

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHAREL EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAÍ MARCEL MALIKOSKI DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA DE
CALCINAÇÃO DO Nb_2O_5 NA DEGRADAÇÃO DE ÁCIDO
ACETILSALICÍLICO VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2021

RAÍ MARCEL MALIKOSKI DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA DE
CALCINAÇÃO DO Nb₂O₅ NA DEGRADAÇÃO DE ÁCIDO
ACETILSALICÍLICO VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso
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: Profa. Dra. Giane
Gonçalves Lenzi

Coorientador: Me. Michel Zampieri
Fidelis

PONTA GROSSA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO Nb_2O_5 NA
DEGRADAÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

por

Raí Marcel Malikoski dos Santos

Monografia apresentada no dia 13 de Maio de 2021 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Everton Moraes Matos
(UTFPR)

Me. Eduardo Abreu
(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

MALIKOSKI, Raí Marcel. **Avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação do Nb₂O₅ na degradação de ácido acetilsalicílico via fotocatalise heterogênea.** 2021 Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa

Os impactos negativos do crescente populacional no meio ambiente é uma preocupação para o futuro da humanidade. Os recursos hídricos sofrem com a presença de novos compostos, os contaminantes emergentes. O efeito da presença desses compostos ainda é desconhecido e não possuem métodos de remoção em estações de tratamentos de água. O tratamento convencional não é suficiente para a remoção dos micropoluentes, componentes presentes em fármacos, compostos orgânicos, hormônios e outros. Este trabalho teve como objetivo estudar a degradação do Ácido Acetilsalicílico, micropoluente muito consumido por toda população mundial. Utilizando a fotocatalise heterogênea, buscou-se identificar a efetividade e melhores características do Nb₂O₅, um semicondutor muito interessante e de fácil acesso no Brasil. Na caracterização do semicondutor foram utilizadas as técnicas: Difração de raios X (XRD), Espectroscopia fotoacústica e método B.E.T. Realizados os testes por meio de um planejamento de experimentos e analisados pelo programa Estatística 7.0, atingiu-se um valor de 46,01% de degradação do AAS, utilizando o Nb₂O₅ não calcinado como melhor catalisador. O resultado foi positivo tendo em vista a viabilidade econômica e operacional, pela característica do semicondutor ser acessível e menos complexa pela não necessidade de tratamento térmico.

Palavras-chave: Fotocatalise. Micropoluentes. Ácido acetilsalicílico. Pentóxido de Nióbio. Tratamento de Água e Degradação.

ABSTRACT

MALIKOSKI, Raí Marcel. **Evaluation of the effects of Nb₂O₅ calcination temperature on the degradation of acetylsalicylic acid via heterogeneous photocatalysis.** 2021. Final Paper (Bachelor Degree in Chemical Engineering) – Technological Federal University of Parana – Campus Ponta Grossa.

The negative impacts of the growing population on the environment is a concern for the future of humanity. Water resources suffer from the presence of new compounds, the emerging contaminants. The effects of the presence of these compounds are still unknown and there are no methods of removal in water treatment plants. Conventional treatment is not enough to remove micropollutants, components present in pharmaceuticals, organic compounds, hormones, and others. This work aimed to study the degradation of acetylsalicylic acid, a micropollutant widely consumed by the world population. Using heterogeneous photocatalysis, we sought to identify the effectiveness and best characteristics of Nb₂O₅, a semiconductor very interesting and easily accessible in Brazil. In the characterization of the semiconductor were used the techniques: X-ray diffraction (XRD), photoacoustic spectroscopy and B.E.T. method. Performed the tests by means of a planning of experiments and analyzed by the program Statistics 7.0, we reached a value of 46.01% degradation of ASA, using the uncalcined Nb₂O₅ as the best catalyst. The result was positive in view of the economic and operational feasibility, due to the semiconductor characteristic being accessible and less complex due to the absence of thermal treatment.

