento de técnicas de tratamento de resíduos químicos perigosos (HOFFMANN, 1995; HAMROUN.A, 2014). Quando a radiação tem uma energia igual ou superior à energia proibida do semicondutor, os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos

à CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (ALMEIDA.M.K, 2011). A aplicação da fotocatalise, especialmente a fotocatalise heterogênea, utilizando partículas de óxidos semicondutores, parece ser uma forma mais atraente que os métodos químicos convencionais de oxidação para decomposição de compostos tóxicos.

Isso se deve ao facto de os óxidos semicondutores possuírem as seguintes características: (I) custo baixo; (II) não tóxicos; (III) elevada área superficial; (IV) terem os espectros de absorção largos e com elevados coeficientes de absorção; (V) exibirem propriedades ajustáveis que podem ser modificadas por redução do tamanho, dopagem, sensibilizadores, etc. e (VI) capacidade de uma utilização prolongada sem perda substancial da sua atividade fotocatalítica (CHATTERJEE, D. E DASGUPTA S, 2005). Os catalisadores suportados são os mais utilizados industrialmente e são preparados sobre um suporte o qual se dispersa uma substancia ativa. O suporte utilizado fornece ao catalisador resistência mecânica e porosidade, podendo ser inativo ou ativo cataliticamente - classificando o catalisador como monofuncional ou bifuncional, respectivamente (FAJARDO e PROBST, LUIZ, 2006). O radical hidroxila, por ser um oxidante poderoso, consegue dar início a uma série de reações de oxidação que podem conduzir a mineralização completa do composto de partida e dos seus produtos de degradação (OLIVEIRA, 2012). O radical hidroxila reage com todas as classes e grupos de compostos, principalmente por reações de (Figura 5): abstração de hidrogênio (1), adição eletrofflica (2), transferência de elétrons (3) e reações entre radicais hidroxila (4).

Figura 5- Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila.



Fonte: Dados da pesquisa.

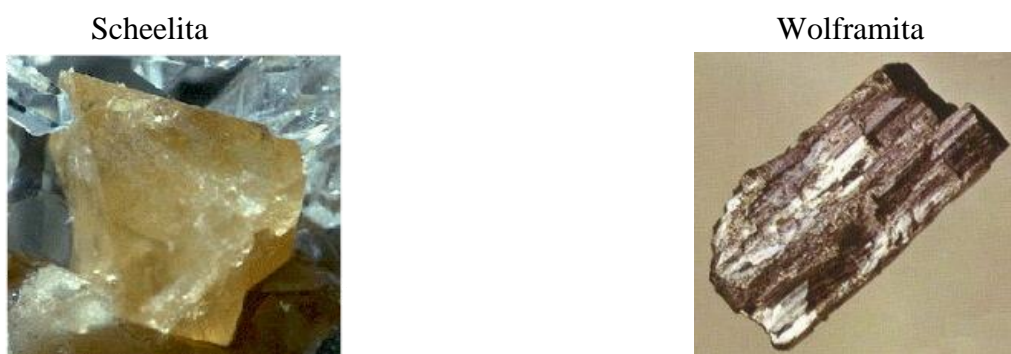
2.7 Trióxido de Tungstênio

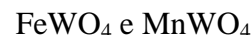
O nome tungstênio dado a este elemento vem da palavra “Tungsten” que tem origem nos termos nórdicos tung sten, que significa rocha ou pedra pesada. Esse termo era utilizado para designar o minério que hoje é conhecida como Scheelita, mas como foi isolado a partir do minério conhecido como Wolframita (FeWO_4 e MnWO_4), o elemento passou a ser

chamado de Wolfram, o que originou a utilização do símbolo W para representá-lo. O nome Wolfram ainda é utilizado na literatura alemã e é reconhecido pela IUPAC, mas o que é utilizado internacionalmente é o nome Tungstênio (BOLSONI, 2015). Atualmente são conhecidos cerca de 20 minérios contendo tungstênio, mas os quatro principais são: Wolframita ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$), Scheelita (CaWO_4), Ferberita (FeWO_4) e Hubnerita (MnWO_4), sendo que os dois primeiros possuem maior importância econômica, porque respondem pela maior quantidade de tungstênio produzida no mundo. O elemento tungstênio é resistente ao ataque de ácidos, bases e oxigênio; apresenta variação dos estados de oxidação entre +6 a +2, conferindo a ele uma grande variedade de estereoquímica e possibilitando a formação de clusters e espécies de múltiplas ligações (N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, BOSTON 1997), favorecendo assim uma grande gama de aplicações.

A combinação do tungstênio com oxigênio leva a formação do trióxido de tungstênio (WO_3). Atualmente, o trióxido de tungstênio (WO_3) apresenta grande potencial de aplicações em vários campos das ciências e tecnologia tais como eletrônicos, ópticos, dentre outros industriais (M, KOVENDHAN, 2011; L.YANG, 2012). Além de possuir ampla energia de band gap (2,6 -3,6 eV), é um dos mais importantes óxidos semicondutores do tipo-n, (S.DABBOUS, T.B, 2009). No Brasil, os maiores depósitos de minério de Wolframita estão situados no Pará, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo, no entanto, os principais depósitos de scheelita estão localizados no nordeste brasileiro, pois é onde está a maior concentração deste minério no país, detendo a maior reserva nacional. O WO_3 é um fotocatalisador que responde sob luz visível, absorvendo radiação até cerca de 480 nm. No entanto, geralmente apresenta uma reduzida atividade fotocatalítica devido à elevada taxa de recombinação dos fotogerados pares elétrons/buracos e/ou à reduzida taxa de transferência de elétrons para o O_2 , (DI PAOLA, 2012). Assim, o WO_3 é um óxido promissor, uma vez que pode modificar as suas propriedades fotoquímicas de forma favorável à redução das taxas de recombinação (GIORGIEVA, 2012), e pode mudar a sua banda de absorção de luz do UV próximo ao visível (LI, X, 2001). Alguns destes minérios estão ilustrados na Figura 6.

Figura 6 - Minérios formados por tungstênio.



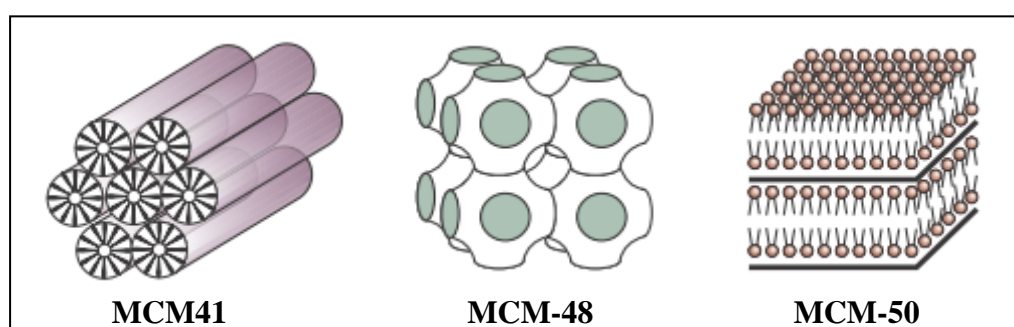


Fonte: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2009.

2.8 Peneiras Moleculares Mesoporosa

Segundo CHIOLA, 1995, a primeira síntese de peneiras moleculares mesoporosas ordenadas foi relatada na literatura em 1969, porém devido à falta de análise esta descoberta não foi reconhecida. Foi então que KRESGE e colaboradores, em 1992, sintetizaram uma nova família de materiais, chamados peneiras moleculares mesoporosas da família M41S. Dentre os membros da família M41S, a MCM-41 é a mais estudada, uma vez que suas propriedades, tais como, elevada área superficial, diâmetro médio de poros (entre 2 e 10 nm) e volume de poros elevado a tornam promissora na aplicação em catálise, separação e adsorção de moléculas volumosas (KOCH; RESCHETILOWSKI, 1998; KAMARUDIN; ALIAS, 2013). A MCM-41 apresenta ainda outras vantagens, que compreendem a estabilidade térmica bem como a facilidade de sua síntese (SCHWANKE, 2010; GRECCO, RANGEL e URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013), estão apresentadas na Figura 7.

Figura 7 - Principais representantes da família M41S.



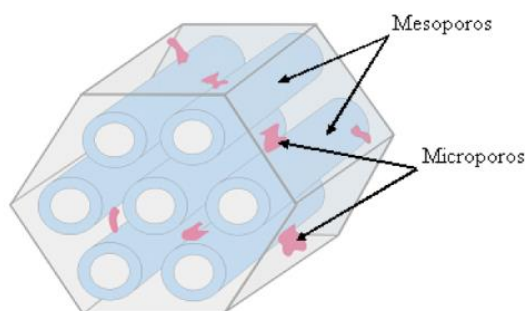
Fonte: Adaptado de Mascarenhas; Oliveira; Pastore, 2001, p. 29.

2.9 SBA-15

Entre os tipos de materiais mesoporosos, a SBA-15 vem recebendo maior atenção entre os materiais da família SBA, em virtude de sua estrutura de mesoporos unidimensionais

altamente ordenados e interligados por microporos, seu elevado diâmetro médio de poros, bem como por possuir grande estabilidade térmica e hidrotérmica (LUZ Jr., 2010 e LUZ Jr., 2011), estão apresentadas na Figura 8

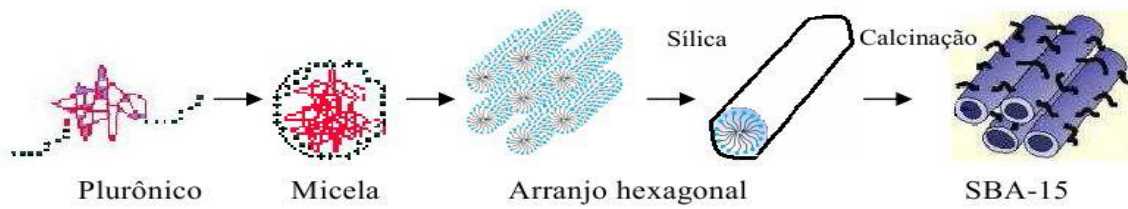
Figura 8- Estrutura hexagonal de poro de SBA-15



Fonte: LUZ Jr, 2010.

Entretanto, materiais constituídos por sílica são de uso limitado para aplicações catalíticas devido à falta de sítios ativos (LIN, 1999). A incorporação de um heteroátomo seria de grande interesse para criação de sítios ativos, e conseqüentemente, aplicação como suporte e catalisador (OLIVEIRA, 2012). Considerando os mecanismos propostos para a formação da SBA-15, o mais utilizado é o estabelecido primeiramente por ZHAO (1998 a, b), que consiste em empregar o surfactante pluronic P123 em solução fortemente ácida, para a formação de micelas que posteriormente orientam os mesoporos para uma simetria hexagonal $p6mm$, quando ocorre hidrólise dos precursores inorgânicos, na maioria das vezes o tetraetilortosilicato (TEOS), (GONÇALVES, 1993; ZHAO, 1998 a,b). Em soluções aquosas, os copolímeros formam micelas que, dependendo das condições de síntese, podem ser cilíndricas e se organizarem em fases altamente ordenadas. Com a adição de precursor de silicato à solução do surfactante, o silicato condensa e se polimeriza - preenchendo o espaço entre as micelas do surfactante (AWANO, 2012; RODRIGUES, 2015). Finalmente, com a remoção do surfactante, obtém-se uma estrutura oca com grande superfície específica e volume de poros. O copolímero, que é composto por três partes de polímero com segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, é utilizado como direcionador de estrutura em meio ácido elevado (RODRIGUES, 2015). Na Figura 9 está ilustrada a formação da SBA-15.

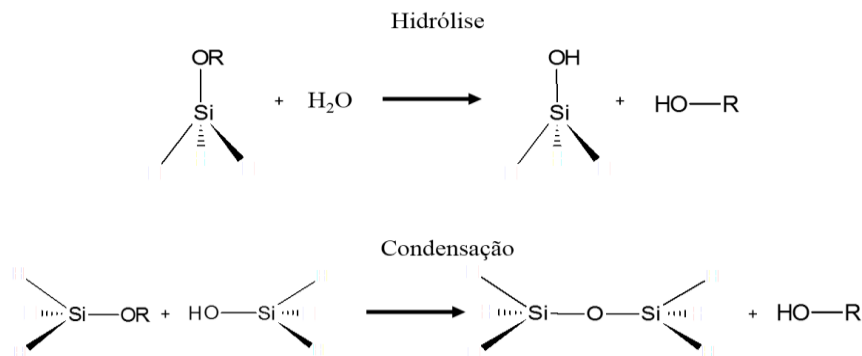
Figura 9- Mecanismo de Formação SBA-15



Fonte: ZHAO,1998.

No mecanismo de formação da SBA-15, o tetraetilortosilicato (TEOS) é hidrolisado e depois condensado formando os grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$). Na etapa de hidrólise (Figura 10), as unidades monoméricas do TEOS são adsorvidas nas micelas esféricas do surfactante, onde sofrem hidrólise (MESA e GUTH, 2007). A natureza hidrofílica das espécies silicosas resultantes favorece a sua migração sobre a superfície das micelas, onde começa a segunda etapa, a condensação. Na etapa de condensação (Figura 10), que ocorre sob tratamento térmico, é provocado o aumento no tamanho das micelas, bem como uma mudança na forma destas, passando de esféricas para cilíndricas, especialmente sob 70 °C, (MESA e GUTH, 2007).

Figura 10 - Esquema de condensação do TEOS durante a síntese da SBA-15.



Fonte: MENESES, 2015.

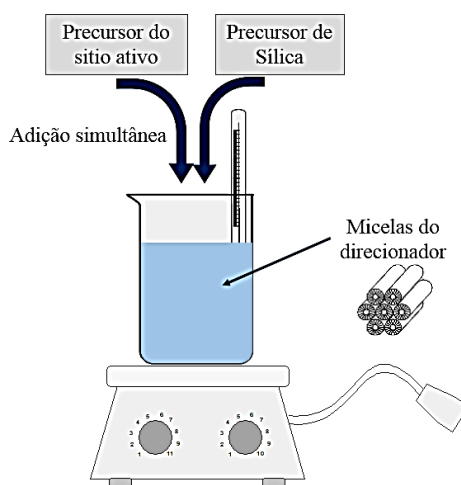
Com o aumento da temperatura, geralmente até 100 °C, os aglomerados do coloide irão se agregar e fundir formando micropartículas líquidas, que com o passar do tempo, se permanecerem sob tratamento térmico, irão solidificar (CHEN, S.Y.; TSAI, H.D, 2009). As características finais do material são adquiridas com a calcinação onde ocorre a decomposição térmica do copolímero de blocos. Portanto, os microporos nas paredes dos mesoporos da SBA-15 são originados após a decomposição da parte óxido de polietileno (PEO) do

copolímero, enquanto a mesoporosidade é formada pela decomposição do óxido polipropileno. (MESA e GUTH, 2008; CHEN, S.Y; 2009).

