

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENGENHARIA QUÍMICA

JÉSSYCA NATEL DE PAULA
SILVIA LETÍCIA HUGGLER

DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO ACETIL SALICÍLICO
UTILIZANDO CoO@TiO_2 COMO CATALISADOR.

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2019

JÉSSYCA NATEL DE PAULA

SILVIA LETÍCIA HUGGLER

**DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO ACETIL SALICÍLICO
UTILIZANDO CoO@TiO_2 COMO CATALISADOR.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, departamento de Engenharia Química.

Orientador: Prof^a. Dr.^a Giane Gonçalves Lenzi

PONTA GROSSA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

Degradação do ácido acetilsalicílico utilizando CoO@TiO_2 como catalisador

por

Jéssyca Natel de Paula
Sílvia Letícia Huggler

Monografia apresentada no dia 28 de novembro de 2019 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. Os candidatos foram arguidos pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)

MSc. Maria Eduarda Kounaris Fuziki.
(UTFPR)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

O termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso.

AGRADECIMENTOS

A nossa orientadora Giane Gonçalves Lenzi, por toda dedicação, ajuda e disponibilidade em desenvolver junto a nós esta pesquisa.

Aos engenheiros químicos Maria Eduarda Kounaris Fuziki e Eduardo Abreu por todo auxílio nos laboratórios e por sanarem nossas dúvidas.

Aos nossos pais, que sempre nos incentivaram a chegar até aqui e nos apoiaram nos momentos mais difíceis que passamos.

Aos membros da banca que aceitaram nosso convite.

RESUMO

HUGGLER, S. L.; PAULA, J. N. **Degradação do ácido acetilsalicílico utilizando CoO@TiO₂ como catalisador.** 2019. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

Certos poluentes, como fármacos, estão presentes em baixa concentração em recursos hídricos e apresentam resistência aos tratamentos convencionais realizados nas estações de tratamento de água. Tal situação gera uma preocupação ambiental pela falta de legislação que regule o limite tolerável do poluente em questão. Pensando nisso, este estudo avaliou a aplicação da fotocatalise heterogênea do ácido acetilsalicílico (AAS) como uma alternativa de tratamento não convencional da água, utilizando o catalisador core-shell CoO@TiO₂. Além disso, foi feita a comparação deste catalisador com outros quatro catalisadores diferentes (Nb₂O₅, TiO₂, TiO₂@Nb₂O₅ e Nb₂O₅@TiO₂), em busca do mais eficiente, ou seja, em busca daquele que apresentasse melhor remoção do fármaco, citado aqui como poluente emergente. A otimização de parâmetros como pH e concentração de catalisador também foi realizada. Os resultados indicam que o melhor catalisador foi o de Nb₂O₅@TiO₂, usado em concentração de 1g/L e em pH igual a 5. Nessa condição, a remoção foi de 38,9% da concentração inicial de AAS.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea, catalisadores core-shell, poluentes emergentes, dióxido de titânio, pentóxido de nióbio.

ABSTRACT

HUGGLER, S. L.; PAULA, J. N. **Degradação do ácido acetilsalicílico utilizando CoO@TiO₂ como catalisador.** 2019. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

Some pollutants, such as pharmacos, are present in low concentrations in water resources, and are resistant to conventional treatments performed in water treatment plants. This situation generates an environmental concern by the lack of legislation to regulate the tolerable limit of the pollutant in question. Thinking about it, this work studied the application of heterogeneous photocatalysis of acetylsalicylic acid (ASA) as an alternative of unconventional water treatment, using the core-shell CoO@TiO₂ catalyst, comparing this catalyst with other four different catalysts (Nb₂O₅, TiO₂, TiO₂@Nb₂O₅ and Nb₂O₅@TiO₂), in search of the most efficient, in other words, the one that has the best removal of the emerging pollutant, In addition to the optimization of parameters such as pH and catalyst concentration. The results indicate that the best catalyst was Nb₂O₅@TiO₂, used ata concentration of 1g/L and pH equal to 5. In this condition, removal was 38.9% of the initial ASA concentration.

Palavras-chave: Heterogeneous photocatalysis, core-shell catalysts, emerging pollutants, titanium dioxide, niobium pentoxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do ácido acetilsalicílico.....	17
Figura 2 - Processo esquemático de tratamento biológico por lama ativada	19
Figura 3 - Esquema ilustrativo da fotocatalise heterogênea	21
Figura 4 - Unidade Reacional.....	28
Figura 5 - Balança Analítica.....	32
Figura 6 - Banho ultratermostático	33
Figura 7 - Reator com solução	33
Figura 8 – Formação de bolhas da solução (vista frontal).....	34
Figura 9 - Formação de bolhas da solução (vista superior)	34
Figura 10 - Amostra após a secagem (vista frontal)	34
Figura 11 - Amostra após a secagem (vista superior).....	35
Figura 12 - Mufla.....	35
Figura 13 - Material calcinado	36
Figura 14 - Solução de óxido de cobalto e etanol absoluto em banho ultrassônico.....	36
Figura 15 - Material após agitação (gel)	37
Figura 16 - Material no rotoevaporador	37
Figura 17 - Material seco macerado após rotoevaporação	38
Figura 18 - Amostras no tempo 0 e 90 minutos	38

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Rampa de aquecimento até 500°C	25
Gráfico 2. Rampa de aquecimento até 600°C	26
Gráfico 3. Comparação entre fotólise e fotocátalise para diferentes catalisadores.....	40
Gráfico 4. Adsorção dos catalisadores.....	41
Gráfico 5. Comparação entre fotólise, fotocátalise e adsorção do fotocatalisador de maior atividade	42
Gráfico 6. Influência da quantidade de catalisador na degradação fotocatalítica do AAS	43
Gráfico 7. Influência do pH na degradação fotocatalítica do AAS	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados dos limites de quantificação para fármacos em água potável....	15
Tabela 2. Micropoluentes emergentes com subclasses e fontes	16
Tabela 3. Rampa de aquecimento.....	25
Tabela 4. Número de mol dos reagentes	31
Tabela 5. Volume a ser utilizado dos reagentes	31
Tabela 6. Massa em gramas dos reagentes.....	32
Tabela 7. Leitura de absorvância	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 GERAL	12
2.2 ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 POLUENTES EMERGENTES	13
3.2. FÁRMACOS COMO POLUENTES EMERGENTES	14
3.2.1 Ácido Acetilsalicílico	16
3.3 ALTERNATIVAS DE DEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES	17
3.3.1 Alternativas Convencionais	18
3.3.2 Alternativas não Convencionais	19
3.3.2.1 Fotocatálise Heterogênea	20
3.4 CATALISADORES	21
3.4.1 Catalisador de TiO ₂	22
3.4.2 Cobalto como promotor	22
3.5 SISTEMA CORE-SHELL	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 SÍNTESE DO CORE	24
4.2 TRATAMENTO TÉRMICO	24
4.3 SÍNTESE DA ESTRUTURA CORE-SHELL CoO@TiO ₂ (MÉTODO SOL-GEL)	26
4.4 TESTE PRELIMINAR	27
4.4.1 Avaliação da atividade do catalisador CoO@TiO ₂ sintetizado	27
4.5 TESTES DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AAS	27
4.5.1 Preparação da solução estoque	28
4.5.2 Teste fotocatalítico.	29
4.5.3 Teste de fotólise	29
4.5.4 Teste adsorção	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 CATALISADOR	31
5.1.1 Produção do CORE:	31
5.1.2 Método SOL-GEL	36
5.1.3 Avaliação da atividade fotocatalítica do catalisador CoO@TiO ₂	38

5.2 COMPARAÇÕES ENTRE OS CATALISADORES NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AAS	39
5.2.1 Comparação entre fotocatalise e fotólise	40
5.2.2 Comparação com a adsorção.....	41
5.2.3 Comparação entre fotocatalise, fotólise e adsorção.....	42
5.2.4 Efeito da massa de catalisador	42
5.2.5 Efeito do pH na degradação fotocatalítica	43
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
REFERÊNCIAS	46
APÊNDICE A	49

1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos domésticos, industriais e agrícolas tem tomado proporções crescentes, impulsionada pelo aumento populacional e expansão da indústria e agricultura. Tal situação, agravada pela urbanização desordenada, bem como pela baixa qualidade ou até mesmo ausência de tratamento desses resíduos, tem contribuído para aumentar a contaminação ambiental (DURIGAN *et al.*, 2012).

Essa expansão trouxe diversos impactos ambientais seja no solo, na atmosfera ou nas águas. Porém, da mesma maneira em que as consequências dessa contaminação vêm surgindo, a preocupação sobre elas também se torna algo constante.

Ao que se refere à contaminação hídrica, tem-se grande preocupação com relação a qualidade das águas, já que ela é um recurso indispensável na vida terrestre. A partir disto, discussões sobre reutilização, minimização de uso e tratamento de resíduos descartados em meio aquáticos, vem tomando força (MELO, *et al.*, 2008).

A principal porta de entrada desses poluentes em águas é através do esgoto, muitas vezes sem tratamento. Estudos mostram que um pouco mais de 20% dos municípios brasileiros realizam a coleta e o tratamento do esgoto doméstico, e mais de 47% dos municípios descartam o esgoto não coletado diretamente nas águas (MELO, *et al.*, 2008).

As águas onde os fármacos são descartados passam por tratamento nas ETA's, justamente para diminuir a presença desses poluentes emergentes no meio hídrico. Porém, muitos destes poluentes, entretanto são resistentes aos tratamentos empregados, gerando uma preocupação ambiental, já que não se sabe ao certo quais são os riscos que a presença dele nas águas pode causar ao ambiente e aos seres humanos.

Foi a partir dos anos 70 que a presença de fármacos em recursos hídricos tornou-se notável (MELO, *et al.*, 2008), porém apenas nos últimos 20 anos a proposta de degradação fotocatalítica heterogênea para estes poluentes tem sido estudada mais a fundo (VARGAS, *et al.*, 2017).

