

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**VICTOR CABRAL DA SILVA**

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E DEPOSIÇÃO SOBRE TiO<sub>2</sub> COMO  
ESTRATÉGIA DE OBTENÇÃO DE FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO  
DE 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL EM MEIO AQUOSO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**

**2023**

VICTOR CABRAL DA SILVA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E DEPOSIÇÃO SOBRE TiO<sub>2</sub> COMO  
ESTRATÉGIA DE OBTENÇÃO DE FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO  
DE 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL EM MEIO AQUOSO**

**SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES AND DEPOSITION ON TiO<sub>2</sub> AS A  
STRATEGY FOR OBTAINING PHOTOCATALYZERS FOR THE DEGRADATION OF  
17 $\alpha$ -ETHINYLESTRADIOL IN AQUEOUS MEDIUM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada  
como requisito para à obtenção do título de  
Bacharel em Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato  
Branco, parcial.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brackmann

PATO BRANCO

2023



Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Pato Branco  
Departamento de Química  
Curso de Bacharelado em Química



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

Síntese de nanopartículas de prata e deposição sobre  $\text{TiO}_2$  como estratégia de obtenção de fotocatalisadores para degradação do  $17\alpha$ -etinilestradiol em meio aquoso

por

Victor Cabral da Silva

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado(a) em 16 de junho de 2023 às 10h00 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho Aprovado.

---

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann  
Prof. Orientador

---

Marcio Barreto Rodrigues  
Membro titular

---

Yasmin Milena Loth Bueno  
Membro titular

Nota: O Documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.027271/2023-68 e documento 3511407.

Dedico este trabalho à minha família, à Monique,  
amigos e a todos que torceram por mim.

## **AGRADECIMENTOS**

Esta etapa é mais difícil do que ler centenas de artigos, analisar e compilar milhões de dados.

Para alcançar este objetivo, fui premiado com a companhia, apoio e carinho de pessoas iluminadas que fizeram esta jornada ser inesquecível. Agradeço primeiramente a minha família. Minha mãe, Eliane, pilar e base para que eu pudesse me tornar quem sou hoje, seu apoio e amor incondicional foram fundamentais para mim. Meu pai, Marcelo, meu grande amigo, incentivador e apoiador, agradeço por sempre acreditar em mim e me dar confiança. Graziela, minha irmã, referência para mim, profissional exemplar e que tive a honra de poder ter em minha vida. Além da minha avó, Dona Lourdes, talvez a minha maior apoiadora de toda a vida, eu amo todos vocês.

Agradeço a Monique, por me aguentar nesse momento complicado de desenvolvimento deste trabalho, você foi e é meu porto seguro e em ti recarreguei minhas energias para seguir em frente.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Brackmann, ofereço meu mais singelo agradecimento, desde muito cedo me dar oportunidade de trabalhar com você, você é uma grande inspiração e o maior espelho que posso ter como químico, jamais esquecerei da relação que construímos.

Agradeço também especialmente ao meu grande amigo Guilherme, foi meu fiel escudeiro durante boa parte dessa graduação, sinto sua falta, obrigado por me salvar da depressão durante a pandemia.

Agradeço à Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

Por fim, agradeço aos meus amigos e colegas de curso.

## RESUMO

SILVA, Victor Cabral. Síntese de nanopartículas de prata e deposição sobre  $\text{TiO}_2$  como estratégia de obtenção de fotocatalisadores para degradação do  $17\alpha$ -etinilestradiol em meio aquoso. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2023.

O aprimoramento dos processos para tratamento de águas residuárias é fundamental para a manutenção e o progresso da saúde de seres vivos. Com o surgimento, ao longo dos últimos séculos, de novos compostos químicos que apresentam elevada complexidade e estabilidade, têm se observado o acúmulo de substâncias referenciadas cientificamente como compostos emergentes. Esta classificação abrange uma série de substâncias tais como fármacos e hormônios, e a grande preocupação gira em torno da retirada dessas substâncias das matrizes aquáticas, visto que muitos destes contaminantes já fazem parte e são indispensáveis dentro da sociedade atual, como por exemplo os hormônios sintéticos anticoncepcionais, destacando-se o  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2), sendo o principal e mais aplicado na composição de fármacos anticoncepcionais. Sob este contexto, métodos convencionais de tratamento de água se mostram pouco eficazes e eficientes na remoção integral destes poluentes, e por isso, a aplicação de técnicas avançadas, tecnológicas e mais efetivas são cada vez mais necessárias neste aspecto. Estudos referentes a Processos Oxidativos Avançados (POAs) para aplicação complementar no tratamento de águas residuárias são crescentes e apresentam resultados positivos para contribuir nesta problemática. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea se destaca por apresentar baixo custo e potencial para economia de energia, sendo o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), em sua forma comercial P25, o mais aplicado neste campo de estudo. Apesar da ascensão no número de estudos e aplicações que o  $\text{TiO}_2$  (principalmente na forma P25) demonstra, algumas de suas propriedades ainda possuem margem para aprimoramento no aspecto de eficiência fotocatalítica, como o tempo de recombinação dos elétrons e principalmente o elevado band gap que este material apresenta. Para tanto, a associação, deposição, dopagem do  $\text{TiO}_2$  com outros materiais que possam aprimorar estas deficiências são promissoras, tendo a prata (Ag), como um dos protagonistas neste aspecto. Existem diversas metodologias para deposição da prata sob a superfície do fotocatalisador, sendo o método de impregnação o mais simples, de baixo custo e que não utiliza solventes orgânicos agressivos e/ou exacerbado gasto energético para sua aplicação na formação do material Ag/ $\text{TiO}_2$ . Dito isso, empregou-se o método de impregnação para sintetizar fotocatalisadores com teores de prata variados entre 0% a 5% do metal depositado sob o suporte P25. Através da interpretação das caracterizações, observou-se que a prata foi depositada na superfície do  $\text{TiO}_2$  majoritariamente em forma de óxidos. Ao aplicar estes materiais em contato com o contaminante, observou-se que o material atuou satisfatoriamente como adsorvente para este hormônio, sendo, em 60 minutos, possível observar diminuição considerável da concentração inicial do hormônio no meio. Por fim, durante a reação de fotocatalise heterogênea, também foi possível observar este mesmo fenômeno para todos os materiais, indicando que houve degradação fotocatalítica.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea,  $17\alpha$ -etinilestradiol e P25

## ABSTRACT

SILVA, Victor Cabral. Synthesis of silver nanoparticles and deposition on TiO<sub>2</sub> as a strategy to obtain photocatalysts for degradation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in aqueous medium. TCC (Course of Chemistry) - Federal University of Technology – Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2023.

The improvement of processes for wastewater treatment is fundamental for the maintenance and progress of the health of living beings. With the emergence, over the last centuries, of new chemical compounds that present high complexity and stability, the accumulation of substances scientifically referenced as emergent compounds has been observed. This classification covers a number of substances such as drugs and hormones, and the great concern revolves around the removal of these substances from aquatic matrices, since many of these contaminants are already part of and are indispensable within today's society, such as synthetic contraceptive hormones, especially 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2), being the main and most applied in the composition of contraceptive drugs. Under this context, conventional methods of water treatment are not very effective and efficient in the integral removal of these pollutants, and therefore, the application of advanced, technological and more effective techniques are increasingly necessary in this aspect. Studies related to Advanced Oxidative Processes (AOPs) for complementary application in wastewater treatment are growing and present positive results to contribute to this problem. Among the POAs, heterogeneous photocatalysis stands out for presenting low cost and potential for energy saving, with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), in its commercial form P25, being the most applied in this field of study. Despite the increase in the number of studies and applications that TiO<sub>2</sub> (mainly in the P25 form) demonstrates, some of its properties still have room for improvement in the aspect of photocatalytic efficiency, such as the time of recombination of electrons and especially the high band gap that this material presents. Therefore, the association, deposition, doping of TiO<sub>2</sub> with other materials that can improve these deficiencies are promising, with silver (Ag) as one of the protagonists in this aspect. There are several methodologies for deposition of silver under the surface of the photocatalyst, being the impregnation method the simplest, low cost and that does not use aggressive organic solvents and / or exacerbated energy expenditure for its application in the formation of the material Ag / TiO<sub>2</sub>. That said, the impregnation method was used to synthesize photocatalysts with silver contents varying between 0% and 5% of the metal deposited under the P25 support. Through the interpretation of the characterizations, it was observed that the silver was deposited on the surface of TiO<sub>2</sub> mostly in the form of oxides. When applying these materials in contact with the contaminant, it was observed that the material acted satisfactorily as an adsorbent for this hormone, and in 60 minutes it was possible to observe a considerable decrease in the absorption bands related to the presence of EE2. Finally, during the heterogeneous photocatalysis reaction, it was also possible to observe this same phenomenon for all materials, indicating that there was possibly photocatalytic degradation.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, 17 $\alpha$ -ethinylestradiol and P25.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>9</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>11</b>
2.1 GERAL.....	11
2.2 ESPECÍFICOS .....	11
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>12</b>
<b>3.1 Contaminantes Emergentes .....</b>	<b>12</b>
3.1.1 Hormônios .....	13
<u>3.1.1.1 17-<math>\alpha</math>-etinilestradiol .....</u>	<u>17</u>
<u>3.1.1.2 Poluição hídrica causada pelo EE2.....</u>	<u>19</u>
<b>3.2 Descontaminação de hormônios em água .....</b>	<b>21</b>
3.2.1 Tratamentos Convencionais.....	21
3.2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	22
<u>3.2.2.1 Fotocatálise heterogênea.....</u>	<u>24</u>
<b>3.3 TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>27</b>
3.3.1 Propriedades Da Fotocatálise Heterogênea .....	27
3.3.2 Ag/TiO <sub>2</sub> .....	31
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Materiais .....</b>	<b>33</b>
<b>4.2 Síntese dos fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>34</b>
<b>4.3 Preparo da solução de EE2 .....</b>	<b>36</b>
<b>4.4 Caracterização dos fotocatalisadores .....</b>	<b>37</b>
4.4.1 Difractometria de raios X (DRX) .....	37
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS).....	37
4.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (EITF).....	38
4.4.4 Cromatografia de alta eficiência com detector PDA UV-Vis. ....	38
<b>4.5 Degradação do hormônio 17<math>\alpha</math>-etinilestradiol (EE2) em meio aquoso empregando os fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>39</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>41</b>



5.1 Caracterização dos fotocatalisadores.....	42
5.1.1 Difratomia de raios X (DRX) .....	41
5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	45
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS).....	47
5.1.4 Testes fotocatalíticos de degradação do hormônio EE2 sob radiação visível .....	53
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>54</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>55</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os processos tradicionais e mais utilizados em estações de tratamento de efluentes são incapazes de remover completamente determinados contaminantes classificados como emergentes (LUO et al., 2014). Este fato é explicado por diversos fatores, como a contínua adição destes poluentes em meio aquático, mesmo que em baixas concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{ng L}^{-1}$ ) e pela complexidade química que esses compostos apresentam (LI, 2014). Além disso, o desconhecimento dos efeitos a longo prazo que estes contaminantes podem causar na saúde do ser humano é algo que provoca grandes preocupações (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). Fármacos, hormônios, entorpecentes e microplásticos são exemplos de contaminantes emergentes (FARTO et al., 2021).

Entre os contaminantes citados, os hormônios, principalmente os estrogênios, são os que causam maior preocupação, pois, além da produção por processos biológicos naturais do ser humano, o consumo de estrogênios sintéticos é amplamente difundido entre mulheres brasileiras (COMBALBERT; HERNANDEZ-RAQUET, 2010; MINISTERIO DA SAUDE DO BRASIL, 2002; TANG et al., 2021b). O  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) é um dos estrogênios sintéticos mais utilizados como composição de remédios contraceptivos (COMBALBERT; HERNANDEZ-RAQUET, 2010). Este composto é identificado com frequência em matrizes aquáticas brasileiras, como consequência da já citada ineficiência de processos convencionais de tratamento de efluentes e pela ausência de regulamentação de órgãos fiscalizadores sobre sua presença na água (DA CUNHA et al., 2016).

Sob este contexto, a aplicação de metodologias capazes de degradar o EE2 em ambientes aquosos se faz necessária. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são exemplos de técnicas que podem ser empregadas neste cenário, pois apresentam um mecanismo de forte oxidação para degradação total ou parcial de determinados poluentes (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). A fotocatalise heterogênea é um POA que opera sob a irradiação de energia em forma de luz, principalmente na região do ultravioleta, trata-se de um processo simples, de baixo custo e reduzida seletividade (AMETA, 2018).

Para ocorrer a fotocatalise, semicondutores se fazem necessários. Dentre os semicondutores explorados, o  $\text{TiO}_2$  é o material mais utilizado por conta de suas

características e atributos, como a estabilidade química, não-nocividade e baixo custo (ACAR; DINCER; ZAMFIRESCU, 2014). Apesar de ser o material mais utilizado, o  $\text{TiO}_2$  possui algumas deficiências que limitam a sua aplicação na degradação fotocatalítica de compostos como o EE2. Sua elevada energia de band gap e a considerável taxa de recombinação de elétrons culminam na redução da eficiência e capacidade fotocatalítica deste material (KUMAR; DEVI, 2011). Estudos sobre as fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  determinaram que a mistura dos seus polimorfos anatase e rutilo diminuiu a taxa de recombinação de elétrons (HANAOR; SORRELL, 2011; KHO et al., 2010), o que beneficia o processo fotocatalítico, porém a redução do intervalo de banda do  $\text{TiO}_2$  para utilização de luz visível como fonte de irradiação foi observada ao suportar neste semicondutor nanopartículas de prata (CHAKHTOUNA et al., 2021; GAHLOT et al., 2013; LIU et al., 2018).

A síntese de nanopartículas de prata é possível por meio da redução de íons prata ( $\text{Ag}^+$ ). Utilizar extratos vegetais que possuam compostos antioxidantes em sua composição conferem a este processo um caráter ecologicamente amigável e economicamente favorável (MOHAPATRA et al., 2021; ROSTAMI-VARTOONI; MORADI-SAADATMAND; MAHDAVI, 2018).

Por fim, este trabalho se mostra relevante, pois relaciona diversas áreas da química e possui forte caráter ambiental. Explorar e colaborar com estudos que melhorem a qualidade da água consumida pelo brasileiro e compreender como os POAs (neste trabalho representado pela fotocatalise heterogênea) podem ser uma alternativa muito promissora para este problema.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Sintetizar nanopartículas de prata e depositá-las sobre  $\text{TiO}_2$  como estratégia de obtenção de fotocatalisadores  $\text{Ag/TiO}_2$  ativos para a degradação de  $17\alpha$ -etinilestradiol em meio aquoso.

### **2.2 Específicos**

- Sintetizar fotocatalisadores  $\text{Ag/TiO}_2$  através do método de impregnação
- Determinar as propriedades estruturais, morfológicas, superficiais e ópticas do sistema  $\text{Ag/TiO}_2$ ;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos sistemas  $\text{Ag/TiO}_2$  na degradação do hormônio  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) em meio aquoso;
- Correlacionar a atividade fotocatalítica dos materiais com as suas propriedades;

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Contaminantes emergentes (CEs)

O termo contaminantes emergentes (Ces) é aplicado à classe de compostos comprovadamente (ou potencialmente) tóxicos que não são removidos por métodos convencionais de tratamento de água para consumo humano (TORDIN, 2018). Além disso, em geral, estas substâncias não possuem qualquer tipo de regulamentação (DE LA CRUZ et al., 2012) por parte das autoridades e/ou companhias de tratamento de água no que se refere às suas concentrações máximas permitidas nos corpos hídricos. Compostos farmacêuticos, agrotóxicos, subprodutos do processo de desinfecção de águas residuárias, bem como resíduos das atividades industriais são exemplos de substâncias contempladas por esta classificação (FARTO et al., 2021).

Entretanto, categorizar e definir de forma precisa quais são os Ces têm sido uma tarefa não tão simples, uma vez que podem abranger substâncias de origem natural ou antropogênica. Ademais, a lacuna de conhecimento e pesquisa sobre este tema, principalmente acerca dos impactos causados sobre a saúde humana, também contribui para a dificuldade de sua definição e categorização (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). As variadas maneiras como são referenciados os Ces na literatura também corrobora para a dificuldade de sua classificação. Encontram-se termos como contaminantes de preocupação emergente (FARTO et al., 2021), micropoluentes (LUO et al., 2014) e produtos químicos de preocupação emergente (LI, 2014) para designar Ces.

Há algumas décadas, a presença de Ces em águas residuárias tem sido reportada por diversos estudos (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). A produção em escala global destes compostos, bem como as suas vastas aplicações na sociedade moderna, pode explicar a preocupação da comunidade científica acerca da sua ocorrência em meios aquáticos. Para Luo et al., a capacidade dos micropoluentes em atravessar de maneira intangível o processo de tratamento tradicional de águas residuárias, atrelado a sua contínua adição ao meio aquático, causam o acúmulo destas substâncias.

