

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MAURÍCIO FURQUIM DE CAMARGO JUNIOR
RAFAEL EIDI IMADA**

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO IBUPROFENO UTILIZANDO
 Nb_2O_5**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PONTA GROSSA
2019**

**MAURÍCIO FURQUIM DE CAMARGO JUNIOR
RAFAEL EIDI IMADA**

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO IBUPROFENO UTILIZANDO
 Nb_2O_5**

Projeto Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dra. Giane Gonçalves Lenzi

PONTA GROSSA

2019



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Ponta Grossa
Curso de Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO

Degradação fotocatalítica do Ibuprofeno utilizando Nb_2O_5

por

Mauricio Furquim de Camargo Junior

Rafael Eidi Imada

Monografia apresentada no dia 25 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.

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

Prof. Dr. Marcos André Bechlin
(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.

RESUMO

JUNIOR, Mauricio Furquim de Camargo; IMADA, Rafael Eidi. **DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO IBUPROFENO UTILIZANDO Nb₂O₅**. 2019. 59 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

A presença de contaminantes emergentes em efluentes e águas destinadas ao consumo público é um potencial problema para a saúde humana e ao ambiente afetado. Diante deste fato, uma vez que os processos convencionais de tratamento de água não removem eficientemente os contaminantes emergentes, a busca por soluções alternativas de processos para a remoção desta classe de substâncias tem aumentado nos últimos anos. O objetivo do presente trabalho é analisar quais são as melhores condições de temperatura de calcinação, pH e quantidade de catalisador para obter a melhor taxa de degradação de ibuprofeno via fotocatalise heterogênea com radiação artificial. Além disso, os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Difração de raios X (XRD), espectroscopia fotoacústica e método B.E.T. Para determinar as concentrações de ibuprofeno nas reações foi utilizado o espectrofotômetro UV-vis. Concluiu-se que o catalisador sem calcinação é o mais eficiente na degradação do ibuprofeno, que o pH é a variável independente que mais influencia na sua degradação. Concluiu-se ainda, que a substituição do TiO₂ pelo Nb₂O₅ é viável, por apresentar uma maior taxa de degradação.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea. Pentóxido de nióbio. Poluente Emergente. Ibuprofeno.

ABSTRACT

JUNIOR, Mauricio Furquim de Camargo; IMADA, Rafael Eidi. **PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF IBUPROFEN USING Nb₂O₅**. 2019. 59 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

The presence of emerging contaminants in effluents and waters destined for public consumption is a potential problem for human health and the affected environment. In this connection, since conventional water treatment processes do not efficiently remove emerging contaminants, the search for alternative process solutions for the removal of this class of substances has increased in recent years. The present study was aimed at analyze which are the best conditions of calcination temperature, pH and quantity of catalyst to obtain the best degradation rate of ibuprofen by heterogeneous photocatalysis with artificial radiation. In addition, the catalysts were characterized by the following techniques: X-ray diffraction (XRD), photoacoustic spectroscopy and the B.E.T. To determine the concentrations of ibuprofen in the reactions, the UV-vis spectrophotometer was used. It was concluded that the catalyst without calcination is the most efficient in the degradation of ibuprofen, that pH is the independent variable that most influences its degradation. It was also concluded that the replacement of TiO₂ by Nb₂O₅ is viable, as it presents a higher rate of degradation.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Niobium pentoxide. Emerging Pollutant. Ibuprofen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do ibuprofeno.....	12
Figura 2 - Distinção entre moduladores e desreguladores endócrinos.	15
Figura 3 - Fontes e destinos de contaminantes emergentes.....	17
Figura 4 - Potenciais fármacos disruptores endócrinos.....	18
Figura 5 - Formação de subprodutos do ibuprofeno pela alta oxidação durante a degradação fotocatalítica.	19
Figura 6 - Enantiômeros do ibuprofeno.	21
Figura 7 - Etapas de uma reação de catálise heterogênea.	25
Figura 8 - Esquema dos eventos da reação química na superfície e estrutura do semicondutor.....	26
Figura 9 - Relação dos diferentes parâmetros físicos que influenciam a fotocatalise heterogênea: (A) massa de catalisador; (B) comprimento de onda; (C) concentração inicial de reagente; (D) temperatura e (E) fluxo de radiação.	27
Figura 10 - Esboço detalhado de uma câmara fotoacústica.	31
Figura 11 - Espectro de solo	32
Figura 12 - Comparação da adsorção no experimento e na literatura.	33
Figura 13 - Comparação da variação do pH na eficiência da degradação fotocatalítica do Ibuprofeno.	34
Figura 14 - Eficiência na produção de ésteres variando com a massa de catalisador utilizada.	35
Figura 15 - Reator encamisado para ensaios em batelada.....	39
Figura 16 – Difratoograma de Raios-X do catalisador Nb ₂ O ₅	40
Figura 24 – Gráfico de Pareto indicando o pH como variável de maior influência no experimento.....	44
Figura 25 – Superfície de contorno com as variáveis pH e concentração de catalisador.	45
Figura 26 – Percentual Remanescente do Ibuprofeno após processo de degradação.	46
Figura 27 - Gráfico de comparação entre a degradação do Nb ₂ O ₅ e TiO ₂	48
Figura 28 - Ensaio de degradação do Ibuprofeno com pH do meio igual a 4.....	50
Figura 29 - Ensaio de degradação do Ibuprofeno com pH do meio igual a 7.....	51
Figura 30 - Ensaio de degradação do Ibuprofeno com pH do meio igual a 10.....	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Maiores classes de contaminantes emergentes em efluentes, seus compostos, usos e fontes.....	15
Quadro 2 – Classificação dos POA de acordo com a presença ou ausência de irradiação ultravioleta e seus catalisadores.....	24
Quadro 3 - Cinco passos do processo da fotocatalise heterogênea.	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do ibuprofeno	20
Tabela 2 - Concentrações médias do ibuprofeno detectados em diversas localidades	21
Tabela 3 - Potenciais padrão de redução (E^0) de espécies oxidantes.	23
Tabela 4 - Matriz do planejamento composto com ponto central (exp. 5, 6 e 7)	38
Tabela 5 – Amostra calcinada e seus respectivos valores de <i>band gap</i>	42
Tabela 6 – Área Superficial de cada amostra.....	42
Tabela 7 – Valor das constantes cinéticas e seus respectivos pH.	47
Tabela 8 - Constantes cinéticas para os diferentes valores de pH do meio.	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTES	14
3.1.1 Fármacos	17
3.1.1.1 Ibuprofeno	20
3.2 TRATAMENTO DE ÁGUA.....	22
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	22
3.3.1 Catálise Heterogênea.....	24
3.3.2 Fotocatálise Heterogênea	25
3.4 CATALISADOR	28
3.4.1 Nióbio e seus óxidos	29
3.4.2 Técnicas de caracterização de catalisadores	30
3.4.2.1 Difração de raios X (XRD)	30
3.4.2.2 Determinação da energia de <i>band gap</i> (Espectroscopia fotoacústica)	31
3.4.2.3 Área de Superfície Específica (Análise B.E.T.)	32
3.4.3 Variáveis que influenciam a atividade do catalisador no processo.....	33
3.4.3.1 Calcinação.....	33
3.4.3.2 Controle de pH	33
3.4.3.3 Concentração do catalisador	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 MATERIAIS	36
4.2 MÉTODOS	36
4.2.1 Tratamento térmico do catalisador	36
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	37

4.3.1 Difração de raios X (DRX)	37
4.3.2 Espectroscopia fotoacústica	37
4.3.3 Método de BET	37
4.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	38
4.5 TESTES DE FOTÓLISE, FOTOCATÁLISE E ADSORÇÃO	38
4.5.1 Determinação da taxa de remoção do ibuprofeno	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	40
5.1.1 Difração de raios X (DRX)	40
5.1.2 Espectroscopia fotoacústica	41
5.1.3 Método de BET	42
5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	43
5.3 DEGRADAÇÃO DO IBUPROFENO	45
5.3.1 Degradação do IBP em relação ao tratamento térmico	46
5.3.2 Dióxido de Titânio vs. Pentóxido de Nióbio	48
5.3.3 Degradação do IBP seguindo o planejamento experimental	49
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o crescimento populacional, a produção de alimentos e industrialização estão acontecendo pela quantidade e qualidade da água advindas da natureza. Porém, estes fatores vêm preocupando a população e entidades responsáveis devido à falta de controle e consciência em relação ao uso desse bem. Desta forma, a legislação, as fiscalizações e aplicação de medidas corretivas quanto ao seu uso de maneira irresponsável vem sendo aplicados.

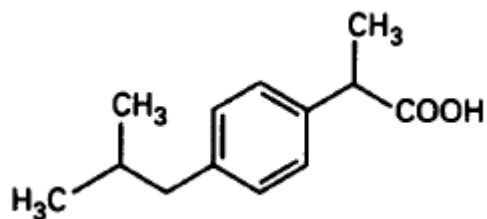
Com o aumento da perspectiva de vida e poluição, cresce em paralelo a indústria farmacêutica, desenvolvendo tecnologias e nanotecnologias responsáveis por atender às necessidades de redução da poluição ambiental. Em contrapartida, com ela, surgem novos rejeitos industriais que, por não haver regulamentos limitando níveis seguros de descarte, são descartados de maneira descontrolada na natureza.

Contaminantes emergentes são compostos químicos de diversas classes, como fármacos, produtos de higiene pessoal, aditivos de plásticos, pesticidas e outros. Devido ao fato de terem sido descobertos recentemente, os efeitos no meio ambiente e na saúde humana não foram determinados e nem possuem leis que limitem seu descarte em efluentes. O Instituto Nacional de Ciência e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) por meio de um estudo, apontou a presença de aproximadamente 800 contaminantes emergentes no Brasil, sendo muitos deles, provenientes de fármacos, e não conseguem ser eliminados nos processos convencionais de tratamento de água.

Fármacos são utilizados diariamente contra doenças, dores e para a saúde humana e animal. Esses compostos após serem ingeridos pelo ser humano, são excretados via fezes ou urina, acessando o meio aquático. Outra rota de acesso é pelo descarte incorreto de fármacos nos vasos sanitários domiciliares. Esses insumos farmacêuticos ativos são resistentes a degradação, trazendo riscos à saúde humana e organismos aquáticos.

Neste contexto, podemos citar o Ibuprofeno (estrutura química indicada na Figura 1), objeto desse estudo, pertencente a uma classe de fármacos denominada anti-inflamatórios não esteroides (AINEs), é utilizado como um analgésico, principalmente usado no tratamento de artrite reumática, doenças musculoesqueléticas e febres.

Figura 1 - Estrutura do ibuprofeno



Fonte: DAUGHTON; TERNES (1999).

Reações de oxidação química, como fotólise de peróxido de hidrogênio, ozonização, fotocátalise heterogênea (objeto desse estudo), fenton e foto-fenton são exemplos de Processos Oxidativos Avançados (POAs) aplicados geralmente para degradação de compostos orgânicos. A fotocátalise heterogênea trabalha pela ativação de um semicondutor por radiação ultravioleta, seja ela solar ou artificial, visando a obtenção da mineralização total de um contaminante.

O semicondutor (catalisador) mais utilizado em processos fotocatalíticos é o TiO₂. Contudo, a busca por catalisadores mais ativos e seletivos tem atraído muitos pesquisadores.

Nesta direção, está o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), por ter propriedades similares com as do TiO₂, ser atóxico, barato e insolúvel em água (LOPES et al., 2015).

Levando em conta os riscos do ibuprofeno como contaminante no meio ambiente e da possibilidade de resolução deste problema que afeta diretamente a população, este trabalho tem como objetivo definir as condições para obter a melhor taxa de degradação do ibuprofeno em águas residuais utilizando Nb₂O₅ e luz artificial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Encontrar as condições ótimas de operação para se obter a melhor taxa de degradação de ibuprofeno via fotocatalise heterogênea com radiação artificial.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar um tratamento térmico no catalisador;
- Caracterizar o catalisador por diferentes técnicas: Difração de raios X (XRD), espectroscopia fotoacústica (PAS) e método B.E.T.;
- Otimizar os principais parâmetros que podem influenciar no processo de degradação por fotocatalise: temperatura de calcinação, pH e massa de catalisador;
- Obter a partir dos dados cinéticos a constante de velocidade de degradação do ibuprofeno;
- Realizar testes de adsorção e fotólise.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTES

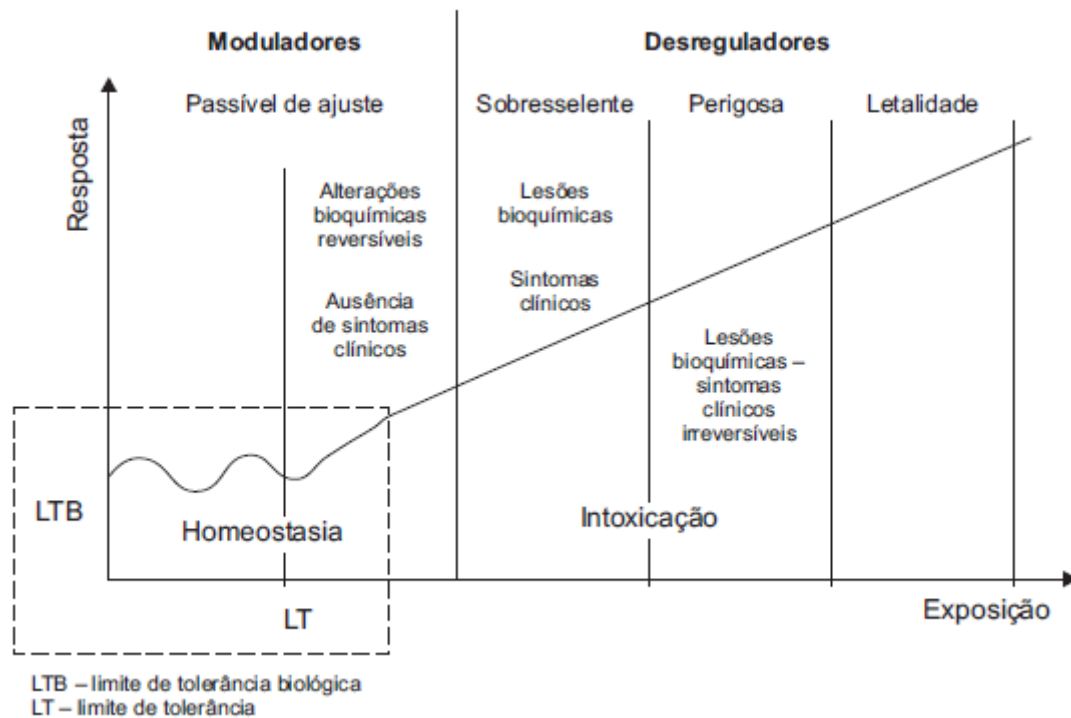
Nas últimas décadas, a preocupação com águas residuais tem chamado a atenção em virtude da presença compostos de origem antropogênica (GOGOI et al., 2018). Esses compostos, os chamados contaminantes emergentes, são substâncias definidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) como produtos químicos e outras substâncias que não possuem regulamentação por lei e nem são incluídos nos programas de monitoramento de rotina, descobertas recentemente e que potencialmente causam efeitos na vida aquática e humana (USEPA, 2008).

A razão da recente descoberta dos contaminantes emergentes em efluentes é atribuída a evolução da tecnologia analítica e dos novos estudos que foram viabilizados (RICHARDSON, 2007). O grande problema com os contaminantes emergentes é a falta de conhecimento do seu efeito na saúde humana e no meio ambiente, a médio e longo prazo. Eles têm origem na indústria e nas águas residuais domésticas, hospitalares, laboratoriais e de agricultura (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; GOGOI et al., 2018).