Key words: Photocatalysis. Micropollutants. Acetylsalicylic Acid. Niobium Pentoxide. Water Treatment and Degradation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura molecular do AAS.....	12
Figura 2 - Estrutura do AAS e potencial eletrostático para (A) pH neutro (2,0 e 3,0) e (B) pH aniônico (>3,5).....	13
Figura 3 - Processos Oxidativos Avançados.....	14
Figura 4 - Mecanismo da fotocatalise heterogênea.....	17
Figura 5 - O catalisador e a energia de ativação de uma reação química qualquer.....	19
Figura 6 - Estrutura dos principais polimorfos no pentóxido de nióbio.....	22
Figura 7 - Exemplo de rampa de temperatura de calcinação.....	26
Figura 8 - Processo de imobilização do catalisador pelo alginato de sódio.....	27
Figura 9 - Câmara fotocatalítica em desenho esquemático.....	27
Figura 10 - Câmara fotocatalítica apresentada em unidade racional real.....	28
Figura 11 - Difratoograma de Raios-X do catalisador Nb ₂ O ₅	32
Figura 14 – Percentual de remoção do AAS sob diferentes temperaturas.....	36
Figura 12 - Gráfico de Pareto indicando variáveis significativas na remoção do AAS.....	41
Figura 13 – Superfície de contorno na degradação do AAS em 120 min de Fotocatálise.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração dos 13 CEs mais comuns encontrados em águas superficiais.	9
Tabela 2 - Principais fases e as estruturas equivalentes do Nb ₂ O ₅ em função da temperatura de calcinação.	22
Tabela 3 - Amostra calcinada e seus respectivos valores de band gap.	33
Tabela 4 – Área superficial de cada amostra	34
Tabela 6 – Constantes cinéticas e respectivas temperaturas	37
Tabela 5 - Degradação Fotocatalítica do AAS após 120 minutos de irradiação	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
2 OBJETIVOS	7
2.1 OBJETIVO GERAL	7
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3 REFERENCIAL TEÓRICO	8
3.1 MICROPOLUENTES	8
3.2 ÁCIDO ACETILSALICÍLICO (AAS)	11
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	14
3.3.1 Fotocatálise Heterogênea	16
3.3.2 Catalisadores	18
3.3.3 Fatores que Influenciam a Fotocatálise Heterogênea	20
3.3.4. Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅)	21
3.4 IMOBILIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR	23
4 MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 ENSAIOS EXPERIMENTAIS	25
4.1.1 Tratamento térmico do catalisador	25
4.1.2 Imobilização do fotocatalisador em esferas de alginato	26
4.1.3 Testes fotocatalíticos em Reator Batelada	27
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SEMICONDUTOR	29
4.2.1 Espectroscopia Fotoacústica	29
4.2.2 Difração de raio X	30
4.2.3 Determinação de área superficial e porosidade	30
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associado a espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	32
5.1.1 Difração de raios X (DRX)	32
5.1.2 Espectroscopia Fotoacústica	33
5.1.3 Método B.E.T	34
5.2 EFEITOS DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO AAS	36
5.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	39
6 CONCLUSÃO	43

1 INTRODUÇÃO

Um ambiente mais sustentável é um tema que vem sendo abordado há muitos anos devido ao crescimento e desenvolvimento da população mundial. Quando se tratam dos recursos hídricos, florestais e da saúde dos seres vivos, a má gestão em políticas públicas, ligada ao meio ambiente, reflete em um cenário preocupante.

A abordagem quanto aos recursos hídricos atuais ressalta a necessidade de estudo e pesquisas quanto à suficiência dos sistemas de tratamento de água. Diariamente são lançados inúmeros compostos contaminantes no meio ambiente, dentre eles, os contaminantes emergentes, que são definidos como substâncias químicas que não são monitoradas por legislação e possuem um elevado potencial de contaminação, cujos efeitos a longo prazo são desconhecidos.

Os produtos fármacos integram o grupo dos micropoluentes (contaminantes emergentes) e despertam a atenção de pesquisadores para buscas da remoção desses produtos dos ambientes aquosos. O fármaco Ácido Acetilsalicílico (AAS), mais conhecido como aspirina, um dos medicamentos mais utilizados no mundo e, conseqüentemente, lançado em maior quantidade no meio ambiente, acarreta grande risco para a biota aquática e dos seres vivos expostos ao produto. É imprescindível, portanto, explorar o caminho para a remoção destes contaminantes.

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido uma boa alternativa, de acordo com a comunidade científica, pois se caracterizam pela capacidade de degradar contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, íons inorgânicos e água, a partir da geração de radicais hidroxilas (HO^\bullet), espécies altamente oxidantes.

No processo de fotocatalise heterogênea, grupo que integra os POAs, ocorre a formação de sítios oxidantes e sítios redutores, capazes de oxidar compostos orgânicos a CO_2 e H_2O e reduzir outras espécies encontradas no meio como alguns metais dissolvidos, com o auxílio de um fotocatalisador (NOGUEIRA; JARDIM, 1996; ZIOLLI; JARDIM, 1997).