Vale ressaltar que, por muitas vezes, o início do itinerário destas substâncias em corpos hídricos se dá a partir da excreção de seus metabólitos em água (BARRIOS-

ESTRADA et al., 2018). Somado a este fator, o progresso da química analítica em seus métodos para extração e separação de componentes (KUSTER et al., 2008) tem permitido que baixas concentrações (na escala de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e até mesmo  $\text{ng L}^{-1}$ ) de substâncias químicas sejam detectadas e até mesmo quantificadas. Exemplificando este ponto, trabalhos publicados nas últimas duas décadas obtiveram êxito em determinar baixas concentrações de hormônios estrogênicos, classificados como Ces (MOURA; RIOS; GALVÃO, 2018) em águas residuárias suínas, por meio da cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em Tandem (CHENG et al., 2018), uma técnica analítica que iniciou seu desenvolvimento ao final dos anos 1980 (HOSHI IGLESIAS, [s.d.]).

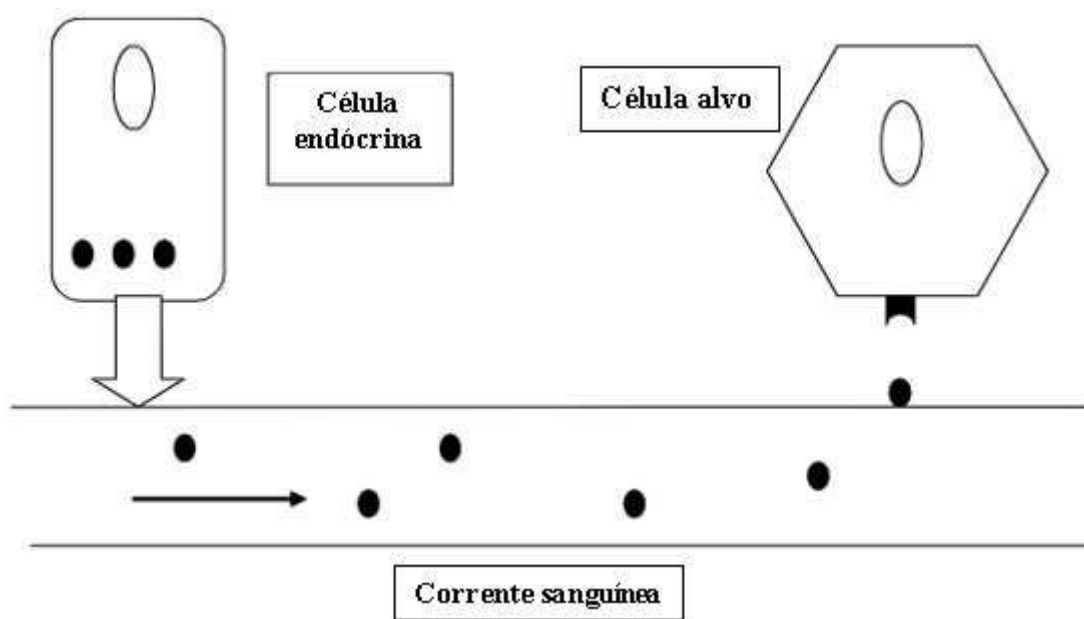
A utilização da técnica instrumental de cromatografia líquida de alta performance acoplada a um espectrômetro de massas (HPLC/MS), bem como a cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas em Tandem (LC/MS/MS), permitiram que os esteroides fossem analisados e mensurados (SHACKLETON, 2010). Todavia, poucos laboratórios possuem recursos para aplicação de métodos analíticos capazes de quantificar os hormônios esteroides em concentrações que entram em ‘lista de observação’ determinada por órgãos reguladores europeus (KASE et al., 2018). Ademais, a especificidade de cada hormônio, devido às suas diferenças estruturais, bem como a sua capacidade de conversão, como o  $17\beta$ -estradiol, em outros diversos metabólitos (LEE et al., 2003), causa a complexidade de identificação e quantificação destes compostos em água (MATYSIK; LIEBISCH, 2017).

### 3.1.1 Hormônios

Para compreender a função dos hormônios no metabolismo e como se tornaram um problema com nome e sobrenome (Ces), é necessário, inicialmente, defini-los. Há mais de um século, Starling introduziu o conceito de substâncias “químicas mensageiras (hormônios) [...] que são conduzidas, através da corrente sanguínea, do órgão onde foram produzidas para o órgão que será afetado” (STARLING, 1905, tradução nossa). Além disso, diversos autores citam a função regulatória que os hormônios exercem nos animais e plantas, atuando em razão das demandas fisiológicas do organismo. O *modus operandi* dessas substâncias mensageiras, como descrito por Starling, está ilustrado na Figura 1.

Com a Figura 1 é possível compreender o caminho dos hormônios desde sua síntese na célula endócrina, até atingir a célula alvo, utilizando a corrente sanguínea como meio para locomoção. Ademais, é possível notar que as esferas pretas preenchidas, que representam os hormônios, se encaixam plenamente no ‘terminal’, também de coloração preta, localizado na célula alvo. Esta conjunção indica a especificidade dos hormônios, isto é, a capacidade que cada um deles tem para regular uma função fisiológica específica do metabolismo (AHMED; HAIDER, 2018).

**Figura 1 – Síntese e trajeto de hormônios no corpo humano de forma simplificada**



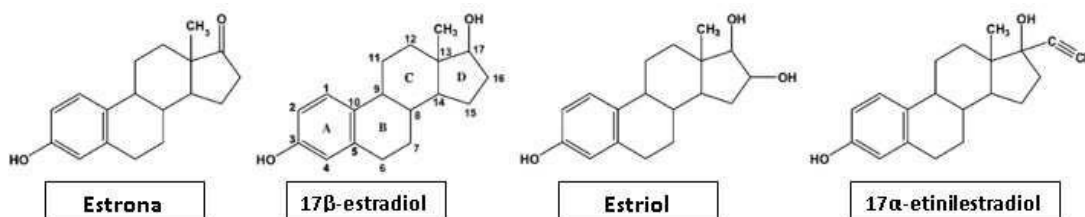
Fonte: Adaptado de Neave (2008, p.24)

A especificidade dos hormônios pode ser explicada por um conceito já abordado anteriormente: o fato de serem mensageiros. Essas substâncias transmitem informações a um ou mais órgãos específicos como devem funcionar naquele momento. Cada órgão receptor está quimicamente estruturado para se comunicar com determinado hormônio (BASINA; SELADI-SCHULMAN, [s.d.]; NORMAN; DEAN; HENRY, [s.d.]).

Os hormônios possuem estruturas químicas que variam conforme sua fonte ou função (HAMID; ISSA; NIZAR, 2018), mas, em geral, apresentam certa complexidade e elevado peso molecular. Na Figura 2, é possível notar que muitos apresentam ligações múltiplas, ciclos e variados grupos funcionais orgânicos, como fenóis, ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, entre outros. Nota-se também que, na Figura 2, há algumas

classificações de hormônios, o que se deve ao fato de existir uma ampla gama dessas moléculas. Segundo a EPA (Agência Estadunidense de Proteção Ambiental), há pelo menos 50 hormônios quantificados no homem e em outras espécies de vertebrados.

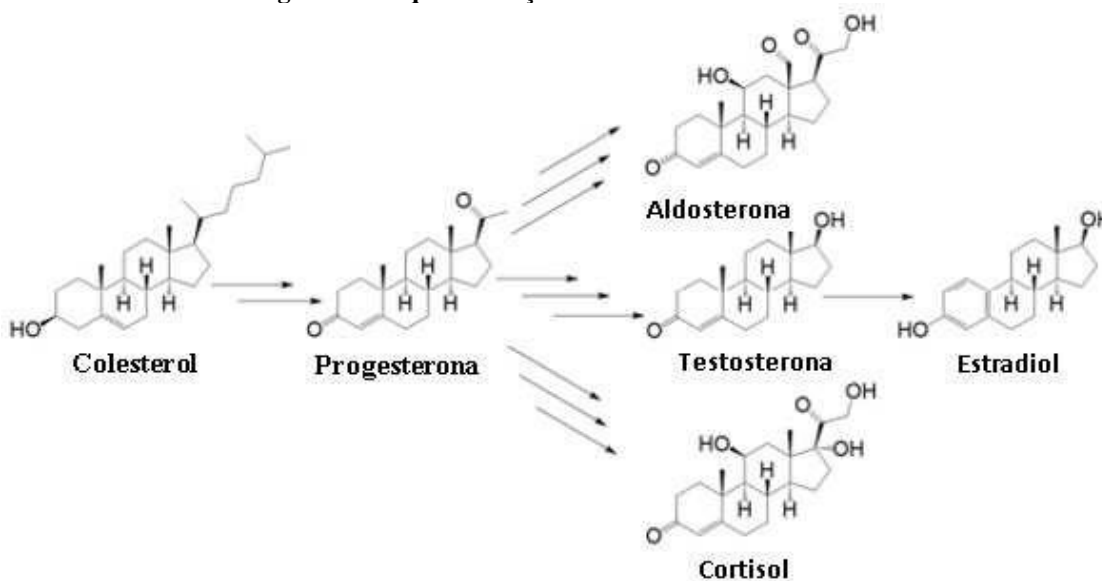
**Figura 2 – Estruturas químicas de diferentes hormônios**



Fonte: Adaptado de Yu et al. (2013)

À vista disso, classificar os hormônios para melhor entendê-los é importante, porém não é uma tarefa fácil, pois há grande divergência em como essa informação pode ser encontrada na literatura. Hamid et al., (2018) indicam 5 classes de hormônios: esteroides, aminas, peptídeos, glicoproteínas e eicosanoides. Já Neave (2008) não cita as glicoproteínas e eicosanoides, mas traz as classes de lipídeos e corticoides. Um hormônio se enquadra em uma ou outra classificação levando em conta fatores como local e rota de síntese, características de sua estrutura química e, conseqüentemente, suas particularidades (NORMAN; DEAN; HENRY, [s.d.]). Na Figura 3, por exemplo, são apresentadas as estruturas dos esteroides que são derivados do colesterol.

**Figura 3 – Esquematização de esteroides derivados do colesterol**



Fonte: Adaptado de Pflug e Zurich (2017)



Dentro da classificação dos esteroides, estão os estrogênios, que são, juntamente com a progesterona, os principais hormônios sexuais da mulher. Tanto os estrogênios de origem natural, que são majoritariamente produzidos no ovário (COMBALBERT; HERNANDEZ-RAQUET, 2010), e os sintéticos, estão inseridos na classificação dos esteroides (YU; DEEB; CHU, 2013) e possuem sua principal atribuição em regulação do sistema reprodutivo, bem como são responsáveis pelo processo de amadurecimento dos traços sexuais da mulher (HOSPITAL ISRAELITA ALBERT EINSTEIN, 2017).

Além disso, os estrogênios estão associados a outras funções fisiológicas, cardiovasculares, cerebrais e até mesmo ortopédicas (WATSON; THOMPSON, 2013). Sejam como protagonistas ou coadjuvantes em tantas tarefas primordiais para a saúde humana, estes hormônios precisam estar em níveis equilibrados no metabolismo. Segundo o Hospital Israelita Albert Einstein (2017), problemas relacionados às concentrações excessivas ou deficitárias de estrogênios no corpo feminino, conforme Tabela 1, vão desde dores de cabeça e náusea até osteoporose, infertilidade e maior risco de trombose.

**Tabela 1 – Valores normais de concentração de estrogênios naturais para mulheres**

Fase da vida	Concentração de Estrona em pg mL <sup>-1</sup>	Concentração de Estradiol em pg mL <sup>-1</sup>
Pré-puberdade	Indetectável – 29	Indetectável – 20
Puberdade	10 – 200	Indetectável – 350
Pré-menopausa	17 – 200	15 – 350
Pós menopausa	7 – 40	<10

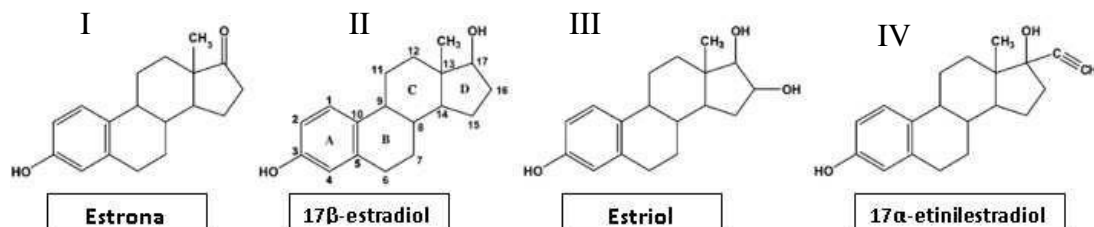
**Fonte: Adaptado de Holland (2018)**

Nesta linha, ter controle adequado dos níveis de estrogênios é muito importante para a prevenção de doenças relacionadas ao sistema reprodutivo feminino. Atualmente, hormônios sintéticos são muito utilizados, tanto como fármacos para o tratamento de doenças, quanto como contraceptivos, sendo o 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) o principal estrogênio utilizados (YU; DEEB; CHU, 2013).

Os estrogênios naturais possuem estruturas químicas muito semelhantes aos sintéticos. Em linhas gerais, apresentam 18 átomos de carbono distribuídos em um anel aromático,

dois ciclohexanos e um ciclopentano (YU; DEEB; CHU, 2013), como pode ser observado na Figura 3, com exceção da molécula (IV), que se trata do hormônio sintético EE2.

**Figura 4 – Estrutura química de alguns estrogênios**



Fonte: Adaptado de Yu et al. (2013)

O estradiol, a estrona e o estriol são os três principais estrogênios. O estradiol engloba hormônios sintéticos que tiveram a adição de grupos metil ou etinil em sua composição e, em razão disso, têm papel fundamental em fármacos contraceptivos para mulheres (COMBALBERT; HERNANDEZ-RAQUET, 2010). Essa relação, explicada por Regidor (2019), parte do princípio de que o hormônio que apresenta o grupo etinil será metabolizado para derivados da progestina no corpo, e esta classe específica de esteroides é responsável pela atividade contraceptiva no corpo feminino. Sob essa perspectiva, o EE2 é caracterizado como um dos hormônios mais relevantes para métodos contraceptivos.

#### 3.1.1.1 17-α-etinilestradiol (EE2)

Em 1998, estimava-se que o consumo total do EE2 em escala global era de aproximadamente 1 tonelada por ano (ARCAND-HOY; NIMROD; BENSON, 1998). Segundo o relatório da Organização Das Nações Unidas (2016), em 2015 registrou-se que 79% das mulheres brasileiras (a título de pesquisa, entende-se como mulheres aquelas com vida sexual já iniciada), faziam o uso de métodos contraceptivos.

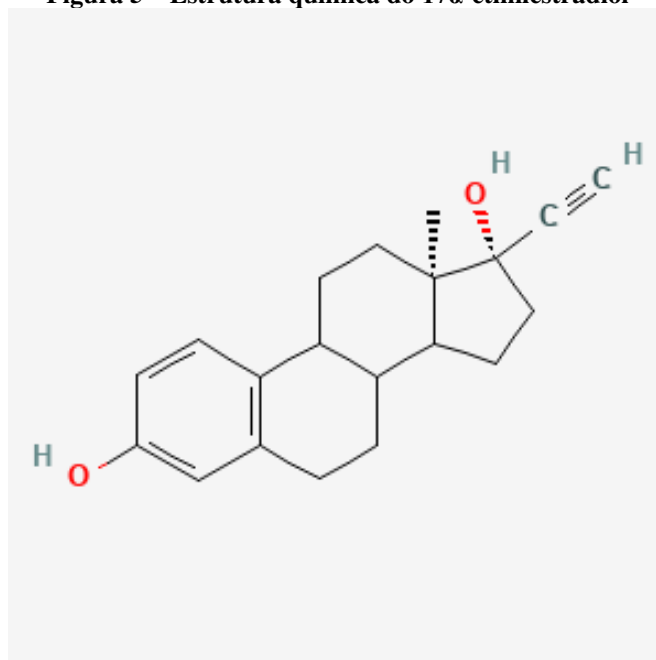
Integrado a este dado, o relatório da ONU (2016) informa que os comprimidos anticoncepcionais se encontram em segundo lugar entre os métodos contraceptivos mais usados no Brasil, atrás apenas da ligadura de trompas.

Concomitante a isso, de acordo com o Ministério da Saúde do Brasil (2002), o EE2 está presente na composição de 29 de 31 pílulas anticoncepcionais comercializadas

e utilizadas no Brasil. Dados como esses trazem grande preocupação acerca da sua presença no meio ambiente, haja vista que são introduzidos em abundante em corpos hídricos através da excreção via urina e fezes de mulheres em sua forma conjugada (sulfatos e glucunorídeo) (DA CUNHA et al., 2016).