Várias substâncias químicas presentes nos efluentes urbanos e industriais como pesticidas, esteroides naturais, fármacos, produtos químicos industriais, compostos perfluorados e hormônios sintéticos demonstram atividade desreguladora endócrina (BARCELÓ, 2003). Esses disruptores endócrinos alteram o funcionamento do sistema hormonal de organismos vivos mimetizando os hormônios naturais, alterando os níveis de hormônios naturais ou bloqueando a ação hormonal, afetando as formas de vida (SANMARTA, 2001).

A modulação endócrina é passível de recuperação, sendo uma intervenção de menor consequência, não causando problemas graves, uma vez que o sistema endócrino mantém a homeostase. Já a desregulação causa efeitos severos, não sendo possível a reversão, em alguns casos (SETAC, 2000). Fernícola (1987) organizou um gráfico de resposta e exposição aos contaminantes, distinguindo os limites de moduladores e desreguladores endócrinos na Figura 2.

Figura 2 - Distinção entre moduladores e desreguladores endócrinos.



Fonte: Adaptado de Fernícola (1987).

Diariamente, centenas de contaminantes emergentes são utilizados em diversas finalidades como xampus, protetores solares, plásticos, pesticidas, retardantes de chama e produtos farmacêuticos (KLAPER; WELCH, 2011). ESPLUGAS et al. (2007), o Quadro 1 resume as principais classes de contaminantes emergentes em efluentes, seus compostos, usos e fontes.

Quadro 1 - Maiores classes de contaminantes emergentes em efluentes, seus compostos, usos e fontes

Contaminantes emergentes	Composto detectado	Uso/origem
Ftalatos	Butilbenzilftalato, di-(2-etilhexil) ftalato e di-n-butilftalato	Encontrado em detergentes, resinas, monômeros utilizados para produção de plásticos
Pesticidas	DDT, DDE, deltametrina, carbofurano, atrazina, lindano, vinclozolina, carbendazim e tributylin	Utilizados na agricultura. Inseticidas, herbicidas e fungicidas
Compostos organoestânicos	Tributilestanho e trifenilestanho	Compostos utilizados em tintas antivegetativas de navios
Alcalifenóis (surfactantes)	Nonilfenol, etoxilato de nonilfenol, octilfenol, etoxilato de octilfenol	São usadas na produção de resinas fenólicas, aditivos plásticos, emulsificantes, na agricultura e em aplicações industriais

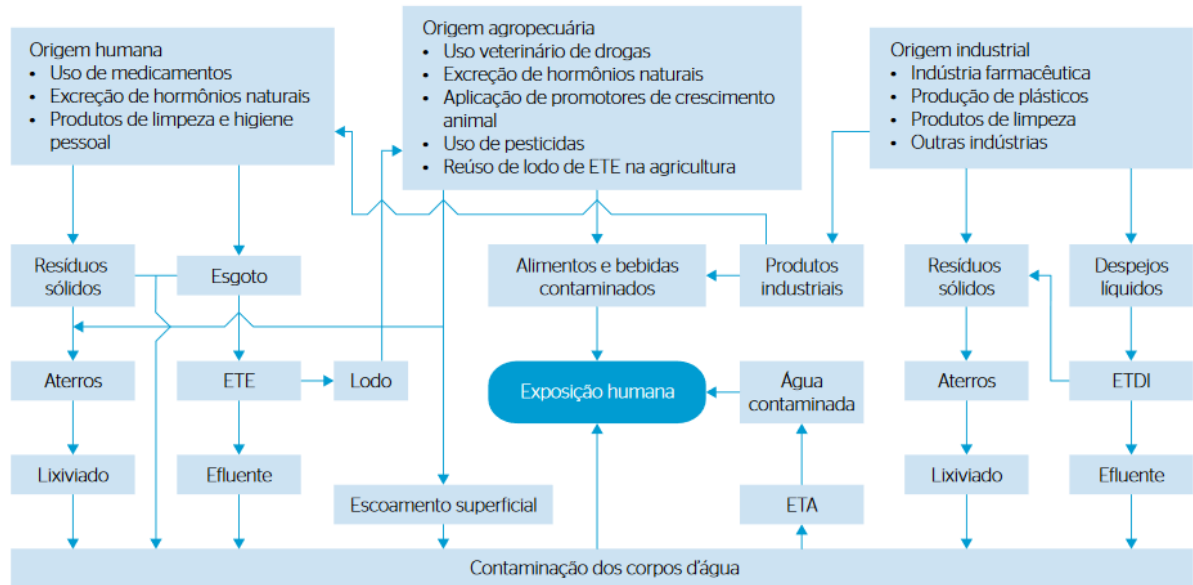
Contaminantes emergentes	Composto detectado	Uso/origem
Bisfenóis	Bisfenol A	Usado na produção de polímeros, retardantes de chama e produtos químicos utilizados em borrachas
Fármacos (esteroides sintéticos)	Dietilestilbestrol e 17 α -etinilestradiol	Uso contraceptivo, tratamento da menopausa
Hormônios naturais	Estrona, 17 β -estradiol	Estrógenos são naturalmente excretados pela urina de humanos e animais
Analgésicos e Anti-inflamatórios não esteroides (AINEs)	Acetaminofeno (analgésico), diclofenaco, ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno, fenazona, indometacina	São os remédios mais utilizados no mundo. Todos os AINEs possuem ação analgésica, antipirética e anti-inflamatória
Antissépticos	Triclosan	São químicos que impedem ou diminuem o crescimento de microrganismos na superfície corporal, prevenindo infecções
Antibióticos/ antimicrobicos	Sulfonamidas, fluoroquinolonas, trimetoprim, clortetraciclina, eritromicina, lincomicina, oxitetraciclina, tetraciclina, roxitromicina, tilosina	Utilizado para tratamento de infecções bacterianas
Antiepilépticos	Carbamazepina	Utilizados para parar, prevenir ou controlar convulsões
Ansiolíticos	Diazepam	Aliviam a ansiedade, nervosismo e tensão associadas a desordens de ansiedade
Reguladores de lípidos	Clofibrato, bezafibrato	Utilizado para diminuir o nível de colesterol e triglicérides no sangue

Fonte: Espuglas et al. (2007).

Os efluentes das indústrias farmacêuticas e hospitais são pontos consideráveis de contaminação e, em comparação aos efluentes convencionais, pesquisas apontam os efluentes de hospitais apresentam menor concentração de contaminantes do que os efluentes de indústrias farmacêuticas (LANGFORD; THOMAS, 2009; ORT et al., 2010; PHILLIPS et al., 2010).

Uma vez que as atividades das estações de tratamento de efluentes convencionais não conseguem remover eficientemente os contaminantes emergentes presentes, eles podem causar efeitos em organismos aquáticos e terrestres, uma vez que são expostos continuamente, conforme exposto por Aquino et al. (2013) na Figura 3, como diminuição da fecundidade, cânceres, alterações hormonais etc. (CARBALLA et al., 2003; GOMEZ et al., 2006; JELIC et al., 2011; SARKAR; CHAKRABORTY; BHATTACHARJEE, 2015; TIJANI; FATOBA; PETRIK, 2013; ZHANG et al., 2015).

Figura 3 - Fontes e destinos de contaminantes emergentes.



ETE e ETDI: Estações de Tratamento de Esgoto e de Despejos Industriais; ETA: Estação de Tratamento de Água.

Fonte: Aquino (2013).

Diante do apresentado, entende-se que a falta de tratamentos específicos para poluentes emergentes em águas residuais acarreta na permanência de compostos nocivos ao meio ambiente, como os fármacos, caso do ibuprofeno, objeto foco do estudo deste trabalho.

3.1.1 Fármacos

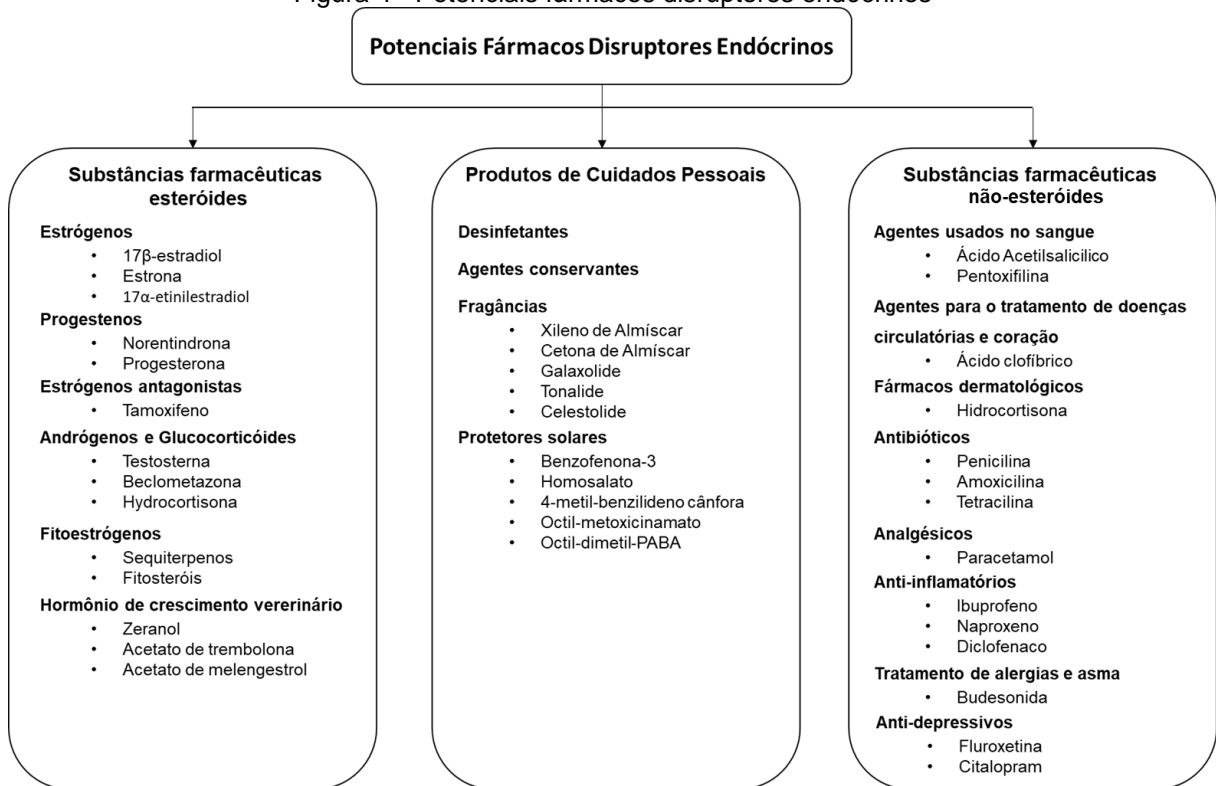
Fármacos são compostos utilizados para prevenir e curar doenças, melhorando a saúde. São utilizados em quantidades significativas em todo o mundo e, a descoberta de novas drogas, aumento populacional e a quebra de patentes, resulta em uma maior disponibilidade e acesso à população (DAUGHTON, 2003; JELIC et al., 2011).

A presença de fármacos na água é causada pelo uso de produtos de higiene pessoal, descarte e uso de remédios, efluentes da indústria de fármacos, efluentes hospitalares, efluentes rurais. Das muitas rotas de entrada no ambiente, a principal é o lançamento de esgotos domésticos, seja do descarte incorreto de medicamentos ou os consumidos, que eventualmente são excretados e seguem para as estações de

tratamento de efluentes e sistemas sépticos (KLAPER; WELCH, 2011; MELO et al., 2008; RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Devido ao fato de muitos dos contaminantes não serem eficientemente tratados nas estações de tratamento, numerosos fármacos atingem as águas superficiais, podendo ser absorvidos ou retidos em lodos de esgoto. O lodo por vezes é utilizado na agricultura para enriquecimento do solo contaminando o solo e água local. Alguns dos fármacos com potencial disruptor endócrino são apresentados na Figura 4 (TIJANI; FATOBA; PETRIK, 2013).

Figura 4 - Potenciais fármacos disruptores endócrinos

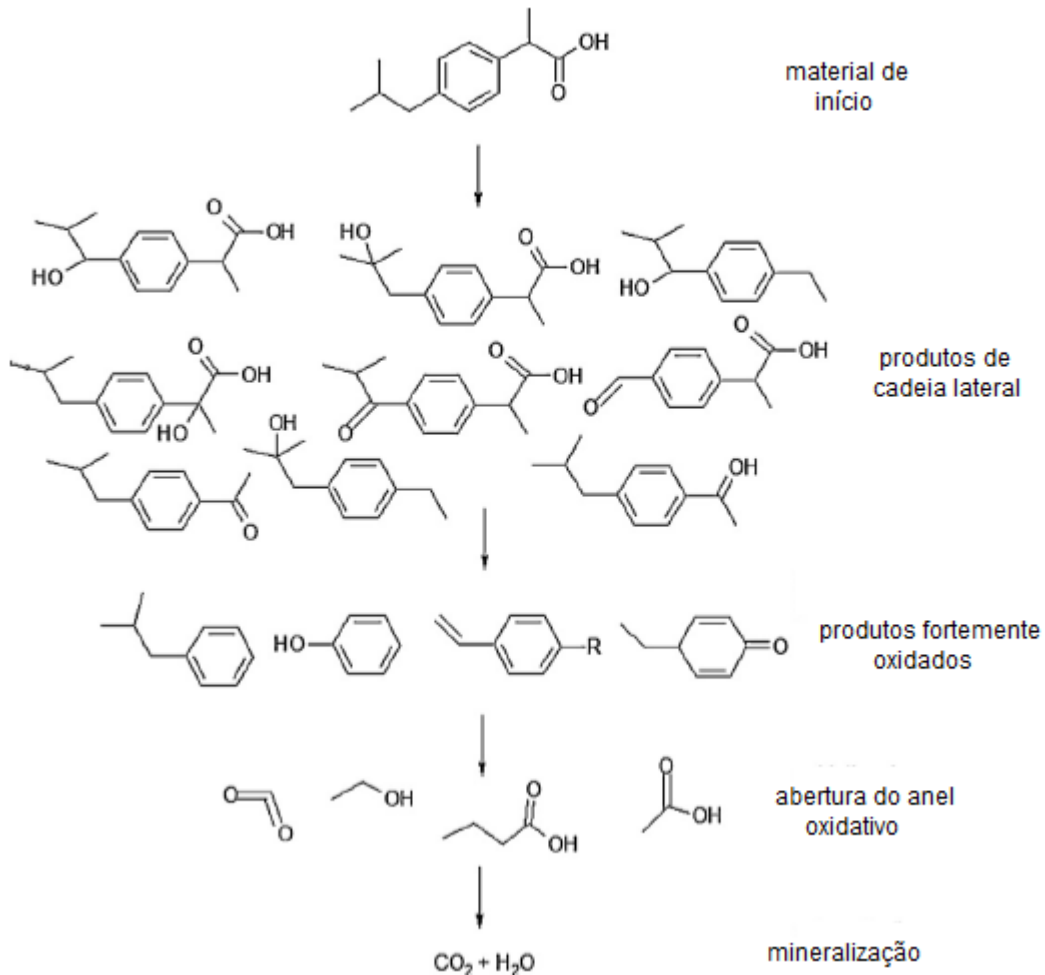


Fonte: Traduzido de Caliman; Gavrilesco (2009).

Para identificar os produtos intermediários formados na degradação fotocatalítica do ibuprofeno (figura 5), Choina et al. (2013), neste estudo em particular, sabendo que a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS, do inglês *gas chromatography–mass spectrometry*) não detecta baixas concentrações dos subprodutos temporários do ibuprofeno, usou o método de espectrometria de massas por tempo de voo e ionização por electro spray (ESI-TOF-MS, do inglês *electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry*) por ser sensível a espécies

polares e a formação de moléculas com alta massa molecular, que é esperado a ser formado na fotocatalise oxidativa em água.

Figura 5 - Formação de subprodutos do ibuprofeno pela alta oxidação durante a degradação fotocatalítica.



Fonte: Traduzido de Choina et al. (2013).