Para melhorar a qualidade de uma reação fotocatalítica, Almeida (2017) afirma que escolher um fotocatalisador é de suma importância, levando-se em

conta o custo e as suas propriedades para garantir maior eficiência ao processo. Para tanto, a escolha pela utilização do Nb_2O_5 como catalisador neste trabalho, pois possui características satisfatórias no processo fotocatalítico e é de fácil acesso, visto que o Brasil é detentor de mais de 90% das reservas de nióbio do mundo.

Neste sentido, seria possível utilizar o Nb_2O_5 no processo de fotocatalise heterogênea para degradar o AAS?

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a influência da temperatura de calcinação do Nb_2O_5 no processo fotocatalítico de degradação do Ácido Acetilsalicílico (AAS).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Calcinar o Nb_2O_5 nas temperaturas: 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C;
- Avaliar a atividade catalítica na degradação do Ácido Acetilsalicílico (AAS) com o catalisador em suspensão;
- Comparar os resultados obtidos com o TiO_2 .

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O tema dos poluentes emergentes e seus devidos cuidados em estações de tratamento será abordado neste capítulo do trabalho, aliado ao estudo sobre o ácido acetilsalicílico, os processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea, os principais catalisadores e suas utilizações, o pentóxido de nióbio e a imobilização dos catalisadores.

3.1 MICROPOLUENTES

A preocupação com os recursos hídricos do mundo é um tema que vem sendo discutido exaustivamente nos últimos anos. O crescimento populacional mundial vem acarretando maiores problemas quanto à suficiência desses recursos, juntamente com a má gestão, a falta de infraestrutura e a insuficiência nos processos de tratamento da água.

Inúmeros produtos são introduzidos no mercado consumidor frequentemente e, como consequência, são eliminados nos corpos hídricos. Dentre esses grupos que são considerados contaminantes emergentes incluem novos agrotóxicos, drogas ilícitas, fármacos, produtos de higiene pessoal, protetores solares, estrogênios, sucralose, nanomateriais, microorganismos, além de toxinas de algas, entre outros (RICHARDSON e TERNES, 2011).

Diante deste contexto, várias substâncias químicas são, diariamente, liberadas no meio ambiente e, algumas delas, as atuais Estações de tratamentos de água e efluentes não são capazes de remover de maneira eficiente e podem causar efeitos negativos para a saúde e desequilíbrio ambiental (DIWAKAR; THAKUR, 2012).

A Tabela 1 apresenta uma média de concentrações de alguns contaminantes emergentes presentes nas matrizes aquáticas brasileiras.

Tabela 1 - Concentração dos 13 CEs mais comuns encontrados em águas superficiais.

Classe contaminante	Contaminante	Concentração (ng L⁻¹)
Analgésico	Ibuprofeno	1 – 2370 ^a
	Diclofenaco	<0,5 – 253 ^{a,d}
	Paracetamol	110 – 10000 ^{b,c,d}
	Codeína	12 – 1000 ^{b,c}
Antibiótico	Amoxicilina	2,5 – 245 ^a
	Eritromicina	0,5 – 159 ^a
	Triclosan	140 – 2300 ^{b,c}
Antidepressivo	Amitiptilina	66 – 207 ^a
	Fluoxitina	5,8 – 120 ^{a,b}
Beta bloqueadores	Metoprolol	0,5 – 10 ^a
	Atenolol	1 – 487 ^a
Plastificantes	Bisfenol A	140 – 12000 ^{a,b,c,d}
	Bisfenol F	1 – 1110 ^e

Fonte: Adaptado de WILKINSON et al., 2017.^(a) PETRIE et. al., 2015; ^(b) KOLPIN et. al., 2002; ^(c) BOYD et. al., 2004; ^(d) WILKINSON et. al., 2016; ^(e) YAMAZAKI et. al., 2015).

Micropoluentes, ou contaminantes emergentes, são definidos como substâncias químicas que não tem regulamentação, possuem um elevado potencial de contaminação e cujos efeitos a longo prazo são desconhecidos. (DAUGHTON, 2004). Estes contaminantes são extremamente resistentes aos processos de degradação biológica e geralmente passam intactos por estações convencionais de tratamento de água e esgoto. (AL ODAINI et al., 2013).

De acordo com Lapworth (2012), os micropoluentes não são necessariamente compostos recém-criados, mas sim substâncias que são utilizadas em pequenas quantidades pelo ser humano há muito tempo. Somente com a crescente quantidade presente nos corpos d'água e com a inovação em técnicas analíticas, tornou-se possível a sua análise no meio ambiente, tendo em vista que as concentrações destes compostos são muito baixas, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} (BILA; DEZOTTI, 2007).