De acordo com Nogueira e Jardim (1997), os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm tomado força e importância ao longo dos anos, e se baseiam na geração de radicais hidroxila – agentes oxidantes. Eles são classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos e podem ter radicais hidroxila gerados com ou sem o uso de radiação ultravioleta. O exemplo mais comum do sistema homogêneo é a degradação catalítica por processo Fenton ou Foto-Fenton, e do sistema heterogêneo, pode-se citar o exemplo da degradação através de semicondutores de dióxido de titânio (TiO_2).

Os fármacos presentes no ambiente como micropoluentes de preocupação emergente são assim classificados por se apresentarem em baixas concentrações e por apresentarem grande resistência a tratamentos convencionais. Além disso, não há uma legislação que regule seu nível tolerável no ambiente aquático e no solo. As baixas concentrações podem ser vistas como um fator não facilitador para a degradação por processos convencionais. O uso de medicamentos é a fonte principal de contaminação, já que o organismo absorve somente uma porcentagem do princípio ativo, e elimina o que não é aproveitado por ele. Essa rota de contaminação pode ser aplicada tanto à excreção metabólica humana e veterinária (NASCIMENTO, 2017).

Muitos são os tipos de fármacos encontrados nos esgotos em geral, porém o medicamento mais receitado no mundo é o Ácido Acetilsalicílico que tem como função analgesia, além de ser antitérmico e anti-inflamatório. Sua degradação funciona da mesma forma que os demais, ou seja, assim como a maioria dos fármacos, ele não se degrada facilmente por processos convencionais. Desta maneira deseja-se estudar degradação fotocatalítica do ácido acetilsalicílico utilizando-se diferentes fotocatalisadores (CoO@TiO_2 , Nb_2O_5 , TiO_2 , $\text{TiO}_2@ \text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5@ \text{TiO}_2$) e em diferentes condições de pH e de concentração de catalisador.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar a degradação do ácido acetilsalicílico via fotocatalise heterogênea.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar um catalisador Core-Shell de CoO@TiO_2 .
- Degradar o ácido acetilsalicílico por meio da fotocatalise heterogênea empregando o catalisador produzido e comparar seu desempenho com o de outros 4 fotocatalisadores (Nb_2O_5 , TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{TiO}_2$).
- Avaliar o efeito do pH e da concentração de catalisador na remoção do ácido acetilsalicílico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUENTES EMERGENTES

Que a água é essencial para a vida na Terra, isso todos sabem, e é diante disso que a preocupação com a sua qualidade vem ganhando força e importância. O corpo humano é composto por, em torno, 60% de água que é utilizada para manter as funções vitais no organismo, por isso é fundamental que ocorra a ingestão de, em média, dois litros de água por dia, de acordo com o peso da pessoa. Além de ser necessária para a vida humana, a água também é importante na agricultura e em abastecimentos gerais de água, porém por conta da sua vasta aplicabilidade é de fácil contaminação tanto química quanto biológica, já que recebe a maioria da carga de rejeitos das indústrias e das próprias residências (SILVA e VALENTE-FERREIRA, 2017).

Para o consumo humano a água deve passar por tratamentos criteriosos, mas mesmo passando por diversos tipos de tratamentos antes de retornar às torneiras, eles não são suficientes para remover totalmente os fármacos, que aqui podem ser nomeados como micropoluentes emergentes. Dentre os contaminantes mais gerais, os mais comuns são os anticoncepcionais, fármacos de uso humano e veterinário (paracetamol e eritromicina, respectivamente), substâncias químicas (mercúrio, chumbo e cianeto, por exemplo), produtos de higiene pessoal (antissépticos de cremes dentais) e cosméticos (SILVA e VALENTE-FERREIRA, 2017).

Os contaminantes que estão presentes no meio analisado são ditos micropoluentes emergentes quando são detectados em pequenas quantidades, ou seja, para identificação é necessário o uso de técnicas mais sensíveis que detectem a toxicidade do poluente em microgramas e nanogramas por litro ($\mu\text{g/L}$ e ng/L) (VETTORELLO *et al.*, 2017).

O termo poluente emergente refere-se a uma ampla variedade de produtos químicos encontrados em matrizes ambientais e biológicas. Atualmente, não há controle ou monitoramento sob o descarte e futura presença no meio ambiente, mesmo podendo trazer riscos à saúde humana (COSTA JUNIOR *et al.*, 2014).

Estes contaminantes chegam ao receptor – humano ou animal – através da ingestão de água e podem gerar diversos malefícios a saúde humana e no meio ambiente em geral. Por exemplo, o sistema endócrino de peixes pode ser alterado; há surgimento de doenças crônicas; ocorrência de distúrbios metabólicos, entre outros (SILVA e VALENTE-FERREIRA, 2017).

Alguns resíduos, mesmo em baixas concentrações, podem ser detectados pelas estações de tratamento de esgoto e de água potável, do mar, subterrâneas e superficiais. Nesta última, a presença das concentrações é menor e devido a isso, os problemas crônicos ocasionados são maiores (BOGER *et al.*, 2015).

A legislação brasileira que visa padrões de potabilidade da água é vigorada na portaria do Ministério da Saúde nº 2914/11. A CONAMA 357/05 é a resolução que classifica os padrões de corpos de água e a CONAMA 430/11 fala sobre o lançamento de efluentes. As três não estabelecem nenhum tipo de limite no que diz respeito a rejeitos farmacêuticos, porém estabelecem parâmetros para outros contaminantes, como por exemplo: solventes, agrotóxicos, pesticidas e metais (BOGER *et al.*, 2015).

3.2. FÁRMACOS COMO POLUENTES EMERGENTES

Nos últimos anos é crescente a preocupação com o meio ambiente e a partir disso, com a saúde humana. O Brasil tem grande potencial para se desenvolver, porém ainda é precário em estudos que avaliam a qualidade das suas águas diante dos poluentes farmacêuticos. Desta forma, é importante um maior monitoramento da qualidade da água no Brasil. Essa preocupação vem do fato do descarte de fármacos em vias hídricas diretamente, ou então pelo não tratamento do esgoto lançado no rio (BOGER *et al.*, 2015).

O descarte incorreto desses fármacos gera riscos ao homem e ao meio ambiente, pois muitos desses fármacos não são totalmente degradados no tratamento da água ou do esgoto e muito menos são biodegradados pelo ambiente (BOGER *et al.*, 2015).

Na Holanda, um estudo visando à determinação dos limites toxicológicos de alguns fármacos em água potável, resultou nos valores mostrados na tabela 1 (BOGER *et al.*, 2015).

Tabela 1. Resultados dos limites de quantificação para fármacos em água potável.

Fármaco	Limites (µg/L)
Ácido Acetil Salicílico	25
Sulfametoxazol	75
Carbamazepina	50
Metoprolol	50
Diclofenaco	7,5
Bisoprolol	1
Bezafibrato	35
Eritromicina	15
Fenobibrato	1750
Ibuprofeno	150
Ácido Clofíbrico	30
Cloranfenicol	25

Fonte: Aatoria Própria, 2018.

Existem mais de três mil remédios ou substâncias químicas de uso humano e veterinário, dos mais diversos tipos, desde contraceptivos a antibióticos. Esses micropoluentes possuem diversas fontes, como mostrado na Tabela 2 (VETTORELLO *et al.*, 2017):

Tabela 2. Micropoluentes emergentes com subclasses e fontes

Tipo de Micro poluente	Subclasse	Fonte
Fármacos	Anti-inflamatórios, anticonvulsivos, antibióticos, analgésicos, estimulantes.	Esgoto doméstico, efluentes de hospital.
Produto de cuidado pessoal	Desinfetantes, repelentes, filtro solar.	Esgoto doméstico
Hormônios esteroides	Estrogênios	Esgoto doméstico
Agrotóxicos	Inseticidas, fungicidas, herbicidas.	Esgoto doméstico, escoamento superficial em áreas agrícolas.

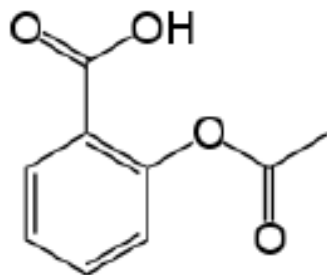
Fonte: Autoria Própria, 2018

Os fármacos que mais preocupam ultimamente são os que fazem parte das classes de antibióticos, hormônios e antidepressivos, porém há outras substâncias que vem crescendo o uso e por consequência sua contaminação, que também devem ser estudados para prevenção (COSTA JUNIOR *et al.*, 2014).

3.2.1 Ácido Acetilsalicílico

No ano de 1860 foi sintetizado pela primeira vez o que hoje é conhecido como ácido acetilsalicílico (AAS), porém só no ano de 1899 a Bayer – laboratório alemão farmacêutico – patenteou e então, em 1900 lançou o medicamento em forma de tabletes ao mercado (PASSOS, 2018).

A estrutura do ácido acetilsalicílico (AAS) é apresentada abaixo na Figura 1. O AAS é um fármaco com várias funções: desde anti-inflamatória e analgésica até antiplaquetária. Este medicamento pode ser encontrado em efluentes hospitalares e domésticos nas suas formas de metabólito ou de seu principio ativo (NASCIMENTO, 2017).

Figura 1 - Estrutura do ácido acetilsalicílico

Fonte: Nascimento (2017).

A grande maioria dos fármacos prescritos no mundo é da classe de anti-inflamatórios não esteroides (AINE) e dentre eles, o ácido acetilsalicílico (AAS) é um dos mais consumidos (COUTO *et al.*, 2010). Pó branco em forma de cristais é a maneira como este fármaco se apresenta na sua forma mais pura. Além disso, o AAS é caracterizado por ser solúvel em álcool, porém pouco solúvel em água (PASSOS, 2018).

Na cidade de Curitiba, no Paraná, em meados dos anos 2000 realizou-se uma pesquisa a qual trouxe informações a respeito do consumo de fármacos pela população idosa. Cerca de sessenta pessoas com idade igual ou superior a sessenta anos foram selecionadas através de um inquérito domiciliar para a pesquisa. Com as respostas obtidas pode-se perceber que tanto analgésicos como anti-inflamatórios são amplamente usados por eles (PENTEADO *et al.*, 2000).