No artigo de Braz et al. (2014), concluiu-se que os subprodutos ou compostos intermediários formados durante a fotocatalise do ibuprofeno seriam mais tóxicos que o fármaco original, utilizando a *Daphnia similis*, um bioindicador utilizado para avaliação de toxicidade de águas sensível a diversos poluentes, comprovando a importância do tratamento desses compostos até sua mineralização total, em que não há presença de subprodutos (LESSA, 2010).

3.1.1.1 Ibuprofeno

Por volta de 1971, John Vane e Sérgio Ferreira durante um estudo sobre a aspirina, demonstraram que a ação anti-inflamatória está ligada a capacidade de impedir a síntese de prostaglandinas (PGs), inibindo as enzimas cicloxigenase (COX), assim também vetando os efeitos das PGs na mediação de inflamações e da resposta à dor (HAWORTH, 2014; MONTEIRO et al., 2008).

O ácido 2-(4-isobutilfenil)propanoico, mais conhecido como ibuprofeno, é um medicamento pertencente à classe dos AINEs (Anti-inflamatórios não-esteroides), utilizado mundialmente como analgésico, antipirético e no tratamento de alguns tipos de reumatismos, dores e febres (MÉNDEZ-ARRIAGA; ESPLUGAS; GIMÉNEZ, 2008).

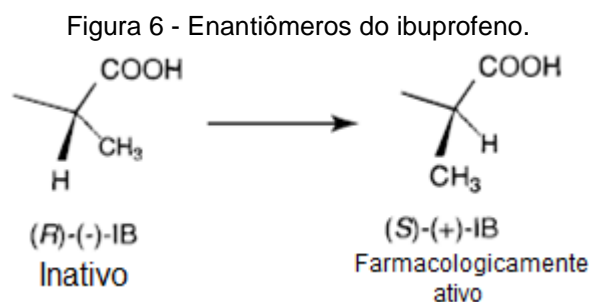
Presentes na Tabela 1, as propriedades físico-químicas do fármaco ibuprofeno são apresentadas:

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do ibuprofeno

Fórmula química	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
CAS	15687-27-1
Peso molecular relativo	206,28
Ponto de fusão (°C)	75 a 77
Constante de dissociação (pKa)	4,8
Log do coeficiente de partição (octanol/água) em pH=7 (log P_(octanol/água))	2,48
Solubilidade em:	
Água	Praticamente insolúvel
Etanol	1:1,5
Clorofórmio	1:1
Éter	1:2

Fonte: Moffat et al. (2004); Li, F. et al. (2017); Scheytt et al. (2005).

O ibuprofeno possui um carbono assimétrico quiral, possuindo assim isomeria opticamente ativa, porém apenas seu enantiômero (S)-(+) é considerado ativo, como mostra a Figura 6, fornecendo os efeitos farmacológicos desejados e, embora o enantiômero (R)-(-) seja inativo, a administração do fármaco é uma mistura racêmica (BUSER; POIGER; MULLER, 1999).



Fonte: Buser; Poiger; Muller (1999).

Em seu estudo, Melo et al. (2008) reuniu dados de análises de águas superficiais e subterrâneas em concentrações na faixa de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$ em diversas partes do mundo (Tabela 2).

Tabela 2 - Concentrações médias do ibuprofeno detectados em diversas localidades

Fármaco	Concentração média ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Matriz	País
Ibuprofeno (anti-inflamatório)	3,6	Esgoto bruto	Suécia
	0,15	Efluente de ETE	Suécia
	0,92	Efluente de ETE	França
	0,050	Efluente de ETE	Grécia
	0,070	Efluente de ETE	Itália
	0,79	Efluente de ETE	Canadá
	13,1	Esgoto bruto	Finlândia
	0,60	Esgoto bruto	Brasil
	0,19	Água superficial	Brasil
	0,37	Efluente de ETE	Alemanha
	0,070	Água superficial	Alemanha
	0,20	Água superficial	EUA
	54,2	Esgoto bruto	Brasil
	48,4	Efluente de ETE	Brasil
	3,7	Esgoto bruto	Espanha
1,3	Efluente de ETE	Espanha	

Fonte: Melo et al. (2008).

As concentrações médias encontradas em diversos países evidenciam a importância da pesquisa, uma vez que o ibuprofeno foi descartado nas águas de diversas matrizes.

3.2 TRATAMENTO DE ÁGUA

A necessidade do uso da água é essencial e crescente ao passar da história, estando diretamente ligado à saúde populacional. O desenvolvimento das sociedades e sua complexidade exigiu altas demandas de qualidade e quantidade de água para o abastecimento doméstico, industrial, irrigação, aquicultura, geração de energia e outros. Entretanto, o abastecimento hídrico, apesar de ser primordial, provoca impactos no meio ambiente (IBGE, 2010; HELLER; PÁDUA, 2006).

No tratamento de água convencional, a água bruta passa por um processo de aeração, pré-cloração, ajuste de pH, coagulação, em que se utilizam substâncias como sais de ferro e de alumínio, nesta etapa, para formar partículas maiores (flocos) que possuem um tempo de sedimentação menor. Em seguida, a água passa pelos processos de floculação e sedimentação e filtração (comumente, com areia e carvão ativado). Antes ainda de seguir para os reservatórios, para eliminar ou inativar patógenos, ocorre a etapa de cloração, seguida da fluoretação (HELLER; PÁDUA, 2006; PESCARA, 2014; MACEDO, 2007; SAAE, 2006)

Pescara (2014) aponta que normalmente os tratamentos realizados são o convencional e o biológico, com inativação de organismos. Já para o tratamento de contaminantes emergentes em geral, não é empregado uma etapa de tratamento específico.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A principal característica dos Processos Oxidativos Avançados (POA) é a formação do radical hidroxila (OH^{\bullet}) que formam radicais orgânicos e reagem com oxigênio dando início a uma série de reações de degradação, resultando em, tipicamente, gás carbônico (CO_2) e água (H_2O) (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; LEAL, 2003).

Os radicais hidroxila são espécies extremamente reativas (Tabela 3) e pouco seletivas, obtendo um atributo de ser um forte agente oxidante sendo útil em tratamentos de águas residuais, resolvendo o problema da poluição (ANDREOZZI et al., 1999).

Tabela 3 - Potenciais padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.

Espécie	Potencial padrão de redução (V)
Radical Hidroxila	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Hipoclorito	1,43
Radical Peridroxil	1,42
Cloro	1,36
Oxigênio	1,23

Fonte: Araújo et al. (2016).

Em contrapartida, por ser um agente oxidante poderoso, a hidroxila possui vida curta, oxidando os compostos orgânicos por abstração de hidrogênio (Equação 1). Essa reação gera radicais orgânicos que reagindo com moléculas de oxigênio formam os radicais peroxila (Equação 2). Estes, por sua vez, iniciam uma reação de degradação oxidativa em cadeia que, por fim, geram CO_2 , H_2O e sais inorgânicos como produtos. (DANESHVAR et al., 2004)



Os radicais hidroxila podem ser formados com ou sem irradiação de luz ultravioleta na reação. Desta forma, podemos classificá-las em sistemas homogêneos e heterogêneos, como nos mostra Nogueira, 1995 no Quadro 2.

Quadro 2 – Classificação dos POA de acordo com a presença ou ausência de irradiação ultravioleta e seus catalisadores.

CLASSIFICAÇÃO	IRRADIAÇÃO	CATALISADOR
HOMOGÊNEA	Presente	O ₃ /UV
		H ₂ O ₂ /UV
		O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
		VUV
	Ausente	O ₃ /H ₂ O ₂
		O ₃ /OH ⁻
HETEROGÊNEA	Presente	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
		TiO ₂ /UV
	Ausente	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
		Eletro-fenton

Fonte: Adaptado de Nogueira (1995).

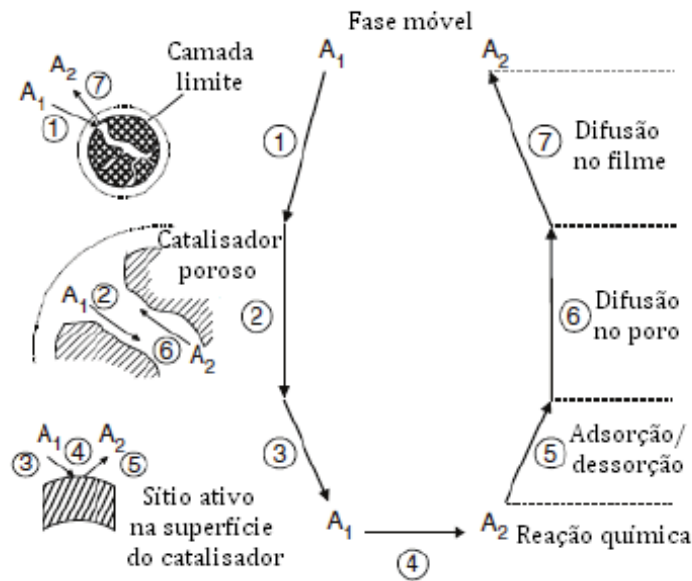
Em particular, neste trabalho, dentre os Processos Oxidativos Avançados Heterogêneos, será utilizada a fotocatalise heterogênea, com a utilização de Nb₂O₅ como catalisador e a utilização de radiação UV artificial.

3.3.1 Catálise Heterogênea

Basicamente, catálise é uma reação em que a velocidade é alterada, geralmente acelerada por um elemento denominado catalisador. Esta é uma importante área da química e vem ganhando visibilidade principalmente pelo aumento das causas ambientais. Um dos exemplos de projeto de sucesso envolvendo catálise foi o desenvolvimento por Haber e Bosch, em 1909, de um processo de fixação de nitrogênio atmosférico na síntese de amônia (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

Para que a catálise heterogênea ocorra, devemos levar em conta a transferência de massa externa ao catalisador, a difusão de entrada e saída das moléculas reacionais no catalisador e a reação em si, como mostram os sete passos da Figura 7, esquematizada por Klaewkla, Arend e Hoelderich (2011).

Figura 7 - Etapas de uma reação de catálise heterogênea.



Fonte: Klawekla, Arend e Hoelderich (2011).

Inserida na área da catálise encontra-se a fotocatálise, objeto deste estudo. Introduzida no campo científico em 1930, a base da fotocatálise é a oxidação de componentes orgânicos em água e gás carbônico (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

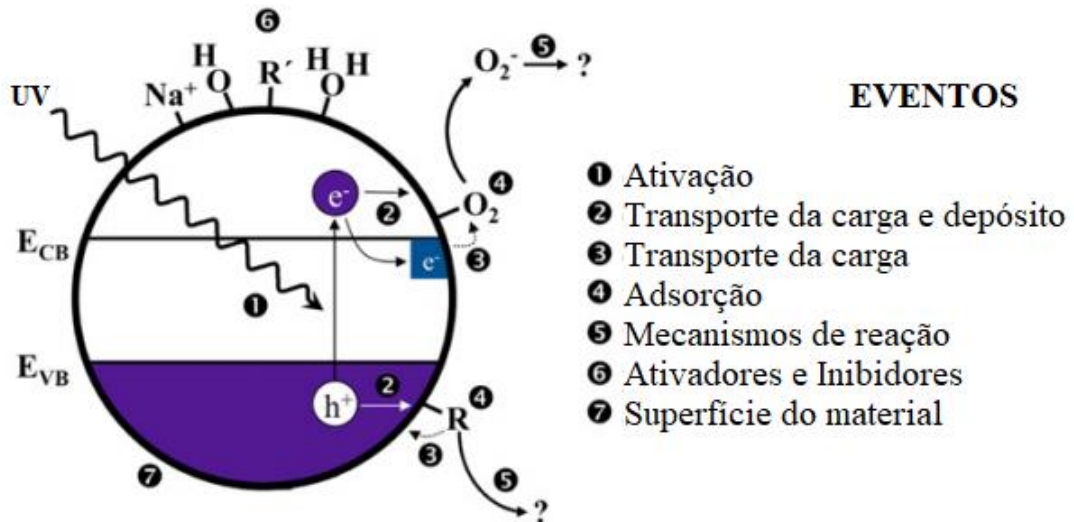
3.3.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea aplicada à descontaminação teve início com Pruden e Ollis (1983) quando se obteve a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno em íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . A partir deste feito, a fotocatálise heterogênea vem ganhando visibilidade, principalmente na área ambiental, envolvendo despoluição (NOGUEIRA, 1995).

O princípio da fotocatálise heterogênea está diretamente ligado à ativação de um semicondutor (catalisador) por luz solar ou artificial. Essa ativação se dá por absorção de energia luminosa, denominada fóton, que deve ser maior que a energia de *band gap* (ou banda proibida) do semicondutor. A energia de *band gap* é definida pela diferença entre a banda de valência (BV), que devem estar preenchidas, e a banda de condução (BC), que devem estar vazias. Desta forma, quando um fóton com energia superior à energia de *band gap* incide no semicondutor, ocorre a promoção de um elétron da BV para a BC, o que gera uma vacância (de polaridade positiva) na

banda de valência (LOPES et al., 2015). A Figura 8 esquematiza a reação no catalisador.

Figura 8 - Esquema dos eventos da reação química na superfície e estrutura do semiconductor.



Fonte: Adaptado de Henderson (2011).

Segundo Herrmann et al. (2010), a fotocatalise heterogênea é regida por cinco passos, que culminam em um processo químico, completando a reação, descrito no Quadro 3.

Quadro 3 - Cinco passos do processo da fotocatalise heterogênea.

Passos	Descrição
1	Adição dos reagentes para a fase fluida
2	Adsorção dos reagentes na superfície do catalisador
3	Reação na fase adsorvida
3.1	Adsorção dos fótons pelo sólido (sem fotoquímica)
3.2	Geração de elétrons fotoinduzidos e vacâncias
3.3	Reação de transferência de elétrons
4	Dessorção dos produtos
5	Remoção dos produtos na fase fluida

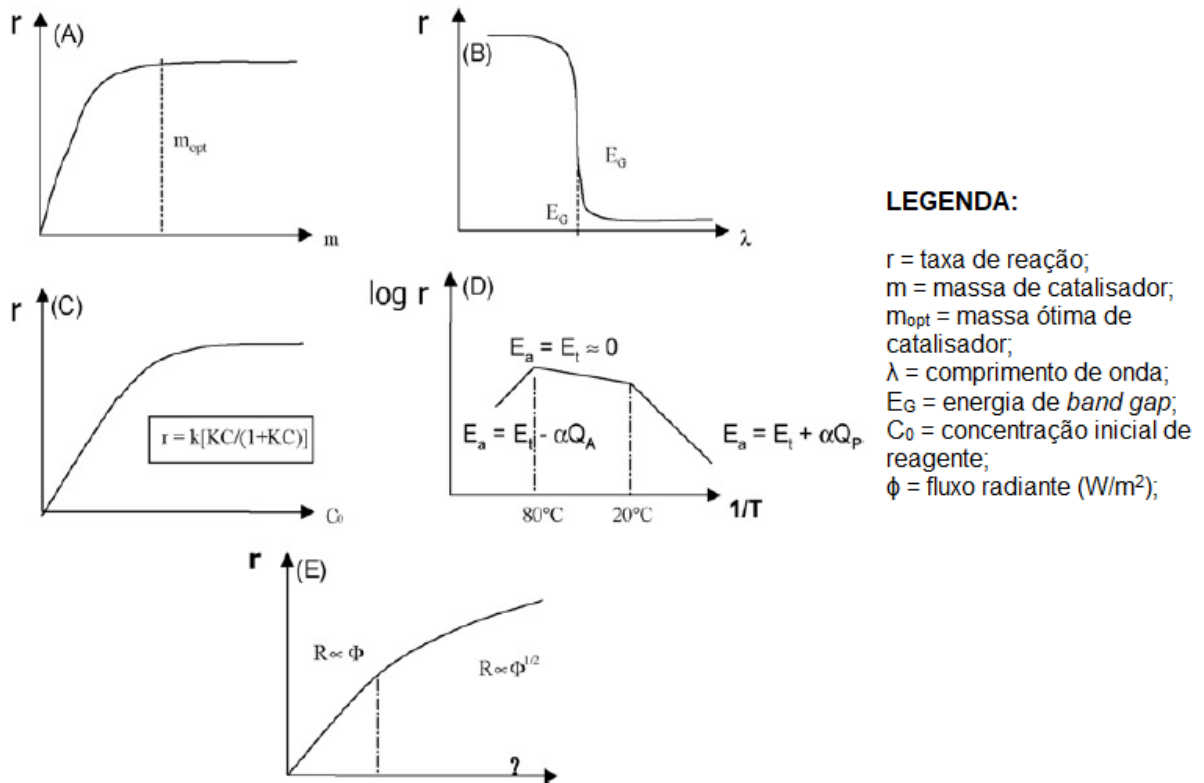
Fonte: Traduzido de Herrmann (2010).