Ternes (1998) afirma que foram encontrados compostos utilizados em remédios nos ambientes aquáticos do Reino Unido. Na Alemanha se constatou a presença de 32 substâncias residuais que pertenciam a inúmeros

medicamentos em uma estação de tratamento de esgoto, confirmando que 80% dos componentes ainda estavam presentes nos efluentes, concluindo, assim, pela insuficiência do sistema de tratamento de água local no tratamento destes compostos. Ainda sobre a presença de contaminantes nos sistemas aquáticos Santos et al. (2010) organizaram os dados de 134 artigos, onde destaca-se a presença de anti-inflamatórios não esteroidais (16%), antibióticos (15%), reguladores lipídicos (12%) e hormônios sintéticos (9%).

Com relação a estações de tratamento, Santana (2013) afirma que a maior entrada destes contaminantes no meio ambiente se dá pelos esgotos domésticos, provindo do descarte direto ou pela excreção humana. No Brasil, aproximadamente 37,8% do esgoto é tratado (SNIS, 2012). Como a maior parte das estações de tratamento de efluentes são do tipo convencional nem todos os contaminantes emergentes são degradados ou transformados em compostos biodegradáveis, de modo que ainda chegam aos sistemas hídricos do país (MONTAGNER et al., 2007).

Considerando o panorama evidenciado anteriormente, destaca-se a técnica dos processos oxidativos avançados (POA), sendo a fotocatalise heterogênea indicada como uma alternativa de baixo custo que, se aplicada em estações de tratamento, pode substituir a etapa da desinfecção por adição de cloro ou ser uma etapa adicional ao processo. No entanto, apesar dos POAs se mostrarem eficientes, tais processos ainda necessitam ser mais estudados, sobretudo em escala real. (KLAVARIOTI, et al., 2009).

Processos alternativos de tratamento como ozonização, processos oxidativos avançados (UV, UV/H₂O₂, fotocatalise homogênea e heterogênea, etc.), adsorção em carvão ativado, filtração em membranas (microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração) e osmose reversa têm sido aplicados em ETAs e ETEs como métodos complementares de remoção de contaminantes em inúmeros países (RAIMUNDO, 2011).

Sri Shreya e Kannan (2017) afirmam que vários são os estudos para remoção de produtos fármacos das redes pluviais, porém quando se trata do Ácido Acetilsalicílico ainda tem muito a ser estudado.

3.2 ÁCIDO ACETILSALICÍLICO (AAS)

Existem relatos de que as cascas do salgueiro branco (*Salix alba* L.) eram utilizadas no tratamento de dores e febre pelos chineses há mais de 2.500 anos, contudo, somente em 1826 os químicos Brugnadelli e Fontana constataram que o princípio ativo presente na casca da planta era a salicilina. Posteriormente, em 1860 a primeira fórmula comercial foi desenvolvida pelo químico alemão Hermann Kolbe, mas foi só em 1899, que Dresser introduziu o ácido acetilsalicílico na medicina (BRENOL et al., 2000; MAIA, 2007), sendo um dos medicamentos mais consumidos mundialmente (PINTO, 2008).

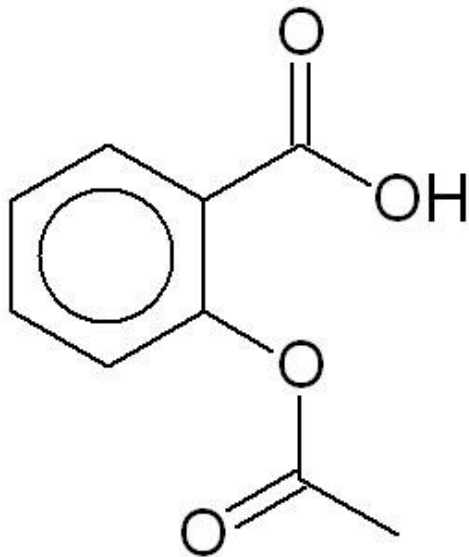
O AAS, de fórmula molecular $C_9H_8O_4$, é um analgésico e atua combatendo dores de cabeça, inflamações, artrite, e de uso preventivo à isquemia e infarto do miocárdio. Este analgésico inibe as enzimas ciclo oxigenases, regulando a produção de prostaglandinas (BARTON e SIBAI, 1991), substâncias químicas produzidas pelo corpo que causam inflamação e, conseqüentemente dor (OSSWALD, 2001).