O uso do AAS pode gerar diversas complicações médicas, como úlceras (gástricas e duodenais), gastrites e efeitos negativos no rim. Além disso, ele pode impedir que as plaquetas auxiliem na coagulação sanguínea, pois inviabiliza sua ação coagulante (NASCIMENTO, 2017). A síndrome de Reye, que pode levar a um edema cerebral, pode se desenvolver em indivíduos que fazem uso do medicamento durante a manifestação da catapora no seu organismo (NASCIMENTO, 2017).

3.3 ALTERNATIVAS DE DEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

Muitos dos compostos presentes na água são removidos por processos convencionais de tratamento realizados pelas Estações de

Tratamento de Águas Residuais (ETARS), porém essas estações apesar de remover matérias orgânicas dissolvidas, sólidos em suspensão e patogênicos, removem poucos poluentes que possuem concentrações baixas, característica a qual se encontra os fármacos como antibióticos, anti-inflamatórios não esteróides ou hormônios esteróides que chegam a atingir frações de mg/L (MIRANDA,2014).

Portanto, de acordo com Trojanowicz (2012), nos últimos anos houve uma crescente atenção no desenvolvimento de processos avançados de oxidação como um método de decomposição de produtos farmacêuticos em águas residuais muito mais eficiente e rentável.

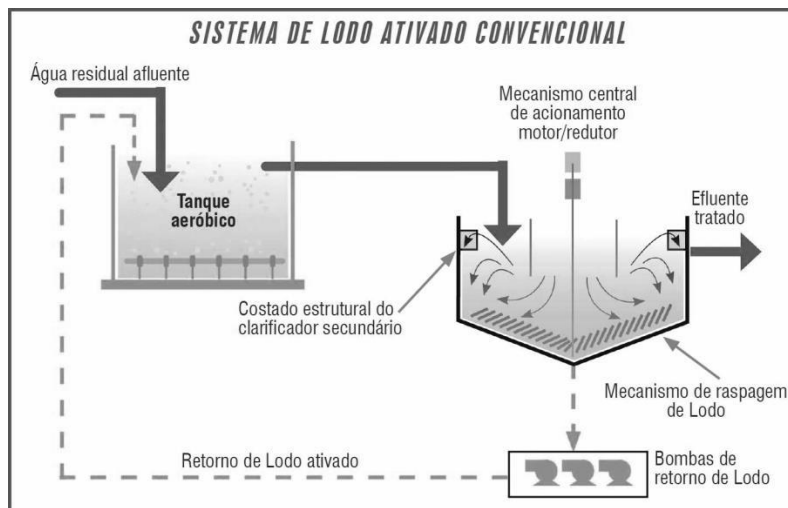
3.3.1 Alternativas Convencionais

Como citado anteriormente por Miranda (2014) um dos processos convencionais aplicados para a remoção de poluentes nas águas é o tratamento das ETA's (em alguns casos, nas ETA's também podem ser realizados tratamentos não convencionais através de terciários). A eficiência de remoção dos fármacos em específico pode variar entre cada ETA's, devido à dependência de vários fatores como temperatura, tipo de tratamento e condições de operação.

No geral, os poluentes são removidos por processos físicos, químicos e biológicos: o pré-tratamento e o tratamento primário, que removem os sólidos de grandes dimensões, os sólidos sedimentares, gordura e pouca matéria orgânica dissolvida, e logo em seguida, o tratamento secundário (biológico) onde se remove a matéria orgânica facilmente biodegradável através de micro-organismos que se desenvolveram nas águas residuais.

Um dos tratamentos biológicos utilizados é o sistema de lodo ativado, porque produzem efluentes com padrões de qualidade e custo de operação e manutenção razoáveis (MIRANDA, 2014). Pode-se observar o processo na Figura 2:

Figura 2 - Processo esquemático de tratamento biológico por lama ativada



Fonte: Química.com.br (2012).

O sistema basicamente é composto por um reator aeróbico onde há um crescimento de micro-organismos em suspensão, ocorrendo à degradação da matéria orgânica em um sedimentador secundário, que remove posteriormente o lodo (MIRANDA, 2014).

Silva e Ferreira (2017) afirmam que as maiorias dos contaminantes não sofrem degradação durante os processos de tratamento, mostrando a ineficiência da eliminação completa dos poluentes emergentes. Existe a crescente necessidade de novos testes pra detecção e eliminação de tais poluentes nas águas, já que não são eliminados de maneira convencional.

3.3.2 Alternativas não Convencionais

Devido à resistência de alguns poluentes em degradar durante o tratamento biológico, surgiu como alternativa os processos oxidativos avançados (POAs).

Neste processo se utiliza oxidantes químicos não seletivos, como radicais de hidroxila orgânicos e inorgânicos, na presença de luz ultravioleta em pH ácido, com comprimento de onda geralmente superior a 254nm, gerando um produto intermediário muito mais biodegradável (NASCIMENTO, 2017), isso acontece pois o radical de hidroxila, possui alto poder oxidante promovendo a degradação rapidamente (SILVA, 2012).

De acordo com Nascimento (2017), os POAs possuem duas classificações: homogêneos ou heterogêneos. O processo homogêneo é utilizado em efluentes líquidos e degradam os poluentes por fotólise direta, ozônio (O_3) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de luz ultravioleta, esse processo é chamado de reações de Fenton e Foto-Fenton.

Já no processo heterogêneo, existe a necessidade de se empregar catalisadores sólidos, semicondutores, que aumentam a velocidade da reação e atingem o equilíbrio térmico sem sofrer alteração química (SILVA, 2012).

3.3.2.1 Fotocatálise Heterogênea

Na década de setenta, surgiu a ideia de se produzir combustíveis a partir de materiais baratos, gerando estudos a cerca de células fotoeletroquímicas para transformar a energia solar em química (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

Porém apenas em 1972, depois do trabalho de Fujishima e Honda tratando sobre a oxidação da água em suspensão de dióxido de titânio, irradiado em uma célula fotoeletroquímica, que gerava hidrogênio e oxigênio, surgiram diversas pesquisas para se entender a fundo os processos fotocatalíticos que envolviam a oxidação da água.

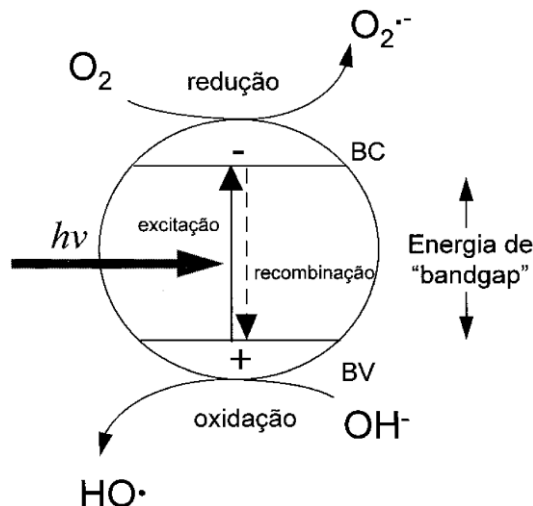
A fotocatalise heterogênea segundo Nogueira e Jardim (1997), envolve a ativação de um semicondutor, normalmente o dióxido de titânio (TiO_2), por luz solar ou artificial.

O semicondutor é caracterizado por duas regiões energéticas, as bandas de valência (BV), que possuem energia mais baixa, e as bandas de condução (BC), que possuem energia mais alta.

Na região da banda de valência, os elétrons não se movimentam livremente devido a baixa energia. Já na banda de condução, os elétrons estão livres e acabam gerando uma condutividade elétrica parecida com a dos metais. Entre as duas regiões há outra região chamada de “bandgap” que também possui uma energia, chamada de energia de “bandgap” (TERAN, 2014).

A energia de “bandgap” é a energia mínima para excitar um elétron e promovê-lo da banda de menor energia para a de maior energia. Essa promoção pode ser visualizada na Figura 3.

Figura 3 - Esquema ilustrativo da fotocatalise heterogênea



Fonte: Instituto de Química da Unicamp (1997).

Pode-se observar que quando ocorre a absorção de fótons com energia superior a carga do “bandgap”, um elétron da banda de valência sob irradiação, se promove para a banda de condução, gerando uma lacuna bastante positiva (H^+) na banda de valência, esse potencial positivo acaba gerando radicais de OH^- . Em outras palavras, a lacuna é um sítio oxidante e redutor que acaba catalisando as reações químicas, oxidando os compostos orgânicos e reduzindo os metais dissolvidos ou qualquer outra espécie presente.

3.4 CATALISADORES

Os catalisadores são utilizados há mais de 2000 anos, desde a fabricação de vinho, pão e queijo, mostrando um grande papel no setor econômico e sendo utilizado até hoje em grandes quantidades no refino do petróleo e em indústrias químicas (FOGLER, 2009).

Um catalisador é uma substância que altera a velocidade de reação devido à mudança do mecanismo reacional, não afetando seu equilíbrio e não sendo consumido no processo (FOGLER, 2009).

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), um semicondutor é uma classificação de catalisador que leva em conta sua condutividade elétrica, pois

o nível energético entre as bandas é descontínuo, mas não impede que exista a promoção de um elétron para a banda superior, gerando uma condutividade elétrica.

Existem diversos semicondutores além do dióxido de titânio (TiO_2), como o óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (FeO_3) e o trióxido de tungstênio (WO_3), por exemplo, que agem nos processos de oxidação e redução na presença de luz. Porém o TiO_2 é o mais estudado, por possuir características de não toxicidade, estabilidade química e ampla faixa de pH (TERAN, 2014).

3.4.1 Catalisador de TiO_2

O catalisador de TiO_2 , além das características já citadas, é inerte biologicamente e quimicamente, insolúvel em água além de possuir resistência a corrosão física e química, o que o ajuda a ser o catalisador mais empregado nos processos fotocatalíticos heterogêneos.

O dióxido de titânio é comumente encontrado na natureza na forma de bruquita, anatase e rutilo que, de acordo com Nogueira e Jardim (1997), é inativa para a fotodegradação. A estrutura cristalina que apresenta melhor atividade fotocatalítica é a anatase já que possui uma energia de bandgap em torno de 3,2 eV, conferindo eficácia em radiações de até 385nm, isso quer dizer que não é possível utiliza-lo sob a irradiação visível (SILVA, 2012).