Herrmann et al. (2010) explica que a geração de elétrons fotoinduzidos e vacâncias se dão aos pares, sendo os elétrons negativos e as vacâncias positivas. Desta forma, a associação desse conjunto de elementos da reação forma um centro neutro.

Juntamente com os cinco passos acima descritos, cinco parâmetros físicos devem ser respeitados para que a fotocatalise seja otimizada. São eles: a massa do

catalisador, o comprimento de onda da emissão, a concentração inicial ou pressão (se gasoso) do reagente, temperatura e o fluxo de radiação (HERRMANN et al., 2010). Esses parâmetros estão expressos na Figura 9, expressos em cinco gráficos:

Figura 9 - Relação dos diferentes parâmetros físicos que influenciam a fotocatalise heterogênea: (A) massa de catalisador; (B) comprimento de onda; (C) concentração inicial de reagente; (D) temperatura e (E) fluxo de radiação.



Fonte: Adaptado de Herrmann (2010).

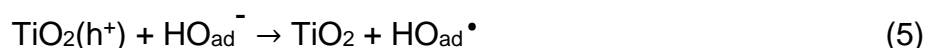
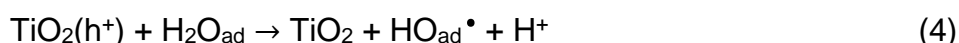
Particularmente, energias muito altas não ativam o catalisador, sendo necessária uma dopagem para melhorar a eficiência da degradação alterando a energia de *band gap* necessária.

Andreozzi et al. (1999) descreve o mecanismo de geração dos elétrons induzidos e vacâncias utilizando, como exemplo, o TiO_2 como catalisador:

O evento inicial do processo fotocatalítico se dá com a absorção da radiação pelo catalisador e a consequente formação dos elétrons fotoinduzidos (e^-) e vacâncias (h^+), descrito pela equação (3).



Considerando o forte poder redutor dos elétrons fotoinduzidos formados, é possível para eles a redução de alguns metais e oxigênio dissolvido, dando origem ao radical superóxido (O_2^-). Alinhado com isso, as vacâncias são capazes de oxidar moléculas de H_2O ou OH^- adsorvidas para que formem os radicais hidroxilas necessários para a reação, para que seja completa, desta forma, a definição de fotocatalise. Evento descrito nas equações (4) e (5).



Segundo Hoffmann et al. (1995) a oxidação dos compostos orgânicos da fotodegradação pode ocorrer direta ou indiretamente. A via direta se dá com a oxidação do contaminante na vacância da banda de valência do próprio semicondutor, enquanto na via indireta, a vacância primeiramente migra para a superfície do semicondutor, oxida alguma espécie que por ali se encontra, seja hidroxila ligada a um metal ou a própria água adsorvida, o que gera radicais livres. Estes, então, migram para a solução onde são capazes de oxidar os contaminantes orgânicos.

3.4 CATALISADOR

Por definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), diz-se que catalisador é: uma substância que altera a taxa de uma reação sem modificar o padrão global de energia de Gibbs da reação (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

A diferença entre a catálise homogênea e a heterogênea está nas condições do catalisador durante a reação. Na catálise homogênea, o catalisador se dissolve durante a reação, sem que ocorra a mudança de fase. Em contrapartida, na catálise heterogênea o catalisador se mantém sólido, atuando na superfície entre as fases ou na interface, como é o caso da adsorção, por exemplo (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

3.4.1 Nióbio e seus óxidos

A indústria de alta tecnologia vem dando destaque ao nióbio pelas suas características de serem viáveis na integração de superligas metálicas, para a indústria aeroespacial e na de eletroeletrônicos para a confecção de microcapacitores (LOPES et al., 2015).

Como a aposta de que o nióbio será fundamental para o desenvolvimento tecnológico nas próximas décadas, o Brasil destaca-se nesse contexto por ser um detentor de mais de 90% das reservas mundiais exploráveis deste elemento, sendo assim, o maior produtor e exportador (LOPES et al., 2015).

Conhecido dentro da indústria norte americana por Colômbio, o nióbio, elemento pertencente ao Grupo 5 da Tabela Periódica (Grupo do Vanádio) de número atômico 41 e massa atômica 92,9064 u., metal dúctil quando puro e o menos eletropositivo do Grupo, é um dos metais com características mais aptas para ser empregado em fotocatalise heterogênea (LOPES et al., 2015). Características como não toxicidade, insolubilidade em água e baixo custo, por exemplo (FERREIRA; DANIEL, 2004).

Tratando ainda de fotocatalise, a fase T (estrutura ortorrômbica) do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) apresenta a capacidade de absorção de energia na região do ultravioleta, o que a torna promissora para o uso nessas atividades (RABA-PÁEZ; FALCONY-GUAJARDO; RINCÓN-JOYA, 2016).

Além de óxidos, o nióbio pode ser apresentado como fosfato, carbetos, sulfeto e nitreto. Os fosfatos apresentam funções semelhantes às dos óxidos, sendo utilizados como catalisadores, trocadores iônicos e/ou adsorventes seletivos. Já os carbetos de nióbio, se apresentam como materiais refratários, como cerâmicas de alta dureza e elevados pontos de fusão, podendo ser utilizados como ferramentas de corte ou materiais estruturais de alta temperatura, característica similar a dos metais nobres. Os nitretos apresentam funções semelhantes às dos carbetos adicionada de atividade catalítica. Já os sulfetos apresentam uma propriedade de cristalização em estruturas de camadas, que os fornece propriedades óticas e magnéticas únicas (LOPES et al., 2015).

Além da ampliação do seu uso como catalisadores de reações catalíticas, o nióbio também é utilizado como adsorvente, o que se comprova na remoção de íons

fosfato de efluentes industriais. As duas grandes vantagens do uso do nióbio como adsorvente de contaminantes orgânicos é a sua abundância no Brasil, o que viabiliza o processo financeiramente e a possível recuperação do adsorvente (GONÇALVES et al. 2008).

Outra facilidade no uso do Nb_2O_5 como catalisador é o seu tratamento, uma vez que, geralmente, é usado em sua forma micrométrica, sendo aplicado apenas uma calcinação no óxido comercial ou tratamento com reagentes como ácidos, bases ou peróxido de hidrogênio (RABA-PÁEZ; FALCONY-GUAJARDO; RINCÓN-JOYA, 2016).

3.4.2 Técnicas de caracterização de catalisadores

3.4.2.1 Difração de raios X (XRD)

Além do seu largo alcance em relação à quantidade de materiais em que pode ser aplicado o método, como metais, líquidos, fármacos e cerâmicas, pode-se ainda, obter resultados de cunho qualitativo e quantitativo, análises cristalográficas e determinações de estruturas, por exemplo (ALVES et al., 2014).

A execução da técnica baseia-se na Lei de Bragg, em que a radiação é dispersa na rede cristalina do material em estudo. Para a dispersão são utilizados cristais difratores e dois detectores proporcionais sólidos, o primeiro operando na faixa de 1 a 15 keV e o segundo na faixa de 15 a 100 keV (ASFORA, 2010).

A Lei de Bragg é regida pela equação 6:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (6)$$

Onde:

n = ordem de difração (número inteiro);

λ = comprimento de onda dos raios difratados;

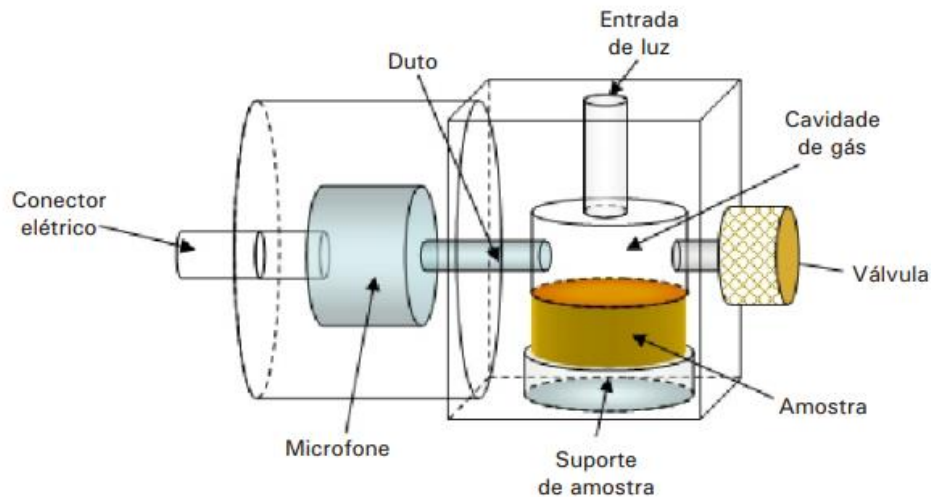
d = distância interplanar do cristal difrator;

θ = ângulo de incidência.

3.4.2.2 Determinação da energia de *band gap* (Espectroscopia fotoacústica)

A espectroscopia fotoacústica (PAS, do inglês *Photoacoustic Spectrometry*) teve origem com a descoberta do efeito fotoacústico em 1881 por Bell. O efeito fotoacústico consiste em um feixe de luz modulado periodicamente incidente sobre uma amostra dentro de uma câmara fechada completa por gás a uma determinada pressão. Na incidência da luz, o material absorve calor, que conseqüentemente é transferido para o gás, causando uma variação de pressão que é captada por um microfone dentro da câmara fotoacústica, esboçado na Figura 10 (MELO, 1992).

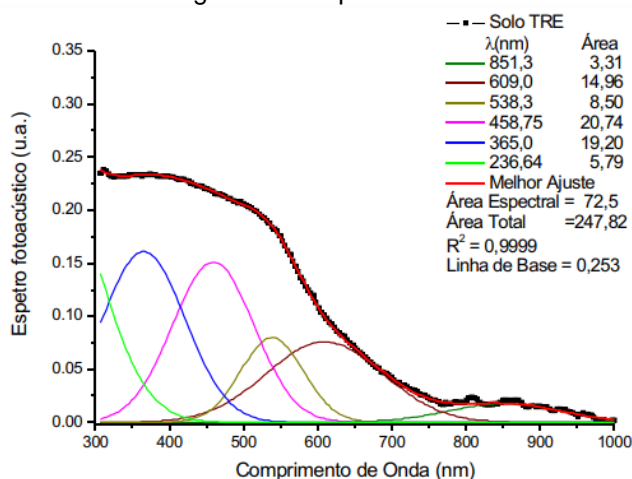
Figura 10 - Esboço detalhado de uma câmara fotoacústica.



Fonte: Melo (1992).

A variação de pressão acusada pelo gás interno à câmara transmite ao aparelho sinais que são convertidos em espectros e esboçados em gráficos, como exemplo, temos um espectro de solo, mostrado na Figura 11. A grande vantagem da PAS é que não há, na maioria das vezes, necessidade de tratamento das amostras e as análises podem ser feitas em amostras sólidas e opacas sem que haja sua destruição (BERTRAND; MONCHALIN; LEPOUTRE, 1982).

Figura 11 - Espectro de solo



Fonte: Melo (1992).

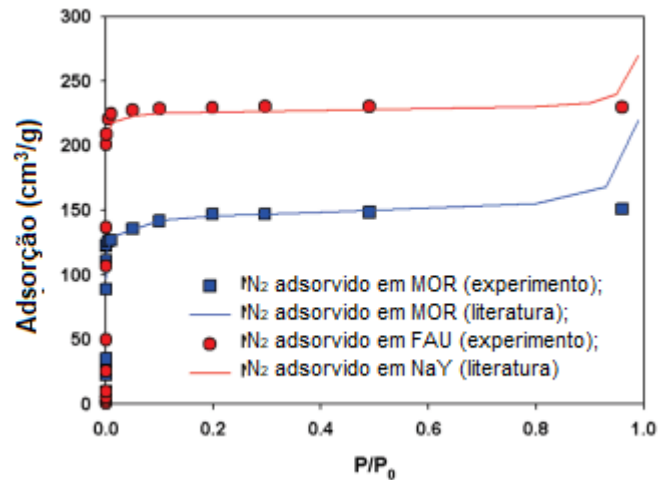
3.4.2.3 Área de Superfície Específica (Análise B.E.T.)

O método BET é comumente utilizado para a determinação da área superficial de materiais microporosos, como Estruturas Metal-orgânicas (MOFs, do inglês *Metal-organic Frameworks*) e zeólitos devido à sua conveniência, e é considerado um procedimento padrão para comparar diferentes adsorventes (BAE; YAZAYDđN; SNURR, 2010).

Recentemente, Walton e Snurr simularam a adsorção de nitrogênio em MOFs microporosos para validar a utilização da análise B.E.T. em superfícies porosas. Obtiveram-se as áreas de superfície a partir da região linear das isotermas de nitrogênio utilizando dois critérios de consistência sugerido por Rouquerol et al.: (1) a faixa de pressão selecionada deve ter valores de $v(P_0 - P)$ aumentando com P/P_0 , onde v é o volume de nitrogênio adsorvido por grama de material e P_0 é a pressão de saturação; e (2) onde a isoterma intercepta o eixo y no gráfico deve ser positivo para que produza um valor significativo para o parâmetro c , que deve ser maior que zero (BAE; YAZAYDđN; SNURR, 2010).

As áreas de superfície B.E.T. calculadas pelas isotermas corroboram com as áreas de superfície calculadas diretamente a partir das estruturas cristalinas, o que valida o método, mostrado pela Figura 12 (BAE; YAZAYDđN; SNURR, 2010).

Figura 12 - Comparação da adsorção no experimento e na literatura.



Fonte: Bae, Yazaydin e Snurr (2010)

3.4.3 Variáveis que influenciam a atividade do catalisador no processo

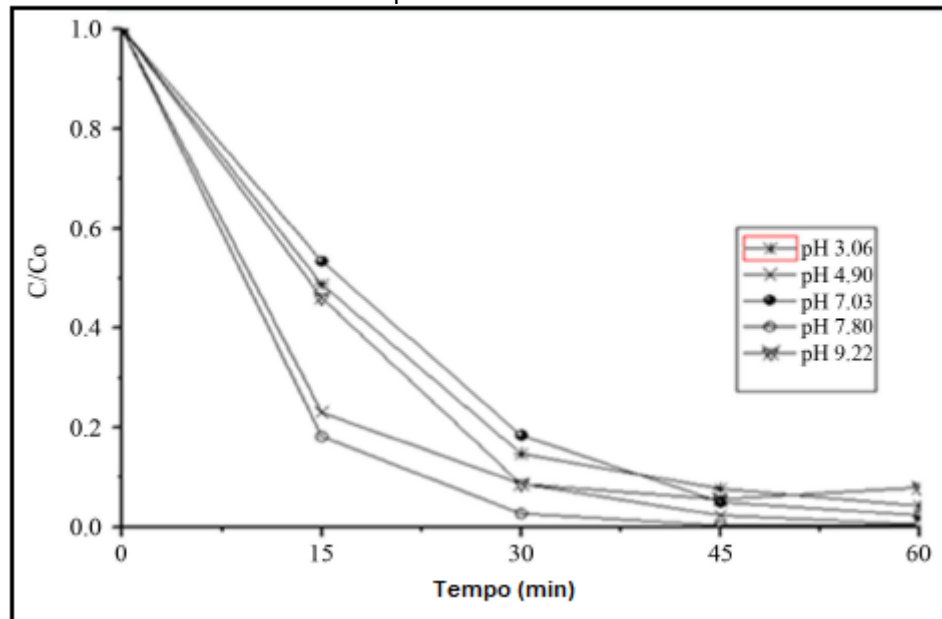
3.4.3.1 Calcinação

A calcinação se apresenta como um importante parâmetro que influencia diretamente a atividade fotocatalítica. Isto é devido a mudança de estrutura que ocorre após a calcinação (por exemplo, estrutura amorfa para cristalina).