2.9.1 Incorporação de Heteroátomos na SBA-15

Um dos métodos mais empregados para modificar as propriedades dos materiais mesoporosos é o de incorporar heteroátomos na rede de sílica (SOLANGE.A.QUINTELLA, 2009). Esse procedimento pode acontecer por diferentes métodos e o objetivo é obter materiais mesoestruturados semelhantes aos que contêm apenas silício, porém com propriedades novas resultantes da incorporação de um heteroátomo (CHENG, M.; WANG, Z, 1999; SOLANGE, 2009). Enquanto o método direto consiste em um procedimento de síntese em que ocorre a condensação do precursor do sítio ativo, junto com o precursor da espécie de silício na presença do surfactante, antes da etapa de síntese hidrotérmica (ARAÚJO, 2013).

Figura 11- Esquema típico de síntese pelo método direto de SBA-15 funcionalizada, quanto a adição dos precursores.



Fonte: MENESES, 2015.

A utilização do método direto tem sido bastante estudada por alguns pesquisadores na impregnação de sítios ativos da estrutura da SBA-15 (MOULI, 2013), para investigar a influência do heteroátomo durante o tratamento hidrotérmico (ZHANG, 2008).

O trabalho em questão aborda a síntese, caracterização e atividade catalítica dos fotocatalisadores WO_3 -SBA-15 nas razões molares Si/W (10,25,50,75), obtidos a partir do método de impregnação direta no processo de degradação do 17α -etinilestradiol (EE2),

presente em diversos contaminantes da água. A influência da razão molar dessas estruturas foi investigada e associada à eficiência do processo fotocatalítico.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Solventes Utilizados

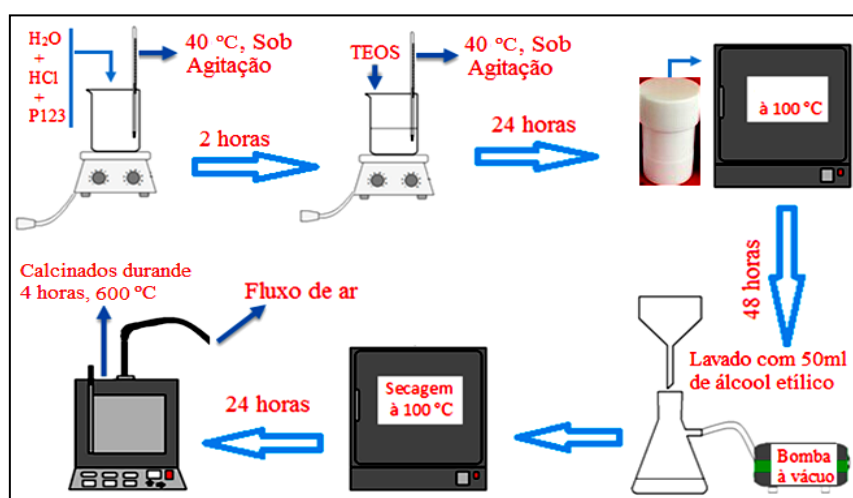
- Fonte de Silício - Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98%);
- Fonte de WO_3 - Tungstato de sódio ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) (Aldrich, 98%);
- Ácido oxálico
- Direcionador - Pluronic P123 (Aldrich);
- Solvente - Água deionizada;
- Solução para promoção de meio ácido - Ácido Clorídrico (HCl, Vetec, 37%), e Ácido Nítrico (HNO_3 , Vetec, 65%);
- Solução de lavagem - Álcool Etilico (Dinâmica, 95%),
- Solução do 17α -Ethinilestradiol (Aldrich, 98%).

3.2 Síntese de SBA-15

A obtenção da sílica mesoporosa SBA-15 pura foi preparada seguindo o procedimento hidrotérmico elaborado por ZHAO utilizando a seguinte proporção molar: 1,000 TEOS: 0,015 P123: 2,750 HCl: 166,0 H_2O . A síntese iniciou-se com a dissolução do direcionador, pluronic P123, em uma solução de água deionizada e ácido clorídrico (HCl). A mistura formada foi mantida num período de 2h sob agitação branda e constante em temperatura de 40 °C; após esse período, foi adicionada ao sistema a fonte de sílica (TEOS), para novamente colocar o sistema sob agitação branda e constante em temperatura de 40 °C por mais 24h. Após este processo, o gel formado foi transferido para um frasco de teflon, com capacidade 200 mL em uma autoclave para ser submetido a uma temperatura de 100 °C por 48h. O produto obtido foi filtrado e lavado com 50 mL de álcool etílico e, depois de seco, foi calcinado a 600 °C por 4h,

sob fluxo de ar para decompor o copolímero tribloco e obter um pó branco, um fluxograma geral desse procedimento de síntese está apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema da síntese da SBA-15.

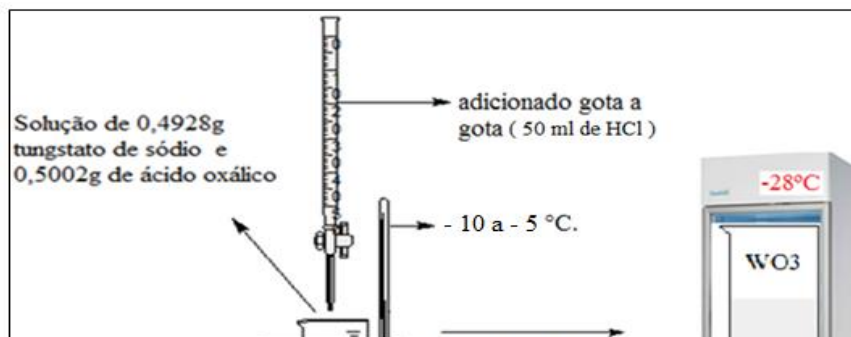


Fonte: Dados da pesquisa.

3.3 Síntese de WO_3

A fim de obter as nanopartículas de WO_3 utilizou o precursor tungstato de sódio ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$). O método utilizado foi o de co-precipitação para obter as nanopartículas de WO_3 . Utilizou-se de $30\text{-}50\text{ mL}$ de ácido clorídrico (HCl) 6 mol/L , adicionado gota a gota em 100 mL da solução, contendo $0,4928\text{ g}$ tungstato de sódio e $0,5002\text{ g}$ de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), mantida entre 5 e $-10\text{ }^\circ\text{C}$ e sob agitação constante. Depois, armazenou as nanopartículas de WO_3 com temperatura de $-28\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, o material foi submetido a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinado, a $600\text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo de ar sintético durante 4 horas, um fluxograma geral desse procedimento de síntese está apresentado na figura 13.

Figura 13 - Esquema da síntese da dispersão de nanopartículas de WO_3

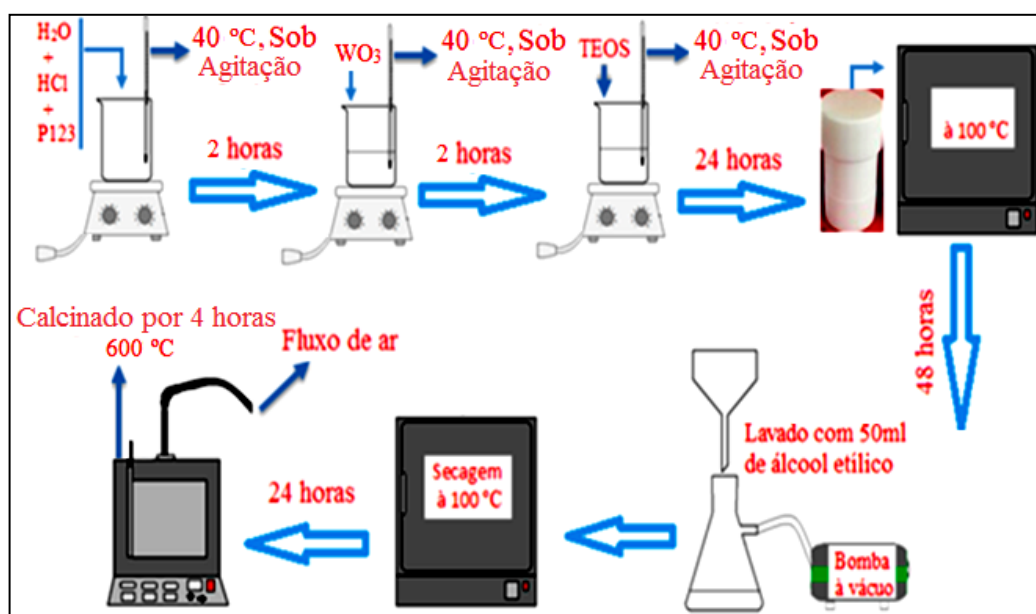


Fonte: Dados da pesquisa.

3.4 Síntese de WO₃-SBA-15

A síntese das amostras de WO₃-SBA-15 foi realizada segundo o método proposto por MENEZES M.A. 2015, que consiste em dispersar o direcionador, Pluronic P123, em água destilada e HCl, mantido sob agitação a 40 °C por 2 h. Em seguida, foram adicionadas x mol WO₃, em que x corresponde à quantidade de mol de WO₃ necessário para obter as razões molares Si/W (10, 25, 50, 75). Em seguida o sistema foi mantido sob agitação, a 40 °C, por mais 2 h, antes da adição da fonte de sílica (TEOS). Esta mistura resultante foi mantida por 24 h. O gel obtido foi transferido para um frasco de teflon que foi aquecido a 100 °C (em repouso) por 48 h. Decorrido deste tempo, o material foi resfriado à temperatura ambiente, filtrado a vácuo e lavado com 50 mL de álcool etílico e calcinado a 600 °C com fluxo do ar sintético por 4 h. As amostras assim obtidas foram denominadas de WO₃-SBA-15(X), onde X representa as razões molares Si/W. WO₃-SBA-15(10), WO₃-SBA-15(25), WO₃-SBA-15(50), WO₃-SBA-15(75), um fluxograma geral desse procedimento de síntese está apresentado na figura 14.

Figura 14 - Esquema da síntese das amostras de WO₃-SBA-15.



Fonte: Dados da pesquisa.

3.5 Caracterização das Amostras

3.5.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é a técnica mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes na amostra. Uma das vantagens dessa técnica é a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos cristalinos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. As análises micro estruturais foram realizadas por difração de raios X. Neste trabalho, a identificação dos arranjos monoclinio, triclínico e ortorômbico, do WO_3 foi realizada por difratometria de raios X a baixo ângulo e médio ângulo, respectivamente. Os difratogramas de raios X pelo método do pó foram obtidos nas faixas 2θ de $0,5-5^\circ$ e $10-80^\circ$, em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000 com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm), filtro de níquel, operando com 30 kV e 30 mA em velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$.

3.5.2 Espectroscopia de Raman

Para identificar as fases das nanopartículas de WO_3 impregnadas por análise dos modos vibracionais, foi empregado espectroscopia Raman. Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Brooker Senterra Microraman, com excitação e potência do laser de 532 nm e 20 mW, respectivamente. O tempo de integração foi de 3s.

3.5.3 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de WO_3 , SBA-15 e WO_3 -SBA-15 foram analisadas por FTIR; os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras sólidas foram obtidos

pelo método de diluição em pastilha de KBr, na região de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando um espectrofotômetro Bruker Vector 3.3.

3.5.4 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

Dentre as técnicas analíticas mais utilizadas na caracterização de materiais WO_3 , destacam-se as análises através de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e área superficial. O método BET, proposto por Brunnauer, Emmet e Teller, é o modelo mais aceito para quantificar as isotermas de adsorção e determinar a formação da monocamada de gás. Para esta técnica, na qual se obtém informações relativas às áreas superficiais, volume de poro e diâmetro de poro, utilizou-se o equipamento Autosorb Quantachrome Instrument modelo Nova 1000. Foram adquiridos 5 pontos de adsorção de N_2 a temperatura de -196°C (nitrogênio líquido). Previamente à análise, as amostras foram secas a 70°C por 3h em vácuo.

3.5.5 Fluorescência de Raio X (FRX)

A FRX foi usada para determinar a produção, detecção e medição das intensidades de raios-X, radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3nm, que pode ter fins qualitativos ou quantitativos característicos, produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra WO_3 -SBA-15, quando irradiada com energias apropriadas. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética.

Para determinar as fases presentes na amostra de WO_3 , foi realizado um refinamento em que foi possível investigar a composição do WO_3 e identificar as fases: monoclinica, triclinica e ortorrômbica. O refinamento estrutural do dado obtido por DRX foi importado para o software Rex 8.0 junto com os CIF'S adequados, obtidos por correspondência eletrônica ao autor do software Mauro Bortolotti para a obtenção dos códigos referente ao CIF'S, para a obtenção dos parâmetros de rede do composto analisado. Os dados experimentais e calculados obtidos foram exportados para etapa posterior e o melhor refinamento foi escolhido seguindo os valores limites para R_p , R_{exp} , R_{wp} e G_{of} .

3.5.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis (DRS)

As análises por espectroscopia na região do ultravioleta-visível dos pós-ultrafinos foram realizadas com um equipamento da marca SHIMADZU, modelo UV-2600/2700, com um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de refletância difusa. Uma porta amostra específica foi empregada para as medidas dos sólidos. O sulfato de bário (BaSO_4) foi adotado como o material de referência. Os dados obtidos em reflectância relativa transformados para absorbância pela transformada de Kubelka-Munk. A partir dos resultados obtidos dos espectros de reflectância dos sólidos, foi possível estimar o valor de energia da “banda de gap óptico” destes.

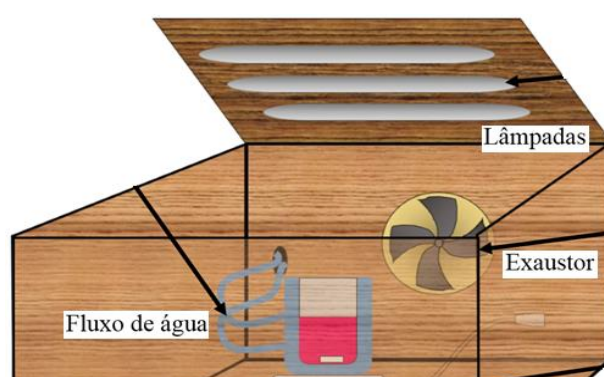
3.5.7 Teste Catalítico

A fotodegradação foi realizada em um reator catalítico representada na Figura 15, utilizando o seguinte procedimento: 1,2 mg dos fotocatalisadores, previamente ativados a 300 °C durante 3 h, foram dispersos em 100 mL de solução de EE2 (1×10^{-5} mol/L). Para assegurar o equilíbrio de adsorção da solução sobre os fotocatalisadores, a suspensão foi mantida sob agitação contínua (sem luz) durante 30 minutos, à temperatura de 25 °C. Depois desse tempo, a amostra foi irradiada utilizando 3 lâmpadas de mercúrio Ultravioleta (20 W; $\lambda=254$ nm), distantes 37 cm do reator catalítico, por até 270 min. Durante esse processo, em determinados intervalos de tempo uma alíquota de 3 mL foi retirada para análise no UV-Vis. Em seguida, foram centrifugadas a 100 rpm utilizando um instrumento IKA® mini G durante 4 minutos com varredura entre 200 à 800 nm. A degradação do grupo fenólico foi observada em comprimento de onda de 280 nm. Essa banda é correspondente a Estrona, principal grupo cromóforo localizado no anel aromático do agrupamento fenólico do EE2.