3.4.2 Cobalto como promotor

Os compostos adicionados sobre o catalisador são chamados de promotores, e tem como objetivo alterar sua característica inicial. Em geral os promotores são adicionados em pequenas quantidades e nem sempre são ativos cataliticamente. Existem diversas classificações dos tipos de promotores, porém as duas principais são os promotores estruturais e os promotores eletrônicos (CARVALHO, 2014).

Os promotores estruturais, de acordo com Carvalho (2014) influenciam na dispersão do catalisador sobre o suporte, pois evitam a aglomeração dos cristais metálicos gerando uma elevação na área metálica e no número de sítios ativos. Já os promotores eletrônicos, formam uma interação química

entre promotor e o catalisador que acaba influenciando a seletividade e na atividade do catalisador.

O cobalto é considerado um eficiente catalisador, pois permite um alto rendimento em hidrocarbonetos de cadeias longas, e uma baixa produção de compostos oxigenados além da alta estabilidade sob condições operacionais e baixa tendência de formação de carbetos.

3.5 SISTEMA CORE-SHELL

De acordo com Neris (2014) o sistema “core@shell” surgiu como alternativa para favorecer a atividade catalítica ou facilitar a remoção do catalisador em uma reação. Ele consiste basicamente na cobertura total de um material por outro, ou seja, um material é encapsulado por outro, gerando um composto misto nanoparticulado dando origem a um sistema denominado “núcleo@camada”.

Normalmente, o sistema “core@shell” é formado por materiais onde um apresenta uma certa atividade catalítica, e outro possua uma grande área superficial ou que apresente uma certa propriedade magnética, visando melhorar as propriedades iniciais já encontradas.

Como o próprio nome já diz, o sistema “núcleo@camada”, é formado por uma estrutura interna (núcleo) que é envolvida por outra camada de outro material (casca), favorecendo a fotocatalise, pois quando ocorre a combinação de materiais magnéticos, o processo de separação ocorre de maneira muito mais fácil (SCHREINER *et al.*, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do Catalisador CoO@TiO₂

O catalisador será preparado em duas etapas sendo:

- 1- Síntese do Core (CoO);
- 2- Recobrimento do material core para obtenção do material Core-Shell (CoO@TiO₂).

4.1 SÍNTESE DO CORE

Para a síntese do óxido de Cobalto (CoO), inicialmente, foram preparadas duas soluções: a primeira de concentração $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e a segunda com concentração de 1 mol L^{-1} de ácido cítrico (AC), ambas utilizando água ultrapura (Miili-Q®). As quantidades necessárias de cada reagente foram calculadas levando-se em consideração um excesso de 10% na quantidade de ácido cítrico para garantir que a totalidade do metal fosse complexada na forma de citrato de cobalto. Logo, a razão molar de AC/M foi de 1,1:1, sendo "M" a solução contendo o metal a ser complexado. Os cálculos realizados para determinação das massas e volumes de reagentes necessários para a síntese são apresentados no Apêndice A.

A síntese do core foi conduzida em um reator de vidro conectado a um banho ultratermostático, destinado ao controle de temperatura da reação. Com o reator já pronto, fez-se então dentro dele a mistura dos volumes determinados das soluções de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de ácido cítrico (Apêndice A), à temperatura ambiente. Em seguida, ajustou-se o set point do banho ultratermostático e submeteu-se a solução ao aquecimento de 60°C , deixando-a reagir a esta temperatura por 30 minutos, sob agitação. Passados os 30 minutos, o set point do equipamento foi novamente ajustado, desta vez para a temperatura de 90°C e adicionou-se o etilenoglicol em uma proporção molar ácido cítrico:etilenoglicol de 1,5:1 de maneira gradativa.

A solução permaneceu em agitação até que se observou a formação de bolhas, indicando a liberação de gás. Quando esta fase se iniciou, retirou-se a barra magnética. Por fim, quando a formação de bolhas cessou, ocorreu a formação da resina polimérica. A formação da resina se deu por meio de uma reação de poliesterificação entre o citrato de cobalto e o etilenoglicol. Em seguida foi realizado o tratamento térmico.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Para eliminar a água e outros resíduos da síntese, o material (core, shell) foi colocado para secagem em estufa por 15 horas a 110°C . Após a secagem, a amostra foi homogeneizada (macerada), obtendo-se a

granulometria adequada para a etapa posterior de calcinação. Em seguida, o material foi calcinado, seguindo a rampa de aquecimento apresentada na Tabela 3, com taxa de aquecimento de 1°C por minuto e temperatura final de 600°C.

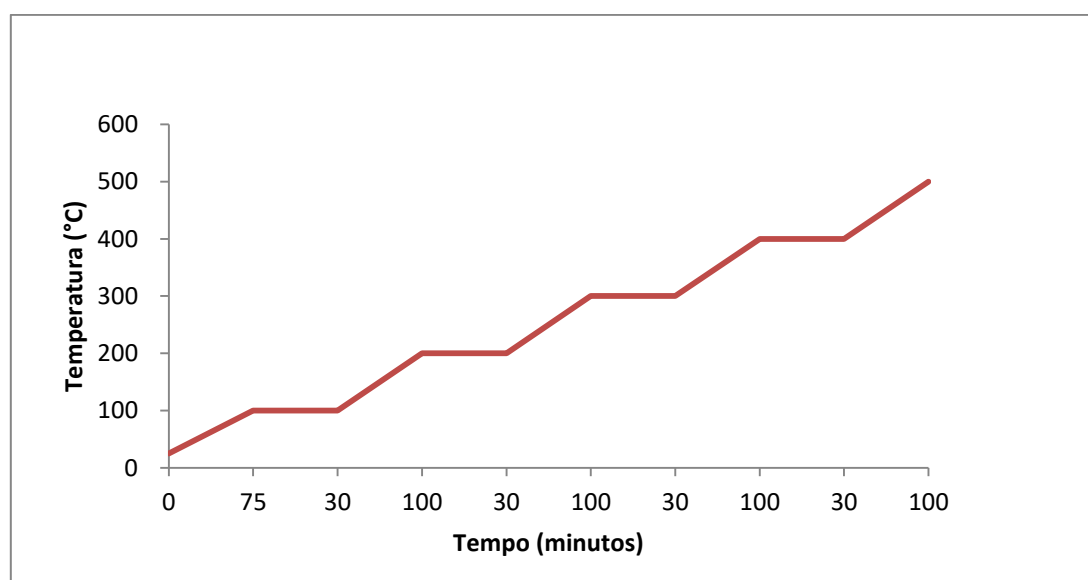
Tabela 3. Rampa de aquecimento

Temperatura (°C)	Tempo (horas)
25 a 100	0,5
100 a 200	0,5
200 a 300	0,5
300 a 400	0,5
400 a 500	0,5
500 a 600	2

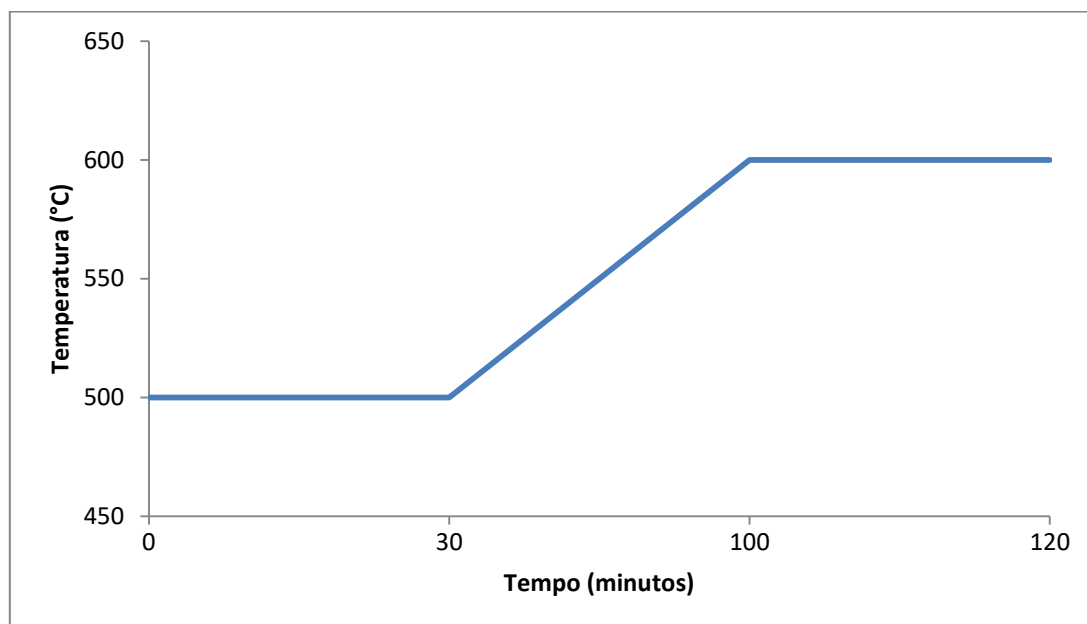
Fonte: Autoria Própria (2019)

A aplicação da rampa de aquecimento pode ser verificada de acordo com o Gráfico 1 e Gráfico 2. Essa fase é denominada de tratamento térmico, feita no experimento para eliminar água, resíduos e materiais orgânicos presentes. Fez-se em duas etapas realizadas em sequência: a primeira de 20°C até 500°C e a segunda de 500°C a 600°C, devido à capacidade do equipamento.

Gráfico 1. Rampa de aquecimento até 500°C



Fonte: Autoria Própria (2019)

Gráfico 2. Rampa de aquecimento até 600°C

Fonte: Autoria Própria (2019)

4.3 SÍNTESE DA ESTRUTURA CORE-SHELL CoO@TiO_2 (MÉTODO SOL-GEL)

Para a síntese das partículas de CoO@TiO_2 , utilizou-se o método da mistura química (sol-gel). Inicialmente, 0,9883 gramas de material *core* previamente sintetizado (CoO) foi dispersa em 32mL de etanol absoluto em um balão volumétrico de fundo redondo de 3 bocas. Essa suspensão foi então deixada no banho ultrassônico por cerca de 10 minutos. Depois de 10 minutos, retirou-se a suspensão do banho ultrassônico e adicionou-se ao balão volumétrico de fundo redondo de 3 bocas uma barra magnética, que será usado na próxima etapa. Além disso, adicionou-se, aos poucos, 21 mL de isopropóxido de titânio em atmosfera inerte de argônio. É indispensável o uso da atmosfera inerte a fim de se evitar a precipitação indesejada do precursor.