3.4.3.2 Controle de pH

No estudo de Braz et al. (2014) de degradação fotocatalítica do Ibuprofeno utilizando dióxido de titânio (TiO₂), variou-se o pH do meio a uma faixa entre 3 e 9, realizou-se os experimentos e observou-se que as melhores condições de degradação do Ibuprofeno, foi no pH 7,8, como mostra a Figura 13.

Figura 13 - Comparação da variação do pH na eficiência da degradação fotocatalítica do Ibuprofeno.



Fonte: Braz et al. (2014)

Outra corroboração vem do estudo de Muruganadham e Swaminathan (2006), em seus estudos comparativos sobre a descoloração do amarelo reativo azo 14, verificaram a influência do pH sobre a eficiência de degradação do corante, bem como a concentração necessária de TiO_2 - P25, para aumentar o rendimento de oxidação. Este método conseguiu 87 % de descoloração após 60 min de reação, utilizando-se 4 g L^{-1} de TiO_2 em pH 5,5.

Koh et al. (2004) estudaram a degradação de percolados, de três aterros diferentes (contendo resíduos domésticos e industriais), localizados no norte da Alemanha. O líquido percolado apresentava DQO de 790 a 920 mg L^{-1} e DBO_5/DQO inferior a 0,01. Quando o processo UV/ H_2O_2 em pH 4 foi usado com etapa inicial, promoveu uma degradação de 58 a 64 % da DQO, aumentando a razão de biodegradabilidade para valores entre 0,15 e 0,16.

3.4.3.3 Concentração do catalisador

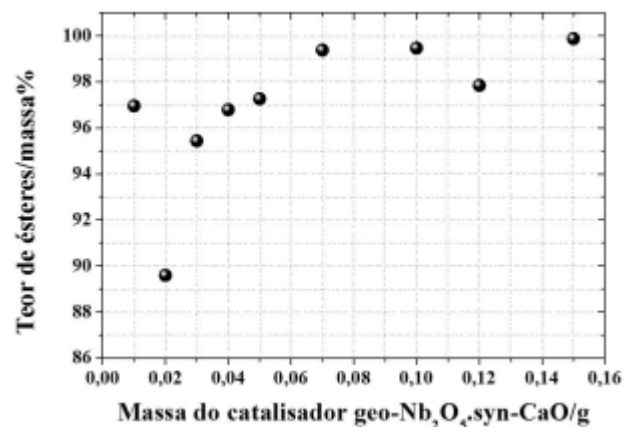
Muitos trabalhos otimizam a quantidade de catalisador no processo para evitar o uso desnecessário de catalisador e, particularmente na fotocatalise, quantidades

elevadas podem atrapalhar o processo devido ao aumento da turbidez da solução e, conseqüentemente, redução na passagem da radiação. Fontana et al. (2018) realizaram experimentos utilizando concentrações de catalisador na faixa de 0,05-1,5 g/L. Observaram um aumento na atividade fotocatalítica quando a concentração do catalisador aumenta de 0,05 para 0,1 g/L. No entanto, em concentrações de catalisadores superiores a 0,5 g/L, não há melhora significativa na atividade fotocatalítica.

Também nesta direção, os estudos de Rocha et al. (2018) sobre produção de biodiesel utilizando Nb_2O_5 como catalisador nas reações de transesterificação baseou-se no fato de que o óxido de cálcio tem sua atividade otimizada se suportado em um catalisador, para este caso, variou-se a massa deste catalisador.

A quantidade do catalisador usada nos processos químicos variou de 0,3% massa a 5,0% massa, os resultados das eficiências de produção de ésteres (produto das transesterificações) estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Eficiência na produção de ésteres variando com a massa de catalisador utilizada.



Fonte: Rocha et al. (2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados para a realização do trabalho foram de grau analítico, sendo eles: ibuprofeno (Sigma-Aldrich, Alemanha), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), dióxido de titânio (Dinâmica Química Contemporânea, Brasil) e dióxido de titânio (TiO_2) P25 Degussa. A solubilização do Ibuprofeno foi realizada com Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). No processo de mistura dos catalisadores, usou-se água destilada, pela não disponibilidade do purificador de água nos laboratórios.

Para os ensaios em radiação artificial, foram utilizados os seguintes equipamentos: banho termostático (Solab, SL 152/10), agitador magnético (Watson Marlow, 120S, Inglaterra) e lâmpada de mercúrio de 125 watts emitindo na região entre 200 e 300 nm, cujo bulbo externo foi removido para total exposição das amostras à radiação. Já para os ensaios utilizando a luz solar como fonte de radiação, foram o agitador magnético (Watson Marlow, 120S, Inglaterra), bomba de ar e potenciador de radiação ultravioleta.

As determinações de ibuprofeno foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-vis FEMTO 800 XI com uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Tratamento térmico do catalisador

O tratamento térmico do catalisador foi realizado por meio da calcinação e tem por objetivo a desidratação do sólido e a formação de óxidos metálicos e exerce grande influência sobre a dispersão final do agente ativo depositado sobre o suporte. O semiconductor foi tratado termicamente por meio de rampas de calcinação em mufla (QUIMIS, Q318), em diferentes temperaturas de acordo com o planejamento fatorial com duplicata no pronto central.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram medidas em um difratômetro Rigaku-Denki com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) em uma tensão de 140V e corrente de 40mA. Desta forma, os resultados foram comparados com os cartões de conjunto de dados de difração do *diffraction dataset cards* (ICDD).

As análises foram realizadas na UTFPR Campus Pato Branco.

4.3.2 Espectroscopia fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica, também conhecida como *band gap*, é uma análise que permite determinar a energia mínima necessária para excitação do elétron no fotocatalisador. Para a análise utilizou-se as condições de 20 Hz de frequência de modulação e registrados entre 220 e 720 nm, sendo os espectros normalizados com amostra de carvão. A energia de *band gap* foi calculada por meio da equação 8.

$$\lambda = \frac{hc}{E_{\text{gap}}} = \frac{1240}{E_{\text{gap}}} \quad (8)$$

As análises foram realizadas na UTFPR Campus Ponta Grossa.

4.3.3 Método de BET

A análise das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K foi realizada com o equipamento Quantachrome NOVATouch XL4 para determinar as propriedades texturais das amostras preparadas. A área superficial externa (S_{ext}) e o volume de microporos (V_{mic}) foram obtidos usando o método-t empregando o padrão ASTM D-6556-01 para calcular a espessura (t). Em seguida, calculou-se a área superficial microporosa (S_{mic}) subtraindo o S_{ext} do S_{BET} e calculou-se a largura média dos poros (W_{mic}) por aproximação ($W = 4 \cdot V_{\text{mic}} / S_{\text{mic}}$). O volume total de poros (V_{Total}) foi determinado em $P/P_0 = 0,98$.

4.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A fim de otimizar a metodologia no processo de fotocatalise heterogênea, para degradação do Ibuprofeno para duas variáveis: controle de pH e concentração do catalisador, foi realizado um estudo de planejamento fatorial com duplicata no ponto central, conforme indicado na Tabela 4. Com o auxílio do software Statistica 7.0, os resultados obtidos com o experimento foram analisados.

Tabela 4 - Matriz do planejamento composto com ponto central (exp. 5, 6 e 7)

Experimento	pH	Concentração do catalisador (g/L)
1	4,0	0,5
2	4,0	1,5
3	10,0	0,5
4	10,0	1,5
5	4,0	1,0
6	10,0	1,0
7	7,0	0,5
8	7,0	1,5
9	7,0	1,0
10	7,0	1,0

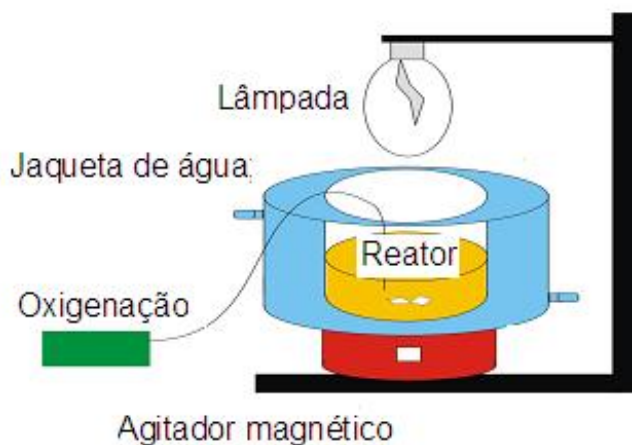
Fonte: Autoria própria (2019).

4.5 TESTES DE FOTÓLISE, FOTOCATÁLISE E ADSORÇÃO

As reações foram realizadas num reator cilíndrico de 250 mL, com 250 mL de solução contendo o ibuprofeno a 20ppm. O reator encamisado para manter a água em temperatura constante de aproximadamente 20°C com fluxo de oxigênio e agitação magnética e para obter-se uma mistura homogênea. A lâmpada será instalada a uma altura fixa acima da solução aquosa (lâmpada de vapor de mercúrio com média pressão de 125 W). A Figura 15 apresenta o esquema do sistema experimental. Em tempos estabelecidos, 30 minutos de adsorção e 1 hora de fotocatalise em seguida, amostras serão coletadas e centrifugadas em uma centrífuga

(Excelsa Baby II 206-R), para em seguida ser realizada a leitura da concentração do fármaco.

Figura 15 - Reator encamisado para ensaios em batelada



Fonte: Almeida et al. (2019).

Os testes de fotólise, fotocatalise e adsorção procederam todos de maneira análoga. O teste de fotólise foi realizado com a radiação UV e sem catalisador. Os testes de adsorção foram realizados junto ao teste de fotocatalise, com a presença do catalisador, sendo os primeiros 30 minutos sem a radiação UV e, em seguida mais 60 minutos com a radiação UV.

4.5.1 Determinação da taxa de remoção do ibuprofeno

Para determinação analítica do Ibuprofeno, serão utilizados a espectrofotometria de UV-vis como forma de analisar comparativamente a porcentagem de degradação do fármaco, tendo como referencial a alíquota de solução inicial antes do início da fotocatalise.

A espectrofotometria de UV-vis é considerada uma das técnicas mais utilizadas por seu custo relativamente baixo, elevado número de aplicações, velocidade, simplicidade e precisão (ŁOBIŃSKI; MARCZENKO, 1992). O funcionamento do método baseia-se na razão entre a potência de radiação incidente e transmitida, sendo diretamente proporcional à concentração da amostra (KASVI, 2018). Segundo Harris (2011), para a espectroscopia na faixa de 200 a 400nm, é

necessário a utilização de uma lâmpada de deutério como fonte de radiação, em que uma descarga elétrica controlada dissocia o D_2 , emitindo a radiação nessa faixa.

Para realização das análises no espectrofotômetro UV-vis (Femto-800XI), utilizou-se uma cubeta de quartzo com 1cm^3 de caminho óptico com um detector de ultravioleta visível para a obtenção do pico característico do ibuprofeno. A detecção UV do ibuprofeno foi realizada no comprimento de onda de 219 nm, de acordo com a metodologia de Braz et al. (2014). A taxa de degradação de ibuprofeno será determinada a partir dos dados obtidos pelo equipamento.

A concentração do ibuprofeno na cubeta para leitura foi de 10 ppm. A solução retirada do teste de fotocatalise tem 20 ppm, então com uma pipeta volumétrica foi adicionado 1,5 mL de água destilada e 1,5 mL da solução.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com o desenvolvimento do trabalho, as melhores condições para a degradação e a viabilidade do uso do catalisador comparado ao dióxido de titânio (TiO_2).

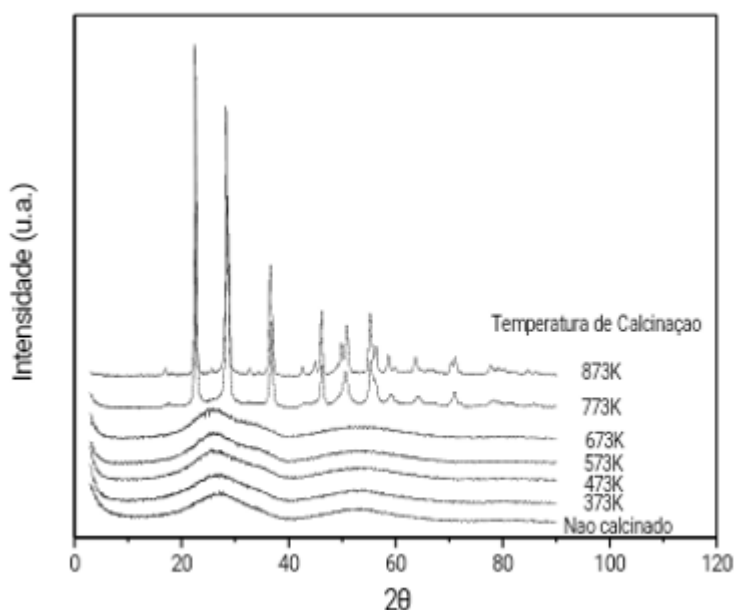
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia fotoacústica e método B.E.T.

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

A análise foi realizada com o nióbio em pó e não calcinado e calcinado a temperaturas de 373 – 873K. O difratograma está expresso na Figura 16.

Figura 16 – Difratograma de Raios-X do catalisador Nb_2O_5 .



Fonte: Autoria própria.

Observou-se que para o catalisador calcinado a baixas temperaturas (373 – 673K) e não calcinado, há pouca variação de padrão de difração dos raios X, o que implica em pouca mudança estrutural do catalisador, sendo que mantém a estrutura amorfa. A partir de 773K, ocorre uma mudança estrutural no catalisador, sendo possível visualizar os picos de cristalinidade.

A estrutura amorfa foi anteriormente descrita por Zampieri et al. (2019) para Fe/Nb₂O₅ calcinado a baixas temperaturas. Em tratamentos térmicos a temperaturas maiores diferentes autores encontraram a forma ortorrômbica (T) [Liu et al. 2011, Sreethawong, 2012].

5.1.2 Espectroscopia fotoacústica

A análise de espectroscopia fotoacústica foi realizada para os catalisadores calcinados nas temperaturas de 100 – 600°C. Os resultados obtidos de *band gap* estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Amostra calcinada e seus respectivos valores de *band gap*.

Amostra	Método Linear (eV)
Nb ₂ O ₅ 100	3,26
Nb ₂ O ₅ 200	3,17
Nb ₂ O ₅ 300	3,14
Nb ₂ O ₅ 400	3,10
Nb ₂ O ₅ 500	3,00
Nb ₂ O ₅ 600	2,95

Fonte: Autoria própria.

A partir dos dados obtidos, podemos observar que existe uma tendência de comportamento nos valores de *band gap* e temperatura de calcinação. Quanto menor a temperatura de calcinação maior o *band gap* encontrado. Sendo que quando maior o *band gap*, maior a energia requerida para o elétron ir da banda de condução a banda de valência, sendo assim um *band gap* menor seria uma melhor opção para uma melhor atividade fotocatalítica.

Segundo Valencia-balvin, Pérez-walton e Osorio-guillén (2011), a energia de *band gap* do nióbio não calcinado é de 2,54 eV, sendo a menor energia dentre as calcinações analisadas. Desta forma, concluímos que o pentóxido de nióbio não calcinado é a melhor opção para a atividade fotocatalítica.