Para entender os efeitos deste hormônio no corpo, é pertinente analisar sua estrutura química, bem como suas propriedades. Em sua estrutura (Figura 4), são nítidas as características citadas anteriormente: a presença de um anel aromático, dois ciclohexanos e um ciclopentano (YU; DEEB; CHU, 2013). Além disso, como descrito em sua nomenclatura, há um grupo etinil ( $C\equiv CH$ ) em uma extremidade.

**Figura 5 – Estrutura química do 17 $\alpha$ -etinilestradiol**



**Fonte: Pubchem (2017)**

Já em termos de propriedades químicas, de acordo com pesquisas científicas, o EE2 apresenta baixa solubilidade em água (conforme a Tabela 2) e volatilidade (COMBALBERT; HERNANDEZ-RAQUET, 2010), peso molecular próximo a 300 g mol<sup>-1</sup>. No que se refere às características biológicas, o EE2 exibe atividade estrogênica elevada (grandeza que leva em consideração aspectos como tempo de chegada ao órgão alvo, aumento do peso do órgão alvo, dentre outros) (PILLON et al., 2005).

Tabela 2 – Propriedades de alguns hormônios

<b>Estrogênio</b>	Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> a 20 °C)	Atividade estrogênica relativa
Estrona	13,0	2,54
17 $\alpha$ -estradiol	3,9	0,26
17 $\alpha$ -etinilestradiol	4,8	246,00

Fonte: Adaptado de Lai et al., (2000)

O EE2 é um estrogênio muito potente, isto é, tem uma grande atividade no metabolismo dos seres vertebrados (LAI et al., 2000; PÉREZ-CAMPOS, 2010; YU; DEEB; CHU, 2013). Por este motivo, a sua presença no meio ambiente tem se tornado uma grande preocupação, visto que os efeitos deste hormônio a longo prazo na saúde humana ainda são desconhecidos.

### 3.1.1.2 Poluição hídrica causada pelo EE2

A presença de hormônios naturais e principalmente sintéticos em águas residuárias tem se tornado, nos últimos anos, um tema que gera grande preocupação e incertezas (LUO et al., 2014) acerca de seus impactos e efeitos para a saúde de seres vivos. Isso ocorre pelo grande aumento em sua utilização e, conseqüentemente, à sua adição no meio aquático. Concomitantemente, a ineficiência dos processos de tratamento de águas residuárias em estações de tratamento de esgoto, que empregam basicamente métodos biológicos, para a remoção desta classe de compostos químicos contribui para o agravamento desta problemática (LENZI et al., 2022).

Conforme Ministério da Saúde do Brasil (2002), citado anteriormente, o EE2 é o estrogênio sintético mais utilizado em pílulas contraceptivas. Assim sendo, é excretado pelo corpo humano e alcança os corpos hídricos. Um estudo de Tang et al. (2021) corrobora esta informação uma vez que, a presença do EE2 em águas superficiais foi reportada em mais de 32 países, dentre eles, o Brasil.

Ainda que em concentrações consideradas baixas (ng L<sup>-1</sup> ou ppt), a presença do EE2 está associada a muitos riscos à saúde não só humana, mas também de seres vivos, como peixes e plantas (DA CUNHA et al., 2016). Este composto é um CE, além disso, é

também definido como um desregulador endócrino (DE). Sendo classificado dessa forma significa que a sua presença altera as funções endócrinas, ou seja, interage com os órgãos deste sistema, influência na produção, metabolização e excreção de hormônios e, por fim, pode causar doenças como câncer (BARRIOS-ESTRADA et al., 2018; BILA; DEZOTTI, 2007).

A principal preocupação no que se refere à presença do EE2 em águas residuárias quanto superficiais está relacionada com os efeitos de feminização de peixes. Acerca disso, em um estudo de Kidd et al. (2007), observou-se o potencial tóxico que o EE2 tem para o ecossistema aquático, uma vez que a sua presença e contato com uma espécie de peixe foi capaz de colapsá-la em razão da feminização e infertilidade dos machos. Já para a saúde humana, estudos apontam possíveis efeitos no aumento de câncer e endometriose, alterações no processo e desenvolvimento de proles e embriões, mudanças comportamentais causadas pelo desequilíbrio hormonal proveniente da presença do EE2 no gênero masculino (DA CUNHA et al., 2016; FROEHNER et al., 2010).

Sob este contexto, entende-se a necessidade de remover este estrogênio das águas residuárias, visto que se trata de uma questão de biossegurança. Entretanto, isto não é uma tarefa fácil pelo fato de o EE2 apresentar alta estabilidade, atividade estrogênica cerca de 10 vezes superior aos hormônios naturais de sua classe (VOSGES; BRAGUER; COMBARNOUS, 2008), tempo de meia vida de aproximadamente 17 dias na água, gozar de ausência de legislação e regulamentação sobre suas concentrações em corpos hídricos da matriz aquática brasileira (DA CUNHA et al., 2016). Segundo QIANG et al (2013), a degradação deste hormônio nas águas residuárias é diretamente afetada pelas estações do ano, ou seja, há sazonalidade neste problema. Isto é explicado, pois a degradação do EE2 é favorecida por temperaturas mais altas (QIANG et al., 2013; SCHRÖDER et al., 2016)

Por fim, é reportado que métodos convencionais de tratamento de água aplicados em Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) e os processos das Estações de Tratamentos de Água (ETAs) não são capazes de retirar integralmente este contaminante de águas residuárias (BARONTI et al., 2000).

## 3.2 Descontaminação de água

### 3.2.1 Tratamentos convencionais

A presença de hormônios estrogênicos em afluentes de estações de tratamento de águas residuárias, aliada à incapacidade destas estações de remover completamente os compostos emergentes hormonais são problemas graves para o meio ambiente e para a saúde de seres humanos e outras espécies. Segundo Li (2014), Tauxe-Wuersch et al. (2005) e Ternes (1998), fármacos, hormônios, compostos orgânicos, entre outros, são exemplos de moléculas que não são completamente removidas por meio dos processos de tratamento de águas e esgotos.

Em linhas gerais, os processos convencionais de tratamento de águas residuárias (PCTA) possuem 3 etapas. O tratamento preliminar, bem como o primário, são responsáveis por realizar separações físico-químicas, retirando majoritariamente sólidos grosseiros, gorduras e sólidos em suspensão do meio líquido (BEHERA et al., 2011). É nessa etapa que alguns contaminantes emergentes (como os hormônios) podem ser parcialmente removidos (menos de 50%) caso seja utilizado um processo de adsorção (SCHRÖDER et al., 2016).

O tratamento secundário, em que ocorre a remoção da matéria orgânica biodegradável, por meio da utilização de sistemas biológicos, como lodos ativados, filtros biológicos e/ou processos anaeróbicos (SCHRÖDER et al., 2016). Nesta etapa do processo, contudo, estima-se que, em média, a remoção de 72% do hormônio EE2 da concentração inicial é alcançada (somando a contribuição das etapas anteriores)(TANG et al., 2021<sup>a</sup>). Este dado é preocupante, pois, no Brasil, mais de 60% das estações de tratamento de águas residuárias utilizam pelo menos um dos métodos citados (VON SPERLING, 2016).

Ademais, há de se levar em consideração também o fato de que grande parte dos domicílios brasileiros não estão conectados a um tratamento de esgotos adequado. Segundo reportagem de Sadeck (2022) publicada no site do Senado Federal do Brasil, estima-se que apenas 50% do esgoto seja tratado no Brasil e que mais de 35 milhões de pessoas não possuem acesso à água potável.

Por fim, algumas estações aplicam o tratamento terciário, também chamado de avançado. A remoção de agentes patogênicos ou contaminantes específicos é o objetivo principal deste estágio (DE; VIALI, 2014). Contudo, neste processo, muitas vezes, aplicam-se metodologias avançadas para retirada de contaminantes biológicos, e com isso, os micropoluentes (ou contaminantes emergentes) não são removidos, ou, se são, o processo se dá de maneira involuntária e eventual (USEPA; OW; OST, 2009). Sendo assim, o tratamento terciário se torna incompleto, pois os tratamentos físico-químicos são pouco explorados (DE; VIALI, 2014).

### 3.2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os compostos que são contemplados pela definição de ‘compostos emergentes’ por muitas vezes apresentam propriedades físico-químicas que os conferem grande estabilidade e resistência a alguns processos, como por exemplo, aos PCTA. Sob este contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm ganhando força e notoriedade por apresentarem alternativas para a eliminação/degradação de compostos que não são eficientemente removidos pelos PCTA (LUO et al., 2014). A Figura 6 apresenta algumas vantagens dos usos dos POAs.

Figura 6 - Benefícios da aplicação de POAs



Fonte: Adaptado de Pawar e Lee (2015)

A formação de radicais livres com grande reatividade e poder oxidante, como os radicais hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ), por exemplo, é o pilar do mecanismo dos POAs (KUMAR; SHAH, 2021). O radical formado (seja ele hidroxila, peróxido, ozônio ou outro) atua na degradação de uma molécula orgânica por meio da retirada de hidrogênio(s) e introdução de oxigênio em sua estrutura, ou seja, um processo de oxidação (MARONEZE et al., 2014). É importante ressaltar que essa reação não ocorre apenas uma vez; para degradar um composto orgânico recalcitrante, reações sucessivas e em cadeia são necessárias para que, ao final, se obtenha, ou espera-se obter, compostos simples, conhecidos e não tóxicos como gás carbônico, água e íons inorgânicos (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

A rota descrita para a formação dos radicais livres pode apresentar algumas variações. Dessa forma, há subdivisões dentro do conceito de POAs, conforme a Tabela 2. Os sistemas onde a formação de radicais depende de irradiação, ou seja, energia em forma de luz, são classificados como fotoquímicos (com irradiação). Por outro lado,



aqueles que utilizam apenas a degradação de precursores químicos para a formação dos radicais, são chamados de POAs químicos (MARONEZE et al., 2014).

**Tabela 3 - Sistemas de Processos Oxidativos Avançados**

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O <sub>3</sub> /UV	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Fotocatálise heterogênea
	Foto-Fenton	(TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV)
Sem irradiação	O <sub>3</sub> /HO·	
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> /catalisador
	Reativo de Fenton	

**Fonte: Adaptado de Fioreze et al (2014)**

Além das técnicas citadas, existem outras metodologias para geração de radicais capazes de degradar moléculas tóxicas, tais como os processos sonoquímicos, eletroquímicos e sonoeletroquímicos, que empregam radiação ultrassônica, transferência e movimento de cargas elétricas, e ambos, respectivamente (MARONEZE et al., 2014).

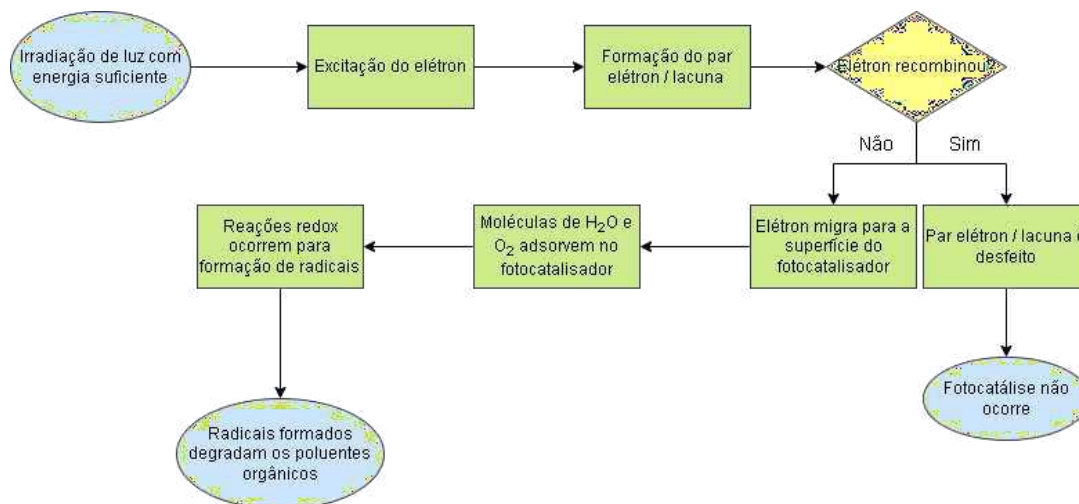
Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea se destaca por apresentar baixo custo, potencial para economia de energia e aprimoramento dos processos de descontaminação de águas residuárias, concomitantemente apresenta possíveis aplicações no que pode ser chamado de ‘química verde’, na produção de combustíveis a partir do hidrogênio (AUGUGLIARO et al., 2019; CORMA; GARCIA, 2013).

### 3.2.2.1 Fotocatálise heterogênea

Para entender a importância e os benefícios deste tipo de sistema catalítico pode agregar aos processos de degradação de contaminantes emergentes, como os estrogênios em águas residuárias (IBHADON; FITZPATRICK, 2013), é crucial compreender os conceitos envolvidos nesta técnica. A expressão ‘foto’ presente na nomenclatura deste POA diz respeito à luz (radiação) atuando como promotor de um processo catalítico, que, por sua vez, se trata da aceleração de reações sem a efetiva participação química deste agente (AUGUGLIARO et al., 2019).

Sob esta breve descrição e considerando que se trata de um POA, o mecanismo da fotocatalise heterogênea é esquematizado no fluxograma apresentado na Figura 7.

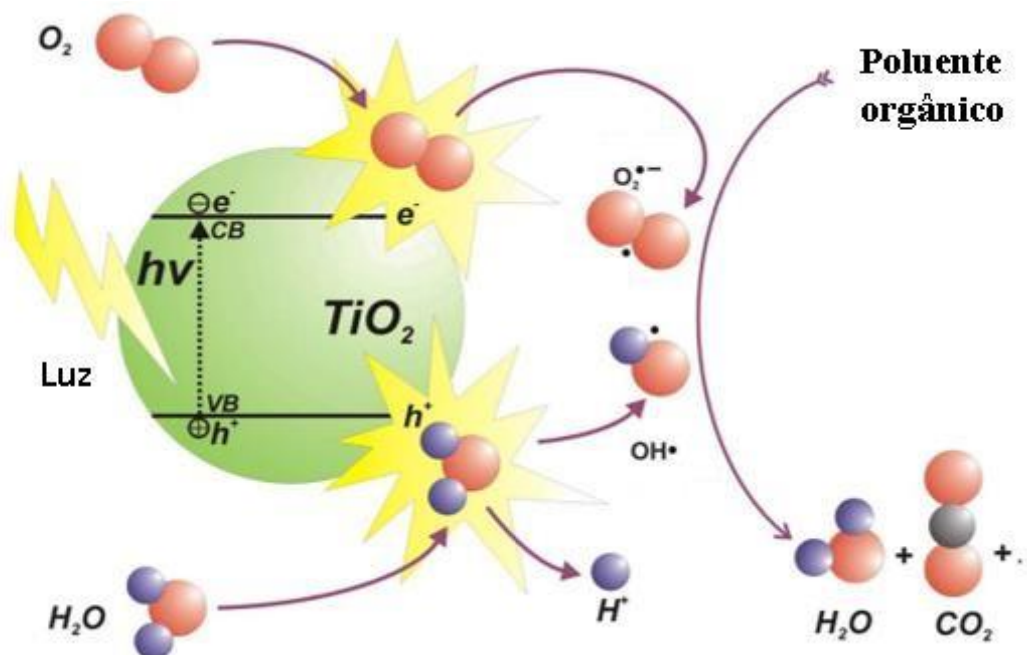
**Figura 7 - Fluxograma do processo da fotocatalise heterogênea**



Fonte: Autoria própria (2022)

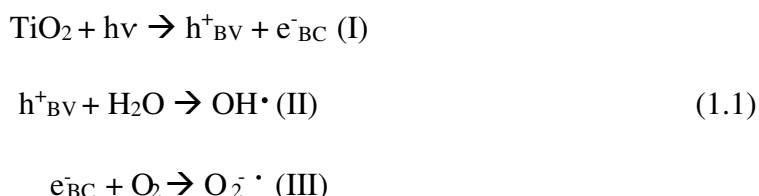
O processo descrito na Figura 7 é ilustrado na Figura 8.

**Figura 8 - Mecanismo da fotocatalise heterogênea**



Fonte: Adaptado de Ibhadon e Fitzpatrick (2013)

Abaixo seguem as reações químicas gerais para o processo fotocatalítico em que se faz uso do semicondutor TiO<sub>2</sub>.



A fotocatalise heterogênea se caracteriza pela presença de um semicondutor sólido (fotocatalisador) (AUGUGLIARO et al., 2019). Estes materiais são capazes de degradar compostos orgânicos emergentes por meio de radicais livres gerados em função do mecanismo de condução dos elétrons excitados, isto é, mediante à irradiação suficientemente energética (superior ou equivalente) ao intervalo de banda<sup>1</sup> (AHMED; HAIDER, 2018; BYRNE et al., 2015). Dito isso, para um material ser aplicado como um fotocatalisador, é necessário que ele possua algumas propriedades, tais como estrutura cristalina, e como consequência, a absorção de energia em forma de luz, *band gap* viável (deve ser alcançada por comprimentos de onda UV-Vis), capacidade de geração eficiente dos pares elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ) para a produção de radicais livres, baixa taxa de recombinação<sup>2</sup> dos pares  $e^-/h^+$ , aptidão para ser o adsorvente de duas espécies simultaneamente para que reações redox ocorram e os radicais sejam produzidos (AHMED; HAIDER, 2018; AUGUGLIARO et al., 2019; PAWAR; LEE, 2015).