Algumas características do AAS contribuem para sua aparição no meio ambiente, tais como baixa estabilidade, fácil hidrólise e solubilidade, presença relatada por alguns autores, como Richardson e Brown (1985) e Stumpf et al. (1997) que confirmaram aproximadamente $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ em efluentes de ETE na Irlanda e no Brasil, respectivamente. Em 1998 Ternes registrou a presença do AAS na Alemanha, sendo $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ em efluentes de ETEs e $0,34 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais.

De acordo com Jones (2015), a Aspirina é um dos medicamentos mais utilizados no mundo, com um consumo estimado em 40 000 toneladas anuais, o que representa entre 50 000 e 120 000 milhões de pastilhas. Um dos medicamentos presente nas listas elaboradas pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2017) e pelo Ministério da Saúde (RENAME, 2015) como um dos medicamentos essenciais para a medicina. Recentemente Frouws et al. (2017) afirmaram que a Aspirina, em combinação com tratamentos convencionais, pode ajudar significativamente na melhora de pacientes com câncer.

A estrutura do Ácido acetilsalicílico é representada na Figura 1.

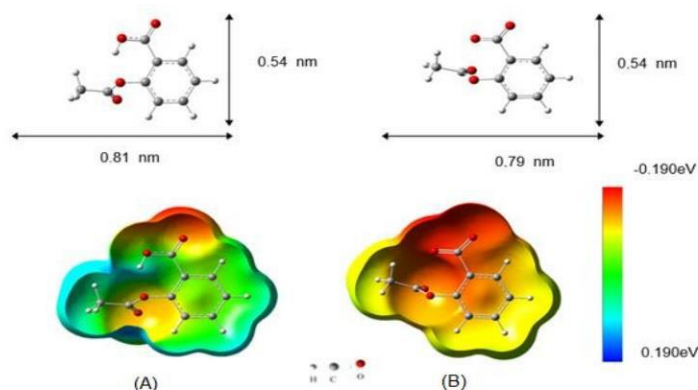
Figura 1- Estrutura molecular do AAS



Fonte: Adaptada de InfoEscola (2019)

O potencial eletrostático do AAS, representado na Figura 2, foi determinado após o conhecimento de que a configuração da eletrostática é de suma importância para desenvolver processos degradativos. Em pH abaixo de 3,0, o AAS apresenta baixa densidade eletrônica e influência dos grupos carboxílicos, onde o elemento mais eletronegativo é o oxigênio, conforme indicado na Figura 2 como (A). Em pH maior que 3,5 (pKa), a molécula de AAS se apresenta na forma aniônica, de modo que, o grupo carboxilato passa a apresentar alta densidade eletrônica, na forma do apresentado na Figura 2 como (B). (LIMA, 2016).

Figura 2 - Estrutura do AAS e potencial eletrostático para (A) pH neutro (2,0 e 3,0) e (B) pH aniônico (>3,5).



Fonte: Lima, 2016.

Na Coreia, recentemente, Ekpeghere et al. (2017) detectaram a presença do AAS em maior ocorrência entre os fármacos analisados e com uma frequência de 100% das amostras. As amostras foram coletadas em lodo de ETEs e de sistemas de tratamento de esgoto oriundos da bovinocultura. Os autores explicam os resultados relacionando a Aspirina ao fato de ser o medicamento mais consumido no país e, usualmente, prescindir de prescrição médica.

Embora os benefícios sobre a Aspirina sejam de conhecimento de grande parte da população, a exposição contínua ao fármaco pode resultar na manifestação de patologias, como asma induzida (VARALDA e MOTTA, 2009) ou sinusite crônica (WALGAMA e HWANG, 2017), angioedema ou urticária (VARALDA e MOTTA, 2009), zumbidos e síndrome de Reye (PRADO et al., 2017).

Em busca de medidas para amenizar essa problemática, a União Europeia, atualizou as normas de qualidade ambiental da água, nessa atualização contém uma lista de limites de detecção para monitoramento de diversos poluentes (HOPPEN, 2017).

Quanto ao Brasil, Hoppen (2017) descreve que embora sejam regulamentados padrões de qualidade e de potabilidade das águas, ainda não são definidos limites ou parâmetros legais quanto à presença ou descarte de fármacos no meio ambiente.

Nesse sentido, é indispensável a iniciativa de estudos e implementação de regulamentações sobre o descarte de micropoluentes no meio ambiente. Os estudos sobre possíveis tratamentos, dentre eles os processos oxidativos avançados, visam resultados significantes para a preservação da natureza e do ser humano. (BASTA et al., 1994).