5.1.3 Método de BET

A área superficial (S_{BET}) foi encontrada com os dados obtidos da leitura do equipamento e estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6 – Área Superficial de cada amostra.

Amostra	S_{BET} (m² g⁻¹)
Não calcinada	182,3
100	137,7
200	119,6
300	99,7
400	97,2
500	17,5
600	13,1

Fonte: Autoria própria.

Os resultados indicaram que quanto maior a temperatura de calcinação menor a área superficial. Essa tendência não era esperada, pois a calcinação remove os resíduos da superfície catalítica, e nesta direção um aumento da área superficial. Contudo, outros processos podem afetar a área superficial como sinterização, bloqueio de poros por outros materiais.

5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

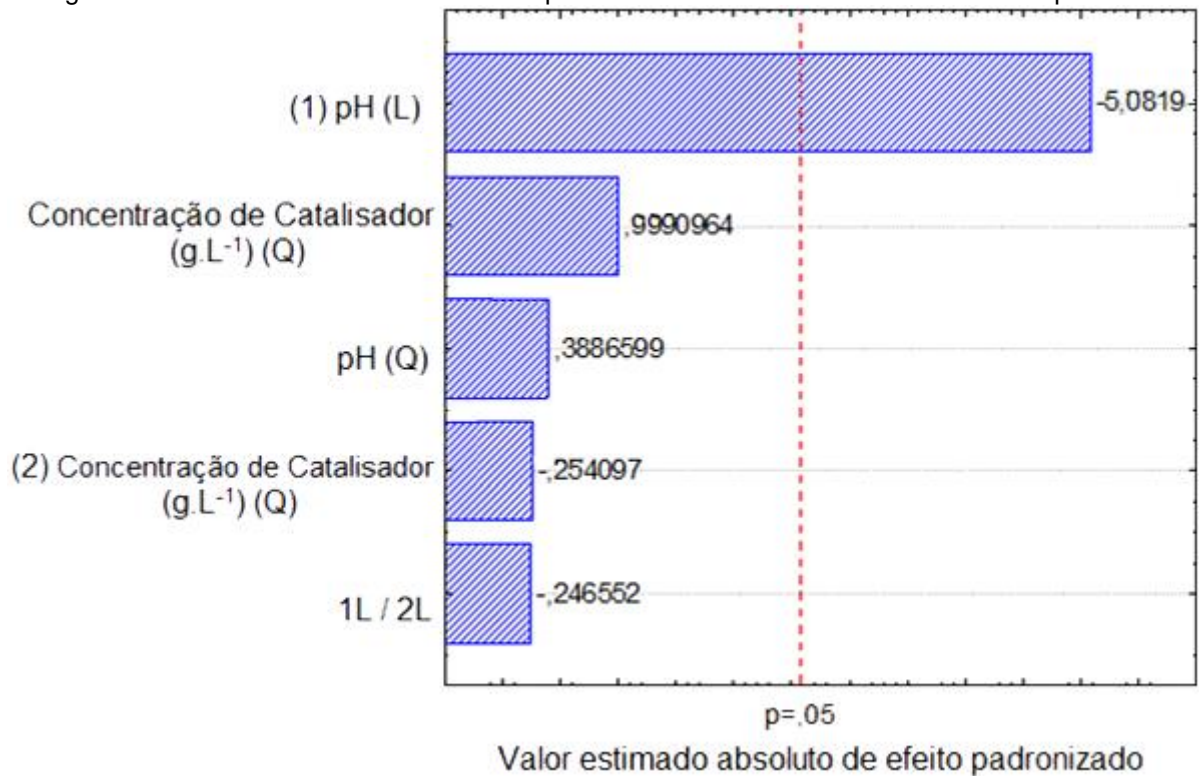
Estudou-se a degradação do ibuprofeno seguindo um planejamento de experimentos.

Desta forma, utilizou-se o programa Statistica 7.0, para realizar o estudo da variação do pH e da concentração do catalisador e avaliou-se como a interação entre as duas variáveis afetam o resultado. Por meio do gráfico de Pareto, podemos identificar qual das variáveis analisadas afetam de forma significativa o experimento, como nos mostra a Figura 24.

Uma significância maior que $p=0,5$ deste gráfico indica que a variável influencia diretamente no resultado.

Além disso, o programa analisa a interação entre as duas variáveis (1L / 2L), como resultou em uma significância menor que $p=0,5$ foi dado apenas ênfase para o pH no sistema.

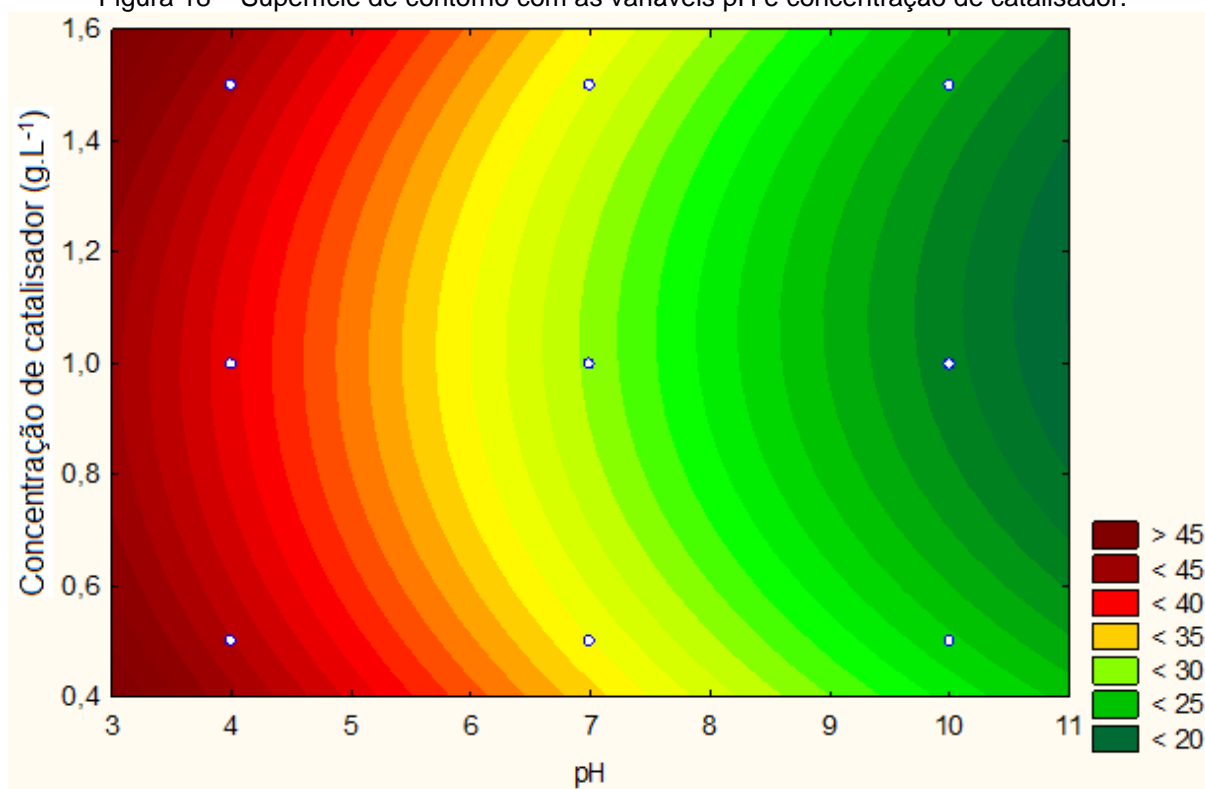
Figura 17 – Gráfico de Pareto indicando o pH como variável de maior influência no experimento.



Fonte: Autoria própria.

A superfície de contorno nos mostra uma previsão da degradação avaliando a concentração de catalisador e o pH envolvido, como nos mostra a Figura 25. Para uma maior eficiência no processo, é adequado, segundo a superfície de contorno, usar um pH de 4 a 10, sendo que a concentração do catalisador, na faixa estudada, não tem influência, uma vez que tanto altas e baixas concentrações é retornado um resultado similar. Desta forma, visando otimizar custos, utilizou-se baixas concentrações de catalisador.

Figura 18 – Superfície de contorno com as variáveis pH e concentração de catalisador.



Fonte: Autoria própria.

5.3 DEGRADAÇÃO DO IBUPROFENO

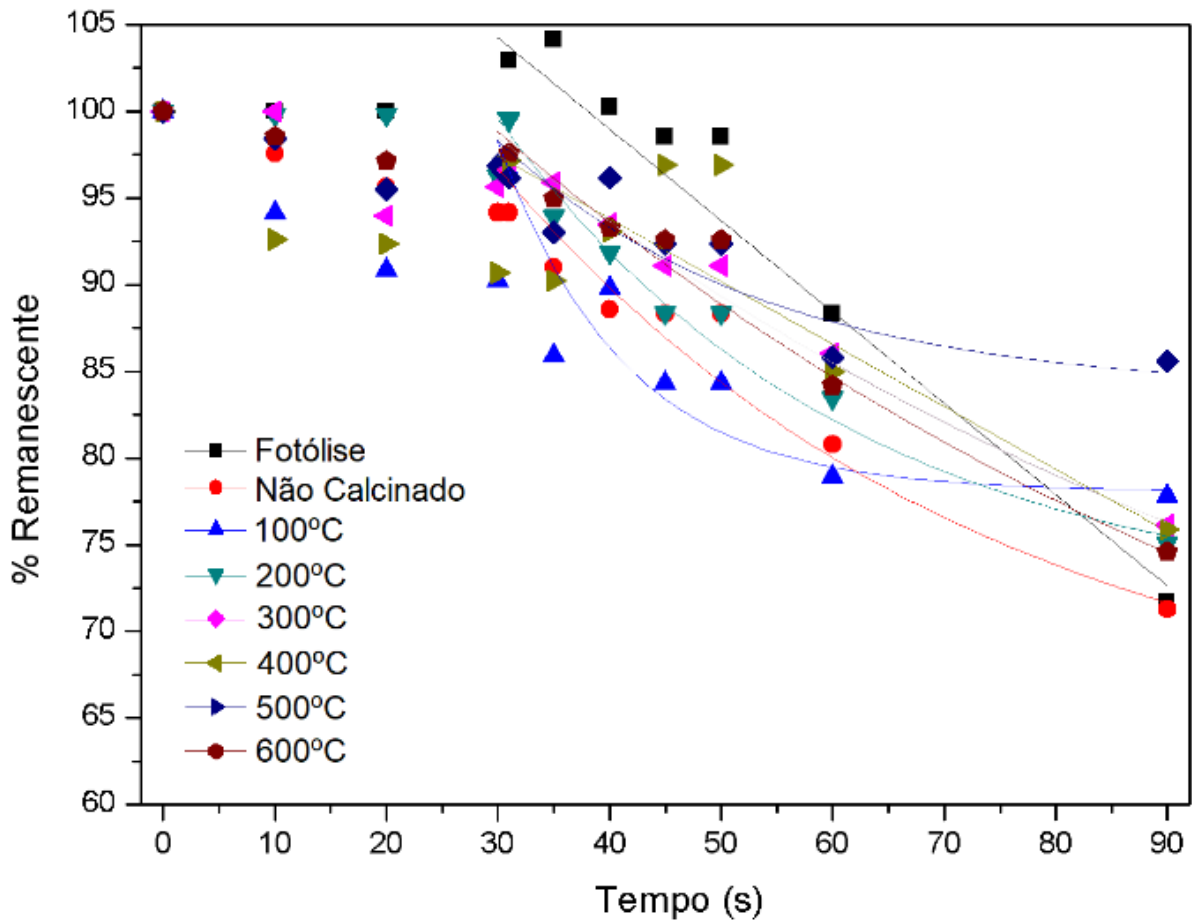
A degradação do Ibuprofeno foi analisada no espectrofotômetro UV-VIS para todos os ensaios realizados e os dados foram tratados e expressos em gráficos, mostrados nas Figuras 26 a 30. Nos gráficos plotados, os 30 minutos iniciais representam a adsorção e os 60 minutos subsequentes, a fotocatalise com sua curva ajustada no modelo cinético.

No trabalho de LENZI et al. (2011), a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, segue um modelo cinético de primeira ordem, $\ln(C_0/C) = (kt)$, onde C_0 é a concentração inicial e C é a concentração em qualquer tempo t . Esse modelo foi utilizado para o ajuste dos dados encontrados, a fim de determinar a constante cinética da reação, k . Assim, determinar-se-á qual dos catalisadores tem maior atividade catalítica.

5.3.1 Degradação do IBP em relação ao tratamento térmico

A degradação do Ibuprofeno em relação ao tratamento térmico está expressa na Figura 26, que nos mostra o percentual remanescente de ibuprofeno na amostra após o processo de fotocatalise.

Figura 19 – Percentual Remanescente do Ibuprofeno após processo de degradação.



Fonte: Autoria própria.

Seguindo o modelo cinético, calculou-se as constantes cinéticas dos ensaios relacionados ao tratamento térmico dos catalisadores, realizando o ajuste exponencial, conforme a Tabela 7.

Tabela 7 – Valor das constantes cinéticas e seus respectivos pH.

Experimento	k (min⁻¹)
Fotólise	0,005542957
Não calcinado	0,005640343
100	0,004178225
200	0,004781756
300	0,004542272
400	0,004596992
500	0,002594222
600	0,004888222

Fonte: Autoria própria.

Entende-se que, o catalisador não calcinado é o que apresenta melhor eficiência em relação aos catalisadores que foram calcinados nas diferentes temperaturas. Na ausência de tratamento térmico, o catalisador apresentou uma degradação de aproximadamente 27,5%, enquanto na pior atividade catalítica ocorreu na calcinação a 500°C expressando uma diferença de 15%. Este fato pode estar relacionado a alta área superficial encontrada para este catalisador e a estrutura amorfa.

Analisando os dados fornecidos pelas constantes cinéticas, observamos que o maior valor de k é o do catalisador não calcinado, o que corrobora com a literatura, uma vez que sua eficiência de degradação foi maior.