Os ciclos catalíticos foram obtidos também utilizando o fotocatalisador WO_3 -SBA-15(50). Os catalisadores foram recuperados ao término de cada ciclo, seguido por secagem e ativação a 300 °C, sem fluxo de ar, por 3 h. Ressalta-se que a caixa utilizada foi revestida por papel alumínio na parte interna para reflexão dos raios UV-Vis.

Na Figura 15, é demonstrado o reator catalítico utilizada no processo fotocatalítica do fármaco EE2.

Figura 15- Reator Catalítico.



Fonte: Dados da pesquisa.

Para determinar a atividade catalítica dos fotocatalisadores WO₃-SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25, 50, 75), foi utilizada a Frequência do Turnove (TOF), essa técnica é uma das mais usadas para comparar a atividade dos catalisadores e pode ser calculada pela seguinte equação:

$$TOF = \frac{K \times [EE2]_{t=0}}{[fase\ ativa\ do\ catalisador]}$$

Onde K é a constante de velocidade (reação de 1^a ordem), [EE2]_{t=0} e [fase ativa do catalisador] é a concentração inicial do fármaco e de fotocatalítico, respetivamente. Para a degradação de MB (1×10⁻⁵ mol/L).

A partir do estudo cinético apresentado, foram determinadas as constantes cinéticas (k) e o fator de correlação (R) das amostras WO₃, Puro e WO₃- SBA-15, nas razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75), considerando-os de pseudo primeira ordem (NANDIYANTO, 2013).

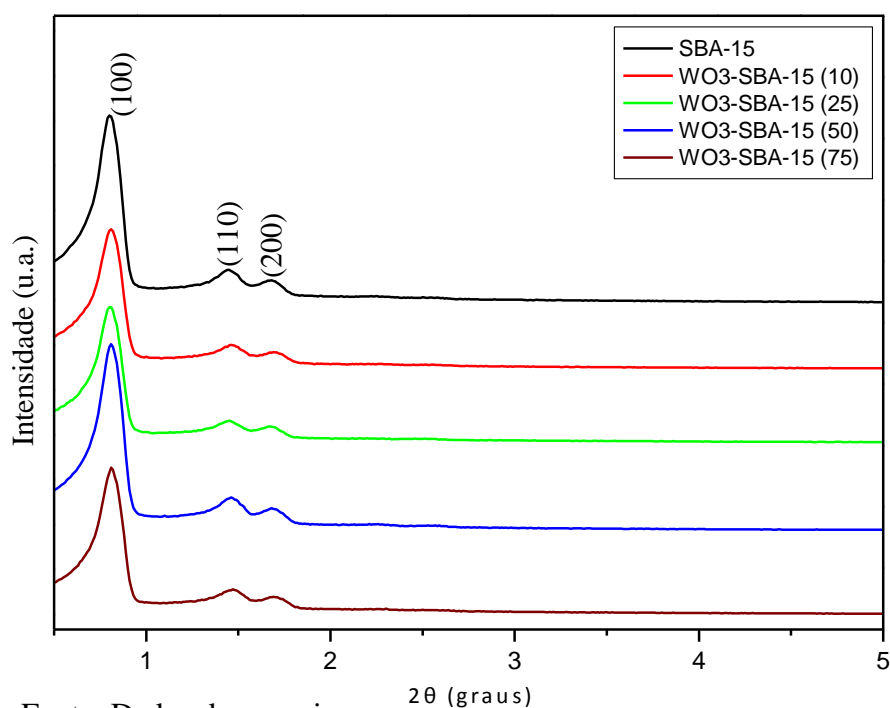
A fim de avaliar atividade catalítica das amostras sobre radiação solar direta, foi escolhido o catalisador WO₃-SBA-15(50) que apresentou melhor resultado sob radiação UV, para fazer essa avaliação. Para tanto, foi adotado o procedimento semelhante ao já descrito anteriormente na radiação UV-Vis com alteração para solar direta.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios- X

Os resultados de Difactogramas de raio X das amostras SBA-15 e WO₃-SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25, 50, 75), em baixo ângulo, estão apresentados na Figura 16.

Figura 16- Difactogramas de raio X em baixo ângulo das amostras SBA-15, WO₃-SBA-15(10), WO₃-SBA-15(25), WO₃-SBA-15(50) e WO₃-SBA-15(75).



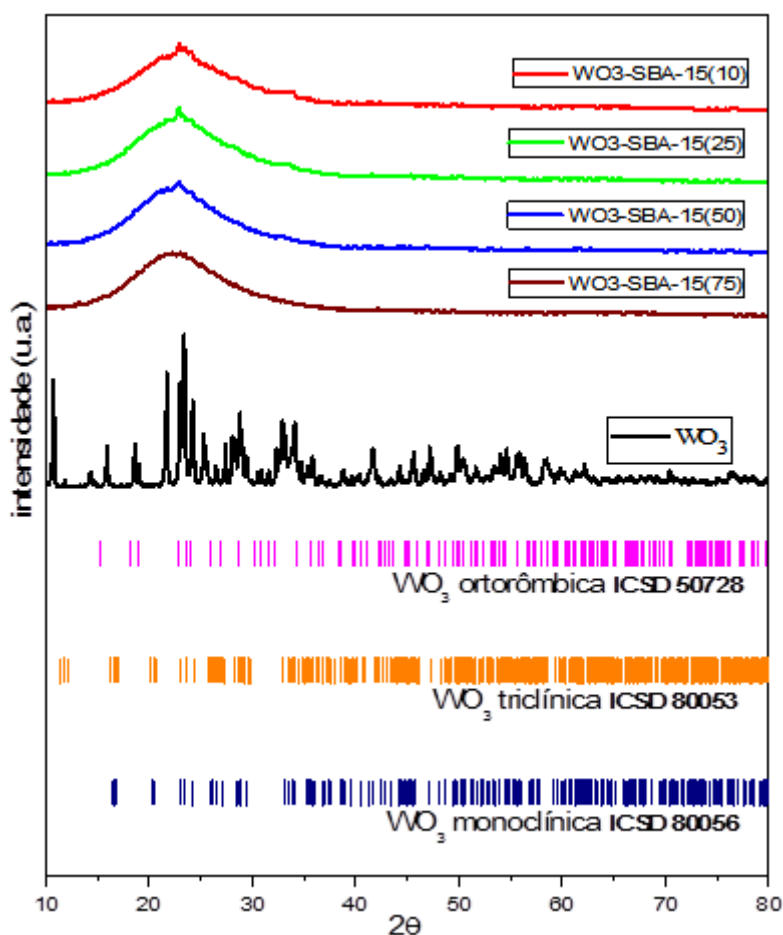
Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 16, o difratogramas de raios-X da SBA-15 permite identificar em todas as amostras três picos referentes aos planos (100), (110), (200), característicos de materiais mesoporosos e bidimensionais com simetria P6mm, como aquela presente em materiais do tipo SBA-15, (CULLITY B.D, 1956; D. ZHAO, Q. HUO, J. FENG, B.F. CHMELKA, G.D, 1998; D. ZHAO, J. FENG, Q. HUO, N. MELOSH, 1998), com uma uniformidade na

estrutura do material. Isso é indício de que após a incorporação com as nanopartículas de WO_3 , não houve alteração significativa na estrutura mesoporosa do material, mantendo, portanto, o grau de ordenação e a boa qualidade do mesmo, conforme indicado na literatura (LUZ Jr., G.E.; LIMA, S. H.; MELO, A. C. R.; ARAUJO, A. S, 2010; SHUKLA, P.; SUN, H.; WANG, S.; MING, H.; TADÉ, M. O, 2011).

Os resultados de Difactogramas de raio X em médio ângulo das amostras SBA-15, WO_3 Puro e WO_3 -SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25, 50, 75), estão apresentados na Figura 17.

Figura 17- Difactogramas de raio X em médio ângulo das amostras WO_3 , WO_3 -SBA-15(10), WO_3 -SBA-15(25), WO_3 -SBA-15(50) e WO_3 -SBA-15(75).



Fonte: Dados da pesquisa.

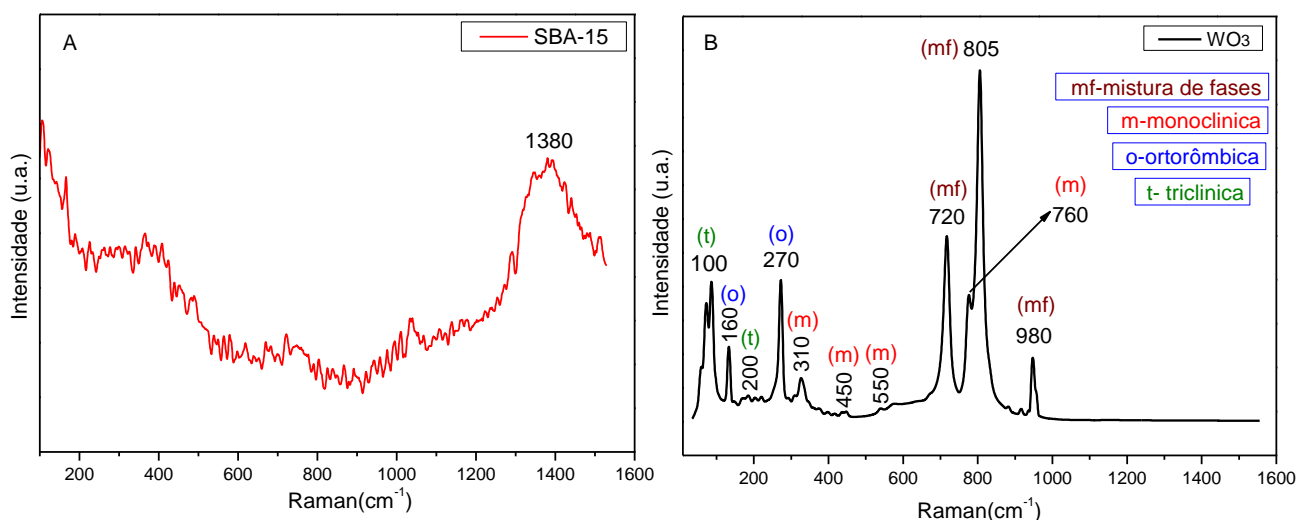
Na Figura 17, o difratogramas de raios-X em médio ângulo revelam em todas os catalisadores WO_3 -SBA-15 (10), WO_3 -SBA-15 (25), WO_3 -SBA-15(50), WO_3 -SBA-15(75), apresentaram picos largos em torno de 22° (2θ) característico de materiais à base de sílica

amorfa que forma a parede porosa da SBA-15 (SHUKLA, 2011). Além disso, destaca-se a presença de picos referentes ao WO_3 , evidenciados pelo aumento da quantidade de tungstênio na razão molar Si/W, do suporte catalítico. Os demais picos entre 25 e 65 (2θ), quando comparados com os padrões JCPDS, revelam que estes são referentes às fases WO_3 . As cartas cristalográficas do WO_3 revelam a formação das fases: monoclinica, triclinico e ortorômbica, conforme indicado no refinamento.

4.2 Espectro Raman

Os resultados das análises das amostras SBA-15, WO_3 por espectroscopia Raman estão apresentados nas figuras 18A e 18B, respectivamente.

Figura 18- Espectro de Raman do SBA-15, WO_3 .



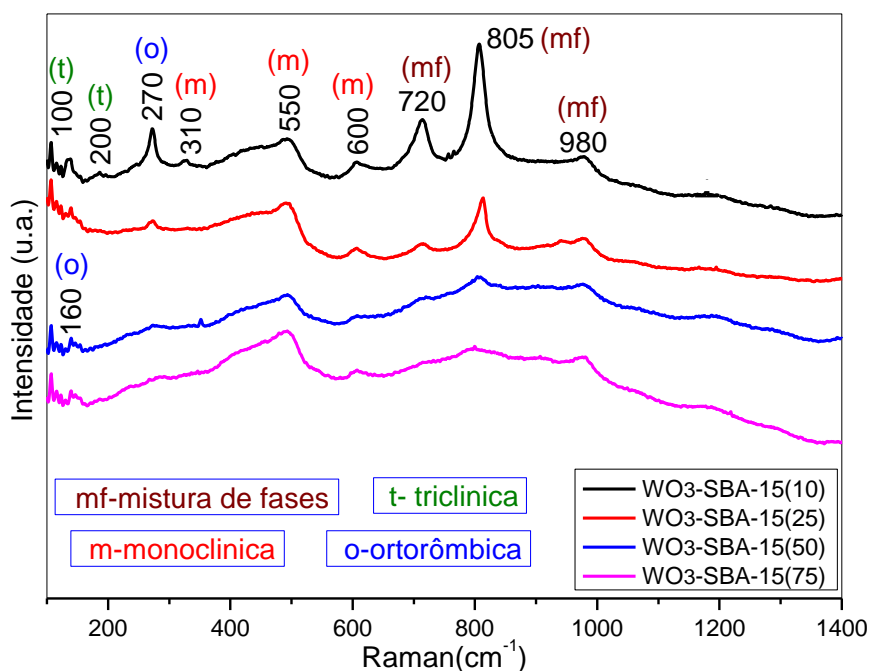
Fonte: Dados da pesquisa.

Para a amostra de SBA-15, os espectros mostram uma banda larga por volta de 1380 cm^{-1} , característico de matérias à base de sílica amorfa, com bom ordenamento dos poros, conforme os resultados de DRX (SHUKLA, 2011). O WO_3 exibiu uma banda característica em torno $100, 160$ e 270 cm^{-1} , pode estar associado ao modo de flexão angular, do grupo $\delta_{(s)}(\text{O}-\text{W}-\text{O})$. Observam-se também em $200, 310$ e 450 cm^{-1} os estiramentos simétricos $\nu_{(s)}(\text{W}=\text{O})$: uma banda, em 550 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétricos $\nu_{(s)}(\text{W}=\text{O})$; a banda, em 805 cm^{-1} , estar associada a uma flexão angular, do grupo $\delta_{(s)}(\text{O}-\text{W}-\text{O})$; as bandas 760 e 980 cm^{-1} estão relacionadas respectivamente a uma flexão angular, do grupo $\delta_{(s)}(\text{O}-\text{W}$

– O) e um estiramento simétricos $\nu_{(s)}(\text{W} = \text{O})$, (CHUNHONY, S; JIAN, G; CHENG TIEXIN, C; ZHOU, G, 2011). Os picos em torno de 720, 805 e 980 cm^{-1} podem estar associados a uma mistura de fases do WO_3 , conforme os resultados de DRX, (LETHY, K e SATHE, V, 2008).