Enquanto o balão de 3 furos permanecia na atmosfera inerte, preparou-se uma nova solução misturando 32 mL de etanol absoluto, 3 mL de água ultra pura e 0,25 mL de ácido nítrico e agitou-se por 5 minutos. Esta solução foi então adicionada sobre a primeira solução à atmosfera inerte. Após este procedimento, removeu-se o balão da atmosfera inerte de argônio para colocá-lo em agitação por 5 minutos, o que resultou em um gel.

Reservou-se o material obtido e submeteu-se o mesmo ao envelhecimento por 24 horas, em local longe da luz do sol, para que não houvesse interferências.

A etapa seguinte consistiu na eliminação da água presente no meio reacional. Fez-se a rotoevaporação através do acoplamento do balão de 3 furos em um rotoevaporador contendo água a 25°C. A água, conforme sofria aquecimento, evaporava e aquecia o balão de 3 furos, fazendo com que a água presente nele evaporasse também e se condensasse no outro lado do equipamento. Na sequência, o material foi calcinado e o catalisador foi obtido.

4.4 TESTE PRELIMINAR

4.4.1 Avaliação da atividade do catalisador CoO@TiO₂ sintetizado

Depois de pronto o catalisador CoO@TiO₂, uma avaliação foi feita para conferir a atividade fotocatalítica do catalisador produzido. Neste teste, utilizou-se como poluente modelo o azul de metileno.

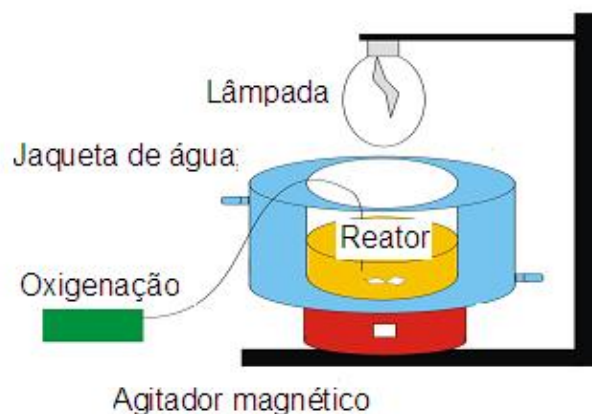
A concentração do catalisador no teste foi estabelecida como sendo de 1g/L, e, assim, 0,5 gramas do catalisador foram pesados e adicionados à solução de azul de metileno 1g/L, de acordo com a Equação 12 do Apêndice A. As coletas foram realizadas nos tempos 0, 1, 3, 5, 10, 30, 60, 90 e 120, todos expressos em minutos. Armazenaram-se as amostras coletadas em tubos falcon de 15mL. Após todas as coletas, as amostras passaram por centrifugação, seguida de coleta do sobrenadante, para, então, serem lidas no UV-Vis.

4.5 TESTES DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AAS

Testes fotocatalíticos foram realizados com o intuito de se avaliar a atividade fotocatalítica do catalisador sintetizado e de outros catalisadores na degradação do AAS. As soluções de AAS empregadas nos testes foram feitas a partir do padrão da substância em diferentes concentrações. Para acompanhamento da concentração de AAS ao longo dos ensaios utilizou-se a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência ou HPLC (*High*

Performance Liquid Chromatography, Modelo YL Clarity 9100 equipado com uma pré-coluna, coluna C-18 (Phenomenex) e detector de ultravioleta visível - UV-VIS), monitorando-se o comprimento de onda em 230 nm, com 0,8mL/min de vazão e 1:40 de tempo de ebulição. Os experimentos foram realizados em um reator batelada (Figura 4) variando os seguintes parâmetros: pH, catalisador (Nb_2O_5 , TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5@ \text{TiO}_2$) e concentração de catalisador na solução. A reação durou aproximadamente duas horas e foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo determinados, a fim de verificar o progresso da degradação do ácido acetilsalicílico e obter a cinética da reação.

Figura 4 - Unidade Reacional



Fonte: Santana, 2006.

Para comprovar a eficiência do processo fotocatalítico testes de adsorção (ausência de radiação e presença de catalisador) e testes de fotólise (presença de radiação e ausência de catalisador) foram realizados.

4.5.1 Preparação da solução estoque

Foi preparada uma solução estoque de AAS de concentração 50 mg L^{-1} diluindo-se 50 mg de AAS em 200 mL de acetonitrila e completando para 1L com água destilada. A partir dessa solução, preparou-se a solução de concentração 10 mg L^{-1} utilizada nos testes diluindo-se uma alíquota da solução estoque em água destilada, na proporção 1:10.

4.5.2 Teste fotocatalítico.

Para estudo da atividade fotocatalítica dos diferentes catalisadores, foram adicionados 250 mL de solução de AAS 10 mg L^{-1} (preparada por diluição da solução estoque) e 0,25 g de catalisador (1 g L^{-1}) em um reator de vidro de 250 mL, posicionado no interior da câmara de fotocátalise. O pH da solução foi ajustado para um valor igual 5,0 com auxílio de um pHmetro e adição de solução de hidróxido de sódio. Como fonte de radiação utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125V. A temperatura da solução foi controlada com auxílio de uma mangueira enrolada ao redor do reator e conectada a um banho ultratermostático, com temperatura de set-point igual a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Durante todo tempo de fotocátalise, a suspensão foi mantida sob agitação magnética.

Amostras (cerca de 2 mL cada) foram coletadas ao longo do processo de fotocátalise em tempos determinados (0, 1, 3, 5, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos) e transferidas para um tubo Falcon de 15mL. Foi realizada a centrifugação das amostras por 8 minutos a 400 rpm, para remoção do catalisador, e o sobrenadante foi coletado e armazenado para leitura posterior no HPLC. As concentrações foram então determinadas e expressas na forma de percentual de AAS em relação a sua concentração inicial na solução.

Os resultados obtidos nessa etapa permitiram identificar o catalisador de maior atividade que foi, então, utilizado nos testes para estudo do efeito do pH e da massa de catalisador. Primeiramente, variou-se o pH da solução para 7,0 e 3,6 (pH natural da solução), empregando-se uma massa constante de 1 g L^{-1} de catalisador. Posteriormente, a massa de catalisador foi variada para $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g L}^{-1}$, mantendo-se o valor do pH igual a 5,0.

4.5.3 Teste de fotólise

Um volume de 250mL da solução de AAS 10 mg L^{-1} foi adicionado, juntamente com uma barra magnética, a um reator de vidro de 250mL, posicionado sobre um agitador magnético dentro da câmara de fotocátalise. A fonte de radiação usada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio 125V. O banho

ultratermostática foi conectado ao reator e seu set-point foi ajustado para 20 °C.

O banho, a agitação magnética e a lâmpada foram, então, ligados. A partir daí, foram realizadas coletas de amostras a cada tempo determinado, incluindo o tempo zero, e as amostras foram armazenadas em tubos Falcon.

A câmara foi fechada e a lâmpada de vapor de mercúrio 125V foi ligada. Esta luz permaneceu ligada por 1 minuto para depois ser desligada e ser coletada a amostra no tempo 1. As demais coletas seguiram o mesmo padrão, sempre desligando a luz antes de abrir a câmara. Os tempos registrados para coleta foram: 0, 1, 3, 5, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos. Após este processo, as amostras foram centrifugadas e posteriormente lidas no HPLC.

4.5.4 Teste adsorção

O teste de adsorção foi conduzido de modo semelhante ao teste fotocatalítico, com a diferença de que não houve incidência de radiação sobre a suspensão, ou seja, a lâmpada não foi ligada. O ensaio foi conduzido em uma câmara escura.

O teste iniciou-se com a adição do catalisador à solução e a primeira amostra foi coletada, no tempo zero, e transferida para um tubo Falcon. Ela então foi centrifugada e teve seu sobrenadante coletado para posterior análise. A câmara escura foi fechada e após 1 minuto realizou-se a coleta da amostra no tempo 1, a qual também foi reservada em um tubo Falcon e centrifugada, conforme descrição já feita. Esse procedimento foi, então, repetido nos tempos 0, 1, 3, 5, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos. Por fim, fizeram-se as leituras das amostras coletadas no HPLC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CATALISADOR

5.1.1 Produção do CORE:

Fez-se o cálculo da quantidade de mol de óxido de cobalto (CoO), nitrato de cobalto e ácido cítrico, e os resultados são apresentados na Tabela 4. Os cálculos podem ser verificados nas Equações 1, 2 e 3 dispostas no Apêndice A.

Tabela 4. Número de mol dos reagentes

Reagente	Nº mol
CoO	0,013345
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,013345
Ácido Cítrico 10% em excesso	0,0146795

Fonte: Autoria Própria (2019)

De acordo com a metodologia, foi necessário a preparação 0,4mol/L de Co(NO₃)₂.6H₂O (nitrato) e 1mol/L de AC (ácido cítrico). A partir destes dados calculou-se para o nitrato e para o ácido cítrico, os volumes de soluções necessários e os resultados são apresentados na Tabela 5. Os cálculos estão dispostos nas Equações 4 e 5 no Apêndice A.

Tabela 5. Volume a ser utilizado dos reagentes

Reagente	Volume (mL)	Volume usado (mL)
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	33,36	34
Ácido Cítrico 10% em excesso	14,6795	15

Fonte: Autoria Própria (2019)

Para a preparação de 50 mL de solução de nitrato e 25 mL de solução de ácido cítrico, calculou-se a massa necessária dos reagentes a serem utilizados, sendo eles o nitrato e o ácido cítrico e fez-se a pesagem na balança da Figura 5. Em simultâneo, realizou-se o cálculo da massa a ser usada de etilenoglicol, e fez-se a pesagem na mesma balança. Os resultados estão

dispostos na Tabela 6 e os cálculos podem ser vistos nas Equações 6, 7, 8, 9, 10 e 11 no Apêndice A.