Atualmente, catalisadores consistentes que sejam ativados por luz visível e que atuem em meio aquoso são escassos, assim como, os materiais usados como operadores deste POA possuem pontos positivos, mas também deficiências que acarretam no encarecimento, diminuição da eficiência e complexidade do processo (ACAR; DINCER; ZAMFIRESCU, 2014). Dito isso, existe uma série de fotocatalisadores que vêm sendo utilizados e estudados, cada um com seus pontos fortes e déficits.

---

<sup>1</sup> '*Band gap*' do inglês é o termo utilizado para o intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução do átomo, os valores energéticos entre esses dois é o chamado 'estado proibido', onde o elétron não pode estar.

<sup>2</sup> É o fenômeno de retorno do elétron ao seu estado mais estável, ou seja, o retorno para a banda de valência, dificultando, desta forma, a produção de radicais livres necessários para o mecanismo fotocatalítico.

Dentre eles vem se destacando os óxidos mistos (HITOKI et al., 2000), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), nitreto de carbono grafítico, grafeno (AHMED; HAIDER, 2018) e o  $\text{TiO}_2$  (AHMED; HAIDER, 2018; AUGUGLIARO et al., 2019; BYRNE et al., 2015; IBHADON; FITZPATRICK, 2013), sendo este último o mais empregado em processos fotocatalíticos por conta de suas interessantes e apuradas propriedades físico-químicas.

### 3.3 $\text{TiO}_2$

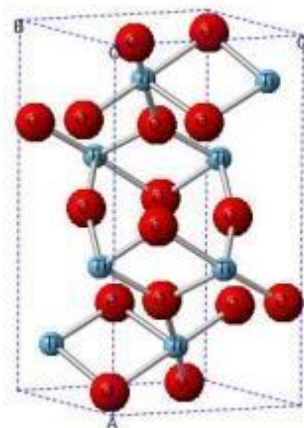
#### 3.3.1 Propriedades e aplicação em fotocatalise heterogênea

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) foi introduzido ao mundo da fotocatalise por Fujishima e Honda (1972), ao ser utilizado como um catalisador para a fotólise da água em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ . Já na atualidade, este material é o mais empregado, bem como o mais estudado para fins fotocatalíticos (SCHNEIDER et al., 2014). Este fato pode ser explicado em razão das suas significativas propriedades, tais como boa estabilidade, baixa (ou nula) nocividade, eficaz reatividade redox em sua superfície, factibilidade econômica e fases cristalinas adequadas para essa aplicação (HUMAYUN et al., 2018; SCHNEIDER et al., 2014).

A estrutura cristalina é extremamente importante para um semicondutor aplicado à fotocatalise heterogênea, pois ela é responsável por conferir todas as outras propriedades citadas anteriormente (SPADA et al., 2017). Sendo assim, explorar e compreender as fases cristalinas que o  $\text{TiO}_2$  possui se faz imprescindível. No que se refere à ocorrência natural, há registros de 3 fases cristalinas para o  $\text{TiO}_2$ : bruquita, anatase e rutilo, as quais apresentam suas composições unitárias em um octaedro de um átomo de titânio e seis átomos de oxigênio ocupando os vértices (GUO et al., 2019; WANG et al., 2014). Contudo, cada uma delas se orienta de uma forma diferente em termos estruturais, e por isso, são detentoras de propriedades diferentes.

A bruquita apresenta estrutura ortorrômbica como distorção para o octaedro (WANG et al., 2014), conforme mostrado na Figura 9. Além disso, é a maior célula unitária dentre as fases do  $\text{TiO}_2$  (ESCH; GADACZEK; BREDOW, 2014). Concomitantemente, apresenta intervalo de banda em torno de 3,14 eV (DI PAOLA; BELLARDITA; PALMISANO, 2013), valor intermediário em comparação com as outras formas cristalinas.

**Figura 9 - Estrutura da célula unitária da bruquita**

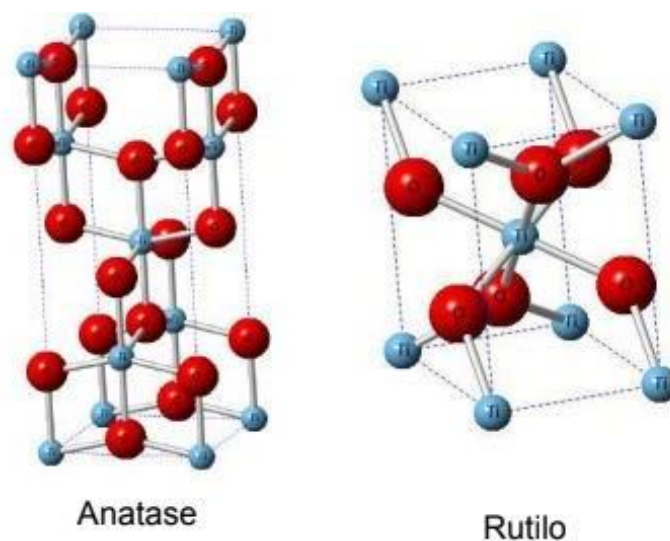


**Fonte: Adaptado de Karen e Borges (2015)**

Obter o polimorfo bruquita em sua forma pura não é fácil, isto é, sua obtenção não ocorre por métodos simples (WANG et al., 2014). Paralelo a isso, e somado a sua baixa reatividade sob irradiação de luz, existem poucos estudos sobre sua atividade fotocatalítica (DI PAOLA; BELLARDITA; PALMISANO, 2013; ESCH; GADACZEK; BREDOW, 2014; GONG; SELLONI, 2007)

Em contrapartida, anatase e rutilo possuem propriedades mais interessantes para a fotocatalise. Ambas apresentam estrutura cristalina tetragonal, como demonstrado na Figura 10. A primeira se caracteriza como uma fase metaestável (tal como a bruquita), já a segunda é uma fase estável (GUO et al., 2019).

**Figura 10 - Estruturas cristalinas das fases anatase e rutilo do TiO<sub>2</sub>**



Fonte: Adaptado de Borges (2015)

Ainda sobre suas divergências, o intervalo de banda da fase anatase é de 3,20 eV, enquanto o do rutilo é de 3,00 eV. Algumas das propriedades destes dois polimorfos do TiO<sub>2</sub> são explicitadas na Tabela 3.

**Tabela 4 - Propriedades das fases anatase e rutilo do TiO<sub>2</sub>**

Propriedade	Anatase	Rutilo
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos de Ti por célula unitária (Z)	4	2
Densidade (kg m <sup>-3</sup> )	3894	4250
Intervalo de banda experimental	~3,2	~3,0
Solubilidade em água	Insolúvel	Insolúvel

Fonte: Adaptado de Hanaor e Sorell (2011)

A fase anatase geralmente apresenta um melhor desempenho fotocatalítico (SPADA et al., 2017), o que pode ser explicado pelo fato de a anatase ter uma maior área superficial, e como resultado, apresenta sítios ativos em maiores quantidades; também possui uma capacidade de separação de cargas superior ao seu polimorfo mais estável

(GUO et al., 2019). Além disso, outro atributo fundamental para obtenção de uma maior eficiência fotocatalítica é a taxa de recombinação mais baixa possível. Neste quesito, a anatase é a mais indicada pois apresenta taxa de recombinação menor (SPADA et al., 2017). Portanto, a fase metaestável anatase é reportada como a melhor para aplicação em fotocatalise (HUMAYUN et al., 2018), em comparação com as outras fases puras.

Apesar da fase anatase apresentar desempenho fotocatalítico superior às outras formas cristalográficas do  $\text{TiO}_2$ , ela possui limitações. Anteriormente já foi citado que a anatase apresenta taxa de recombinação menor que as das fases rutilo e bruquita, todavia, esta propriedade ainda é um grande obstáculo para o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  (GUO et al., 2019).

Diante deste cenário, o fotocatalisador P25 foi desenvolvido. Este material apresenta uma composição que mistura as fases anatase e rutilo<sup>3</sup>, obtendo, um material com propriedades e atividade fotocatalítica superior às formas cristalográficas puras (BICKLEY et al., 1991; MA; WANG; LI, 2015). O P25 é reportado como um fotocatalisador muito empregado comercialmente uma vez que, por meio da mistura de propriedades citadas, tem-se uma redução da taxa de recombinação, bem como o aprimoramento da atividade fotocatalítica (MA; WANG; LI, 2015).

Por fim, o  $\text{TiO}_2$  representado em sua melhor versão pelo P25 possui ainda aspectos que limitam ou dificultam a sua aplicação na fotocatalise heterogênea, como a baixa absorção de luz visível, como consequência do intervalo de banda de 3,2 eV, e, apesar de modificada, ainda significativa taxa de recombinação (HUMAYUN et al., 2018), o que prejudica o desempenho e a eficiência do processo fotocatalítico (KHO et al., 2010) para degradação de contaminantes orgânicos.

Os esforços têm sido realizados para modificar o dióxido de titânio, a fim de se obter um material ainda melhor. Métodos como dopagem do  $\text{TiO}_2$  ou a ancoragem de outros compostos em sua superfície podem ser uma alternativa (SCHNEIDER et al., 2014).

A síntese de estruturas *core-shell* com  $\text{TiO}_2$ , acoplamento com outro semicondutor, aplicação de íons metálicos como forma de dopagem, utilização de corantes sensíveis à radiação visível, e a deposição de metais nobres inertes na superfície

---

<sup>3</sup> Proporção variando de 80/20 a 70/30 de anatase e rutilo, respectivamente.

do fotocatalisador constituem outras estratégias para a melhoria do desempenho fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$  (HUMAYUN et al., 2018; KAREN; BORGES, 2015; KUMAR; DEVI, 2011).

### 3.3.2 Ag/ $\text{TiO}_2$

O aproveitamento das propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  para a degradação de contaminantes orgânicos e emergentes tem sido um grande avanço para a descontaminação de águas residuárias (AHMED; HAIDER, 2018). Como consequência do intervalo de banda em torno de 3,2 eV, o  $\text{TiO}_2$  é capaz de ser efetivamente um fotocatalisador apenas com irradiação ultravioleta (UV).

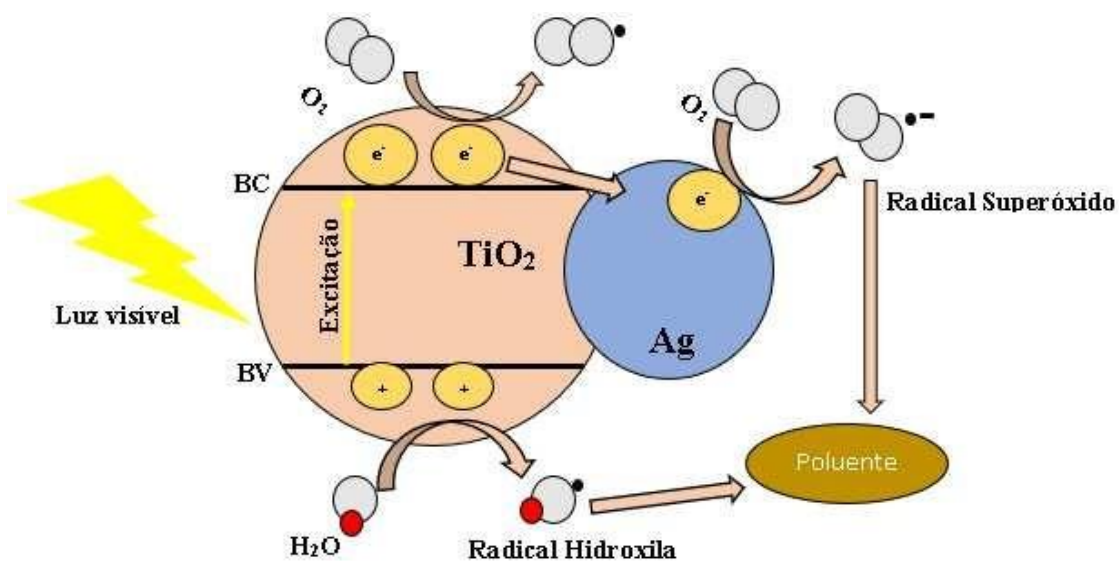
Desta forma, a dopagem/suporte de metais, não metais ou óxidos vem sendo amplamente estudada para aprimorar não só esse, mas outros atributos (ACAR; DINCER; ZAMFIRESCU, 2014; MAO et al., 2019).

Entre aqueles que podem melhorar o desempenho fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$ , a deposição de prata em sua superfície é reportada como um dos grandes aliados, uma vez que esse metal apresenta características antimicrobianas, aprimora a atividade fotocatalítica, possui elevada condutividade, amplia a absorção do fotocatalisador na região da luz visível e é capaz de diminuir a taxa de recombinação dos elétrons excitados através do efeito Schottky gerado por esta junção (GAHLOT et al., 2013; KUMARI et al., 2022; LIU et al., 2018).

O efeito Schottky é, de forma breve, uma ‘barreira’ para a recombinação dos elétrons do  $\text{TiO}_2$ , que são aprisionados pela prata que está depositada na superfície do fotocatalisador (KUMARI et al., 2022), conforme a Figura 11.



Figura 11 - Mecanismo de aprisionamento de elétrons causado pela prata



Fonte: Autoria própria (2022)

A prata pode ser associada ao  $\text{TiO}_2$  de várias formas, como por meio de estruturas *core-shell* (SREEJA; VIDYA SHETTY, 2016), dopagem (GAHLOT et al., 2013), ou ancoragem de nanopartículas de prata sobre a superfície do fotocatalisador (LIU et al., 2018).

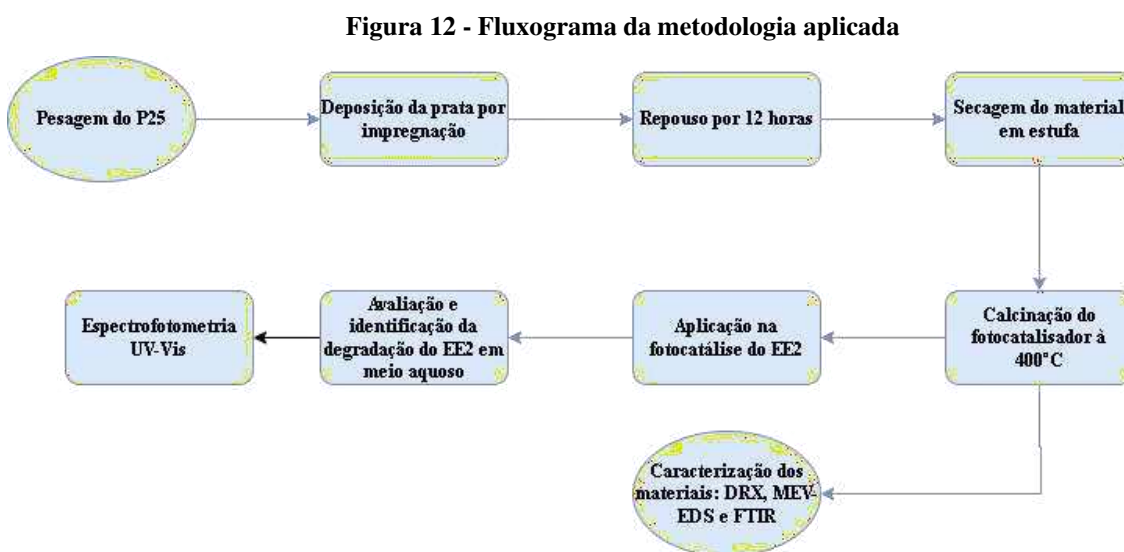
Existem alguns métodos para a síntese do fotocatalisador composto por  $\text{Ag}$  e  $\text{TiO}_2$ , tais como o método sol-gel, hidrotérmico, redução química, foto-deposição, coprecipitação e impregnação, sendo este último o mais simples, pois consiste em apenas uma mistura sob agitação constante dos precursores (CHAKHTOUNA et al., [s.d.]). Sobre esta última rota de síntese deste fotocatalisador, quantidades em torno de 2% (massa/massa) de prata foram reportadas como o valor ideal para degradação do antibiótico ciprofloxacina, contudo, considerando-se as outras metodologias, a quantidade de prata que maximizou o desempenho fotocatalítico foi de 0,25% a 7% (CHAKHTOUNA et al., [s.d.]).