Os resultados das análises do Espectro de Raman das amostras WO_3 -SBA-15 em diferentes razões molar Si/W (10, 25, 50 e 75) estão apresentados na Figura 19.

Figura 19- Espectros de Raman para WO_3 -SBA-15 em diferentes razões molar Si/W (10, 25, 50 e 75).



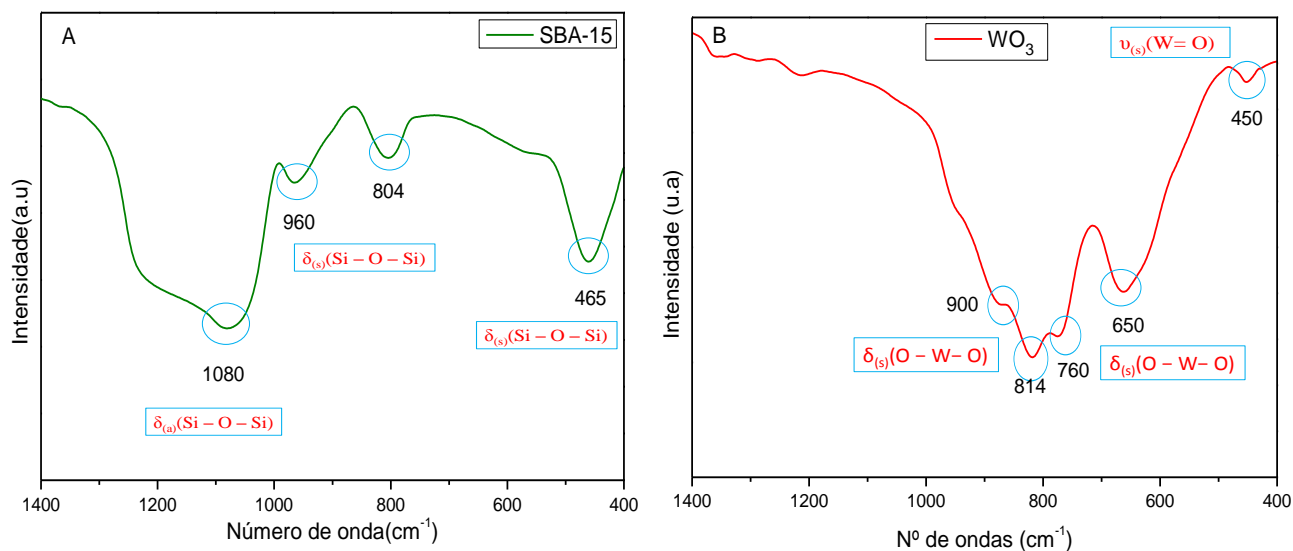
Fonte: Dados da pesquisa.

Na amostra, WO_3 -SBA-15, com razão molar Si/W(10), foi possível verificar uma intensidade maior dos picos, possivelmente associada a uma maior impregnação das nanopartículas de WO_3 no suporte catalítico. Nas amostras WO_3 -SBA-15 com razões molares Si/W (25 e 50), observa-se uma diminuição na intensidade de todos os picos, isso pode estar associado à reação de estado sólido que pode ter ocorrido com o tratamento térmico (C.V. RAMANA, 2006; B. CLÁUDIO, 2004; E. ALVAREZ-ZAUCO, 2007). Na razão molar Si/W (75), a quantidade de tungstênio é muito pequena, por isso praticamente não aparece nenhum pico nesse plano (K. HARI KRISHNA, 2010; G.J. FANG, 2001; S.-H. LEE, 2001), Portanto, possivelmente a SBA-15 iniba o crescimento do cristal nesse plano durante o processo de calcinação, conforme indicado na literatura (K.J. LETHY, D. BEENA, 2008; Y.F. JOYA, S. LIU, 2010).

4.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os resultados das análise de FTIR das amostras SBA-15, WO_3 , estão apresentados nas figura 20A e 20B, respectivamente.

Figura 20- Espectro de infravermelho do SBA-15, WO_3 .

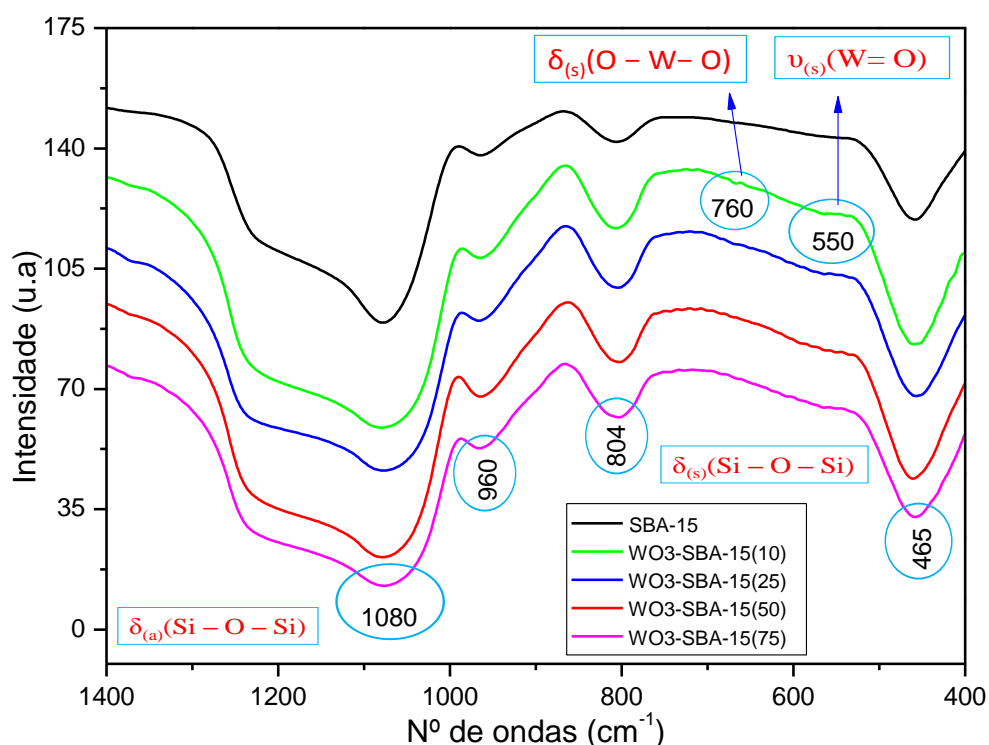


Fonte: Dados da pesquisa.

Para as amostras de SBA-15, os espectros mostram uma banda larga por volta de 1080 e outra em 465 referentes à vibração simétrica $\nu_{(a)}(\text{Si-O-Si})$; em torno de 804 e 960 temos uma deformação angular atribuída $\delta_{(s)}$ (Si-O-Si), (WACHT,T.E;KIM,T, 2006). Para as amostras do WO_3 , os espectros mostram uma banda larga em 814 cm^{-1} , outra em torno 760 cm^{-1} atribuídas à deformação angular $\delta_{(s)}(\text{O-W-O})$; observa-se também o aparecimento de mais duas bandas, uma na região de 650 cm^{-1} e outra em torno de 900 cm^{-1} , provavelmente associada à deformação angular $\delta_{(s)}(\text{O-W-O})$, conforme os resultados de Raman. Observa-se também em torno de 450 cm^{-1} uma banda provavelmente associada a uma deformação simétrico $\nu_{(s)}(\text{W=O})$, conforme indicado na literatura, (SZILÁGYI, 2012).

Os resultados das análises dos Espectros de infravermelho das amostras SBA-15 e WO_3 -SBA-15 em diferentes razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75), estão apresentados na Figura 21.

Figura 21- Espectro de infravermelho das amostras SBA-15 e WO_3 -SBA-15(10), WO_3 -SBA-15(25), WO_3 -SBA-15(50), WO_3 -SBA-15(75).



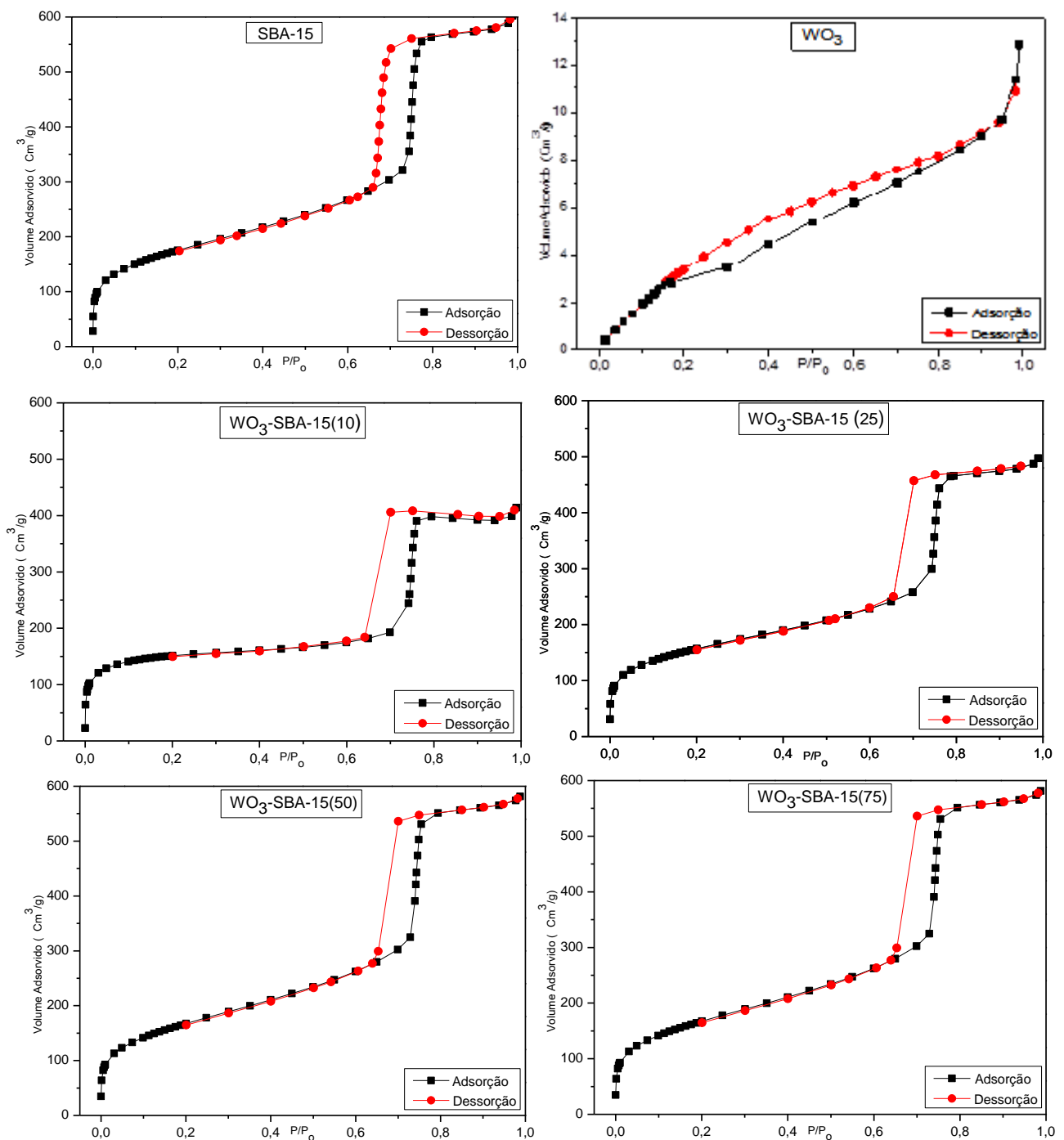
Fonte: Dados da pesquisa.

As bandas de absorvância em 1080, 804, 960 e 465 cm^{-1} possivelmente são atribuídas respectivamente aos estiramentos $\nu_{(a)}(\text{Si-O-Si})$, $\nu_{(s)}(\text{Si-O-Si})$, $\nu_{(s)}(\text{Si-O-Si})$ e $\nu_{(s)}(\text{Si-O-Si})$ e não sofrem alterações com a adição de nanopartículas de WO_3 , (PERATHONER, S, 2006; SWAPAN, K. D, 2010). Porém, observa-se o surgimento de uma banda em torno de 760 cm^{-1} , apenas na amostra com razão molar Si/W (10), isso pode estar relacionado à baixa incorporação das nanopartículas de WO_3 nas demais amostras funcionalizadas; observa-se também o surgimento de um ombro em torno de 550 cm^{-1} , atribuído a deformação simétrica $\nu_{(s)}(\text{W=O})$, (SWAPAN, K. D, 2010)

4.4 Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

Os resultados das análises de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras estão apresentados na figura 22.

Figura 22- Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras SBA-15, WO₃, WO₃-SBA-15(10), WO₃-SBA-15(25), WO₃-SBA-15(50) e WO₃-SBA-15(75).



Fonte: Dados da pesquisa.

As isotermas de adsorção/dessorção obtidas para as amostras SBA-15 e WO₃-SBA-15, nas razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75), são do tipo IV com histereses do tipo H1, atribuídas a materiais com mesoporos regulares, de formato cilíndrico e com extremidades abertas como a SBA-15 (ESPARZA, J. M, 2005). O WO₃ apresentou isoterma do tipo I característica de materiais microporos com histerese do tipo H4 associados a poros com diâmetro menor que 2 nm, de acordo com IUPAC (TEIXEIRA, V.G; 2001; MYERS, D, 1999; SAJJAD, A.K.L, 2009; IUPAC, 1972). Provavelmente, a estrutura do suporte não sofreu modificações significativas, quando impregnada por diferentes quantidades de WO₃, já que não existem modificações expressivas entre a estrutura original de sílica SBA-15 e os demais catalisadores modificados. Os estudos das isotermas de adsorção e dessorção, associados aos resultados de DRX, podem determinar as propriedades texturais como área superficial, volume de poros, distribuição do tamanho de poro. Essas propriedades estão relacionadas com o suporte catalítico e com os catalisadores (SONG, H.; 2006; JIN, Z e CUI, X, 2008; S.K. KIM, 2011). Os valores estão ilustrados na **Tabela 2.0**.

Tabela 2.0 Propriedade físico-química dos fotocatalisadores.

Amostra	Si/W	S _{BET}	S _{micro}	V _{poro}	V _{micro}	D _p	a ₀	w
	%	m ² /g	m ² /g	m ² /g	m ² /g	nm	nm	nm
SBA-15	—	632,63	86,60	0,93	0,03	7,02	11,21	4,19
WO₃	—	19,36	29,76	0,02	0,01	5,74	0,035	5,74
WO₃- SBA-15 (10)	503	526,82	320,00	0,64	0,14	8,25	12,62	4,38
WO₃- SBA-15 (25)	1185	563,74	104,21	0,77	0,04	7,08	12,38	5,36
WO₃- SBA-15 (50)	1906	563,60	57,15	0,87	0,02	7,03	12,62	5,54
WO₃- SBA-15 (75)	13833	606,93	49,98	0,90	0,01	6,67	12,45	5,78

Fonte: Dados da pesquisa.