Tabela 6. Massa em gramas dos reagentes

Reagente	Nº de mol	Massa (gramas)	Massa pesada (gramas)
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O p/ 50mL	0,02	5,8206	5,8222
Ácido Cítrico p/ 25mL	0,025	4,8033	4,8043
Etilenoglicol	0,009786	0,6074	0,6096

Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura 5 - Balança Analítica



Fonte: NetLab (2019)

Um reator de 250mL junto com uma barra magnética foi montado e conectado ao banho ultratermostático para controle de temperatura. O aparelho está representado na Figura 6.

Figura 6 - Banho ultratermostático

Fonte: Autoria Própria (2019)

A Figura 7 ilustra o reator já com a solução e com o agitador magnético pronto para ser ligado.

Figura 7 - Reator com solução

Fonte: Autoria Própria (2019)

Após acionado o sistema, a solução ficou sob agitação até a formação da resina que ocorreu após cerca de 2 horas e 16 minutos. Depois de resfriado o sistema, o reator foi colocado na estufa a 110°C para secagem, por 15 horas.

A formação de bolhas pode ser observada nas Figuras 8 e 9 e o resultado da secagem pode ser observado nas Figuras 10 e 11.

Figura 8 – Formação de bolhas da solução (vista frontal)



Fonte: Aatoria Própria (2019)

Figura 9 - Formação de bolhas da solução (vista superior)



Fonte: Aatoria Própria (2019)

Figura 10 - Amostra após a secagem (vista frontal)



Fonte: Aatoria Própria (2019)

Figura 11 - Amostra após a secagem (vista superior)



Fonte: Aatoria Própria (2019)

Depois do processo de secagem na estufa a amostra foi macerada e colocada na mufla, para calcinação com rampa de aquecimento já mencionada. A mufla está representada na Figura 12.

Figura 12 - Mufla



Fonte: Aatoria Própria (2019)

Ao término da rampa de aquecimento obteve-se o material calcinado, que pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 - Material calcinado



Fonte: Aatoria Própria (2019)

A amostra calcinada sofreu maceração e foi reservada para a próxima etapa. O composto obtido ao fim deste processo foi o óxido de cobalto (CoO).

5.1.2 Método SOL-GEL

Os 0,9883 gramas de óxido de cobalto obtidos foram colocados em suspensão com 32 mL de etanol absoluto no balão de 3 furos. Figura 14 mostra o sistema em banho ultrassônico.

Figura 14 - Solução de óxido de cobalto e etanol absoluto em banho ultrassônico



Fonte: Aatoria Própria (2019)

Após adição em atmosfera inerte de isopropóxido de titânio e uma solução contendo água ultrapura, etanol absoluto e 0,25mL de ácido nítrico à solução apresentada na Figura 14, obteve-se um gel, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Material após agitação (gel)



Fonte: Autoria Própria (2019)

A próxima etapa consistiu-se na rotoevaporação, necessária para a retirada total da água presente no meio reacional. O processo pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 - Material no rotoevaporador



Fonte: Autoria Própria (2019)

O desprendimento da amostra das paredes do balão de 3 furos, indicou o fim do processo, pois esta fase caracteriza a amostra seca. O material obtido deste processo passou pelo processo de maceração, resultado na amostra ilustrada na Figura 17.

Figura 17 - Material seco macerado após rotoevaporação



Fonte: Aatoria Própria (2019)

Após a maceração, colocou-se a amostra na estufa a 110°C por 15 horas e, depois desse tempo, foi submetida a calcinação, novamente com rampa de aquecimento apresentadas nos Gráficos 1 e 2 da página 25 e 26.

Por fim, obteve-se o catalisador CORE-SHELL de óxido de cobalto com dióxido de titânio.

5.1.3 Avaliação da atividade fotocatalítica do catalisador CoO@TiO_2

Depois de pronto o catalisador, a avaliação da atividade fotocatalítica do mesmo foi conduzida conforme descrição feita na Seção 4.4.1. As amostras coletadas em tubos plásticos de 15 mL (tubos Falcon) são mostradas na Figuras 18. Conforme é possível observar na Figura 18, nenhuma alteração considerável na coloração da solução em 90 minutos de irradiação na presença do catalisador CoO@TiO_2 pode ser notada.

Figura 18 - Amostras no tempo 0 e 90 minutos



Fonte: Aatoria Própria (2019)

O resultado das leituras de absorvâncias para cada tempo pode ser verificado na Tabela 7.

Tabela 7. Leitura de absorvância

Tempo (minutos)	Absorvância
0	1,943
1	1,914
3	1,905
5	1,85
10	1,903
30	1,794
60	1,687
90	1,585
120	1,339

Fonte: Autoria Própria (2019)

Portanto, com o fim do teste de azul de metileno, pode-se observar uma degradação de 31,08% do material, conforme Equação 13 e Equação 14 do Apêndice A. Este valor caracteriza uma baixa atividade do catalisador na degradação do azul de metileno.

5.2 COMPARAÇÕES ENTRE OS CATALISADORES NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AAS

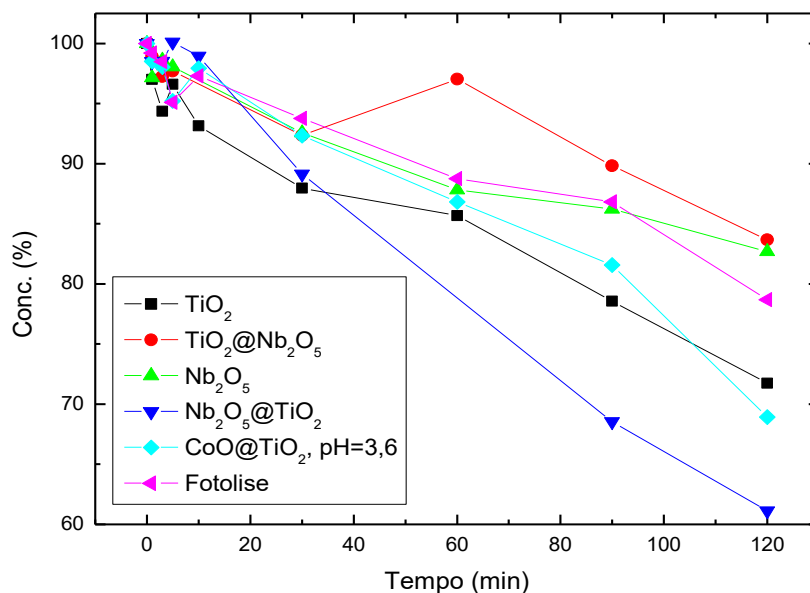
Os testes realizados na solução de ácido acetilsalicílico foram: Com catalisador (fotocatálise e adsorção com CoO@TiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , $\text{TiO}_2@\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{TiO}_2$) e sem catalisador (fotólise), afim de analisar a influência do catalisador e da lâmpada de vapor de mercúrio 125V na degradação da solução. Todos os testes seguiram a metodologia 4.6.2 (com catalisador) e 4.6.3 (para fotólise).

O pH da solução foi ajustado para 5 com a adição de NaOH e HCl. Esse valor foi escolhido com base no trabalho de Lezhuo Li et al. (2018) que realizou um planejamento experimental para otimizar as condições da degradação da aspirina.

5.2.1 Comparação entre fotocatalise e fotólise

Os valores de concentração das amostras coletadas nos tempos indicados na metodologia (Seções 4.6.2 e 4.6.3), determinados por leitura no HPLC, permitiu gerar o Gráfico 3. Nele estão representadas as curvas de remoção do AAS da solução de concentração inicial de 10ppm, empregando diferentes catalisadores na concentração de 1g L^{-1} e com pH igual a 5 (com exceção do catalisador de CoO@TiO_2 que possuía pH igual a 3,6, o pH padrão da solução).

Gráfico 3. Comparação entre fotólise e fotocatalise para diferentes catalisadores



Fonte: Autoria Própria (2019)

O melhor resultado ao final de 120min de fotocatalise foi obtido com o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{TiO}_2$, que promoveu uma remoção de cerca de 38,9% da concentração inicial de AAS. Já os catalisadores TiO_2 e CoO@TiO_2 (pH=3,6) apresentaram 28,3% e 31,1% de remoção, respectivamente, após 120 min de fotocatalise.

Os catalisadores revestidos externamente por dióxido de titânio ($\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{TiO}_2$ e CoO@TiO_2), bem como o próprio TiO_2 apresentaram remoção superior à fotólise do AAS. O catalisador recoberto por Nb_2O_5 e o próprio Nb_2O_5 , porém, apresentaram remoções inferiores à fotólise, ao final dos 120 min de irradiação. Possivelmente, isso ocorreu em virtude da falta de atividade

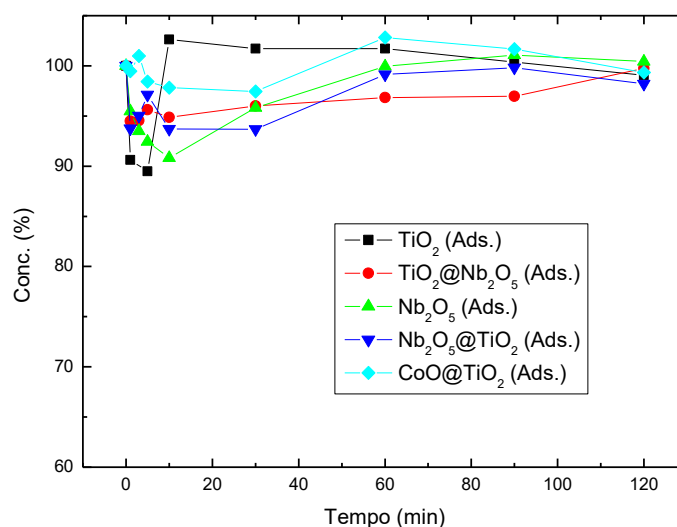
fotocatalítica dos catalisadores (Nb_2O_5 e $\text{TiO}_2@\text{Nb}_2\text{O}_5$) para essa reação, que ao serem adicionados em suspensão levaram a uma diminuição na entrada da radiação na solução, reduzindo ligeiramente a eficiência da fotólise

A presença do núcleo de pentóxido de nióbio melhorou a atividade do dióxido de titânio (TiO_2 puro = 28,3% de remoção; $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{TiO}_2$ = 38,9% de remoção). Essa melhora observada pode ser justificada pelo efeito da heterojunção $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, que segundo Yan et al. (2014), contribui para uma melhor separação de elétrons e lacunas, melhorando a atividade fotocatalítica do material (YAN et al., 2014).