Apesar de tantos métodos citados, a utilização de solventes orgânicos de elevado custo, bem como o impacto negativo que causam, geram a demanda para o desenvolvimento de processos de síntese que sejam sustentáveis e ecologicamente amigáveis (KSV, 2017).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

As etapas da metodologia empregada neste trabalho encontram-se na Figura 12.



Fonte: Autoria própria (2023)

Os reagentes utilizados para as sínteses dos fotocatalisadores estão descritos na Tabela 4:

**Tabela 4 - Reagentes utilizados no presente trabalho**

Reagente	Fórmula química	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Pureza	Fabricante
Dióxido de titânio (P25)	TiO <sub>2</sub>	79,87	100%	Evonik
Nitrato de prata	AgNO <sub>3</sub>	167,87	99,5%	Plat-Lab
Álcool etílico absoluto	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	99,5%	Dinâmica
17 $\alpha$ -etinilestradiol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	296,403	98% $\geq$	Sigma Aldrich

Fonte: Autoria própria (2023)

## 4.2 Síntese dos fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub>

Para a síntese dos fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub>, empregou o método de impregnação via úmida, semelhante ao reportado por Chakhtouna et al. (2021). Diferentes teores de Ag (0; 0,1; 1,0; 2,0 e 5,0% mol para mol) foram depositados sobre o TiO<sub>2</sub> P25. Para tanto, 10 g do TiO<sub>2</sub> em sua forma comercial foram misturados com 2 L de água ultrapura e a quantidade de prata a depender do teor desejado, citado anteriormente.

Deixou-se essa mistura sob agitação constante por 3 h à temperatura ambiente em béquer de 5 L para que ocorresse a deposição da prata na superfície do óxido, conforme a Figura 13 (a). Após esta etapa, o material repousou por aproximadamente 12 h ainda em temperatura ambiente. Na sequência, ocorreu a etapa de secagem, em estufa a 105 °C, demonstrado na seção (b) da Figura 13, até que fase líquida fosse eliminada completamente, seção (c) da Figura 13.

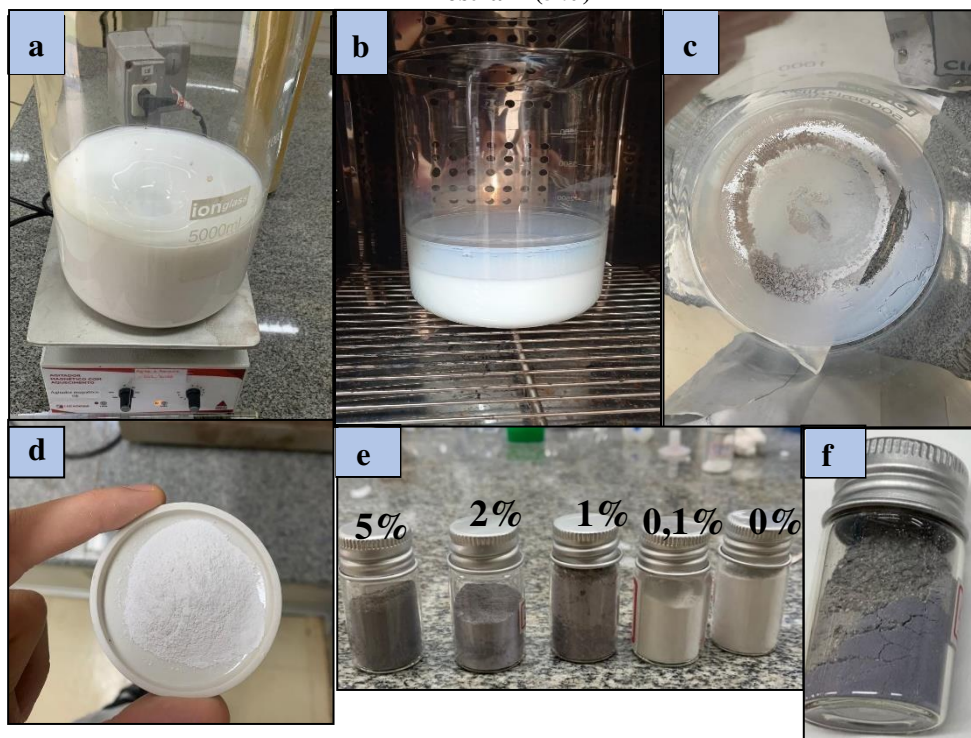
Por fim, o material foi calcinado em forno mufla a 400 °C por 180 min com uma rampa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Esse tratamento térmico resultou em um material em forma de pó, conforme a seção (d) da Figura 13.

A presença da prata alterou de forma significativa a coloração do fotocatalisador, sendo a amostra E que apresentou coloração mais escura em relação às outras, em função da maior concentração de prata, demonstrado na seção (e) da Figura 13.

Vale ressaltar ainda que, após a retirada de cada material do forno mufla, houve uma etapa de maceração para que fosse obter uma maior homogeneidade dos grânulos, para isso, foi utilizado um aparato simples de almofariz e pistilo. Após isso, os materiais foram acondicionados em frascos de vidro.

Dentro do frasco, os fotocatalisadores com algum teor de prata apresentaram uma alteração de cor em função do contato com a luz. Os grânulos que se encontravam dentro do frasco, mas na parte mais externa do material – em contato com a parede do frasco - tenderam a escurecer mais do que os que estavam na parte mais interna do frasco, Figura 13 seção (f), que apresenta, de forma mais ampliada, a amostra E (5%).

**Figura 13 - Fotografias das etapas do processo de síntese dos fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub>:**  
 a) Impregnação de Ag em TiO<sub>2</sub> em solução; b) Secagem em estufa; c) Material obtido após a secagem; d) Material após calcinação; e) Fotocatalisadores após todas as etapas da síntese; f) Amostra E (5%)



Fonte: Autoria própria (2023)

**Tabela 5 -Códigos e composição dos fotocatalisadores sintetizados**

<b>Código da amostra</b>	<b>% (mol/mol) de Ag</b>	<b>% (mol/mol) de P25</b>	<b>Tratamento térmico</b>
<b>REF</b>	0,0	100,0	
<b>A</b>	0,0	100,0	X
<b>B</b>	0,1	99,9	X
<b>C</b>	1,0	99,0	X
<b>D</b>	2,0	98,0	X
<b>E</b>	5,0	95,0	X

Fonte: Autoria própria (2023)

### 4.3 Preparo da solução de EE2

Em reações fotocatalíticas, um dos parâmetros mais importantes a ser definido é a concentração do poluente que será submetido à reação de degradação. Na literatura, foram encontradas variadas concentrações do hormônio aplicadas em processos de fotocatalise heterogênea. Conquanto, neste trabalho foram definidos e empregados 10 mg L<sup>-1</sup> como concentração do EE2, conforme Wei et al. (2018). Para alcançar este valor, foi necessário empregar álcool etílico absoluto para compor o solvente, devido à baixa solubilidade do EE2 em água (4,8 mg L<sup>-1</sup>). Uma proporção volumétrica de 1:99 de etanol absoluto (99,5%) para água foi o suficiente para que fosse possível preparar a solução com a concentração desejada, sem a presença de sólidos em suspensão.

Ao definir a matriz na qual o analito poderia ser solubilizado na concentração desejada, aplicou-se o mesmo conceito para obter uma curva de calibração em HPLC. Foram preparadas 4 soluções com o hormônio seguindo às seguintes concentrações.

**Tabela 6 - Dados da curva de calibração de EE2**

<b>Concentração do EE2</b> <b>(mg L<sup>-1</sup>)</b>
12
10
8
6

Fonte: Autoria própria (2023)

Após isso, uma nova solução de EE2 10 mg L<sup>-1</sup> foi preparada. Pesou-se 15 mg do hormônio e solubilizou em 15 mL de álcool etílico absoluto (Dinâmica, 99,5%). Na

sequência, este volume foi vertido para um balão volumétrico de 1000 mL e adicionou-se água ultrapura até o menisco. Acompanhado deste processo, outro balão de 500 mL foi completado com água ultrapura para ser adicionado ao reator e obter a concentração previamente definida ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Este procedimento foi aplicado para se obter a solução inicial de EE2 para todas as reações fotocatalíticas. Entretanto, ao analisar os resultados obtidos na curva de calibração, não foi possível aplicá-la, pois não seguiu a lei de Lambert-Beer. Analisou-se a banda de  $\lambda_{\text{máx}}$  199 nm, porém, não foi possível obter correlação entre absorvância/concentração e comprimento de onda.

#### 4.4 Caracterização dos fotocatalisadores

##### 4.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os fotocatalisadores sintetizados foram analisados por meio do emprego de difratômetro de raios X (DRX) modelo Miniflex 600, Rigaku, com radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

Os difratogramas foram obtidos em intervalo de ângulo de Bragg de  $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem fixo de 1 s por passo em modo semicontínuo (*step scan*). Para a identificação das fases cristalinas, foi realizada por meio da comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente com o banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

##### 4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para se averiguar a morfologia dos fotocatalisadores. Já os detectores de energia dispersiva de raios X tiveram como função a análise da dispersão das nanopartículas de prata na superfície do suporte de  $\text{TiO}_2$  P25.

As análises foram conduzidas em microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, Modelo Vega3, ao qual é acoplado um detector de espectroscopia por energia

dispersiva, EDS (Oxford, x-Act), no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C<sup>2</sup>MMA) da UTFPR campus Ponta Grossa.

#### 4.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (EITF)

A técnica de EITR foi empregada para se identificar os grupamentos superficiais presentes nos fotocatalisadores. As análises foram realizadas em equipamento Perkin Elmer Frontier no modo transmitância, por meio da Reflectância Total Atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflection*), no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e número de acumulações igual a 64. Estas análises foram conduzidas no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

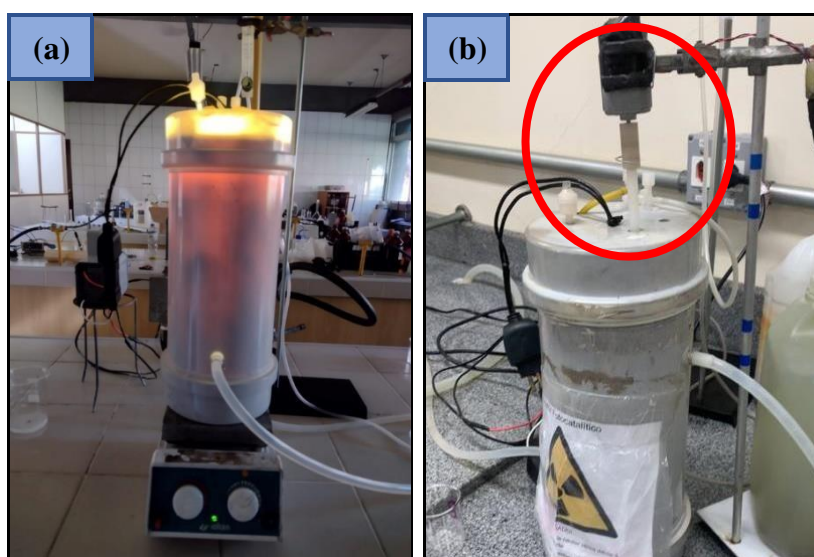
#### 4.4.4 Cromatografia líquida de alta eficiência com detector PDA UV-Vis (HPLC)

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para determinação da eficiência de remoção do hormônio pelos materiais sintetizados. As análises foram conduzidas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo LC920, Varian) na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco. As condições de análise foram baseadas no trabalho de Fuziki et al. (2022). Como fase estacionária, foi usada uma coluna C18 250 mm x 4,6 mm x 5 µm com porosidade de 170 Å. Já como fase móvel, empregou-se uma mistura composta por acetonitrila e água ultrapura na proporção de 45:55. O volume de amostra injetado foi de 20 µL. A determinação da concentração de EE2 foi realizada por meio da utilização de um detector UV-Vis em comprimento de onda de 225 nm.

#### 4.5 Degradação do hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) em meio aquoso empregando os fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub>

Os testes da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados para a degradação do hormônio EE2 foram conduzidos em uma unidade reacional de bancada do tipo bate-lada com capacidade de 2 L apresentada na Figura 14.

**Figura 14 - Unidade reacional empregada na reação de degradação fotocatalítica do hormônio EE2 em meio aquoso**



Fonte: Autoria própria (2022)

O reator é composto por um tubo cilíndrico externo construído em policloreto de vinila (PVC) com diâmetro de 150 mm e um tubo interno de borossilicato com diâmetro de 100 mm. A água percola por entre os dois tubos para manter a temperatura do reator constante. A fonte de radiação visível, uma lâmpada halógena (Osram – HQI-T 250 W/D PRO) com emissão na faixa espectral de 300 a 800 nm, fixada na tampa do reator também de PVC, foi posicionada no interior do tubo de borossilicato de tal forma que parte ficasse imersa no meio reacional líquido.

Os testes fotocatalíticos foram efetuados com volume de solução de 1,5 L e concentração do hormônio EE2 de 10 mg L<sup>-1</sup>. A concentração do fotocatalisador foi fixada em 1 g L<sup>-1</sup>. Para oxigenação do meio reacional, empregou-se um compressor de ar eletromagnético Resun Aco-002, e um medidor de vazão de ar (rotâmetro) MKB para ajustar a



vazão de ar a  $3 \text{ L min}^{-1}$ . Concomitantemente a isso, foi utilizada a agitação mecânica usando um aparato demonstrado na figura 14 (b).

O fotocatalisador foi adicionado ao meio reacional e, sob agitação mecânica na ausência de radiação, avaliou-se a capacidade de adsorção do hormônio pelo material. Alíquotas do meio reacional foram coletadas em intervalos de 15 min durante 60 min. Após esse período destinado à adsorção, as fontes de radiação e de oxigenação foram acionadas e, dessa forma, tiveram início os testes fotocatalíticos. As alíquotas foram coletadas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min após o início da fotocatalise. Esta metodologia foi replicada para os 5 fotocatalisadores sintetizados neste trabalho.

As alíquotas coletadas do meio reacional foram filtradas em membranas Durapore® de 13 mm e tamanho de poro de  $0,22 \mu\text{m}$  (Millipore®) de PVDF (fluoreto de polivinilideno) e analisadas por com

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

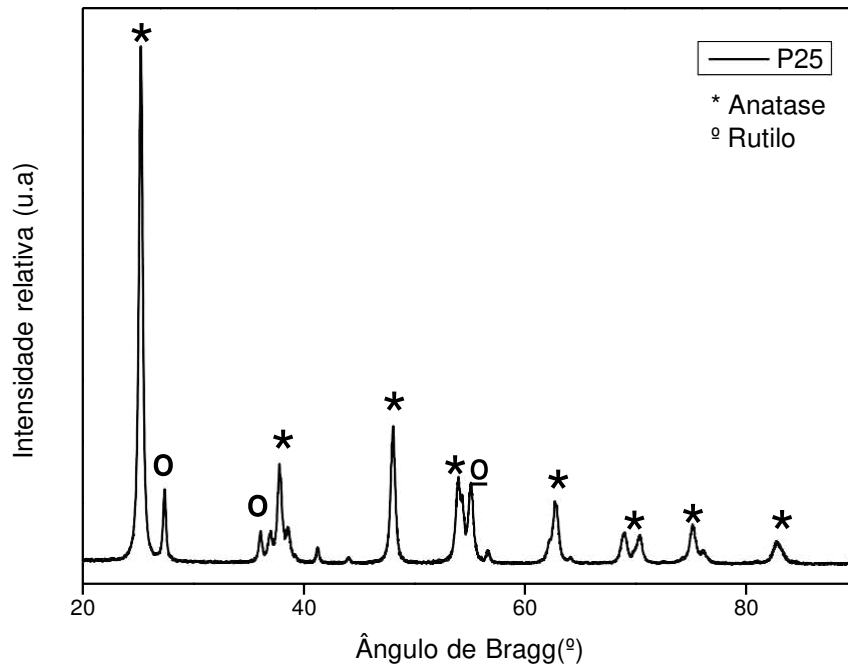
### 5.1 Caracterização dos fotocatalisadores

#### 5.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

Por meio da interpretação dos difratogramas de raios X dos materiais, pôde-se fazer algumas considerações a respeito dos materiais. Identificaram-se as fases cristalinas presentes em cada material, e foi possível observar a influência do aumento da proporção de prata nos catalisadores.

O material P-25 corresponde ao fotocatalisador comercial de  $\text{TiO}_2$ . No DRX deste material (Figura 15), observa-se a presença de duas fases cristalinas: anatase (JCPDS21-1272) e rutilo (JCPDS71-0650), sendo a primeira mais abundante em relação à segunda como demonstram os picos identificados na Figura 15. O polimorfo anatase apresenta picos mais intensos em  $25,3^\circ$  (sendo este o pico mais intenso do difratograma ou 100%);  $38,0^\circ$ ;  $48,0^\circ$ ;  $53^\circ$  e  $55^\circ$ . Por sua vez, os picos mais intensos da fase rutilo foram registrados em  $27,3^\circ$ ;  $36,0^\circ$  e  $54,1^\circ$ .