Nos resultados de FRX, apresentados na **Tabela 2.0**, observa-se uma baixa taxa de incorporação de WO₃, o que pode estar relacionada à baixa interação das nanopartículas de WO₃, com o direcionador P123. Os catalisadores com razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75) possuem maior diâmetro de poros em relação ao óxido puro e ao suporte catalítico, exceto WO₃-SBA-15(75), que apresentou um valor menor, isso possivelmente pode estar relacionado

ao aumento na espessura da parede provocada pela inserção das nanopartículas de WO_3 no suporte catalítico, observa-se que espessura da parede do WO_3 é maior do que quase todas as amostras (COSTA, 2011). Isso explica um aumento na espessura da parede nas amostras funcionalizadas, quando comparados com SBA-15, logo apresentam boa estabilidade térmica atribuída às paredes largas (JIN, WANG e CUI, 2008 e SONG, 2006). Pode-se notar também uma diminuição na área superficial das amostras, quando comparados ao suporte catalítico, porém, em relação ao WO_3 , apresentou um aumento significativo (BOLSONI, 2011). Isso pode estar relacionado a um possível entupimento dos poros causado pela inserção das nanopartículas WO_3 na peneira molecular. Como podemos observar à medida que diminuimos a quantidade de WO_3 no suporte catalítico ocorre um aumento na área superficial dos catalisadores (SOUZA-FILHO, A. G, 2000).

Em virtude da incorporação do WO_3 , ocorreu uma diminuição no volume de poros em relação ao suporte catalítico, conforme os resultados dos parâmetros mesoporosos, houve um aumento em relação SBA-15 e WO_3 , (XU, Y.; CARLSON, S.; NORRESTAM, R, 1997). Isso pode estar relacionado também à inserção das nanopartículas no suporte catalítico (MARTIN, C, 2003). Em relação ao volume de microporos, nota-se um aumento nas razões molares Si/W (10, 25), comparados com os da SBA-15; já as amostras (50 e 75) apresentaram valores menores, isso pode estar relacionado ao fato de que a inserção das nanopartículas WO_3 influenciam diretamente no volume de microporos, (WOODWARD, P. M.; SLEIGHT, A. W, 1997).

4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região Ultravioleta e UV-Vis (DRS)

Para obter informações sobre os gaps de energia (E_g) das amostras WO_3 -SBA-15 com razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75), realizou-se a análise por DRS na região do UV-Vis dos sólidos.

Considerando que as amostras WO_3 são semicondutores que apresentam gap indireto (WANG, FENGGONG, 2012), permitindo, portanto, a utilização da função de Kubelka-Munk ($F(R_\infty) \times hv$) para estimar o band gap do óxido. A extrapolação da região linear do gráfico da $(F(R_\infty) \times hv)^{1/2}$ em função de hv , (KLIMOVA, T, 2004). Os valores estão ilustrados na **Tabela 3.0**.

Tabela 3.0- Valores do gap de energia das amostras WO₃, WO₃-SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75).

Amostras	E _{gap} (eV)
WO ₃	2,50
WO ₃ - SBA-15 (10)	2,90
WO ₃ - SBA-15 (25)	2,80
WO ₃ - SBA-15 (50)	2,70
WO ₃ - SBA-15 (75)	3,50

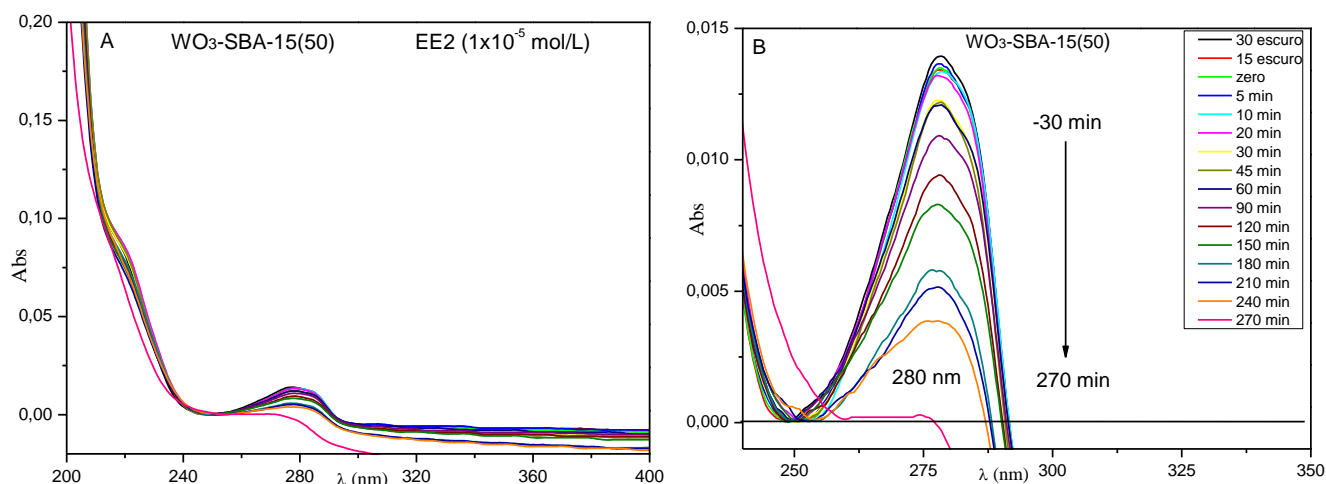
Fonte: Dados da pesquisa.

Com o aumento da quantidade de tungstênio na razão molar Si/W, a energia de banda gap permanece praticamente a mesma para as razões molares Si/W (10, 25 e 50), já para a amostra com razão molar Si/W=75, tem-se um gap de energia maior, quando comparada com as outras amostras, isso provavelmente ocorre porque a amostra (75) possui mais energia na região do UV, dificultando assim transferência de elétrons na região proibido (TOMER, VIJAY K, 2015; A.E.SHALAN, M.M.RASHAD, Y.YU, M.LIRA-CONTA, 2013).

4.6 Fotodegradação e Curva Cinética

O fármaco 17 α -Ethinilestradiol foi utilizado para investigar a atividade fotocatalítica dos catalisadores preparados sob incidência de radiação ultravioleta. Os resultados estão apresentados na figura 23.

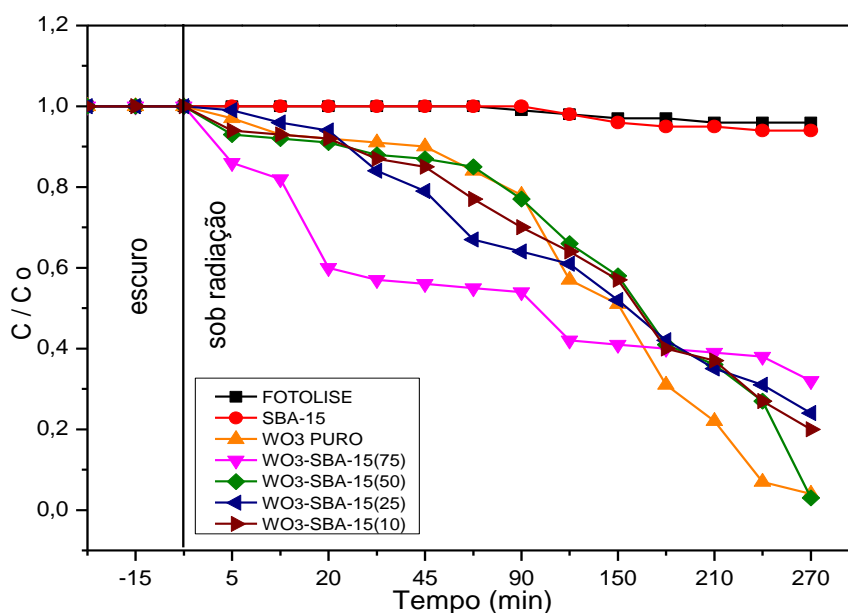
Figura 23- Fotodegradação do EE2 sob incidência de radiação ultravioleta com catalisadores WO₃- SBA-15(50).



Fonte: Dados da pesquisa.

Os resultados da cinética de degradação do EE2 sob radiação ultravioleta das amostras SBA-15, WO_3 e WO_3 -SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75) estão apresentados na figura 24.

Figura 24- Gráficos de cinética de degradação do EE2 sob iluminação com radiação ultravioleta com catalisadores WO_3 , SBA-15 e WO_3 -SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75).



Fonte: Dados da pesquisa

Nas amostras com razões molares Si/W (10, 25, 50), observa-se uma degradação semelhante e essa equivalência é observada também na **Tabela 3.0**, que apresenta gaps de energia com valores bem próximos. Já na amostra com razão molar Si/W=75 tanto seu gap quanto sua degradação apresentam uma distorção em relação as outras amostras. Isso provavelmente ocorre devido a uma absorção maior de energia na região do UV. Verifica-se que a absorção máxima do fármaco 17α -Ethinilestradiol está em torno de 280 nm, proveniente dos anéis aromáticos do grupo fenólico (S.Y. CHAI, 2006; S. HIGASHIMOTO, 2008; C.S. FU, 2005; E. LASSNER, W.D, 1999). As análises demonstraram que o procedimento de fotodegradação causa diminuição na banda de absorbância do fármaco com o tempo, mostrando assim a quebra do anel aromático do grupo fenólico, principal grupo cromofos do EE2 (D. BILA, A.F. MONTALVAO, D.D. AZEVEDO, M. DEZOTTI, 2007). Segundo a literatura, a formação desse subproduto aparece com picos na região entre 207 a 280 nm (R.JD. TILLEY, INT. J, 1995; P.G. DICKENS, 1968). Foi observado, portanto, que após 270

min de irradiação ultravioleta, ocorre 98% de degradação do fármaco EE2 e que, possivelmente, não há formação da Estrona, um dos seus principais subprodutos (B. LIU, X. LIU, 2004, F. KOJIN, 2008, I.M. SZILÁGYI, 2007). O desempenho dos fotocatalisadores com óxidos de tungstênio suportados com SBA-15 apresentam uma resposta muito eficiente frente à degradação do 17 α -Ethinilestradiol (EE2), sendo que o material com razão molar Si/W=50 apresentou aparentemente maior atividade, com degradação de 98% sob radiação ultravioleta.

A partir do estudo cinético apresentado na Figura 24, foram determinadas às constantes cinéticas (k) e o fator de correlação (R) das amostras WO₃ e WO₃- SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75), considerando-os pseudo de primeira ordem (NANDIYANTO, 2013), os resultados estão apresentados na **Tabela 4.0**.

Tabela 4.0 A constante cinética (k) e o fator de correlação (R) das amostras WO₃ e WO₃-SBA-15 nas razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75).

Amostras	Constante da Velocidade (k)	Fator de Correlação (R)
WO ₃	4, 30.10 ⁻³ min ⁻¹	- 0,96417
WO ₃ - SBA-15 (10)	3, 59.10 ⁻³ min ⁻¹	- 0,99595
WO ₃ - SBA-15 (25)	4, 41.10 ⁻³ min ⁻¹	- 0,97628
WO ₃ - SBA-15 (50)	3, 22.10 ⁻³ min ⁻¹	- 0,97991
WO ₃ - SBA-15 (75)	5, 07.10 ⁻³ min ⁻¹	- 0,88537

Fonte: Dados da pesquisa.

Todas as amostras apresentaram uma constante cinética e um fator de correlação bem definidos com cinética de primeira ordem.

4.7 Frequência de Turnove (TOF)

A frequência do turnove (TOF) é um parâmetro importante para caracterizar a atividade fotocatalítica. A TOF é definida geralmente pelo número de moléculas que reagem no sítio ativo, embora seja frequentemente difícil para determinar o número de sítios ativos em fotocatalisadores (PELAEZ, M, 2012; A. KUDO, Y. MISEKI, 2009; Y. ZHANG, 2012).

De acordo com os valores da TOF dos catalisadores WO₃-SBA-15, as razões molares Si/W (10, 25, 50 e 75) apresentam maiores valores que o óxido puro, sendo o catalisador WO₃-SBA-15 (75) o que apresenta maior valor, o que pode estar associado à maior dispersão

de nanopartículas em relação aos demais óxidos (GAÑAN, J, 2014). Os resultados da TOF encontram-se na **Tabela 5.0**.

Tabela 5.0 Frequência de turnover (TOF) dos catalisadores empregados na fotodegradação do EE2 em água sob radiação UV.

Catalisadores	TOF (min^{-1})
WO ₃	0,001
WO ₃ -SBA-15 (10)	0,094
WO ₃ -SBA-15 (25)	0,262
WO ₃ -SBA-15 (50)	0,309
WO ₃ -SBA-15 (75)	3,621

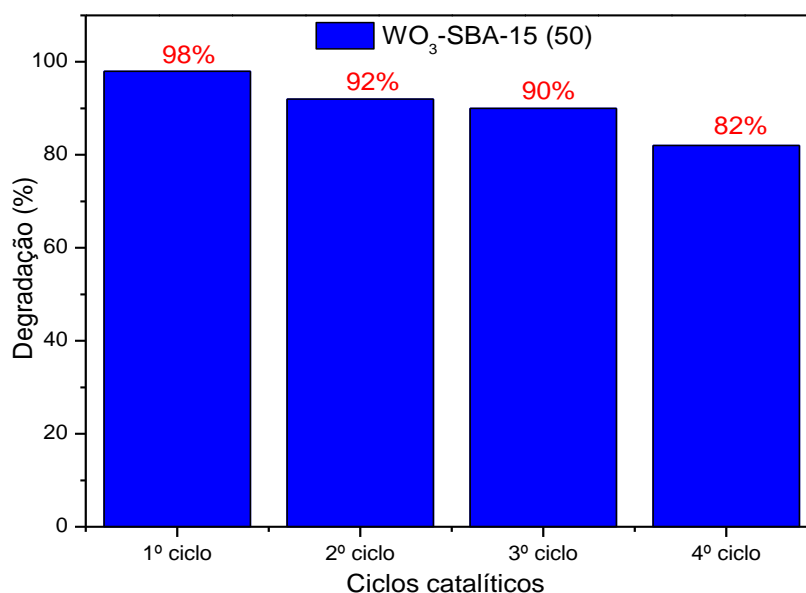
Fonte: Dados da pesquisa.

A baixa incorporação do WO₃-SBA-15 (75) é devido à maior dispersão das nanopartículas em relação ao óxido puro.

4.8 Ciclos Catalítico

Para analisar o reúso dos catalisadores, utilizou-se o catalisador WO₃-SBA-15 (50), os dados de reutilização encontram-se na Figura 25

Figura 25- Gráfico da reutilização do EE2 sob incidência de radiação ultravioleta com catalisadores WO₃- SBA-15(50).



Fonte: Dados da pesquisa.