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

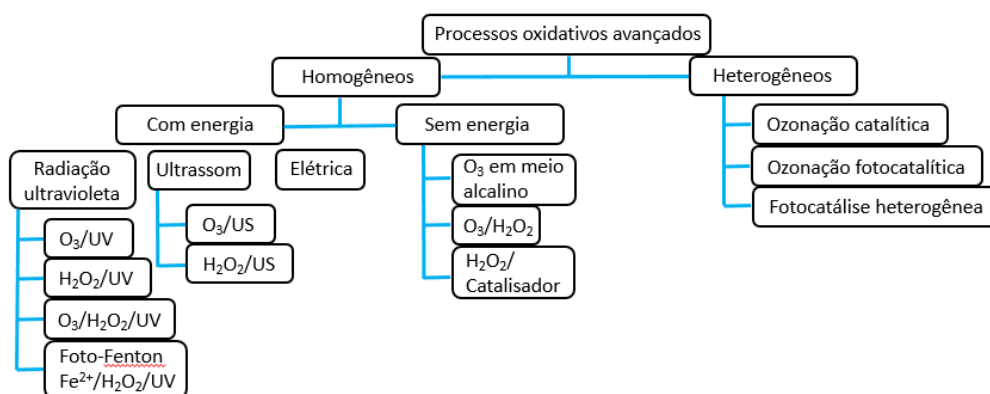
Na busca por melhorias nas questões ambientais para o tratamento da água residual e similares, os processos oxidativos representam relevante opção para a remoção de contaminantes emergentes.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgiram em meados da década de 70 como uma nova alternativa para a eliminação de componentes orgânicos que, por sua vez, não eram efetivamente tratados nas estações de tratamento de efluentes (FIDELIS, 2019).

Os POAs, na medida em que se desenvolvem, devem possuir maior eficiência e sustentabilidade. A ação destes processos tem base na formação de radicais hidroxila (HO^*), considerado um agente oxidante poderoso. Os radicais promovem a degradação de vários compostos poluentes em um tempo relativamente curto. Tal degradação ocorre por meio de três diferentes mecanismos fundamentais: (I) abstração de hidrogênio, (II) transferência de elétrons e (III) adição radicalar (FIDELIS et al., 2019; ZENG et al., 2013).

Os POAs se classificam em dois grupos: homogêneos e heterogêneos, conforme representado na Figura 3.

Figura 3 - Processos Oxidativos Avançados



Fonte: Fidelis (2019)

Nos sistemas homogêneos, Fidelis (2019) afirma que, por serem caracterizados pelo fato de não utilizarem catalisadores na forma sólida, gerando radicais em uma única fase, a degradação pode ocorrer por fotólise direta. Nestes sistemas, a luz é a única fonte utilizada para degradação do contaminante e por processos envolvendo a geração de OH^\bullet , que pode ser realizada pela utilização de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com a radiação, feixe de elétrons ou ultrassom (MACHULEK et al., 2013; BASTURK e KARATAS, 2015).

Nos sistemas heterogêneos, semicondutores são ativados por radiação solar ou artificial (RAMOS et al., 2014). Os semicondutores são materiais sólidos que possuem baixa energia de band-gap, diferença de energia entre a banda de valência e a de condução, baixa. Isto faz com que alguns elétrons sejam excitados da banda de valência para a banda de condução, condição esta que permite que o material conduza eletricidade (LEE, 1999; BATISTA et al., 2014).

Como principal vantagem destes processos a principal vantagem dos processos citados acima é a alta eficiência em degradar compostos orgânicos tóxicos persistentes, porém existe uma limitação econômica relacionada ao custo da fonte de radiação UV e do fotocatalisador. Em cima dessa problemática têm se a possibilidade do uso da radiação solar ou energia solar aliada a catalisadores eficientes de menor custo (LOURDES et al., 2013).

Os POAs agem mineralizando completamente moléculas orgânicas, convertendo os átomos de carbono em carbonatos ou dióxido de carbono (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3 , entre outros), e paralelamente, converte os átomos de hidrogênio em água e os heteroátomos das moléculas orgânicas nos ácidos minerais correspondentes (HCl , HBr , HNO_3 , entre outros). Os mecanismos destas reações oxidativas, são em sua maioria, semelhantes aos ocorridos em águas de superfície, fotoiniciados pela luz solar. As reações que ocorrem nas águas de superfície são consideradas processos naturais (NOGUEIRA e JARDIM, 1996; FREIRE et al, 2000; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; ALMEIDA, 2017).