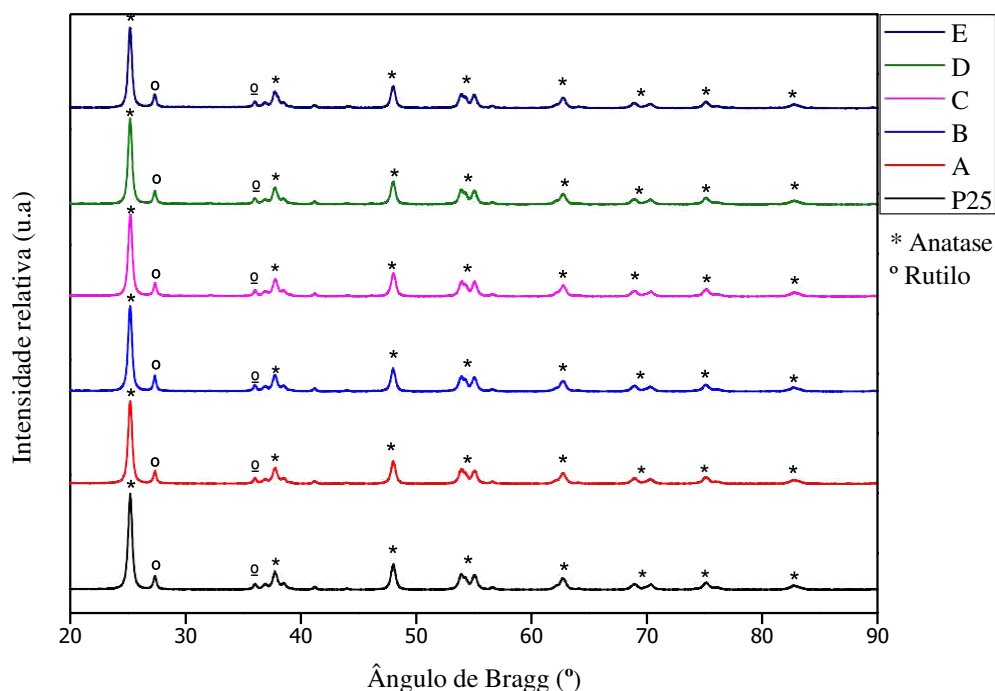
Para todos os materiais analisados por DRX e investigados, observou-se pouca ou nenhuma variação significativa na proporção e ângulos das fases polimórficas anatase e rutilo. Este comportamento pode ser elucidado pelo tratamento térmico brando ao qual esses materiais foram submetidos.

**Figura 15: Difratoograma de raios X do material P25**

**Fonte: Autoria própria (2023)**

A Figura 16 demonstra como o padrão das fases cristalinas referente ao  $\text{TiO}_2$  se mantém quase sem alterações nos difratogramas dos fotocatalisadores A, B, C, D e E.

Figura 16 - Difratomogramas de raios X dos fotocatalisadores A, B, C, D e E.



Fonte: Autoria própria (2023)

Por outro lado, a presença da prata depositada sobre o TiO<sub>2</sub> pode ser indicada com dificuldade devido à sobreposição de picos relacionados à prata e às fases cristalinas do TiO<sub>2</sub> (ZHANG et al., 2018). Uma alternativa foi subtrair os valores de intensidade relativa dos difratogramas com dos materiais com prata (amostras B, C, D e E) do difratograma da amostra A (apenas P-25 comercial submetido ao mesmo tratamento térmico das amostras com prata).

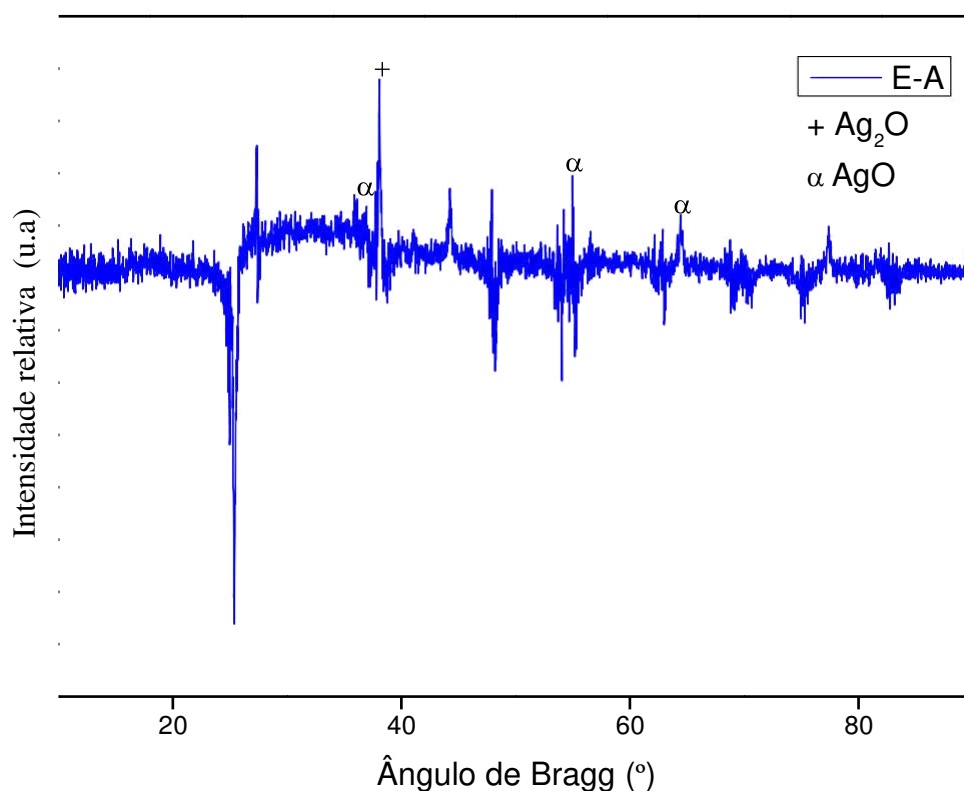
Desta forma, foi possível observar com mais nitidez quais picos dos difratogramas são, de fato, originados pela adição da prata ao fotocatalisador utilizado como suporte. Aplicando-se esta técnica, obteve-se a diferença entre os difratogramas das amostras com 5% de prata (E) e sem prata (A) submetidas ao mesmo tratamento térmico (Figura 17).

A presença da prata é capaz de deslocar alguns picos de intensidade correspondentes às fases cristalinas do TiO<sub>2</sub>, contudo, em valores de 2θ de 38,2°; 44,5°; 54,5° e 62,4° identificam-se sinais que correspondem ao difratograma da prata (ZHANG et al., 2018). Estes picos relacionados à prata podem indicar que a prata foi de fato depositada sobre o suporte P25 com diferentes fases, mas majoritariamente como óxido

de prata  $\text{Ag}_2\text{O}$  (PDF 76-393) e  $\text{AgO}$  (PDF 84-1108) (ZHANG et al., 2018), confirmando-se, dessa forma, que o metal foi associado ao suporte.

Os picos não identificados podem corresponder ao deslocamento das fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  como citado anteriormente.

**Figura 17 - Sinal obtido pela subtração dos difratogramas das amostras E e A.**



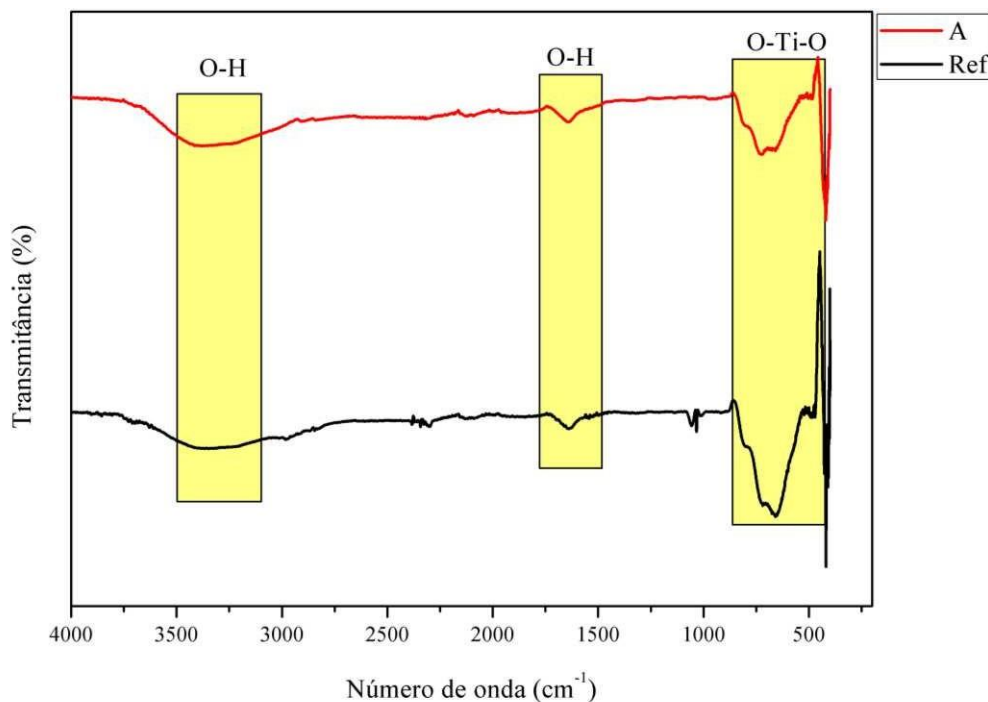
**Fonte: Autoria própria (2023)**

### 5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos fotocatalisadores obtidos encontram-se nas Figuras 18 e 19. Na Figura 18, estão os espectros das amostras REF e A, ou seja, aquelas que apresentam apenas o  $\text{TiO}_2$  em suas composições. Nos espectros de infravermelho dessas amostras, verifica-se a presença de uma banda em torno de  $3600\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  e outra em cerca de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , características de vibração de ligações O-H pertencentes a grupamento hidroxila, podendo corresponder ao processo de adsorção de moléculas de água na superfície dos materiais de  $\text{TiO}_2$  (KISSOUM et al., 2020). Outra banda ou perfil

de vibração observado está compreendido entre  $420\text{ cm}^{-1}$  e  $850\text{ cm}^{-1}$ , podendo ser atribuído a ligações de Ti-O-Ti (KRATOFIL KREHULA et al., 2019).

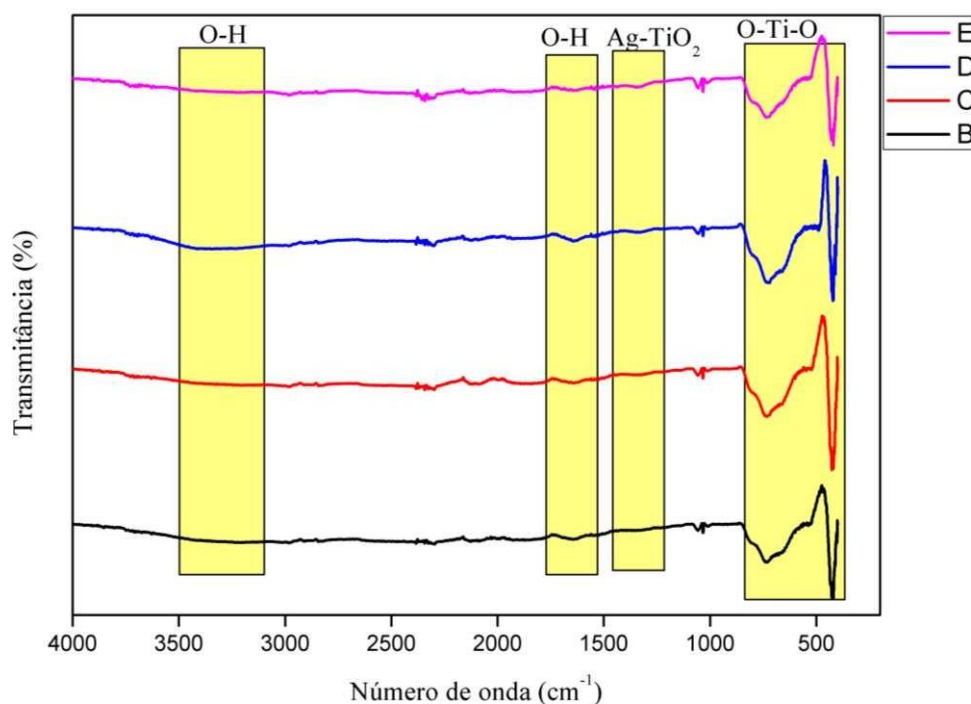
**Figura 18 – Espectros FTIR das amostras REF (P25) e A (0%)**



**Fonte: Autoria própria (2023)**

Para as amostras com prata, a Figura 19, apresenta os espectros dos fotocatalisadores que possuem o metal em sua composição, contudo, a sua presença não resultou em grandes alterações nos espectros, no entanto, é possível verificar uma banda pouco intensa em  $1350\text{ cm}^{-1}$  no espectro da amostra E (Ag/TiO<sub>2</sub> 5%) principalmente, sendo esta característica de ligações Ag-TiO<sub>2</sub>, confirmando a deposição da prata sob o material, corroborando os resultados de DRX (DESIATI; TASPIKA; SUGIARTI, 2019). Pressupõe-se que a banda mencionada é verificada, sobretudo, quando se há uma maior concentração deste metal dentre todos os produtos sintetizados, e isso seria mais fácil caso houvesse materiais com concentrações acima de 10% de Ag (ALSHARAEH et al., 2017).

Figura 19 - Espectros FTIR das amostras B (0,1%), C (1%), D (2%) e E (5%)

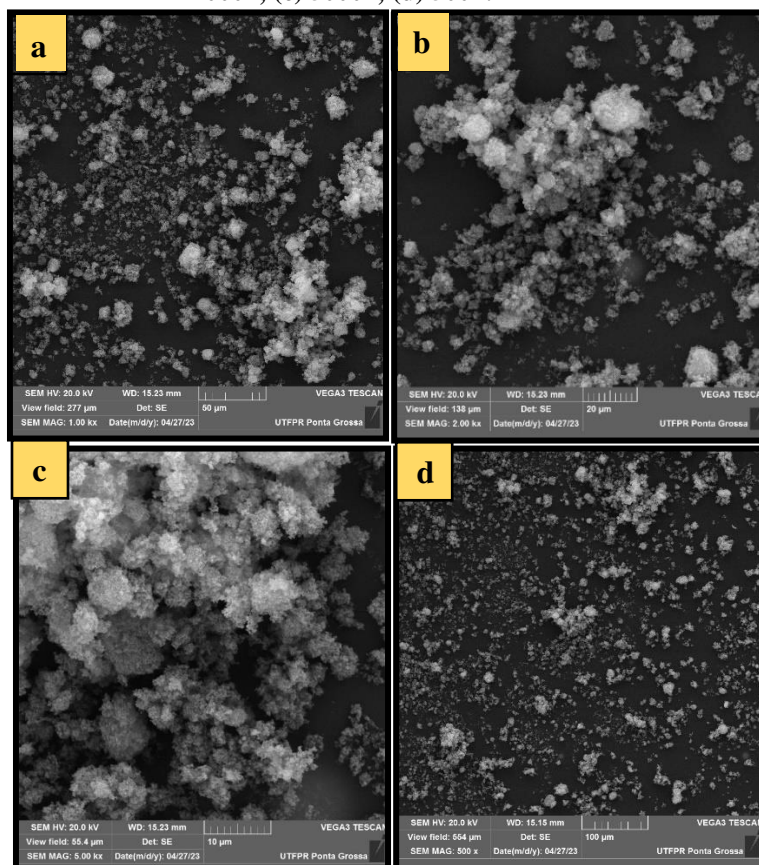


Fonte: Autoria própria (2023)

### 5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

Com o intuito de se observar a dispersão e proporção dos constituintes de cada amostra no que se refere à superfície, aplicou-se a técnica de MEV-EDS. Na Figura 20 (a), é possível observar a morfologia do material REF (P25). Também se verifica a heterogeneidade dos aglomerados que apresentam tamanhos variados.

Figura 20 - Imagens de MEV em diferentes níveis de aproximação microscópica; (a) 1000x; (b) 2000x; (c) 5000x; (d) 500x.