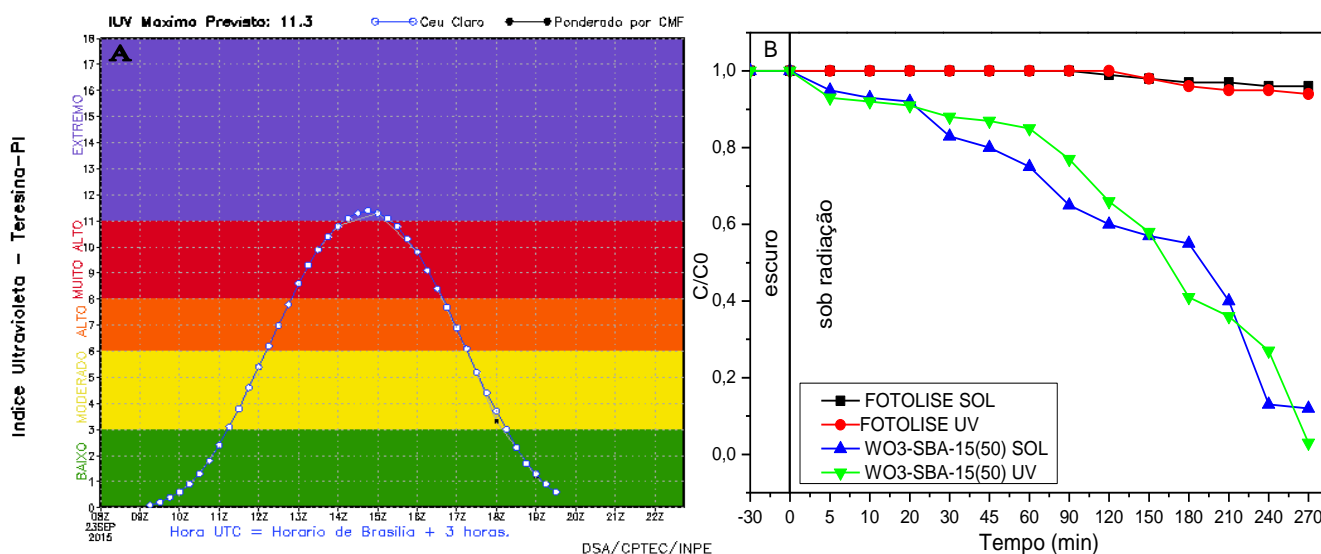
Nos ciclos catalíticos, observa-se que o catalisador WO₃-SBA-15 com razão molar Si/W=50 apresentou uma baixa redução na taxa de degradação, indicando que as

nanopartículas WO_3 estão fortemente ligadas à estrutura do suporte, evitando a lixiviação dos mesmos no processo de lavagem e reativação, (LACERDA, 2015).

4.9 Teste Catalítico sob Radiação Solar Direta

Para analisar os resultados da cinética de degradação do EE2, sob incidência de radiação solar direta da amostra WO_3 -SBA-15 na razão molar Si/W =50, o estado do Piauí tem potencialidade em relação à intensa radiação solar, o que tornaria o processo de fotocatalise bastante viável. Os resultados estão apresentados na Figura 26.

Figura 26. Gráficos do índice ultravioleta e curva cinética de degradação do EE2 sob incidência de radiação solar direta com catalisador WO_3 -SBA-15(50) e com a radiação UV usando a mesma razão molar Si/W estão apresentados nas figuras 26A e 26B, respectivamente.



Fonte: Dados da pesquisa

Na Figura 26A, observa-se que a radiação solar foi mais intensa entre as 14 e 15 horas do dia 23 de setembro de 2015. Na Figura 26B, ao comparar os perfis de degradação sob radiação ultravioleta e solar direta, observam-se similaridades, porém a radiação ultravioleta apresentou 98% de degradação, usando o catalisador WO_3 -SBA-15(50) a 600 °C. Semelhante resultado foi reportado por (PELAEZ, 2012). Enquanto a irradiado com luz solar direta conforme o gráfico de incidência ultravioleta apresentou um aproveitamento de 88%, tornando viável para processo de fotocatalise (ISECKE, 2015 e OLIVEIRA, 2015). Neste sentido, a degradação irradiada com luz solar, torna-se mais eficiente, por apresentar um

fotocatalisador de baixo custo. Além disso, o estado do Piauí tem potencialidade em relação à intensa radiação solar.

5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de caracterização para o catalisador WO_3 -SBA-15(50), sintetizados pelo método direto, mostraram que a síntese foi eficiente. Com a análise de DRX, pôde-se observar que a incorporação do tungstênio não destruiu a estrutura mesoporosa da peneira molecular SBA-15. E por meio da análise de adsorção e dessorção de N_2 , foi observado que houve uma boa incorporação do WO_3 na SBA-15, provocando assim um aumento da área superficial específica e dos volumes de poros. Com as espectroscopias de Raman, Infravermelho e UV/visível foi possível observar a presença das fases monoclinica, triclínica e ortorrômbica do WO_3 , conforme indicado no refinamento. No entanto, os catalisadores WO_3 -SBA-15 com razão molar Si/W (50 e 75) apresentaram as duas maiores TOF entre os catalisadores testados, porém o de razão molar Si/W=75 apresentou a menor taxa de incorporação. As análises dos ciclos catalíticos demonstraram que não houve perda de atividade fotocatalítica, e dessa forma podem ser reutilizados. Contudo, o catalisador WO_3 -SBA-15 na razão molar Si/W=50 mostrou-se bastante promissor no processo de degradação do fármaco 17α -Ethinilestradiol, (EE2) tanto na radiação ultravioleta, com 98% de degradação, quanto na radiação solar direta, com 88% de degradação. Além disso, mostrou-se uma boa atividade fotocatalítica após 4 ciclos de reutilização.

REFERÊNCIAS

- A. FUJISHIMA, K. HONDA, **Nature** 238, 37–38, 1972.
- A. HOUAS, H. LACHHEB, M. KSIBI, E. ELALOUI, C. GUILLARD, J.M. Herrmann, Appl. Catal. B: **Environ.** 31, 145–157, 2001.
- A. KUDO, Y. MISEKI, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chem. Soc. Rev.** 38, 253-278, 2009.
- A.C. BELFROID, A. VAN DER HORST, A.D. VETHAAK, A.J. SCHÄFER, G.B.J. RIJS, J. WEGENER, W.P. Cofino, Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands, **Sci. Total Environ.** 225, 101–108, 1999.
- A.E.SHALAN, M.M.RASHAD, Y.YU, M.LIRA-CONTA, M.S.A. abdel-mottaleb, **electrochim, acta** 89, 469, 2013.
- A.L. LINSEBIGLER, G.Q. LU, J.T. YATES, **Chem. Rev.** 95, 735–758, 1995.
- ABE.R; TAKAMI, H; MURAKAMI.N; OHTAMI, B.J. Am, **Chem. Soc.** 130 (25):7780, 2008.
- AHMED, S. Impact of operating conditions and recent developments in heterogeneous photocatalytic water purification process. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, p. 601-675, 2012.
- ALMEIDA, M. K. Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio. **Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, BA**, 2011.
- ANDREOZZI, R. et al. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research**, v. 37, p. 993-1004, 2003.
- ANDREOZZI, Roberto et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- ARAÚJO, F. V. D. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química nova**, v. 29, p. 11-14, ISSN 0100-4042, 2006.
- ARAÚJO, N. F. de. **Estudo das Variáveis Operacionais na Síntese da Peneira Molecular Mesoporosa Al-SBA-15**, 63 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2013.
- AWANO, CARLOS MIRANDA. **Preparação e caracterização de sílicas mesoporosas**. 2012.

BARREIRO, ELIEZER J. et al. A química medicinal de N-acilidrazonas: Novos compostos-protótipos de fármacos analgésicos, antiinflamatórios e anti-trombóticos. **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p. 129-148, 2002.

B. CLÁUDIO TRASFERETTI, F. PAULO ROUXINOL, ROGÉRIO V. GELAMO, MÁRIO A. BICA DE MORAES, **Journal of Physical Chemistry B**108, 12333–12338, 2004.

B. LIU, X. LIU, Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions, *Sci. Total. Environ.* 320, 269–274, 2004.

BAYER. **Bula de contraceptivo oral**. Disponível em peraltasrv.com/rimel/bulas/pdf/1862-2.pdf Acessado em 14 de outubro de 2012.

BEAUSSE, Johanne. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10, p. 753-761, 2004.

BERNAL, Autumn J.; JIRTLE, Randy L. Epigenomic disruption: the effects of early developmental exposures. **Birth defects research Part A: Clinical and molecular teratology**, v. 88, n. 10, p. 938-944, 2010.

BILA, DANIELE MAIA. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 β -estradiol pelo processo de ozonização**. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2005.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BIRKETT, J. W; LESTER, J. N. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. Boca Raton, Florida, USA: IWA Publishing and Lewis Publishers, 2003.

BIRKETT, JASON; LESTER, JOHN. **Microbiology and chemistry for environmental scientists and engineers**. CRC Press, 2002.

BOLSONI, Aline Turini. **Síntese, Caracterização e Estudos das Propriedades Catalíticas de Compostos Formados por Óxido de Tungstênio e Pentóxido de Vanádio**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2011.

C. BARONTI, R. CURINI, G. D'ASCENZO, A. DI CORCIA, A. GENTILI, R. SAMPERI. Monitoring natural synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water, **Environ. Sci. Technol.** 34, 5059–5066, 2000.

C.DU, G. YI, Y. SU, Z. LIU, J. MATER. **Sci.** 47, 6305, 2012.

C.M.A. PARLETT, L.J. DURNDELL, A. MACHADO, G. CIBIN, D.W. BRUCE, N.S. HONDOW, K. WILSON, A.F. LEE, *Catal. Today* 229, 46, 2014.

C.S. FU, C. LEI, G. SHEN, C.G. YU, The preparation of coupled WO₃ photocatalyst by ball milling, **Powder Technol.** 160, 198–202, 2005.

C.V. RAMANA, S. UTSUNOMIYA, R.C. EWING, C.M. JULIEN, U. BECKER, **Journal of Physical Chemistry B** 110, 10430–10435, 2006.

CANO, A. S.; ROURA, A. C.; CORTIT, L. I. **Farmacologia dos contraceptivos hormonais Oral**. Capítulo 3. Manual de anticoncepción hormonal oral. Sociedad española de contracepción. Grupo de trabajo sobre anticoncepción oral, 1997.

CASTRO, C.M.B. Perturbadores endócrinos ambientais: Uma questão a ser discutida. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.7, n.1, p.4-5, 2002.

CHATTERJEE, Debabrata; DASGUPTA, Shimanti. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 2, p. 186-205, 2005.

CHEN, S.Y.; TSAI, H.D.; CHUANG, W.T.; LEE, J.J.; TANG, C.Y. ; LIN, C.Y; CHENG, S; Direct Preparation of Thermally Stable Sn-Incorporated SBA-15 Mesoporous Materials in the Self-Generated Acidic Environment, **J. Phys. Chem. C** 113, 15226, 2009.

CHENG, M.; WANG, Z.; SAKURAI, K.; KUMATA, F.; SAITO, T.; KOMATSU, T.; YASHIMA, T.; Creation of Acid Sites on SBA-15 Mesoporous Silica by Alumination, **Chem. Lett.** p 131-132, 1999.

CHIOLA, Giovanni et al. GreatSPN 1.7: graphical editor and analyzer for timed and stochastic Petri nets. **Performance evaluation**, v. 24, n. 1, p. 47-68, 1995.

CHUNHONY, S; JIAN, G; CHENG TIEXIN, C; ZHOU, G; DONG, S. Fabrication of tungsten oxide microfibrers with photocatalytic activity by eletrospinning froba PVA/H₃PW₁₂O₄₀ gel. **Appl. Surf. Sci.**, 257, 8600-8604, 2011.

CLEUVERS, M, Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, Vol. 142, pp. 185–194, 2003.

CLOUZOT, L., MARROT, B., DOUMENQ, P., ROCHE, N. 17 alphaethinylestradiol: an endocrine disrupter of great concern. Analytical methods and removal processes applied to water purification: a review. **Environmental Progress** 27 (3), 383-396, 2008.

CLOUZOT, L.; CLOUTIER, F.; VANROLLEGHEM, P. A. Modeling 17ethinylestradiol removal in membrane bioreactors. **A review. Environmental Progress**, v. 27, n. 3, p. 383 – 396, 2012.

COE, T. S.; SÖFFKER, M. K.; FILBY, A. L.; HODGSON, D.; TYLER, C. R. Impacts of early life exposure to estrogen on subsequent breeding behavior and reproductive success in zebrafish. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 16, p. 6481–6487, 2010.

COMBALBERT, S.; HERNANDEZ-RAQUET, G. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 86, n. 6, p. 1671–1692, 2010.

CONCEIÇÃO, J. C. J. **Ginecologia fundamental**. 1ª Ed. Rio de Janeiro. Editora Atheneu. 2005.

COSTA, Andréia Alves. **Modificação de zeólitas com trióxido de tungstênio para aplicações em catálise e adsorção**. 2011.

CREWS, DAVID; MCLACHLAN, John A. Epigenetics, evolution, endocrine disruption, health, and disease. **Endocrinology**, v. 147, n. 6, p. s4-s10, 2006.

CULLITY B.D, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley **Publishing** Co, 1956.

D. BILA, A.F. MONTALVAO, D.D. AZEVEDO, M. DEZOTTI, Estrogenic activity removal of 17 beta-estradiol by ozonation and identification of by-products, **Chemosphere** 69, 736–746, 2007.

D. ZHAO, J. FENG, Q. HUO, N. MELOSH, G.H. FREDRICKSON, B.F. CHMELKA, G.D. Stucky, **Science** 279, 548, 1998.

D. ZHAO, Q. HUO, J. FENG, B.F. CHMELKA, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024, 1998.

DABBOUS, S. et al. Study of structural and optical properties of sprayed WO₃ thin films using enhanced characterization techniques along with the Bouabaker Polynomials Expansion Scheme (BPES). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 487, n. 1, p. 286-292, 2009.

DE ACCIÓN, Mecanismos Endocrinos. Disruptores endocrinos: potencial problema para la salud pública y medio ambiente. **Rev Biomed**, v. 17, p. 146-150, 2006.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – Economia Mineral do Brasil, DNPM/DIRIN, **2009**.

DI PAOLA, AGATINO ET AL. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of hazardous materials**, v. 211, p. 3-29, 2012.

E. ALVAREZ-ZAUCO, E.V. BASIUK, R. CASTAÑEDA-GUZMÁN, R.Y. SATO-BERRU, J.M.SANIGER-BLESA, M. VILLAGRÁN MUNIZ, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 7, 3, 2007.

E. LASSNER, W.D. Schubert, Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and **Chemical Compounds**, **Kluwer Academic/Plenum Publishers**, New York, 1999.

EDUARDO, E. J. **Estudo da degradação eletrolítica, fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica do hormônio estradiol**. Dissertação de Mestrado em Ciências (Físico-Química). Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos. 2009.