Entre os POAs podemos citar os que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, a reação de Fenton (decomposição do peróxido de hidrogênio em meio ácido) e os que usam semicondutores, como a fotocatalise heterogênea (NOGUEIRA; JARDIM, 1996; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

3.3.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea, objeto de estudos desde a década de 80, pertence aos processos oxidativos avançados (NOGUEIRA e JARDIM, 1996). A conversão de energia solar por fotocatalise tem atraído muito interesse, pois se trata de uma tecnologia promissora, diante da expectativa constante de um futuro sustentável, haja vista o contexto dos agravantes problemas energéticos e ambientais, como o esgotamento de combustíveis fósseis, a poluição e o aquecimento global.

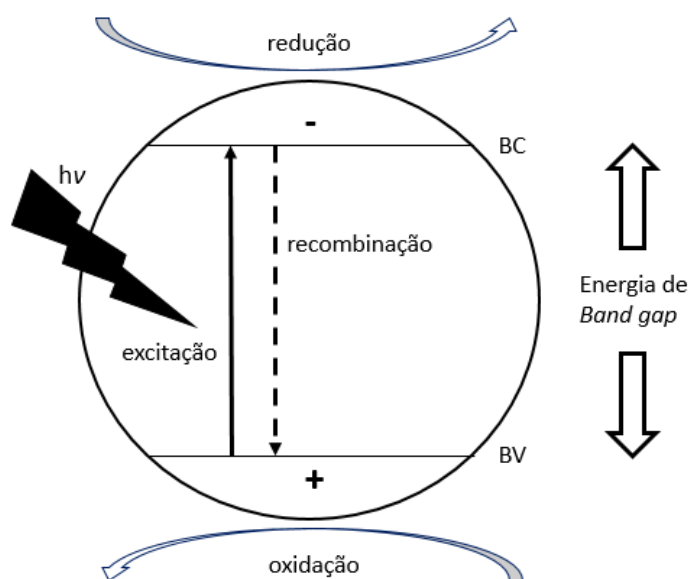
Almeida (2017) descreve que os processos de fotocatalise homogênea e heterogênea se diferenciam quanto às fases em que estão dispersos o catalisador e o reagente. A catálise homogênea ocorre quando o catalisador e o reagente estão dispersos em fase única. Já a catálise heterogênea ocorre quando os catalisadores e os reagentes estão em fases distintas e, assim, a reação ocorre na interface das fases.

De acordo com Almeida (2017), a fotocatalise ocorre quando “há uma aceleração da taxa de uma determinada reação química induzida pela absorção da luz por um catalisador ou molécula coexistente”.

Quanto aos fotocatalisadores, Jo e Tayrade (2016) afirmam que os fotocatalisadores (semicondutores) são compostos que tem a capacidade de gerar elétrons/lacuna sob o efeito de fótons com energia superior a “band gap”, carregando elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), resultando em uma transformação química do substrato em contato.

No processo de fotocatalise heterogênea ocorre a formação de sítios oxidantes e sítios redutores, capazes de oxidar compostos orgânicos a CO_2 e H_2O e reduzir outras espécies encontradas no meio como alguns metais dissolvidos (NOGUEIRA e JARDIM, 1996; ZIOLLI e JARDIM, 1997), por exemplo, pode ser observada na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismo da fotocatalise heterogênea



Fonte: Fidelis (2019)

Na fotocatalise heterogênea ocorre a ativação de um catalisador (semicondutor), sendo essa ativação por radiação natural ou artificial. As equações 1-4 representam o que ocorre na superfície do catalisador. A (Eq.1) demonstra a geração do par elétron/lacuna, esses elétrons têm capacidade de reagir com o poluente adsorvido (RX_{ad}) como representa a (Eq. 2). As reações ocorrem em meio aquoso, portanto a combinação dos elétrons com a água e com os grupos hidroxilas adsorvidos no catalisador resultam a oxidação das moléculas de água (Eq. 3) e dos grupos hidroxila (Eq. 4) e então ocasionando a formação de radicais hidroxila na superfície do fotocatalisador (HAO et al., 2015).



Complementando têm-se a (Eq. 5) representando a redução do O₂ adsorvido pelos elétrons da banda de condução, formando o radical superóxido. Este, por consequência, gera H₂O₂ como mostra nas (Eq. 6 e 7), resultando numa probabilidade da recombinação do par elétron-lacuna, apresentado na (Eq. 8) (ZÚÑIGA-BENÍTEZ et al., 2018).



O resultado de uma fotocatalise depende de vários fatores: intensidade da fonte de iluminação, pH do meio reacional, oxigênio disponível e características do semicondutor. A recombinação do par elétron/lacuna também pode influenciar na eficiência catalítica, o qual pode ser diminuído quando adicionado oxigênio no meio reacional, por se tratar de um receptor de elétrons (NOGUEIRA e JARDIM, 1996; ZIOLLI e JARDIM, 1997; KATAOKA, 2011; GAYA, 2014).