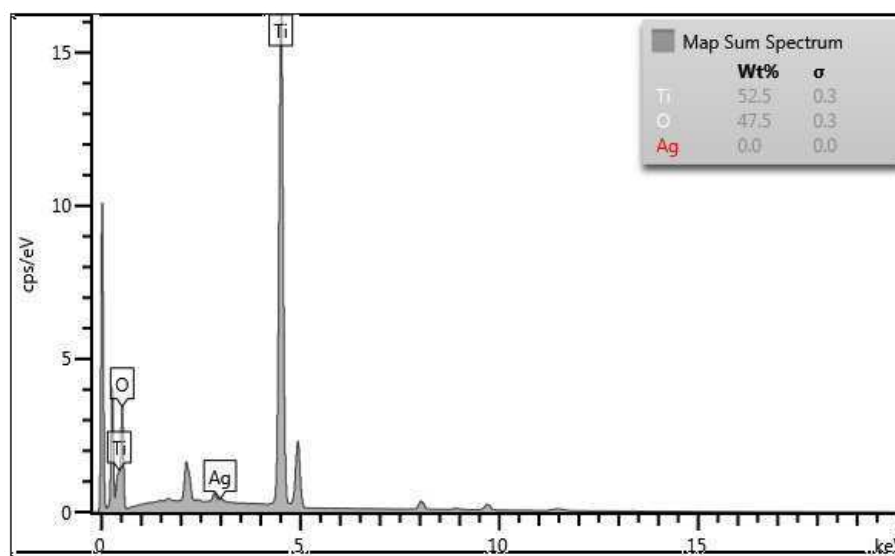


Fonte: Autoria própria (2023)

Na amostra A, ainda sem prata, que foi submetida a tratamento térmico, foram observados aglomerados maiores do que os da amostra citada anteriormente (REF). Além disso, o espectro EDS apresentado na Figura 21 confirma a ausência da prata e indica as proporções do titânio (52,5%) e oxigênio (47,5%) na amostra.



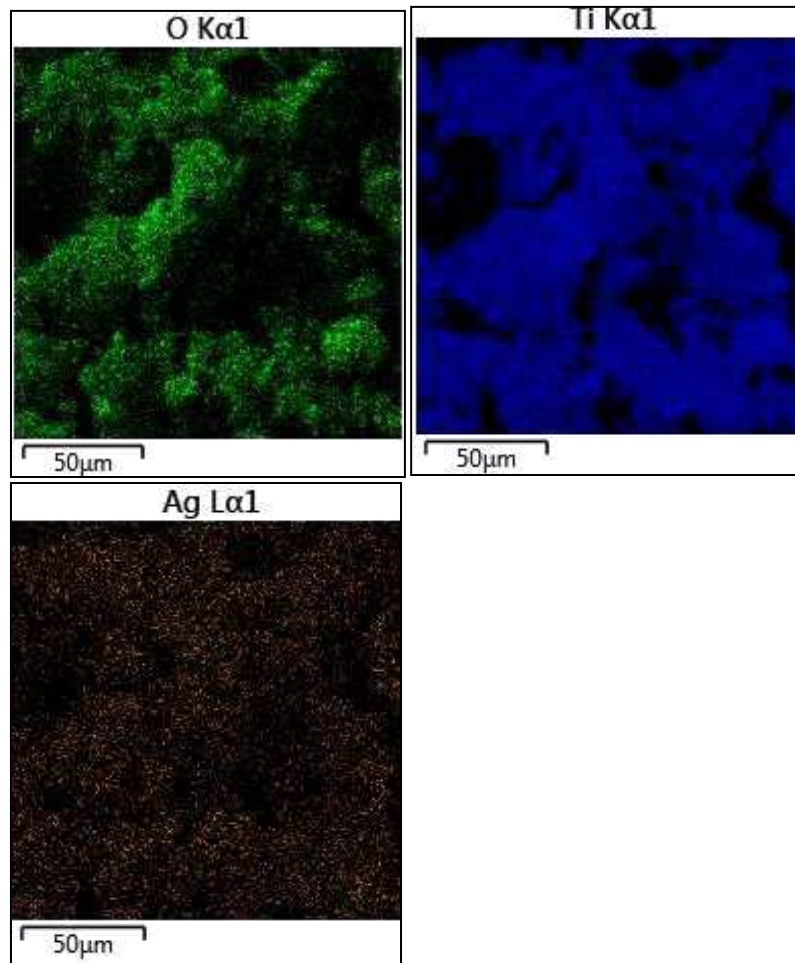
Figura 21- Espectro de EDS da amostra A



Fonte: Autoria própria (2023)

Em relação à amostra B, que já conta com 0,1% (mol/mol) de prata, é possível observar a dispersão do metal na superfície do fotocatalisador. Para esta amostra, conforme apresentado na Figura 22, observa-se dispersão homogênea pela superfície do  $\text{TiO}_2$ .

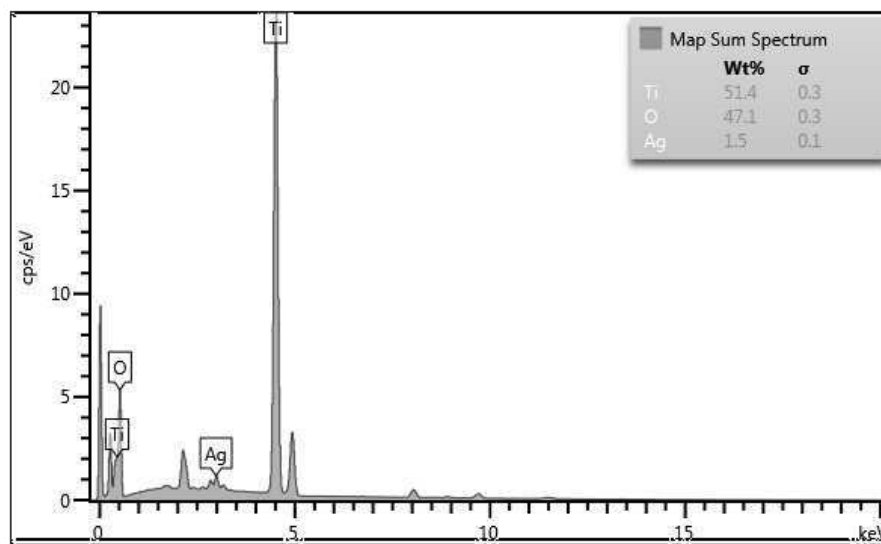
Figura 22 - Mapas de dispersão superficial dos elementos O, Ti e Ag



Fonte: Autoria própria (2023)

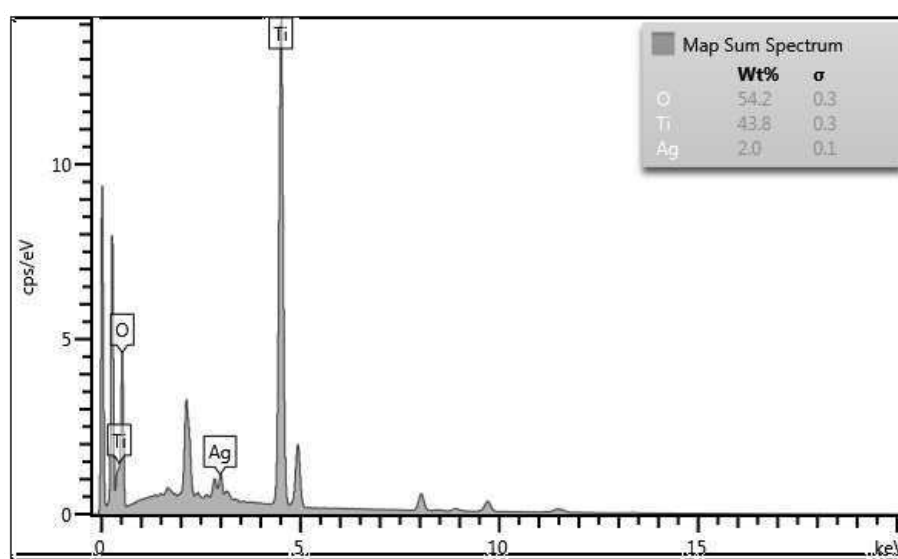
Os espectros de EDS das amostras C, D e E, nas Figuras 23, 24 e 25 sugerem a deposição da prata na superfície do  $\text{TiO}_2$  em teores semelhantes aos nominais. Estes espectros são elucidativos para demonstrar que de fato a prata foi depositada em concentrações semelhantes ao valor teórico esperado.

Figura 23 - Espectro de EDS da amostra C.



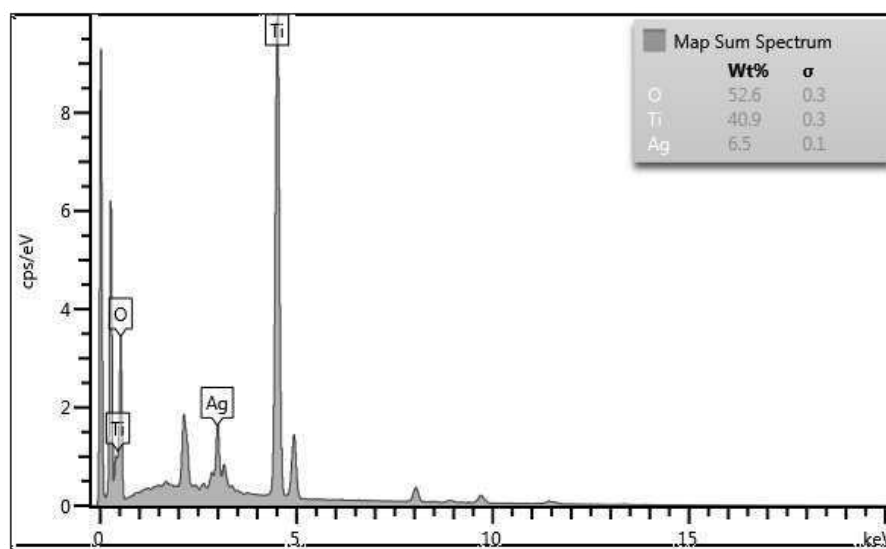
Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 24 - Espectro de EDS da amostra D



Fonte: Autoria própria (2023)

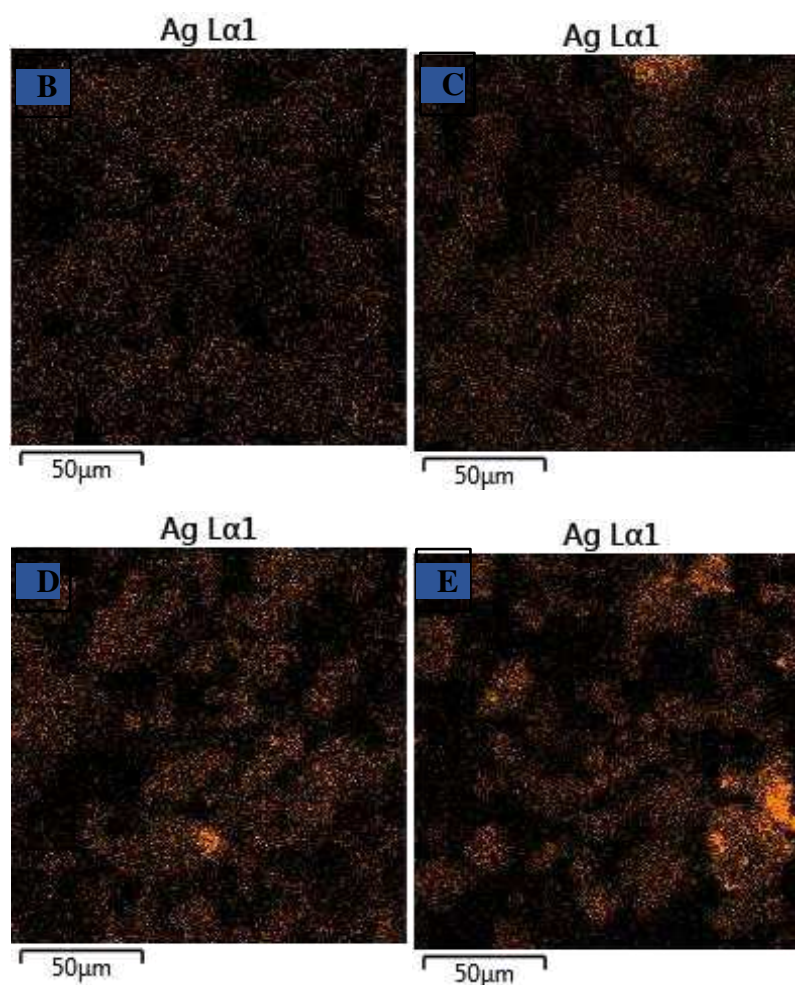
Figura 25 - Espectro de EDS da amostra E



Fonte: Autoria própria (2023)

A Figura 26 apresenta apenas a dispersão da prata na superfície dos fotocatalisadores que possuem em sua composição (amostras B, C, D e E). É possível observar que, à medida que a quantidade de prata foi aumentando, houve uma menor dispersão homogênea, sendo a amostra B a que apresentou dispersão mais uniforme comparada às outras. Em contrapartida, a amostra E (5%) apontou uma maior concentração do metal em uma mesma região da superfície.

Figura 26 - Espectros de dispersão de prata na superfície dos fotocatalisadores.



Fonte: Autoria própria (2023)

#### 5.1.4 Testes fotocatalíticos de degradação do hormônio EE2 sob radiação visível

. Durante a primeira hora do processo, ou seja, do tempo -60 (notação definida para indicar que no tempo 0 tem-se o início da reação de fotocatalise) ao tempo 0 caracteriza-se a etapa de adsorção.

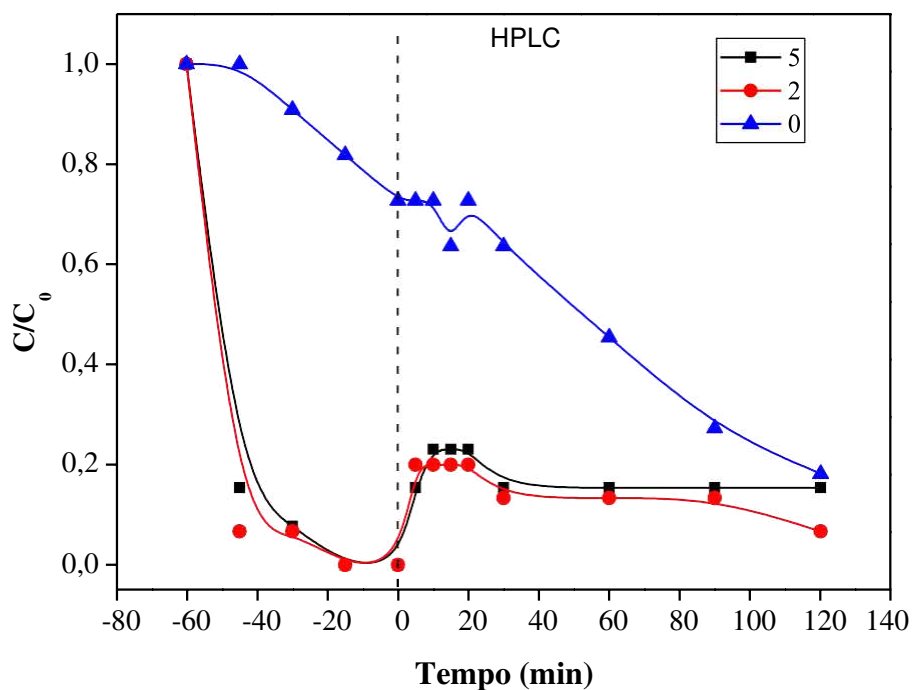
Nesta etapa, utilizando a técnica de HPLC, foi possível, conforme Figura 27, observar que a concentração inicial do hormônio EE2 diminuiu em torno de 90% ao ser submetido a fase de adsorção com os materiais que possuíam alguma quantidade de prata. Em contrapartida, o material A (0%Ag) demonstrou diminuição de apenas 30% da concentração inicial do EE2.

Correlacionando estes dados, pode-se afirmar que a presença da prata aprimora a capacidade do fotocatalisador de adsorver o contaminante emergente presente na matriz aquática.

A partir do tempo 0, a radiação visível foi acionada e a fotocatalise teve início. Ainda na Figura 27, foi possível observar, em cerca de 20 minutos de reação o aumento da concentração do EE2 no meio, isso pode ser explicado pela dessorção deste material causada pela luz.

Por fim, após 120 min (tempo de estudo), foi obtido, em média, 85% de remoção do EE2, após todo processo estudado.

**Figura 27 - Espectros de HPLC dos materiais A, D e E (0%, 2% e 5%, respectivamente)**



Fonte: Autoria própria (2023)

## 6. CONCLUSÃO

Por meio desse trabalho, foi possível observar que o método de impregnação utilizado para a síntese de fotocatalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> foi capaz de cumprir sua principal função. Ao analisar os difratogramas de raios X, ficou evidente que a prata se depositou sobre a superfície do material que serviu como suporte, contudo, houve fortes indícios da obtenção da prata associada ao oxigênio, gerando assim, óxidos de prata. Ainda, neste aspecto, compreendeu-se que, nas quantidades de prata analisadas, houve pouca alteração na composição cristalina do P25, mantendo, portanto, forte semelhança nas proporções da fase anatase e rutilo entre todos os materiais.

Além disso, a análise de FTIR das amostras indicou a presença de bandas correspondentes a ligações Ag e TiO<sub>2</sub>, indicando, de fato, a formação de ligações entre a prata oriunda do nitrato e o material de suporte, contudo esta técnica poderia ser mais eficaz na detecção de bandas referentes ao metal nobre se este estivesse em concentrações maiores.