EIBES, Gemma et al. Maximizing the ex vivo expansion of human mesenchymal stem cells using a microcarrier-based stirred culture system. **Journal of biotechnology**, v. 146, n. 4, p. 194-197, 2010

ESPARZA, J. M. Development and sorption characterization of some model mesoporous and microporous silica adsorbents. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, n. 1–2, p. 97–110, 2005.

F. KOJIN, M. MORI, Y. NODA, M. INAGAKI, **Appl. Catal. B** 78, 202, 2008.

FAJARDO, HUMBERTO VIEIRA; PROBST, LUIZ FERNANDO DIAS. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 134-141, 2006.

FATTA-KASSINOS, D.; VASQUEZ, M. I.; KÜMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes—degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. **Chemosphere**, v. 85, n. 5, p. 693-709, 2011.

FENT, K., WESTON, A. A., E CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic toxicology**, Vol. 76, pp. 122–159, 2006.

FERNANDES, ANDREIA N. et al. Remoção dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Quim. Nova**, v. 34, p. 1526-1533, 2011.

FERREIRA, DANIEL FURTADO. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. In: **Revista symposium**. p. 36-41, 2008.

FICK, J. et al. Predicted critical environmental concentrations for 500 pharmaceuticals. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Vol.58, pp. 516-523, 2010.

FRYE, C. et al. Endocrine disrupters: a review of some sources, effects, and mechanisms of actions on behaviour and neuroendocrine systems. **Journal of neuroendocrinology**, v. 24, n. 1, p. 144-159, 2012.

G.E. LUZ, S.H. LIMA, A.C.R. MELO, A.S. ARAUJO, V.J. FERNANDES, J. MATER. **Sci**, 45, 1117, 2009.

G.J. FANG, Z.L. LIU, G.C. SUN, K.L. YAO, **Physica Status Solidi (a)** 184 (1), 129–137, 2001.

GAÑAN, J. et al. Application of hybrid mesoporous silica for extraction of hormones in milk by matrix solid phase dispersion. **Materials Letters**, v. 119, p. 56-59, 2014.

GEORGIEVA, J. et al. Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: a short review with emphasis to WO₃ photoanodes. **Journal of hazardous materials**, v. 211, p. 30-46, 2012.

GORE, A. C.; HEINDEL, J. J.; ZOELLER, R. T. **Endocrine disruption for endocrinologists (and others)**. *Endocrinology*, v. 147, n. 6, p. s1–s3, 2006.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M, C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Quim. Nova**, v. 36, p. 131-142, 2013.

GUTENDORF, BRIGITTE; WESTENDORF, Johannes. Comparison of an array of in vitro assays for the assessment of the estrogenic potential of natural and synthetic estrogens, phytoestrogens and xenoestrogens. **Toxicology**, v. 166, n. 1, p. 79-89, 2001.

GUYTON, A. C.; HALL, J. E. **Tratado de fisiologia médica**. 12a ed., 1a imp. ed. Elsevier Espanha S.A., 2011.

H.M. KUCH, K. BALLSCHMITER, Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range, **Environ. Sci. Technol.** 35, 3201-3206, 2001.

HALL, J. Endocrinology and Reproduction. Guyton and Hall Textbook of Medical Physiology. 2011.

HAMROUNI, A. et al. Characterization and photoactivity of coupled ZnO-ZnWO₄ catalysts prepared by a sol-gel method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 154-155, p. 379-385, 2014.

HARRIS, C.A., HAMILTON, P.B., RUNNALLS, T.J., VINCIOTTI, V., HENSHAW, A., HODGSON, D., COE, T.S., JOBLING, S., TYLER, C.R., SUMPTER, J.P. The consequences of feminization in breeding groups of wild fish. **Environmental Health Perspectives** 119 (3), 306 -311, 2011.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

I.M. SZILÁGYI, J. MADARÁSZ, F. HANGE, G. POKOL, J. THERM. Anal. **Calorim**, 88, 139, 2007.

I.M. SZILÁGYI, S. SAUKKO, J. MIZSEI, A.L. TÓTH, J. MADARÁSZ, G. POKOL, **Solid State Sci.** 12, 1857, 2010.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Combined estrogen-progestogen contraceptives and combined estrogen-progestogen menopausal therapy**. Volume 91. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. World Health Organization. Lyon, France, 2007.

ISECKE, BRUNA GUIMARÃES et al. **Degradação de etinilestradiol por meio de fotocatalise heterogênea e radiação UV**, 2015.

IOMC-INTER-ORGANIZATION PROGRAMME FOR THE SOUND MANGEMENT OF CHEMICALS. **State of the science of endocrine disrupting chemicals**. United Nations Environment Programme and World Health Organization. 2012.

IUPAC. Manual of Symbols and Terminology. Colloid and Surface Chemistry, Part I, n. **Appendix 2**, 578, 1972.

J.M. HERMANN, J. PHOTOCHEM. PHOTOBIOLOG. A: **Chem.** 216, 85-93, 2010.

J.P. NASH, D.E. KIME, L.T.M. VAN DER VEN, P.W. WESTER, F. BRION, G. MAACK, P. STAHLSCHMIDT-ALLNER, C.R. Tyler, Long-term exposure to environmental concentrations of the pharmaceutical ethynylestradiol causes reproductive failure in fish, *Environ. Health Perspect*, 112, 1725–1733, 2004.

JIN, Z.; WANG, X.; CUI, X. Synthesis and morphological investigation of ordered SBA-15-type mesoporous silica with an amphiphilic triblock copolymer emplate under various conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 316, n. 1–3, p. 27-36, 2008.

JORGENSEN S. Pharmaceuticals in the environment – sources, fate, effects and risks. 2nd ed., ed. Kummerer, K., **Springer**, 527 pp. 2004.

JÜRGENS, UWE. Neural pathways underlying vocal control. **Neuroscience & Biobehavioral Reviews**, v. 26, n. 2, p. 235-258, 2002.

K. HARI KRISHNA, O.P. HUSSAIN, C.M. JULIEN, **Applied Physics A** 99, 921–929, 2010.
K. NAKATA, A. FUJISHIMA, J. PHOTOCHEM. PHOTOBIOLOG. C: **Photochem. Rev.** 13, 169–189, 2012.

K.A. KIDD, P.J. BLANCHFIELD, K.H. MILLS, V.P. PALACE, R.E. EVANS, J.M. LAZORCHAK, R.W. Flick, Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen, **Proc. Natl. Acad. Sci. USA** 104, 8897–8901, 2007.

K.J. LETHY, D. BEENA, R. VINOD KUMAR, V.P. MAHADEVAN PILLAI, V. GANESAN, V. SATHE, **Applied Surface Science** 254, 2369–2376, 2008.

KAMARUDIN, KHAIRUL SOZANA NOR; ALIAS, NORMA. Adsorption performance of MCM-41 impregnated with amine for CO₂ removal. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 332-337, 2013.

KLIMOVA, T. et al. New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization: Effect of the alumination method. **Catalysis Today**, v.98, n.1–2, p.141–150, 2004.

KOCH, HEICO; RESCHETIŁOWSKI, WLADIMIR. Is the catalytic activity of Al-MCM-41 sufficient for hydrocarbon cracking?. **Microporous and mesoporous materials**, v. 25, n. 1, p. 127-129, 1998.

KOVENDHAN, M. et al. Structural transition and blue emission in textured and highly transparent spray deposited Li doped WO₃ thin films. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 18, p. 8127-8133, 2011.

KRESGE C.T.; LEONOWICZ M.E.; ROTH W.J.; VARTULI J.C.; BECK, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, **Nature**, 710-712, 1992.

LACERDA, Monike Fabiane Alves Ribeiro et al. **Degradação de hormônio sintético por meio de lacases fúngicas imobilizadas em fibras de Luffa cylindrica**, 2015.

LETHY, K.J; BEENA, D; KUMAR, R.V; PILLAI, V.P.M; GANESAN, V; SATHE, V. STRUCTURAL, optical and morfologia studies on laser ablated nanostrutred WO₃ thin films. **Appl. Surf. Sci.**, 254, 2369-2376, 2008.

LI, Xin; ORCHARD, MICHAEL T. New edge-directed interpolation. **Image Processing, IEEE Transactions on**, v. 10, n. 10, p. 1521-1527, 2001.

LIMPIYAKORN, T., HOMKLIN, S., ONG, S.K. Fate of estrogens and estrogenic potentials in sewerage systems. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** 41 (13), 1231-1270, 2011.

LIN, W.; CAI, Q.; PANG, W.; YUE, Y.; ZOU, B. New mineralization agents for the synthesis of MCM-41. **Microporous and mesoporous materials**, v. 33, p. 187-196, 1999.
LIU, B.; LIU, X. **Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions**. Science of The Total Environment, v. 320, n. 2-3, p. 269-274, 2004.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA, J. B. G. et al. **Estrogens in natural and treated waters in the region of Jaboticabal - São Paulo, Brazil**. Química Nova, v. 33, n. 3, p. 639-643, 2010.

LUBIANCA, N. J. **O efeito da suspensão dos anticoncepcionais orais combinados sobre a pressão arterial de mulheres hipertensas**. Tese de doutorado em Medicina. Porto alegre, 2003.

LUZ Jr., G. E.; LIMA, S. H.; MELO, A. C. R.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES Jr., V. J. Direct synthesis and characterization of LaSBA-15 mesoporous molecular sieves. **J Mater Sci**. v. 45, p. 1117-1122, 2010.

LUZ Jr., G. E.; SANTOS, A. G. D.; MELO, A. C. R.; OLIVEIRA, R. M.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES Jr., V. J. Thermal catalytic cracking of buriti oil (*Mauritia flexuosa* L) over LaS15 mesoporous materials. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 2099-2104, 2011.

LUZ Jr., G.E.; LIMA, S. H.; MELO, A. C. R.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES, V. J. Direct synthesis and characterization of LaSBA-15 mesoporous molecular sieves. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 4, p. 1117-1122, 2010.

M. SENTHILNANTHAN, D.P. HO, S. VIGNESWARAN, H.H. NGO, H.K. SHON, Sep. Purif. **Technol.** 75, 415-419, 2010.

M.J. BALL, E. ASHWELL, M.D.G. Gillmer, Progestagen-only oral contraceptives:comparison of the metabolic effects of levonorgestrel and norethisterone, **Contraception** 44, 223-233, 1991.

M.N. BARBOSA, A.S. ARAUJO, L.P.F.C. GALVÃO, E.F.B. SILVA, A.G.D. SANTOS, G.E. LUZ, V.J. FERNANDES, J.THERM. Anal. **Calorim.** 106, 779, 2011.

MC MURRY, C.S.; DIKERSON, R.L. Effects on hormone concentrations and morphometric endpoints of northem bobwhite quail (*colinus virginianus*).**Chemosphere**, v.43, p.829-837, 2001.

- MARTIN, C. et al. Nb₂O₅-supported WO₃: a comparative study with WO₃. **Catalysis today**, v. 78, n. 1-4, p. 365-376, 2003.
- MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, v. 32, p. 188-197, ISSN 0100-4042, 2009.
- MENDEZ-ARRIAGA, Fabiola; ESPLUGAS, Santiago; GIMENEZ, Jaime. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. **water research**, v. 44, n. 2, p. 589-595, 2010.
- MENESES, M.A. **Nanopartículas de TiO₂ suportados em SBA-15: Método de síntese e atividade fotocatalítica**. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade federal do Piauí. 2015.
- MESA, M.; SIERRA, L.; GUTH, J. L. Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous sílica type SBA-3. **Microporos and Mesoporous Materials**, v. 102, p. 70-79, 2007.
- MESA, M.; SIERRA, L.; GUTH, J. L. Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.112, p.338–350, 2008.
- MEYER, A; SARCINELLI, P.N.; MOREIRA, J.C. Estadão alguns grupos populacionais brasileiros sujeitos à ação de disruptores endócrinos? **Caderno de Saúde Pública**, v.15, n.4, p.845-850, 1999.
- MIRANDA, Susana Isabel Marmelo. **Remoção de fármacos de águas contaminadas**. Avaliação de vários substratos. 2014.
- MOULI, C. K.; MOHANTY, S.; HU, H.; DALAI, A.; ADJAYE, J. Effect of hetero atom on dispersion of NiMo phase on M-SBA-15 (M = Zr, Ti, Ti-Zr). **Catalysis Today**, v. 207, p. 133– 144, 2013.
- MYERS, D; Surface, Interfaces and Colloids, principles and Application. Second Edition, **Jonh Wiley & sons, canada**, 1999.
- N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, BOSTON: OXFORD, 2 a, ed, **Chemistry of the elements**, 1997.
- NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. photocatalysis: design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.
- NANDIYANTO, ASEP BAYU DANI ET AL. Synthesis of spherical macroporous WO₃ particles and their high photocatalytic performance. **Chemical Engineering Science**, v. 101, p. 523-532, 2013.

NGHIEM, L.D., SCHAFER, A.I., ELIMELECH, M. Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling, and mechanisms. **Environmental Science & Technology** 38 (6), 1888-1896, 2004.

NOGUEIRA, H.I.S; CAVALEIRO, A.M.V; ROCHA, J; TRINDADE, T; JESUS, J.D.P. mater. **resbull**, 39 683, 2004.

NOGUEIRA, J.M.F. Desreguladores endócrinos: efeitos adversos e estratégias para monitorização dos sistemas aquáticos. **Química**, v.88, p.65-71, 2003.

NOGUEIRA, MARCO AURÉLIO. Sociedade civil, entre o político-estatal e o universo gerencial. **Revista Brasileira de Ciências Sociais**, v. 18, n. 52, p. 185-202, 2003.

NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, p. 400-408, 2007.

NOTCH, E. G.; MINIUTTI, D. M.; MAYER, G. D. 17α -Ethinylestradiol decreases expression of multiple hepatic nucleotide excision repair genes in zebrafish (*Danio rerio*). **Aquatic Toxicology**, v.84, n.03, p.301-309, 2007.

OLIVEIRA, A. S.; SAGGIORO, E. M.; PAVESI, T.; MOREIRA, J. C.; FERREIRA, L. F. V. **Solar Photochemistry for Environmental Remediation - advanced oxidation processes for industrial wastewater treatment**. In. SAHA, S. (editor) *Molecular Photochemistry - Various aspects*, InTech, p. 294, 2012.

OLIVEIRA, H. G.; FERREIRA, L. H.; BERTAZZOLI, R.; LONGO, C. Remediation of 17α -aethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically assisted photocatalysis using WO_3 electrodes irradiated by a solar simulator. **Water Research**, v. 72, p. 305-314, 2015.

P.G. DICKENS, M.S. WHITTINGHAM, Q. **Rev.** 22, 30, 1968.

PAIVA, FRANCISCO VIEIRA; DE SOUZA, NEYLIANE COSTA; VAN HAANDEL, Adrianus Cornelius. Identificação de compostos orgânicos e farmacêuticos em esgoto hospitalar utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. **Eng Sanit Ambient**, v. 16, n. 1, p. 37-44, 2011.