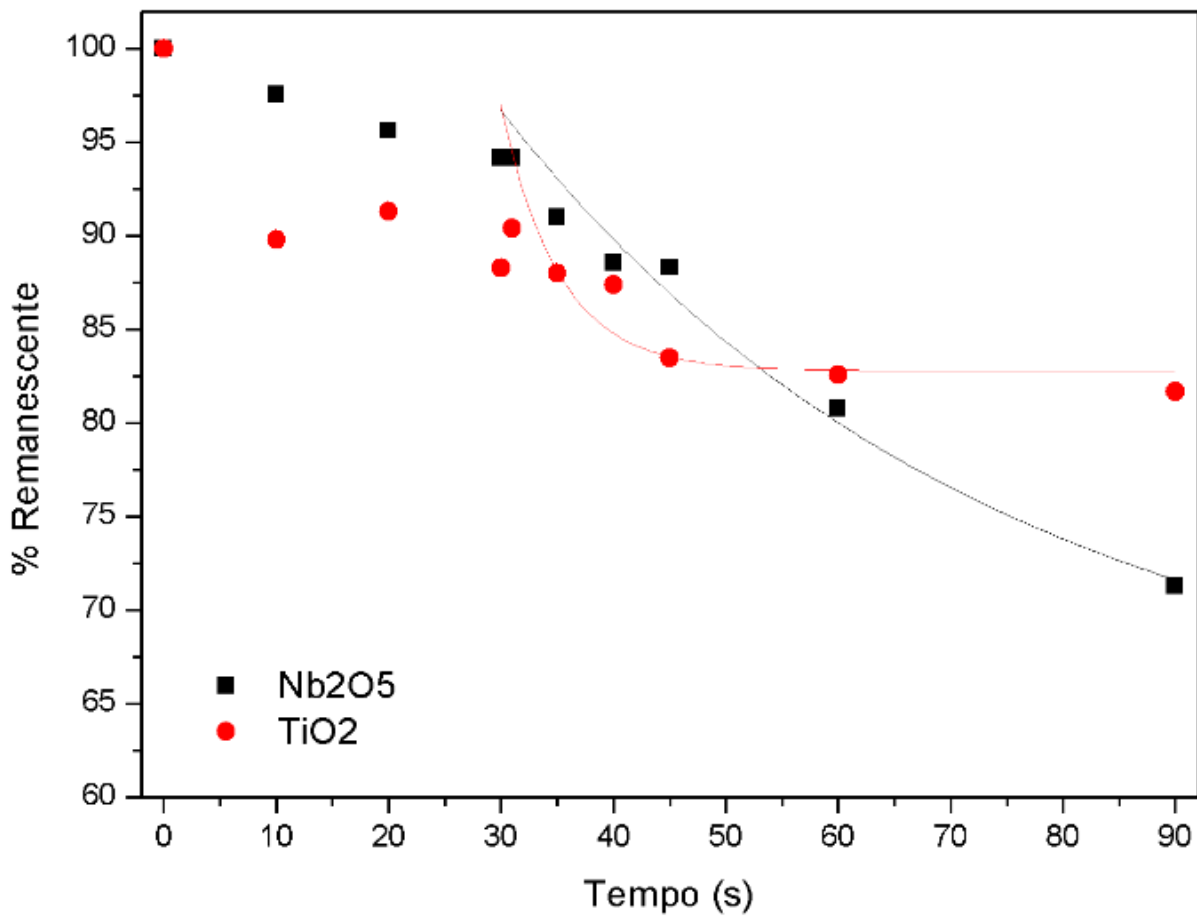
Outro ponto a ser analisado é a oscilação que os pontos apresentam com o decorrer do tempo, pois pela lógica, deveriam somente diminuir. Isso acontece devido ao mecanismo de adsorção. Quando a taxa de degradação é baixa, a substância que estamos degradando acaba por adsorver e dessorver ao invés de ser degradada, o que causa o sobe e desce da curva analisada.

A oscilação implica em uma piora do ajuste exponencial das curvas (R^2 mais longe de 1), pois quanto menos a reação seguir um padrão de degradação, mais difícil de realizar o ajuste da curva.

5.3.2 Dióxido de Titânio vs. Pentóxido de Nióbio

Comparou-se a degradação do Ibuprofeno utilizando Nb_2O_5 e TiO_2 . As curvas de degradação encontram-se na Figura 27.

Figura 20 - Gráfico de comparação entre a degradação do Nb_2O_5 e TiO_2 .



Fonte: Autoria própria.

Do gráfico, observa-se que, em comparação com o TiO_2 , o Nb_2O_5 é mais eficiente, uma vez que, nas condições dos experimentos, fica remanescente aproximadamente 10% a menos que o TiO_2 . Desta forma, concluímos que nessas condições, o pentóxido de nióbio é um substituto viável para o dióxido de titânio.

5.3.3 Degradação do IBP seguindo o planejamento experimental

Segundo o planejamento experimental, tem-se a análise das degradações do Ibuprofeno levando em conta o pH do meio. Os pH que foram analisados são de 4, 7 e 10. Os cálculos das constantes cinéticas da reação estão expressos na Tabela 8.

Tabela 8 - Constantes cinéticas para os diferentes valores de pH do meio.

Experimento	k (min ⁻¹)	pH
1	0,00605316	4
2	0,003206198	4
3	0,004174574	10
4	0,002563754	10
5	0,004770245	4
6	0,002601322	10
7	0,004131496	7
8	0,003727496	7
9	0,002356433	7
10	0,001062777	7

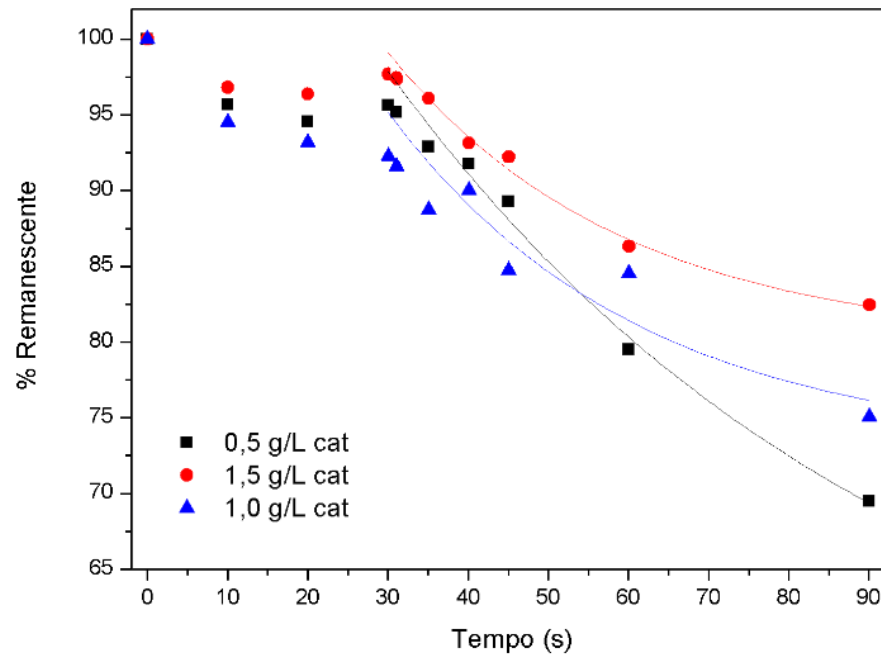
Fonte: Autoria própria.

Iniciando o planejamento experimental, com o pH = 4, apresentando três análises com massa de catalisador igual a 0,5 g/L, 1,0 g/L e 1,5g/L, devido ao ponto central em duplicata, o gráfico que se obteve como resposta, pode ser encontrado na Figura 28.

Conforme mostra o ensaio, a massa de catalisador que apresentou melhor eficiência foi a de 0,5 g/L, uma vez que resultou em menor concentração de Ibuprofeno remanescente após o término do experimento.

No ajuste do modelo estatístico, para a massa de 0,5g/L, um valor de $R^2 = 0,97023$, apresentando uma degradação de aproximadamente 30% e apresentando uma constante cinética, $k = 0,004676535 \text{ min}^{-1}$.

Figura 21 - Ensaio de degradação do Ibuprofeno com pH do meio igual a 4.



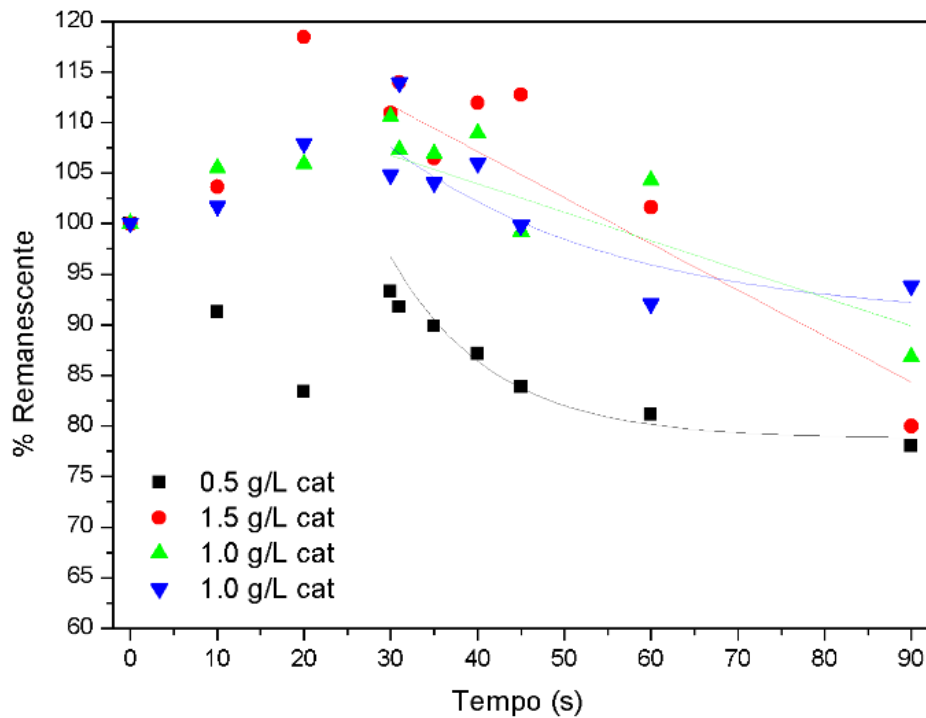
Fonte: Autoria própria.

Seguindo o planejamento experimental, com o pH = 7, apresentando duas análises com massa de catalisador igual a 1,0 g/L, devido ao ponto central em duplicata, o gráfico que se obteve como resposta, pode ser encontrado na Figura 29.

Conforme mostra o ensaio, a massa de catalisador que apresentou melhor eficiência foi a de 0,5g/L, uma vez que resultou em menor concentração de Ibuprofeno remanescente após o término do experimento.

No ajuste do modelo estatístico, para a massa de 0,5g/L, um valor de $R^2 = 0,88196$, apresentando uma degradação de aproximadamente 20% e apresentando uma constante cinética, $k = 0,00281955 \text{ min}^{-1}$.

Figura 22 - Ensaio de degradação do Ibuprofeno com pH do meio igual a 7.

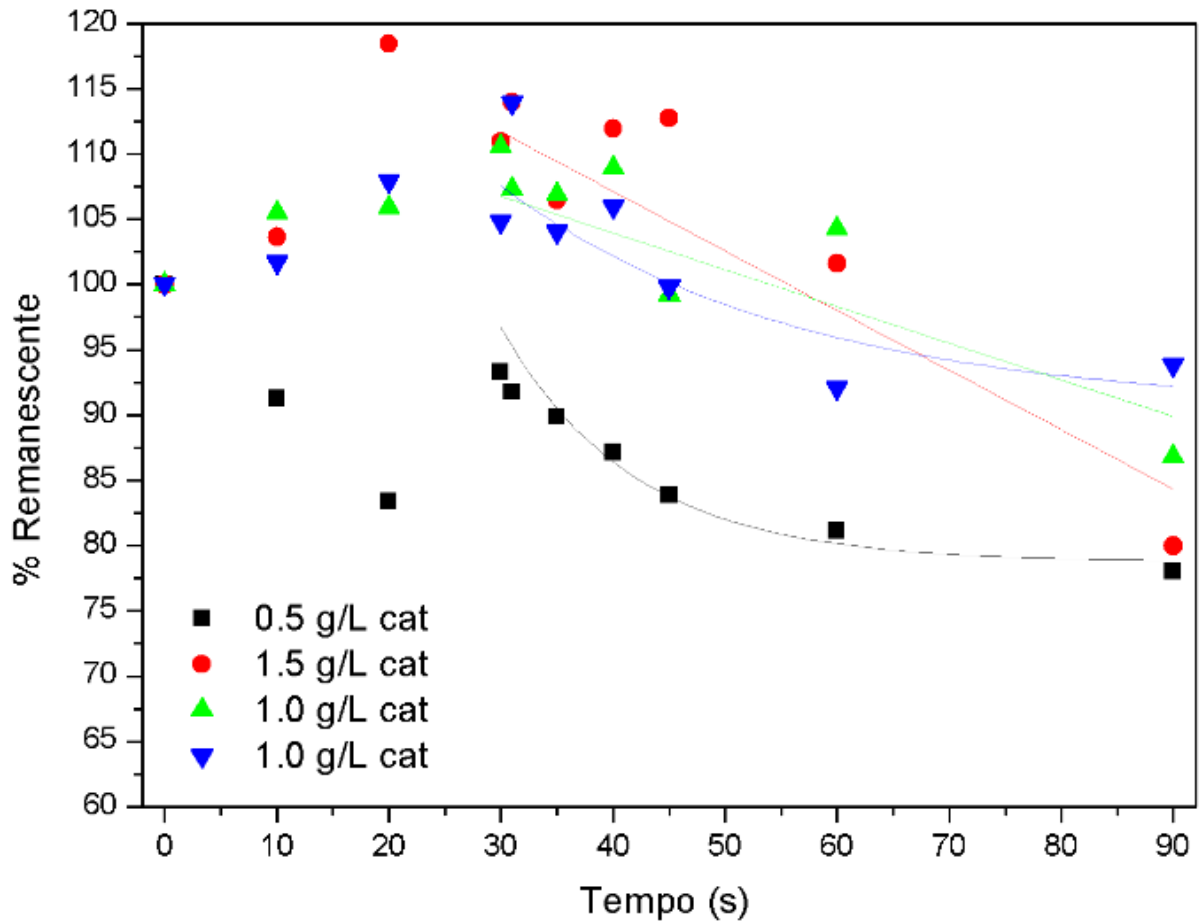


Concluindo o planejamento experimental, com o pH = 10, apresentando também duas análises com massa de catalisador igual a 1,0 g/L, devido ao ponto central em duplicata, o gráfico que se obteve como resposta, pode ser encontrado na Figura 30.

Conforme mostra o ensaio, a massa de catalisador que apresentou melhor eficiência foi a de 0,5g/L, uma vez que resultou em menor concentração de Ibuprofeno remanescente após o término do experimento.

No ajuste do modelo estatístico, para a massa de 0,5g/L, um valor de $R^2 = 0,93168$, apresentando uma degradação de aproximadamente 20% e apresentando uma constante cinética, $k = 0,003113217 \text{ min}^{-1}$.

Figura 23 - Ensaio de degradação do Ibuprofeno com pH do meio igual a 10.



Desta forma, concluímos que a quantidade de catalisador não aumenta a eficiência da degradação uma vez que a menor massa de catalisador, em todas as análises, foi capaz de promover uma melhor eficiência da degradação.

Outro ponto a ser analisado foi o pH. Comparando a constante cinética calculada pela média entre os experimentos realizados, observou-se uma maior eficiência de degradação no experimento de pH = 4, onde teve o maior valor de constante cinética entre os pH envolvidos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do exposto, conclui-se que o tratamento térmico influencia diretamente a atividade catalítica, sendo que o catalisador sem calcinação é o mais eficiente na degradação do ibuprofeno. Apesar de apresentar a maior energia de *band gap*, o que conflita com a literatura, tratando-se de energia, é o que apresenta maior área superficial e uma estrutura amorfa, o que pode ter favorecido o processo.

A partir do software Statistica 7, verificou-se que o pH é a variável independente que mais influencia na degradação do ibuprofeno, comparada com a concentração de catalisador e a interação entre essas duas variáveis. Ainda no tocante ao pH, este estudo vai em desencontro com o estudo de Braz et al. (2014) que o pH ótimo da reação ficou em 7,8.

Em comparação com a eficiência do TiO_2 como catalisador, é viável a troca de catalisadores, uma vez que a eficiência do Nb_2O_5 é maior. A degradação do Ibuprofeno utilizando o pentóxido de nióbio como catalisador, nas mesmas condições, foi aproximadamente 10% maior do que a com dióxido de titânio.