5.2.2 Comparação com a adsorção

Os resultados obtidos nos testes de adsorção podem ser observados no Gráfico 4.

Gráfico 4. Adsorção dos catalisadores



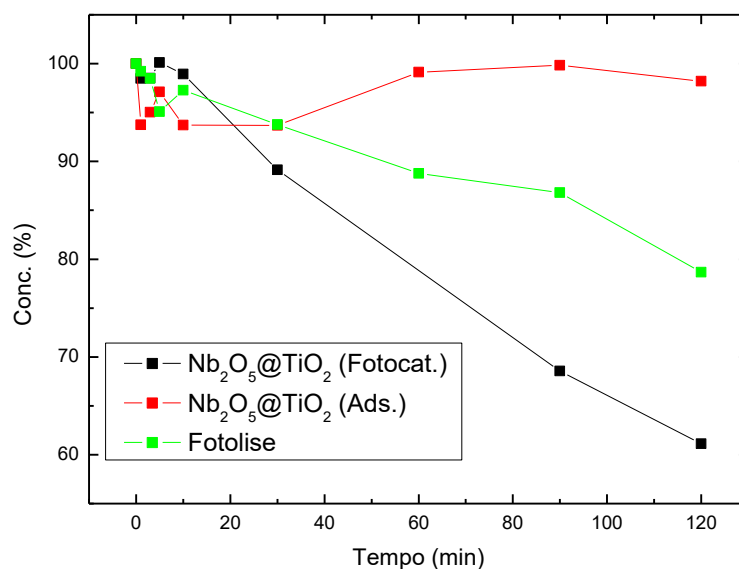
Fonte: Autoria Própria (2019)

Observou-se que ao final de 120min de adsorção, os catalisadores apresentaram percentuais de remoção próximos, todos inferiores à 2%. Com base nesse resultado, pode-se considerar que os catalisadores em questão retêm muito pouco em sua superfície, o que demonstra que a adsorção não é o fenômeno responsável pela remoção do ácido acetilsalicílico indicando que essa remoção se dá por outro processo.

5.2.3 Comparação entre fotocatalise, fotólise e adsorção.

Analisando todos os fatores levantados até então, foi possível relacioná-los no Gráfico 5.

Gráfico 5. Comparação entre fotólise, fotocatalise e adsorção do fotocatalisador de maior atividade

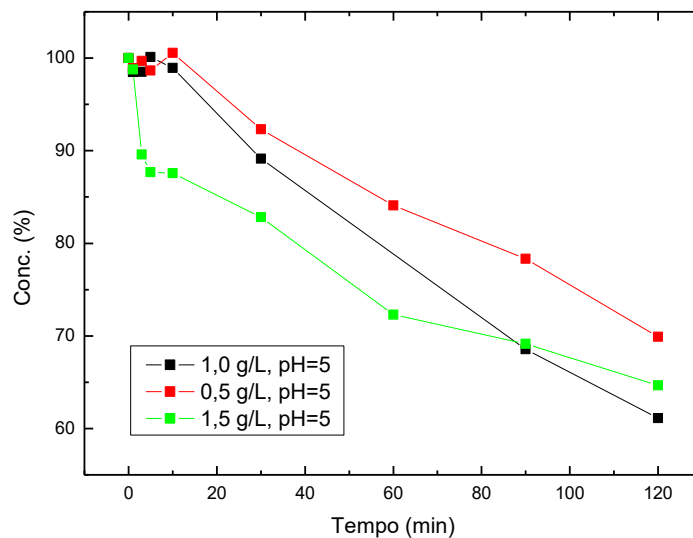


Fonte: Aatoria Própria (2019)

A comparação entre as curvas de concentração ao longo do tempo AAS comprovaram que o catalisador Nb₂O₅@TiO₂ apresentou atividade fotocatalítica, já que a remoção na ausência de radiação (adsorção) e na ausência de catalisador (fotólise) foram inferiores à remoção quando se combinou o catalisador e a radiação (fotocatalise).

5.2.4 Efeito da massa de catalisador

A fim de verificar se a quantidade de catalisador na solução influenciaria a degradação, realizou-se os testes fotocatalíticos descritos na metodologia 4.6.2, variando a massa de catalisador para mais (1,5g/L) e para menos (0.5 g/L) os resultados obtidos estão expressos no Gráfico 6.

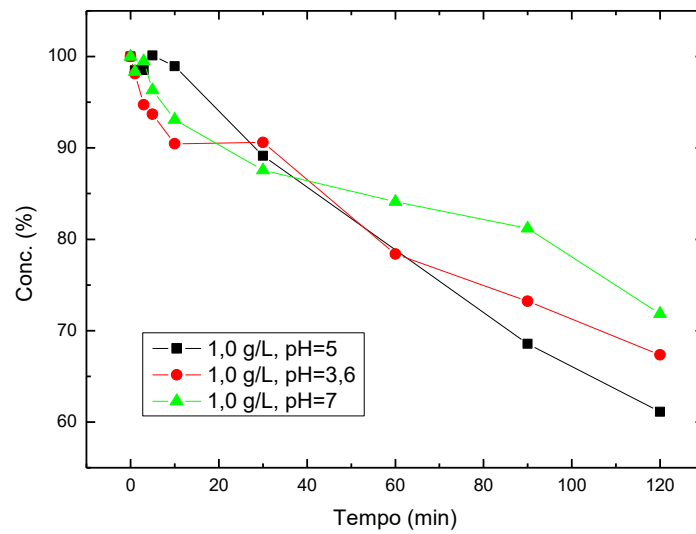
Gráfico 6. Influência da quantidade de catalisador na degradação fotocatalítica do AAS

Fonte: Autoria Própria (2019)

Observou-se, em linhas gerais, que o aumento da massa de fotocatalisador aumentou a remoção de AAS. Esse efeito, porém, é mais pronunciado em tempos menores de reação. Para tempos maiores, o aumento da massa de fotocatalisador de 1,0 g/L para 1,5 g/L não acarretou em melhoria da eficiência do processo.

5.2.5 Efeito do pH na degradação fotocatalítica

Como até então, o pH utilizado foi 5, realizaram-se mais dois testes, seguindo a metodologia 4.6.2, nos quais a solução de ácido acetilsalicílico possuía concentração inicial 10ppm e o catalisador foi usado na concentração de 1 g L^{-1} , porém variando o pH para 7,5 e 3,6 (pH natural da solução), afim de verificar a influência do pH na degradação. O resultado está expresso no Gráfico 7.

Gráfico 7. Influência do pH na degradação fotocatalítica do AAS

Fonte: Autoria Própria (2019)

Concluiu-se que ao final do processo, o melhor resultado foi obtido com pH 5, o que está de acordo com o que foi apresentado Lezhuo Li et al. (2018) em seu trabalho.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos mostram que o catalisador com maior atividade fotocatalítica foi o $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{TiO}_2$ (38,9% de remoção do AAS), que apresentou resultados superiores aos do catalisador $\text{CoO}@\text{TiO}_2$ proposto no início do trabalho (31,1% de remoção). A comparação entre a fotocatalise empregando o melhor catalisador e as remoções obtidas por fotólise e adsorção, permitiram confirmar que a remoção se deu por via fotocatalítica.

A adsorção de AAS na superfície dos catalisadores foi extremamente baixa, sendo que ao final de 120 minutos de teste, todos os catalisadores apresentaram remoções inferiores a 2%.

Em relação à variação de concentração do catalisador de $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{TiO}_2$ na suspensão, pôde-se observar que a concentração de 1 g L^{-1} produziu uma remoção melhor após cerca de 100 minutos de teste e o a concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ apresentou melhor eficiência em tempos menores de reação.

Por fim, ao analisar a variação de pH, verificou-se que o pH 5 apresentou o melhor resultado em relação ao pH 7 e o pH 3,6 (pH natural da solução) para a solução de AAS com concentração de 1 g/L , o que coincide com informações presentes na literatura.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** 2016. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v11n2/1980-993X-ambiagua-11-02-00387.pdf> >. Acesso em: 30 out.2018.
- BOGER, B.; TONIN, F. S.; ZAMORA, P. G. P.; WAGNER, R.; GOMES, E. C. **Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil: uma revisão sistemática.** 2015. Disponível em: < <https://periodicos.ufsm.br/cienciaenatura/article/viewFile/18174/pdf> >. Acesso em: 22 out.2018.
- CARVALHO, A. **Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch.** 2014. Disponível em: < http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-07112014-161946/publico/EMD14008_C.pdf >. Acesso em: 01 dez.2018.
- COSTA JUNIOR, I. L.; PLETSCHE, A. L.; TORRES, Y. R. **Ocorrência de Fármacos Antidepressivos no Meio Ambiente – Revisão.** 2014. Disponível em: <<http://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/786/497>>. Acesso em: 22 out.2018.
- COUTO, G., MACEDO, G., RIBEIRO, F. **Hemorragia digestiva alta associada ao consumo de ácido acetilsalicílico e de anti-inflamatórios não-esteróides em Portugal- Resultados do estudo PARAINES.** 2010. Disponível em: < http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?pid=S0872-81782010000500003&script=sci_arttext&tling=en >. Acesso em: 01 dez.2018.
- DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; ZAMORA, P. P. **Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e Foto-Fenton.** 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000700018> Acesso em: 01 dez.2018.
- FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas.** 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, c2009. 853 p. + CD-ROM ISBN 8521613156.cap. 10. 521p.
- Lezhuo Li et al. **Photocatalytic Performance and Degradation Mechanism of Aspirin by TiO₂ Through Response Surface Methodology.** 2018. Disponível em: < <https://www.avidscience.com/wp-content/uploads/2017/10/Photocatalytic-Performance-and-Degradation-Mechanism-of-Aspirin-by-TiO2-Through-Response-Surface-Methodology.pdf> >. Acesso em: 16 out.2019
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** 2008. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100034 > Acesso em: 01 dez.2018.
- MIRANDA, S. I. M. M. **Remoção de fármacos de águas contaminadas. Avaliação de vários substratos.** 2014. Disponível em: < <https://dSPACE.uevora.pt/rdpc/bitstream/10174/10925/1/Remo%C3%A7%C3%A>

3o%20de%20f%C3%A1rmacos%20de%20C3%A1guas%20contaminadas.%20Avalia%C3%A7%C3%A3o%20de%20v%C3%A1ri.pdf >. Acesso em: 07 nov.2018.