PARMON, V.N Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology. **Catalysis Today**, v. 39, n. 3, p. 137-144, 1997.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-x por Energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n. 4, n. 579-582, 2005.

PEIXOTO, J. C. B. **Hormônios bioidênticos, a revolução terapêutica: idealização, preconceitos e realidade**. 2009.

PELAEZ, M; NOLAN, N.T; PILLAI, S.C; SEERY, M.K; FALARAS, P; KONTOS, A.G; DUNLOP, S.M.I. Review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: environmental**, v.125p.331-349, 2012.

PERATHONER, S.; LANZAFAME, P.; PASSALACQUA, R.; CENTI, G.; SCHLÖGL, R.; SU, D.S. Use of mesoporous SBA-15 for nanostructuring titania for photocatalytic applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, n. 1–3, p. 347-361, 2006.

PEREIRA, Potyara AP. **Necessidades humanas: subsídios a crítica dos mínimos**. Editora Cortez, 2007.

PETERS, R. E. M.; COURTENAY, S. C.; HEWITT, L. M.; MACLATCHY, D. L. Effects of 17 α -ethynylestradiol on early-life development, sex differentiation and vitellogenin 78 induction in mummichog (*Fundulus heteroclitus*). **Marine environmental research**, v. 69, n. 3, p. 178–186, 2010.

PIRES, Rui Pena et al. Portugal: Atlas das migrações internacionais. **Lisboa: Tinta-da-China**, 2010.

PÉREZ-ESTRADA, L.A., MALATO, S., GERNJAK, W., AGUERA, A., THURMAN, E.M., FERRER, I. and Fernández-Alba, A.R., Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. **Environmental Science & Technology**, 39 (21): p. 8300-8306, 2005.

PIUMETTI, M.; BONELLI, B.; ARMANDI, M.; GARRONE, E.; GABEROVA, L.; CASALE, S.; MASSIANI, P. Vanadium-containing SBA-15 systems prepared by direct synthesis: Physico-chemical and catalytic properties in the decomposition of dichloromethane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 133, n. 1–3, p. 36–44, 2010.

PIUMETTI, M.; BONELLI, B.; MASSIANI, P.; DZWIGAJ, S.; ROSSETTI, I.; CASALE, S.; GABEROVA, L.; ARMANDI, M.; GARRONE, E. Effect of vanadium dispersion and support properties on the catalytic activity of V-SBA-15 and V-MCF mesoporous materials prepared by direct synthesis. **Catalysis Today**, v. 176, p. 458–464, 2011.

PLANTARD, GAEL et al. Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: efficiency of industrial photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115, p. 38-44, 2012.

POLI, M. E. H.; MELLO, C. R.; MACHADO, R.B.; PINHO NETO J. S.; SPINOLA, P. G.; SILVEIRA, M. M.; FORMIGA FILHO, J. F. N.; FERRARI, A. E. M. GIORDANO, M. V.; ALDRIGHI, J. M.; GIRIBELA, A. H. G.; ARAÚJO, F. F.; MAGALHÃES, J.; BOSSEMEYER, R. P. **Manual de anticoncepção da FEBRASGO**. FEMINA, vol 37, n. 9, 2009.

R.JD. TILLEY, INT. J. Refract. Met. **Hard Mater**. 13, 93, 1995.

R.W. REBAR, K. ZESERSON, Characteristics of the new progestogens in combination oral contraceptives, **Contraception** 44, 1–10, 1991.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Instituto de Química, Universidade Federal de Campinas, Campinas, 126p, 2007.

REYHANIAN, N.; VOLKOVA, K.; HALLGREN, S. et al. 17α -Ethinyl estradiol affects anxiety and shoaling behavior in adult male zebra fish (*Danio rerio*). **Aquatic toxicology** (Amsterdam, Netherlands), v. 105, n. 1-2, p. 41–48, 2011.

REYS, L.L. Tóxicos Ambientais: Desreguladores do Sistema Endócrinos. **RFML**, série III, v.6, n.4, p.213-225, 2001.

RIBEIRO, V. A.L.; AFONSO, J. C. Extração líquido-líquido de urânio(VI) do colofanito de Itaitaia (Santa Quitéria, Ceará) por extratantes orgânicos em presença de ácido fosfórico. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2159-2164, 2008.

RODRIGUES, JOCIELYS JOVELINO. **Estudo da redução do tempo de Síntese da Peneira Molecular SBA-15** por métodos distintos de aquecimento. 2015.

S. HIGASHIMOTO, Y. USHIRODA, M. AZUMA, Electrochemically assisted photocatalysis of hybrid WO₃ films: effect of the WO₃ structures on charge separation behavior, **Top. Catal.** 47, 148–154, 2008.

S.-H. LEE, H.M. CHEONG, P. LIU, D. SMITH, C. EDWIN TRACY, A. MASCARENHAS, J. ROLAND PITTS, S.K. DEB, **Electrochimica, Acta** 46, 1995–1999, 2001.

S.K. KIM, **Mater. Letters**. 65, 3330, 2011.

S.M. POURMORTAZAVI, H.R. CHAENI, S.S. HAJIMIRSADEGHI, J. INORG. **Organomet. Polym.** 24, 333, 2014.

S.Y. CHAI, Y.J. KIM, W.I. LEE, Photocatalytic WO₃ nanoparticles working under visible light, **J. Electroceram.** 17, 909–912, 2006.

SAJJAD, A.K.L; SHAMAILA, S; TIAN, B; CHEN, F; ZHANG, J. One step activation of WO₃/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. **Appl. Catal, B**, 91, 397-405, 2009.

SANTOS, J. H. Z.; PIZZOLATO, T. M.; CUNHA, A. C. B. Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Quantificação de Fármacos em Meio Aquático por Extração em fase sólida e HPLC. **Revista de Ciências Ambientais**, Canoas, v.01, n.02, p.19-34, 2007.

SAYAMA.K; HAGASHI.H, ARAI.I, YANAGIDA.M, GUNGI.T; SUGIHARA.H. **Appl. Cataly. B**, 94 (1-2) 150, 2010.

SCHAFFER, A.I., NGHIEM, L.D., WAITE, T.D. Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis. **Environmental Science & Technology** 37 (1), 182-188, 2003.

SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C. L.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos do tipo SiMCM-41 e AlMCM-41. **Perspectiva**, v. 34, n.127, p. 99-104. 2010.

SEIBERT, C.; BARBOUCHE, E.; FAGAN, J. et al. **Prescribing oral contraceptives for women older than 35 years of age**. *Annals of internal medicine*, v. 138, n. 1, p. 54–64, 2003.

SHI, WENXIN; WANG, L.; ROUSSEAU, D. P. L.; LENS, P. N. L. Removal of estrone, 17alpha-ethinylestradiol, and 17beta-estradiol in algae and duckweed-based wastewater treatment systems. **Environmental science and pollution research international**, v. 17, n. 4, p. 824–833, 2010.

SHUKLA, P.; SUN, H.; WANG, S.; MING, H.; TADÉ, M. O. Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment. **Catalysis Today**, v. 175, n. 1, p. 380–385, 2011.

SINGH, S.; LI, S. S.-L. **Epigenetic effects of environmental chemicals bisphenol a and phthalates**. *International journal of molecular sciences*, v. 13, n. 8, p. 10143–10153, 2012.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed. Porto Alegre: **Bookman**, p. 31-36; p. 317-342, 2009.

SNYDER, PATTI S.; SHAW, NEIL G.; HEARD, DARRYL J. TWO-DIMENSIONAL ECHOCARDIOGRAPHIC ANATOMY OF THE SNAKE HEART (PYTHON MOLURUS BIVITTATUS). **Veterinary Radiology & Ultrasound**, v. 40, n. 1, p. 66-72, 1999.

SODRÉ, F. F. M.; C. C.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil)**. *Braz. Soc. Ecotoxicol*, v. 2, n. 2, 2007.

SOLANGE ASSUNÇÃO QUINTELLA, Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio, Tese de Doutorado, **UFRN** (2009).

SONG, H.; RIOUX, R. M.; HOEFELMEYER, J. D.; KOMOR, R.; NIESZ, K.; GRASS, M.; YANG, P.; SOMORJAI, G. A. Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 3027, 2006.

SOUZA-FILHO, A. G. et al. Coexistence of triclinic and monoclinic phases in WO₃ ceramics. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31, n. 6, p. 451-454, 2000.

STIPIĆ, ARIAN; BRONZIN, TOMISLAV. MOBILE BI: The past, the present and the future. In: **MIPRO, 2011 Proceedings of the 34th International Convention**. IEEE, p. 1560-1564, 2011.

SZILÁGYI, IMRE M. et al. WO₃ photocatalysts: influence of structure and composition. **Journal of catalysis**, v. 294, p. 119-127, 2012.

SWAPAN, K. D.; MANAS, K. B.; A. BHAUMIK. Highly ordered Ti-SBA-15: Efficient H₂ adsorbent and photocatalyst for eco-toxic dye degradation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 6, p. 1326-1333, 2010.

SWEETMAN, S. C. **Martindale: the complete drug reference**. 34th ed. Pharmaceutical Press, 2005.

T.A. TERNES, M. STUMPF, J. MUELLER, K. HABERER, R.D. WILKEN, M. Servos, Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. I. **Investigations in Germany, Canada and Brazil, Sci. Total Environ.** 225, 81–90, 1999.

TADKAEW, N., HAI, F.I., MCDONALD, J.A., KHAN, S.J., NGHIEM, L.D. Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. **Water Research** 45 (8), 2439-2451, 2011.

TAGUSHI, A.; SCHÜTH, F.; Ordered mesoporous materials in catalysis, **Micropor. Mesopor. Mater.** 77, p. 1-45, (2005).

TAMBOSI, José Luiz et al. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. 2008.

TAPIERO, H. et al. Polyphenols: do they play a role in the prevention of human pathologies? **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 56, n. 4, p. 200-207, 2002.

TEIXEIRA, V.G; COUTINHO, F.M.B; GOMES, A.S.Principais métodos de caracterização da porosidade de resina a base de divinilbenzeno. **Quim. Nova**, 24, 808-818, 2001.

TONG, Hua et al. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges.**Advanced Materials**, v. 24, n. 2, p. 229-251, 2012.

TIBURTIUS, ELAINE REGINA L.; SCHEFFER, ELIZABETH WO; SUPPLY, Public Water. Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Abastecimento Público. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1144-1159, 2014.

TOMER, VIJAY K.; DUHAN, SURENDER. Highly sensitive and stable relative humidity sensors based on WO₃ modified mesoporous silica. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 6, p. 063105, 2015.

TORRES, N. H. Monitoração de resíduos dos hormônios 17'alfa'-etinilestradiol, 17'beta'-estradiol e estriol em águas de abastecimento urbano da cidade de Piracicaba, SP. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Ambiente) - **Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo**, 2009.

U.M.GARCÍA-PÉREZ, A. MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, J. PERAL, **Electrochim. Acta**, 81, 227, 2012.

VAJDA, A. M.; BARBER, L. B.; GRAY, J. L. et al. Demasculinization of male fish by wastewater treatment plant effluent. **Aquatic toxicology** (Amsterdam, Netherlands), v. 103, n. 3-4, p. 213–221, 2011.

VERLICCHI P. et al, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. **J Hydrol**, Vol.389, pp.416-28, 2010.

VIVIANI, M. T.; GARCIA JR, J. R. Interações entre os sistemas nervoso e endócrino e tecidos adiposo e muscular na regulação do peso corporal durante dietas alimentares. **Revista Brasileira de Nutrição Clínica**, v. 21, n. 1, p. 72-7, 2006.

VOGNA, D. et al. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. **Water Research**, v. 38, p. 414-422, 2004.

WACHT, T.E.; KIM, T.; ROSS, E.I. **Catal. Today**, 116, 162, 2006.

WANG, LIHONG V.; HU, SONG. Photoacoustic tomography: in vivo imaging from organelles to organs. **Science**, v. 335, n. 6075, p. 1458-1462, 2012.

WANG, FENGGONG; DI VALENTIN, CRISTIANA; PACCHIONI, Gianfranco. Rational band gap engineering of WO₃ photocatalyst for visible light water splitting. **ChemCatChem**, v. 4, n. 4, p. 476-478, 2012.

WEBER, R. F. A.; PIERIK, F. H.; DOHLE, G. R.; BURDORF, A. **Environmental influences on male reproduction**. *BJU international*, v. 89, n. 2, p. 143–148, 2002.

WILLIAMS, M.; WOODS, M.; KUMAR, A.; YING, G. G.; SHAREEF, A.; KARKKAINEN, M.; KOOKANA, R. **Endocrine disrupting chemicals in the Australian riverine environment: a pilot study on estrogenic compounds**. Land & Water, Australia, 2007.

WILL, I. B. S.; MORAES, J. E. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R. NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. **Separation and Purification Technology**, v. 34, p. 51-57, 2004.

WOODWARD, P. M.; SLEIGHT, A. W.; VOGT, T. Ferroelectric tungsten trioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 131, n. 1, p. 9-17, 1997.

WU, S.; HAN, Y.; ZOU, Y.C.; SONG, J.W.; ZHAO, L.; DI, Y.; LIU, S.Z.; XIAO, F.S.; Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “pH-Adjusting”, **Method Chem. Mater.** 16, 486, 2004.

XU, Y.; CARLSON, S.; NORRESTAM, R. Single crystal diffraction studies of WO₃ at high pressures and the structure of a high-pressure WO₃ phase. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 123-130, 1997.

Y. ZHANG AND T. REN, Silica supported ruthenium oxide nanoparticulates as efficient catalysts for water oxidation. **Chem. Commun**, 48, 11002-11007, 2012.

Y.D.HOU. **Sci.Direct**.72, 414, 2008.

Y.F. JOYA, S. LIU, **Journal of Electronics and Advanced Materials** 12 (3), 589–594, 2010.

YING, G.G., KOOKANA, R.S., RU, Y.J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International** 28 (6), 545-551, 2002.

ZHA, J.; WANG, Z.; WANG, N.; INGERSOLL, C. Histological alternation and vitellogenin induction in adult rare minnow (*Gobiocypris rarus*) after exposure to ethynylestradiol and nonylphenol. **Chemosphere**, v. 66, n. 3, p. 488–495, 2007.

ZHANG, L.; ZHAO, Y.; DAI, H.; HE, H.; AU, C.T. A comparative investigation on the properties of Cr-SBA-15 and CrO_x/SBA-15. **Catalysis Today**, v. 131, p. 42–54, 2008.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D.; Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, **Science** 279, p 548, 1998.

ZUBAY, Geoffrey; PARSON, W.; VANCE, D. E. Principles of biochemistry. 1995.

ZUO, Y.; ZHANG, K.; DENG, Y. Occurrence and photochemical degradation of 17 α -ethinylestradiol in Acushnet River Estuary. **Chemosphere**, v. 63, n. 9, p. 1583–1590, 2006.