As amostras D e E, com 2 e 5% de prata, respectivamente, não apresentaram homogeneidade na dispersão da prata sobre a superfície do fotocatalisador P25. Em contrapartida, as amostras B e C apresentaram maior equilíbrio de dispersão de prata, conferindo maior homogeneidade neste aspecto.

Atuando em contato com o hormônio EE2, os materiais com prata apresentaram ótima capacidade remoção do EE2 por adsorção, conforme HPLC, e alcançaram após a fotocatalise, remoção em torno de 85% do contaminante. O material sem prata, por sua vez, teve um processo de adsorção menos eficiente, porém, fotocatalítico melhor, alcançando remoção semelhante aos outros.

## REFERÊNCIAS

- ACAR, C.; DINCER, I.; ZAMFIRESCU, C. **A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production***International Journal of Energy Research* John Wiley and Sons Ltd, , 1 dez. 2014.
- ADYANI, S. H.; SOLEIMANI, E. Green synthesis of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO nanocomposites by Punica Granatum peel extract: Catalytic activity for reduction of organic pollutants. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 5, p. 2711–2730, 28 jan. 2019.
- AHMED, S. N.; HAIDER, W. **Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review***Nanotechnology*Institute of Physics Publishing, , 13 jun. 2018.
- AMETA, S. C. Introduction. In: **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. p. 1–12.
- ARCAND-HOY, L. D.; NIMROD, A. C.; BENSON, W. H. Endocrine-modulating substances in the environment: Estrogenic effects of pharmaceutical products. *International Journal of Toxicology*, v. 17, n. 2, p. 139–158, mar. 1998.
- AUGUGLIARO, V. et al. Heterogeneous photocatalysis and catalysis: An overview of their distinctive features. In: **Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 1–24.
- BARONTI, C. et al. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 24, p. 5059–5066, 15 dez. 2000.
- BARRIOS-ESTRADA, C. et al. **Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review***Science of the Total Environment*Elsevier B.V., , 15 jan. 2018.
- BASINA, M.; SELADI-SCHULMAN, J. **Endocrine System Overview Medically reviewed by What does the endocrine system do?** A DV ERTISEMENT. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.healthline.com/health/hormonal-imbalance#takeaway>>.
- BEHERA, S. K. et al. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4351–4360, 15 set. 2011.
- BICKLEY, R. I. et al. **A Structural Investigation of Titanium Dioxide**



- Photocatalysts**JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY. [s.l: s.n.].
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO MEIO AMBIENTE: EFEITOS E CONSEQÜÊNCIAS** *Quim. Nova*. [s.l: s.n.].
- BYRNE, J. A. et al. A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. *Molecules*, v. 20, n. 4, p. 5574–5615, 1 abr. 2015.
- CHAKHTOUNA, H. et al. Recent progress on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. *Environmental Science and Pollution Research*, 2 jun. 2021.
- CHAKHTOUNA, H. et al. Recent progress on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. [s.d.].
- CHENG, D. L. et al. **Bioprocessing for elimination antibiotics and hormones from swine wastewater***Science of the Total Environment*Elsevier B.V., , 15 abr. 2018.
- COMBALBERT, S.; HERNANDEZ-RAQUET, G. **Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure***Applied Microbiology and Biotechnology*, maio 2010.
- CONFORTI, P. A.; LUPANO, C. E. Comparative study of the starch digestibility of *Araucaria angustifolia* and *Araucaria araucana* seed flour. *Starch/Staerke*, v. 60, n. 3–4, p. 192–198, mar. 2008.
- CORMA, A.; GARCIA, H. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> for fuel production: Possibilities and challenges. *Journal of Catalysis*, v. 308, p. 168–175, 2013.
- CRUZ, E. P. DA et al. Pinhão coat extract encapsulated in starch ultrafine fibers: Thermal, antioxidant, and antimicrobial properties and in vitro biological digestion. *Journal of Food Science*, v. 86, n. 7, p. 2886–2897, 1 jul. 2021.
- DA CUNHA, D. L. et al. **Regulamentação do estrogênio sintético 17 $\alpha$ -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil***Cadernos de Saude Publica*Fundacao Oswaldo Cruz, , 2016.
- DA SILVA, S. M. et al. Inhibition of salivary and pancreatic  $\alpha$ -amylases by a pinhão coat (*araucaria angustifolia*) extract rich in condensed tannin. *Food Research International*, v. 56, p. 1–8, fev. 2014.
- DE, A.; VIALI, M. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE HORMÔNIOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTOS DE**

**EFLUENTES.** [s.l: s.n.].

DE FREITAS, T. B. et al. Antioxidants extraction from Pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) coats and application to zein films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 28–34, 1 mar. 2018.

DE FRETAS, C. M. et al. Casca de Pinhão como agente redutor e estabilizante para a síntese de Nanopartículas de Prata (NPsAg) de maneira ambientalmente sustentável. **Sociedade Brasileira de Química (SBQsul)**, 21 nov. 2019.

DE LA CRUZ, N. et al. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1947–1957, 15 abr. 2012.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, nov. 2011.

DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. **Brookite, the least known TiO<sub>2</sub> photocatalyst** Catalysts MDPI AG, , 18 jan. 2013.

EMBRAPA FLORESTAS. **Valor nutricional do Pinhão.** [s.l: s.n.].

ESCH, T. R.; GADACZEK, I.; BREDOW, T. Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase - A comparative DFT study. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 275–287, 1 jan. 2014.

FARTO, C. et al. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 18, n. 1, p. 6–0, 19 maio 2021.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, 7 abr. 2014.

FROEHNER, S. et al. Tracking anthropogenic inputs in Barigui River, Brazil using biomarkers. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 210, n. 1–4, p. 33–41, jul. 2010.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GAHLOT, S. et al. **Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> nanostructure.** AIP Conference Proceedings. **Anais...**2013.

- GONG, X. Q.; SELONI, A. First-principles study of the structures and energetics of stoichiometric brookite TiO<sub>2</sub> surfaces. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 23, 10 dez. 2007.
- GUO, Q. et al. **Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges** *Advanced Materials* Wiley-VCH Verlag, , 1 dez. 2019.
- HAMID, A. A.; ISSA, M. B.; NIZAR, N. N. A. Hormones. In: **Preparation and Processing of Religious and Cultural Foods**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 253–277.
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. **Review of the anatase to rutile phase transformation** *Journal of Materials Science*, fev. 2011.
- HITOKI, G. et al. **Mechano-catalytic overall water splitting on some mixed oxides** *Catalysis Today*. [s.l: s.n.].
- HOLLAND, K. **Sings and Symptoms of High Estrogen**.
- HOSHI IGLESIAS, A. **Introdução ao Acoplamento Cromatografia Líquida-Espectrometria de Massas**. [s.l: s.n.].
- HOSPITAL ISRAELITA ALBERT EINSTEIN. **Hormônios femininos: Jornada da mulher**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://jornadadamulher.einstein.br/2017/08/23/hormonios-femininos/>>. Acesso em: 19 jun. 2022.
- HUMAYUN, M. et al. **Modification strategies of TiO<sub>2</sub> for potential applications in photocatalysis: A critical review** *Green Chemistry Letters and Reviews* Taylor and Francis Ltd., , 3 abr. 2018.
- IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. **Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications** *Catalysts* MDPI AG, , 4 mar. 2013.
- INFRAESTRUTURA E MEIO AMBIENTE, S. **A importância do pinheiro-brasileiro**.
- KANAKARAJU, D. et al. **Recent progress of Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for wastewater treatment: Doping, co-doping, and green materials functionalization** *Applied Materials Today* Elsevier Ltd, , 1 jun. 2022.
- KAREN, M. S.; BORGES, A. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA INSTITUTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE TiO<sub>2</sub> DOPADO COM NITROGÊNIO**. [s.l: s.n.].
- KASE, R. et al. **Screening and risk management solutions for steroidal estrogens in**

**surface and wastewater** *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* Elsevier B.V., 1 maio 2018.

KHO, Y. K. et al. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The synergistic effect of anatase and rutile. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 6, p. 2821–2829, 18 fev. 2010.

KIDD, K. A. et al. **Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0609568104>.

KOEHNLEIN, E. A. et al. Antioxidant activities and phenolic compounds of raw and cooked Brazilian pinhão (*Araucaria angustifolia*) seeds. **African Journal of Food Science**, v. 6, n. 21, p. 512–518, 2012.

KSV, G. Green Synthesis of Iron Nanoparticles Using Green Tea leaves Extract. **Journal of Nanomedicine & Biotherapeutic Discovery**, v. 07, n. 01, 2017.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. **Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics** *Journal of Physical Chemistry A*, 24 nov. 2011.

KUMAR, V.; SHAH, M. P. Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment. In: **Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 1–31.

KUMARI, P. et al. **Engineering Schottky-like and heterojunction materials for enhanced photocatalysis performance - A review** *Materials Advances* Royal Society of Chemistry, 20 jan. 2022.

KUSTER, M. et al. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). **Journal of Hydrology**, v. 358, n. 1–2, p. 112–123, 30 ago. 2008.

LAI, K. M. et al. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 18, p. 3890–3894, 15 set. 2000.

LEE, A. J. et al. Characterization of the oxidative metabolites of 17 $\beta$ -estradiol and estrone formed by 15 selectively expressed human cytochrome P450 isoforms. **Endocrinology**, v. 144, n. 8, p. 3382–3398, 1 ago. 2003.

LENZI, G. G. et al. 17  $\alpha$ -Ethinylestradiol Degradation in Continuous Process by

Photocatalysis Using Ag/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Immobilized in Biopolymer as Catalyst. **Topics in Catalysis**, 23 maio 2022.

LI, W. C. **Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil***Environmental Pollution*, abr. 2014.

LIMA, E. C. et al. Adsorption of Cu(II) on Araucaria angustifolia wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 211–220, 9 fev. 2007.

LIU, R. et al. Solvothermal synthesized Ag-decorated TiO<sub>2</sub>/sepiolite composite with enhanced UV–vis and visible light photocatalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 266, p. 268–275, 1 ago. 2018.

LUO, Y. et al. **A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment***Science of the Total Environment* Elsevier B.V., , 1 mar. 2014.

MA, Y.; WANG, X.; LI, C. Charge separation promoted by phase junctions in photocatalysts. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 9, p. 1519–1527, 20 set. 2015.

MAO, H. et al. Facile synthesis of high-performance photocatalysts based on Ag/TiO<sub>2</sub> composites. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 12586–12589, 15 jun. 2019.

MARONEZE, M. M. et al. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

MATYSIK, S.; LIEBISCH, G. Quantification of steroid hormones in human serum by liquid chromatography-high resolution tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1526, p. 112–118, 1 dez. 2017.

MINISTERIO DA SAUDE DO BRASIL. **Assistencia em planejamento familiar: manual tecnico**. [s.l.] Brasil. Ministerio da Saude, 2002.

MOHAPATRA, T. et al. Green synthesized Ag-TiO<sub>2</sub> for degradation of organic dye through visible light driven photo-reactor and its kinetics. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 19, n. 9, p. 893–900, 1 set. 2021.

MOURA, F. C. C.; RIOS, R. D. F.; GALVÃO, B. R. L. Emerging contaminants removal by granular activated carbon obtained from residual Macauba biomass. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 26, p. 26482–26492, 1 set. 2018.

NEAVE, N. **Hormones and Behaviour : A Psychological Approach**. [s.l.: s.n.].

- NORMAN, A. W.; DEAN, M. C.; HENRY, H. L. **Hormones**. [s.l.: s.n.].
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, B. **Cerca de 79% das brasileiras usaram métodos contraceptivos em 2015**.
- PAWAR, R. C.; LEE, C. S. Basics of Photocatalysis. In: **Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 1–23.
- PERALTA, R. M. et al. **Biological activities and chemical constituents of Araucaria angustifolia: An effort to recover a species threatened by extinction** *Trends in Food Science and Technology* Elsevier Ltd, , 1 ago. 2016.
- PÉREZ-CAMPOS, E. F. Ethinylestradiol/dienogest in oral contraception. **Drugs**, v. 70, n. 6, p. 681–9, 16 abr. 2010.
- PFLUG, N. C.; ZURICH, E. **IDENTIFICATION OF BIOACTIVE PRODUCTS FROM ENVIRONMENTAL TRANSFORMATION OF STEROIDS**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/326325702>>.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, jan. 2006.
- PILLON, A. et al. In vivo bioluminescence imaging to evaluate estrogenic activities of endocrine disrupters. **Analytical Biochemistry**, v. 340, n. 2, p. 295–302, 15 maio 2005.
- PUBCHEM. **17 alpha ethinyl estradiol**. [s.l.: s.n.].
- QIANG, Z. et al. A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs). **Chemosphere**, v. 92, n. 8, p. 986–992, 2013.
- REGIDOR, P. A. Clinical relevance in present day hormonal contraception. **Hormone Molecular Biology and Clinical Investigation**, v. 37, n. 1, 2019.
- ROSTAMI-VARTOONI, A.; MORADI-SAADATMAND, A.; MAHDAVI, M. Catalytic reduction of organic pollutants using biosynthesized Ag/C/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite by red water and *Caesalpinia gilliesii* flower extract. **Materials Chemistry and Physics**, v. 219, p. 328–339, 1 nov. 2018.
- SADECK, S. **100 milhões de pessoas não têm coleta de esgoto no Brasil**.
- SCHNEIDER, J. et al. **Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Mechanisms and materials** *Chemical Reviews* American Chemical Society, , 8 out. 2014.
- SCHRÖDER, P. et al. Status of hormones and painkillers in wastewater effluents across

several European states—considerations for the EU watch list concerning estradiols and diclofenac. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 13, p. 12835–12866, 1 jul. 2016.

SCHWAMBACH, C.; SOBRINHO, G. C. **Fisiologia Vegetal - Introdução às Características, Funcionamento e Estruturas das Plantas e Interação com a Natureza**. São Paulo: [s.n.].

SHACKLETON, C. **Clinical steroid mass spectrometry: A 45-year history culminating in HPLC-MS/MS becoming an essential tool for patient diagnosis** **Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, ago. 2010.

SPADA, E. R. et al. Preparation, characterization and application of phase-pure anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles by new green route. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 22, p. 16932–16938, 1 nov. 2017.

SREEJA, S.; VIDYA SHETTY, K. Microbial disinfection of water with endotoxin degradation by photocatalysis using Ag@TiO<sub>2</sub> core shell nanoparticles. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 18, p. 18154–18164, 1 set. 2016.

STARLING, E. H. **College of Physicians of London on**. [s.l: s.n.].

TANG, Z. et al. **Occurrence and removal of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) in municipal wastewater treatment plants: Current status and challenges** **Chemosphere** Elsevier Ltd, , 1 maio 2021a.

TANG, Z. et al. A review of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) in surface water across 32 countries: Sources, concentrations, and potential estrogenic effects. **Journal of Environmental Management**, v. 292, 15 ago. 2021b.

TAUXE-WUERSCH, A. et al. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. **Water Research**, v. 39, n. 9, p. 1761–1772, 2005.

TERNES{, T. A. **OCCURRENCE OF DRUGS IN GERMAN SEWAGE TREATMENT PLANTS AND RIVERS\***. [s.l: s.n.].

TORDIN, C. **Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano**.

USEPA; OW; OST. **United States Environmental Protection Agency Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater From Nine Publicly Owned Treatment Works**. [s.l: s.n.].

VERMA, V. et al. A Review on Green Synthesis of TiO<sub>2</sub> NPs: Synthesis and Applications in Photocatalysis and Antimicrobial. **Polymers**, v. 14, n. 7, 1 abr. 2022.

VON SPERLING, M. **Urban wastewater treatment in Brazil**. [s.l: s.n.].

VOSGES, M.; BRAGUER, J. C.; COMBARNOUS, Y. Long-term exposure of male rats to low-dose ethinylestradiol (EE<sub>2</sub>) in drinking water: Effects on ponderal growth and on litter size of their progeny. **Reproductive Toxicology**, v. 25, n. 2, p. 161–168, fev. 2008.

WANG, Y. et al. **Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: An important environmental engineering material** *Journal of Environmental Sciences (China)* Chinese Academy of Sciences, , 1 nov. 2014.

WATSON, A. E.; THOMPSON, V. J. **Estrogens : Biochemistry, Therapeutic Uses and Physiological Effects**. [Hauppauge] New York]: Nova Science Publishers, Inc, 2013.

YU, C. P.; DEEB, R. A.; CHU, K. H. **Microbial degradation of steroidal estrogens** *Chemosphere* Elsevier Ltd, , 2013.

ZAMARCHI, F.; VIEIRA, I. C. Determination of paracetamol using a sensor based on green synthesis of silver nanoparticles in plant extract. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 196, 20 mar. 2021.

ZEB, A. **Concept, mechanism, and applications of phenolic antioxidants in foods** *Journal of Food Biochemistry* Blackwell Publishing Ltd, , 1 set. 2020.