Conclui-se ainda, que a massa de catalisador não influencia na eficiência do processo, uma vez que em todas as análises, a menor quantidade de catalisador observada foi a que apresentou melhor eficiência de degradação.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, L.N.N. et al. Caffeine degradation using ZnO and Ag/ZnO under UV and solar radiation. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 153, p.85-94, 2019. Desalination Publications. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2019.24045>.
- ALVES, Felipe et al. RAIOS X APLICADOS À ARQUEOMETRIA. **Ciências Biológicas e da Saúde**, Recife, v. 1, n. 3, p.59-68, jul. 2014.
- ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 53, n. 1, p.51-59, 15 out. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00102-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00102-9).
- AQUINO, Sérgio Francisco de; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in sewage treatment plants: literature review. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Ouro Preto, Mg, v. 18, n. 3, p.187-204, jul. 2013.
- ARAÚJO, Karla Santos de et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.387-402, 15 abr. 2016. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>.
- ASFORA, Viviane Khoury. **FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA APLICADA À CARACTERIZAÇÃO DE TIJOLOS DE SÍTIOS HISTÓRICOS DE PERNAMBUCO**. 2010. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- BAE, Youn-sang; YAZAYDĎN, A. Özgür; SNURR, Randall Q.. Evaluation of the BET Method for Determining Surface Areas of MOFs and Zeolites that Contain Ultra-Micropores. **Langmuir**, [s.l.], v. 26, n. 8, p.5475-5483, 20 abr. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la100449z>.
- BARBER, Larry B. et al. Endocrine disrupting alkylphenolic chemicals and other contaminants in wastewater treatment plant effluents, urban streams, and fish in the Great Lakes and Upper Mississippi River Regions. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 517, p.195-206, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.035>.
- BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 22, n. 10, p.14-16, nov. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0165-9936\(03\)01106-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0165-9936(03)01106-3).
- BARRAULT, J.; BOUCHOULE, C.; **Appl. Catal.**, B 1998, 15, 269.
- BASTAMI, Tahereh Rohani; AHMADPOUR, Ali. Preparation of magnetic photocatalyst nanohybrid decorated by polyoxometalate for the degradation of a pharmaceutical pollutant under solar light. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 23, n. 9, p.8849-8860, 26 jan. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-5985-2>.

BATES, J.. Fourier transform infrared spectroscopy. **Science**, [s.l.], v. 191, n. 4222, p.31-37, 9 jan. 1976. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1246596>.

BERTRAND, L.; MONCHALIN, J.-p.; LEPOUTRE, F.. Magnitude and phase photoacoustic spectra of chrysotile asbestos, a powdered sample. **Applied Optics**, [s.l.], v. 21, n. 2, p.248-252, 15 jan. 1982. The Optical Society. <http://dx.doi.org/10.1364/ao.21.000248>.

BRAGA, Silmara Leoncio. **GUIA PARA DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS POR CROMATOGRAFIA A LÍQUIDO DE ALTA EFICIÊNCIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE FÁRMACOS**. 2018. 66 f. TCC (Graduação) - Curso de Farmácia, Departamento de Farmácia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2018.

BRAZ, Farley S. et al. Photocatalytic Degradation of Ibuprofen Using TiO₂ and Ecotoxicological Assessment of Degradation Intermediates against *Daphnia similis*. **Journal Of Environmental Protection**, [s.l.], v. 05, n. 07, p.620-626, 2014. Scientific Research Publishing, Inc. <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2014.57063>.

BRITTO, Jaildes Marques; RANGEL, Maria do Carmo. PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS. **Quim. Nova**, Salvador, v. 38, n. 1, p.1-9, 14 jan. 2008.

BUSER, Hans-rudolf; POIGER, Thomas; MÜLLER, Markus D.. Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 33, n. 15, p.2529-2535, ago. 1999. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es981014w>.

CALIMAN, Florentina Anca; GAVRILESCU, Maria. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment - A Review. **Clean - Soil, Air, Water**, [s.l.], v. 37, n. 4-5, p.277-303, abr. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/clen.200900038>.

CARBALLA, Marta et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, [s.l.], v. 38, n. 12, p.2918-2926, jul. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.029>.

CESTEROS, Y., SALAGRE, P., MEDINA, F., SUEIRAS, J. E. Several Factors Affecting Faster Rates of Gibbsite Formation. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 123-129, 1999.

CHOINA, J. et al. Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 129, p.589-598, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.053>.

CORCORAN, Emily et al. **Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development**. A Rapid Response Assessment. United Nations Environment Programme, UN-HABITAT, GRID-Arendal. 2010.

DANESHVAR, N. et al. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27). **Chemosphere**,

[s.l.], v. 56, n. 10, p.895-900, set. 2004. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.001>.

DAUGHTON, C G; A TERNES, T. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. **Environmental Health Perspectives**, [s.l.], v. 107, n. 6, p.907-938, 1 dez. 1999. Environmental Health Perspectives

DAUGHTON, Christian G.. Cradle-to-Cradle Stewardship of Drugs for Minimizing Their Environmental Disposition While Promoting Human Health. I. Rationale for and Avenues toward a Green Pharmacy. **Environmental Health Perspectives**, Las Vegas, Nevada, Usa, v. 111, n. 5, p.757-774, may 2003.

DEBLONDE, Tiphannie; COSSU-LEGUILLE, Carole; HARTEMANN, Philippe. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal Of Hygiene And Environmental Health**, [s.l.], v. 214, n. 6, p.442-448, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostra**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

ESPLUGAS, Santiago et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 149, n. 3, p.631-642, nov. 2007. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.073>.

FECHETE, Ioana; WANG, Ye; VÉDRINE, Jacques C.. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 189, n. 1, p.2-27, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003>.

FERNÍCOLA, N. A. G. G., 1987, **Toxicologia ambiental y el laboratorio de analisis toxicológicas**. Toxicologia, 2: 73-88.

FONTANA K. B.; CHAVES E. S.; KOSERA V. S.; LENZI G. G. Barium removal by photocatalytic process: An alternative for water treatment, **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 163–171, 2018.

GOGOI, Anindita et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater For Sustainable Development**, [s.l.], v. 6, p.169-180, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>.

GÓMEZ, M.j. et al. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, [s.l.], v. 66, n. 6, p.993-1002, jan. 2007. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.051>.

HARRIS, Daniel C. **Explorando química analítica**. 4. ed. Rio de Janeiro,RJ: LTC, 2011. xiii, 550 p. ISBN9788521618034

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. 1º Ed. Minas Gerais: UFMG, 2006.

- HENDERSON, Michael A.. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, [s.l.], v. 66, n. 6-7, p.185-297, jun. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>.
- HERRMANN, Jean-marie et al. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 216, n. 2-3, p.85-93, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.015>.
- HOFFMANN, Michael R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 95, n. 1, p.69-96, jan. 1995. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (2008)**, Rio de Janeiro, ISBN 978-85-240-4135-8, 2010.
- JELIC, Aleksandra et al. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. **Water Research**, [s.l.], v. 45, n. 3, p.1165-1176, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.010>.
- KLAEWKLA, Raweewan; AREND, Matthias; F., Wolfgang. A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems. **Mass Transfer - Advanced Aspects**, [s.l.], p.667-684, 7 jul. 2011. InTech.
- Klaiani B. Fontana, Eduardo S. Chaves, Vitor Sena Koser, Giane G. Lenzi, Barium removal by photocatalytic process: An alternative for water treatment, **Journal of Water Process Engineering** 22 (2018) 163–171
- KLAPER, Rebecca; WELCH, Lyman C.. **Emerging Contaminant Threats and the Great Lakes**: Existing science, estimating relative risk and determining policies. Chicago, Illinois, p.1-30, 2011.
- KOLPIN, D. W. et al. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 36, n. 6, p.1202-1211, mar. 2002. American Chemical Society (ACS).
- KUMMER, Carmen Luize; COELHO, Tereza Cristina R. B. Antiinflamatórios Não Esteróides Inibidores da Ciclooxigenase-2 (COX-2): Aspectos Atuais. **Revista Brasileira de Anestesiologia**, Recife, Pe, v. 52, n. 4, p.498-512, ago. 2002.
- LAMASTRA, Lucrezia; BALDERACCHI, Matteo; TREVISAN, Marco. Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. **Methodsx**, [s.l.], v. 3, p.459-476, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mex.2016.05.008>.
- LANGFORD, Katherine H.; THOMAS, Kevin V.. Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works. **Environment International**, [s.l.], v. 35, n. 5, p.766-770, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2009.02.007>.
- LESSA, Higor Fernandes Damasceno. **O uso do bioindicador *Daphnia similis claus*, 1876 (Crustacea, Cladocera) para avaliação da toxicidade aguda da água superficial do reservatório da Lagoa da Pampulha**. 2010. 33 f. Tese (graduação)

- Curso de Ciências Biológicas, Centro Universitário Metodista Izabela Hendrix, Belo Horizonte, MG, 2010.

Liu, J.; Zhang, T.; Wang, Z.; Dawson, G.; Chen, W. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 14398.

ŁOBIŃSKI, Ryszard; MARCZENKO, Zygmunt. Recent Advances in Ultraviolet-Visible Spectrophotometry. **Critical Reviews In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 23, n. 1-2, p.55-111, jan. 1992. Informa UK Limited.
<http://dx.doi.org/10.1080/10408349208051647>.

LUO, Yunlong 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**, [s.l.], v. 473-474, p.619-641, mar. 2014. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.

M. C. P. Souza, G. G Lenzi, L. M. S. Colpini, L. M. M. Jorge, O. A. A. Santos. *Photocatalytic discoloration of Reactive blue 5g dye in the presence of Mixed oxides and with the addition of Iron and silver*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 28, No 03, 2011.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas**. 3^o Ed. Minas Gerais: CRQ – MG, 2007.

MARCHLEWICZ, Ariel et al. Toxicity and biodegradation of ibuprofen by *Bacillus thuringiensis* B1(2015b). **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 24, n. 8, p.7572-7584, 23 jan. 2017. Springer Nature.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-017-8372-3>.

MELO, Silene Alessandra Santos et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 1, p.188-197, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000100034>.

MELO, Washington Luiz de Barros. **CONTRIBUIÇÕES ÀS TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIAS FOTOTÉRMICAS E APLICAÇÕES A MATERIAIS POLIMÉRICOS**. 1992. 126 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

MÉNDEZ-ARRIAGA, Fabiola; ESPLUGAS, Santiago; GIMÉNEZ, Jaime. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. **Water Research**, [s.l.], v. 42, n. 3, p.585-594, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.002>.

MONTEIRO, Elaine Cristina Almeida et al. Os antiinflamatórios não esteroidais (AINEs). **Temas de Reumatologia Clínica**, Pernambuco, v. 9, n. 2, p.53-63, mai. 2008.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes: a comparative study. *Separation Purification Technology*, v. 48, n. 3, p. 297-303, 2006.

NAGATANI, T.; SAITO, S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. *Scanning Microscopy*, v.11, 901-909, 1987.

NAIDU, Ravi et al. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, [s.l.], v. 154, p.350-357, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.068>.

NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. **FOTODESTRUÇÃO DE COMPOSTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS UTILIZANDO TiO₂ E LUZ SOLAR**. 1995. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

OLIVEIRA, Dângelle M.; LEÃO, Mônica M. D.. AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE EFLUENTES TÊXTEIS DO BENEFICIAMENTO SECUNDÁRIO DE MALHAS DE POLIÉSTER TRATADOS COM REAGENTE DE FENTON. **Quim. Nova**, Belo Horizonte, v. 32, n. 9, p.1-5, 10 nov. 2009.

ORSI, Carlos. Água de 20 capitais tem 'contaminantes emergentes'. **Jornal da Unicamp**. Campinas, SP, p. 1, set. 2013.

ORT, Christoph et al. Determining the fraction of pharmaceutical residues in wastewater originating from a hospital. **Water Research**, [s.l.], v. 44, n. 2, p.605-615, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.08.002>.

PESCARA, Igor Cardoso. **Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto**. 2014. 167 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

PHILLIPS, Patrick J. et al. Pharmaceutical Formulation Facilities as Sources of Opioids and Other Pharmaceuticals to Wastewater Treatment Plant Effluents. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 44, n. 13, p.4910-4916, jul. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es100356f>.

PIMENTEL, Rui Pedro Freire Lopes de Ferros. **Desenvolvimento de um Sensor de Ibuprofeno em meio aquoso**. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Biomédica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 2014.

QUEIROZ, Marluce Teixeira Andrade et al. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.1-14, 1 abr. 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-530x1149-19>.

RABA-PÁEZ, Angela Mercedes; FALCONY-GUAJARDO, Ciro; RINCÓN-JOYA, Miryam. Evaluación de la actividad fotocatalítica de nanoestructuras de T-Nb₂O₅ obtenidas por el método sol-gel. **Respuestas**, [s.l.], v. 21, n. 2, p.80-91, 1 jul. 2016. Universidad Francisco de Paula Santander. <http://dx.doi.org/10.22463/0122820x.778>.

REQUIES, J., CABRERO, M. A., BARRIO, V. L. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts, **Applied Catalysis A**, v. 289, p. 214-223, 2005.

RICHARDSON, Susan D.. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 79, n. 12, p.4295-4324, jun. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac070719q>.

RICHARDSON, Susan D.; KIMURA, Susana Y.. Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering

solutions. **Environmental Technology & Innovation**, [s.l.], v. 8, p.40-56, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>.

RIVERA-UTRILLA, José et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, [s.l.], v. 93, n. 7, p.1268-1287, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>.

ROCHA, Bárbara Gonçalves et al. Nb2O5 PREPARADO EM MISTURA COM CaO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS DE BIO-ÓLEO COM METANOL PARA PRODUIR BIODIESEL. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [s.l.], v. 15, n. 1, p.49-55, 2018. Editora Cubo Multimídia. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1316>.

SAAE. Sistemas de Tratamento de Água. Aracruz, v. 1, n. 1, p.1-10, jun. 2006.

SANMARTA, José. A ameaça dos disruptores endócrinos. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, Porto Alegre, Rs, v. 2, n. 3, p.18-29, set. 2001.

SANTOS, J.I.; APARICIO, I.; ALONSO, E.. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). **Environment International**, [s.l.], v. 33, n. 4, p.596-601, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2006.09.014>.

SARKAR, Santanu; CHAKRABORTY, Sudip; BHATTACHARJEE, Chiranjib. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [s.l.], v. 121, p.263-270, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.02.035>.

SCHEYTT, Traugott et al. 1-Octanol/Water Partition Coefficients of 5 Pharmaceuticals from Human Medical Care: Carbamazepine, Clofibrac Acid, Diclofenac, Ibuprofen, and Propyphenazone. **Water, Air, And Soil Pollution**, [s.l.], v. 165, n. 1-4, p.3-11, jul. 2005. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-005-3539-9>.

SEABRA, Carolina Isabel Ribeiro. **Farmacocinética do Ibuprofeno**. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2015.

SETAC – SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY, 2000, **Endocrine disruptors and modulators**. Technical Issue Paper (TIP), Pensacola, 5p.

Sreethawong, T.; Ngamsinlapasathian, S.; Yoshikawa, S. Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol–gel process. *Mater. Lett.* 2012, 78, 135–138. [CrossRef]

TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes; PERALTA-ZAMORA, Patricio; LEAL, Elenise Sauer. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR BTXS E PROCESSOS UTILIZADOS NA REMEDIAÇÃO DE SÍTIOS CONTAMINADOS. **Quim. Nova**, Curitiba, v. 27, n. 3, p.441-446, 09 out. 2003.

TIJANI, Jimoh O.; FATOBA, Ojo O.; PETRIK, Leslie. F.. A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s.l.], v. 224, n. 11, p.1-29, 23 out. 2013.

UEDA, Joe et al. IMPACTO AMBIENTAL DO DESCARTE DE FÁRMACOS E ESTUDO DA CONSCIENTIZAÇÃO DA POPULAÇÃO A RESPEITO DO PROBLEMA. **Revista Ciências do Ambiente**, Campinas, Sp, v. 5, n. 1, p.1-6, jul. 2009.

VALENCIA-BALVIN, Camilo; PÉREZ-WALTON, Santiago; OSORIO-GUILLÉN, Jorge. Un Estudio Teórico de la Estructura Electrónica y las Propiedades Dieléctricas de B-Nb2O5. *Rev. Tecno Lógicas*, Santiago, v. 1, n. 27, p.103-117, dez. 2011.

VARGAS, Vanessa et al. A POLIANILINA NO CENÁRIO AMBIENTAL: UMA ABORGAGEM SOBRE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. *Química Nova*, [s.l.], p.315-325, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170175>.

ZHANG, Haojie et al. Photocatalytic degradation of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in water under visible light by P25-TiO₂/tetraethyl orthosilicate film and determination via ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 262, p.1108-1115, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.019>.