NASCIMENTO, S. A. D. **Estudo da degradação de ácido acetilsalicílico em meio aquoso usando processo foto-Fenton.** 2017. Disponível em: < https://monografias.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/6235/1/AcidoAcetilsalicilico_Nascimento_2017.pdf >. Acesso em: 04 nov.2018.

NERIS, A. M. **Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado.** 2014. Disponível: < <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/tede/7151/1/arquivototal.pdf> >. Acesso em: 01 dez. 2018.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** 1997. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n1/3471.pdf> >. Acesso em: 01 nov.2018.

PASSOS, L. D. **Avaliação do potencial do engaço de uva como adsorvente dos fármacos: Ácido Acetilsalicílico, Atenolol e Diclofenaco.** 2018. Disponível em: < <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/182327>>. Acesso em: 01 dez.2018.

PENTEADO, P. T. P. da S.; CUNICO, C.; OLIVEIRA, K. S.; POLICHUK, M. O. **O uso de medicamentos por idosos.** 2000. Disponível em: < <https://revistas.ufpr.br/academica/article/download/498/411>>. Acesso em: 01 dez.2018.

SANTANA, V. S., 2006. Disponível em <https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Esquematizacao-da-unidade-reacional_fig3_251066437>. Acesso em 06 dez.2018.

SCHREINER, W. H.; NERIS, A. M.; SALVADOR, C.; SILVA, U. C.; CHESMAN, C.; LONGO, E.; SANTOS, I. M. G. **Photocatalytic evaluation of the magnetic core@shell system (Co,Mn) Fe₂O₄@TiO₂ obtained by the modified Pechini method.** 2018. Disponível: < <http://cdmf.org.br/wp-content/uploads/2018/06/Photocatalytic-evaluation-of-the-magnetic-core@shell-system-CoMnFe2O4@TiO2-obtained-by-the-modified-Pechini-method.pdf> >. Acesso em: 01 dez.2018.

SILVA, L. K. S.; FERREIRA, R. C. **Contaminantes emergentes e os seus efeitos nos seres vivos.** 2017. Disponível em: < http://www.ib.unicamp.br/dep_biotologia_animal/sites/www.ib.unicamp.br/dep_biotologia_animal/files/CONTAMINANTES%20EMERGENTES%20PURIFICA%C3%87%C3%83O%20%C3%81GUA.PDF >. Acesso em: 05 nov.2018.

SILVA, W. L. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais.** 2012. Disponível em: < <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/61062/000863644.pdf?sequence=1> >. Acesso em: 28 out.2018.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno temático Volume 03: Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos.** Campinas, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 2018.

TERAN, F. **Aplicação de fotocátalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro.** 2014. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/remoa/article/view/13232/pdf>>. Acesso em: 28 out. 2018.

TROJANOWICZ, M. **Flow-injection analysis as a tool for determination of pharmaceutical residues in aqueous environment.** 2012. Disponível em: <<https://kundoc.com/pdf-flow-injection-analysis-as-a-tool-for-determination-of-pharmaceutical-residues-i.html>>. Acesso em: 06 nov.2018.

VARGAS, V. M. M.; DALMOLIN, C.; PEZZIN, S. H.; OLIVEIRA, M. M.; ZAMORA, P. P. **A polianilina no cenário ambiental: uma aborgagem sobre fotocátalise heterogênea.** 2017. Disponível em: <<http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/RV20170305>>. Acesso em: 01 dez.2018.

VETTORELLO, G.; BRANDT, V.; DALLZEN, M. C.; KUNH, D.; ETGETON, H. P.; SPELLMEYER, J. G.; CARLESSO, V. M.; HOEHNE, L. **Micropoluentes em água – o novo desafio emergente.** 2017. Disponível em: <<http://www.univates.br/revistas/index.php/cadped/article/view/1410/1166>>. Acesso em: 22 out.2018.

YAMADA, T. S. **Modelagem e simulação de um reator multitubular em leito fixo com cinética fischer tropesch e catalisador de cobalto.** 2011. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/266893/1/Yamada_Shino buTomas_D.pdf>. Acesso em: 01 dez.2018.

YAN, et.al **Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity Junqing.** 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/260216138_Nb2O5TiO2_Heterojunctions_Synthesis_Strategy_and_Photocatalytic_Activity>. Acesso em: 01 dez. 2019

APÊNDICE A

Cálculo da quantidade de mol de óxido de cobalto (CoO) suficiente para produzir 1 (um) grama de nitrato, conforme Equação 1.

Equação 1. Obtenção do número de mol do CoO:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol } CoO \text{ --- --- } 74,932g \\ X \text{ mol --- --- --- --- --- } 1g \end{array}$$

$$X = 0,13345 \text{ mol de } CoO$$

Pela relação estequiométrica do óxido de cobalto (CoO) com o nitrato de cobalto obteve-se a quantidade de mol de nitrato, conforme Equação 2.

Equação 2. Obtenção do número de mol do nitrato:

$$1 \text{ mol } CoO \text{ --- --- } 1 \text{ mol } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$0,013345 \text{ mol } CoO \text{ --- --- --- } S$$

$$S = 0,013345 \text{ mol } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

A mesma lógica para o cálculo da quantidade de mol de ácido cítrico 10% em excesso, cálculo observado na Equação 3.

Equação 3. Obtenção do número de mol do ácido cítrico:

$$1,1 \text{ mol ácido cítrico --- --- } 1 \text{ mol } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$Y \text{ mol --- --- --- --- } 0,013345 \text{ mol } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$Y = 0,0146795 \text{ mol de ácido cítrico}$$

Cálculo do volume de solução de nitrato de cobalto necessário, mostrado na Equação 4.

Equação 4. Volume de nitrato necessário

$$0,4 \text{ mol} \text{ --- } 1000 \text{ ml}$$

$$0,013345 \text{ mol de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ --- } Z$$

$$Z = 33,36 \text{ ml de solução de nitrato}$$

$$Z \cong 34 \text{ ml de solução de nitrato}$$

O mesmo cálculo para o ácido cítrico pode ser observado na Equação 5.

Equação 5. Volume de ácido cítrico necessário:

$$1 \text{ mol} \text{ --- } 1000 \text{ ml}$$

$$0,0146795 \text{ mol de ácido cítrico} \text{ --- } W$$

$$W = 14,6795 \text{ ml de solução de ácido}$$

$$W \cong 15 \text{ ml de solução de ácido}$$

Cálculo da massa necessária dos reagentes a serem utilizados, sendo eles o nitrato e o ácido cítrico, para 50 mL e 25 mL respectivamente. Cálculos mostrados nas Equações 6 e 7 e nas Equações 8 e 9 abaixo, respectivamente.

Equação 6. Número de mol de nitrato para 50 mL

$$1000 \text{ ml de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ --- } 0,4 \text{ mol de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$50 \text{ ml de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ --- } J$$

$$J = 0,02 \text{ mol de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Equação 7. Massa de nitrato necessária para 0,02 mol

$$1 \text{ mol de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ --- } 291,03 \text{ gramas}$$

$$0,02 \text{ mol de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ --- } V$$

$$V = 5,8206 \text{ gramas de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Equação 8. Número de mol de ácido cítrico para 25 mL

$$1000 \text{ ml de ácido cítrico} \text{ --- } 1 \text{ mol de ácido cítrico}$$

$$25 \text{ ml de ácido cítrico} \text{ --- } P$$

$$P = 0,025 \text{ mol de ácido cítrico}$$

Equação 9. Massa de ácido cítrico necessária para 0,025 mol

$$1 \text{ mol de ácido cítrico} \text{ --- } 192,13 \text{ gramas}$$

$$0,025 \text{ mol de ácido cítrico} \text{ --- } T$$

$$T = 4,8033 \text{ gramas de ácido cítrico}$$

Após o cálculo fez-se a pesagem aproximada dos materiais, obtendo os seguintes resultados:

- Para o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - *Peso da amostra: 5,8222 gramas*
- Para o ácido cítrico - *Peso da amostra: 4,8043 gramas*

Cálculo da massa a ser usada de etilenoglicol, realizando a pesagem logo após. Estes cálculos são apresentados nas Equações 10 e 11 a seguir:

Equação 10. Obtenção do número de mol do etilenoglicol

$$1 \text{ mol de ácido cítrico} \text{ --- } 1 \text{ mol etilenoglicol}$$

$$0,146795 \text{ mol ácido} \text{ --- } A$$

$$A = 0,009786 \text{ mol de etileglicol}$$

Equação 11. Massa de etilenoglicol necessária para 0,009786 mol

$$1 \text{ mol de etilenoglicol} \text{ --- } 62,07 \text{ gramas}$$

$$0,009786 \text{ mol de etileglicol} \text{ --- } B$$

$$B = 0,6074 \text{ gramas de etilenoglicol}$$

- Para o etilenoglicol - *Peso da amostra 0,6096 gramas*

Cálculo da massa do catalisador, conforme Equação 12.

Equação 12. Obtenção da massa do catalisador

1 grama catalisador – – – – 1000 ml de solução

R – – – – – 500 ml de solução

R = 0,5 gramas de catalisador

Determinação da taxa de degradação do material conforme Equação 13 e Equação 14.

Equação 13. Porcentagem do material restante após degradação

1,943 – – – – 100%

1,339 – – – – Q

Q = 68,91%

Equação 14. Porcentagem de degradação do material

Q' = 100% – 68,91%

Q' = 31,08%

Onde Q' significa o total degradado em porcentagem.