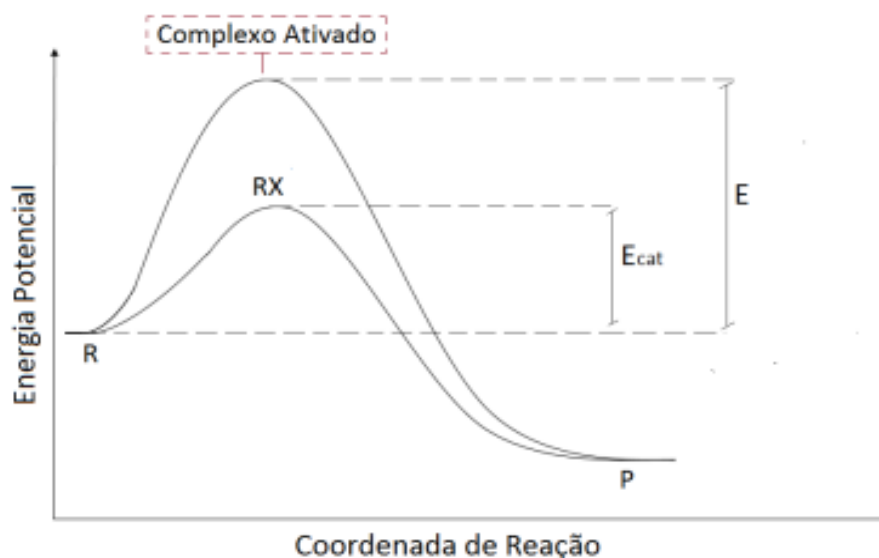
Entre as variáveis, as características dos catalisadores são fundamentais para a realização de uma melhor abordagem, é fundamental entender o seu funcionamento.

3.3.2 Catalisadores

Historicamente, a aparição dos catalisadores, de acordo com Fogler (2009), foi na fabricação de pão, queijo e vinho, na qual se adicionava uma pequena quantidade da batelada anterior para se produzir a atual. Em 1894, Ostwald complementou observações de outros químicos e concluiu que os catalisadores aceleram a velocidade das reações químicas, sem que sejam consumidos.

O fato de o catalisador atuar alterando a energia de ativação e mudando a “rota molecular” com que a reação ocorre, altera a velocidade das reações, e

o mecanismo da reação em consequência, se faz necessária menor energia para que esta ocorra. Essa modificação pode ser analisada na Figura 5 (FOGLER, **Figura 5** - O catalisador e a energia de ativação de uma reação química qualquer.



2009; ALMEIDA, 2017).

Fonte: Almeida (2017)

Observa-se na Figura 5, que os reagentes (R), na curva superior, quando colocados em diferentes condições para reagir, atingem o complexo ativado e, assim, se inicia a formação de produtos (P). A energia necessária para que atinja o complexo ativado está demonstrado em (E). Na presença de um catalisador (X), a energia de ativação dos reagentes será alterada, podendo aumentar ou diminuir o caminho até o complexo ativado, formando os produtos (ALMEIDA, 2017).

Para uma melhoria na qualidade de uma reação fotocatalítica, Almeida (2017) afirma que escolher um fotocatalisador é de extrema importância, levando-se em conta o custo e as suas propriedades, para garantir maior eficiência ao processo. Diferentes catalisadores têm sido empregados em processos de fotocatalise, dentre os quais, os mais utilizados: TiO₂, ZnO, CdS, ZnS, entre outros. Entre esses fotocatalisadores, destaca-se o TiO₂ como o catalisador mais utilizado, considerando a sua alta estabilidade química, atoxicidade, “band-gap” ideal (3,2 eV) para radiação UV (natural/artificial) e custo relativamente baixo (ABDULLAH et al., 2016).

Com o intuito de se adequar diante das questões que envolvam sustentabilidade, há uma crescente pesquisa sobre fotocatalisadores mais sustentáveis, além do conhecido TiO_2 , são utilizados também: ZnO (AKYOL et al., 2015; MARCÌ et al., 2017; KOSERA et al., 2017), Nb_2O_5 (HASHEMZADEH et al., 2014; LENZI et al., 2017; LOPES et al., 2014; FIDELIS et al., 2019), Cu_2O (JIANG et al., 2017; NGUYEN, 2018) e o BiVO_4 (TANG et al., 2017; CAOLONG et al., 2016).

Na busca de catalisadores para substituir o TiO_2 , o Nb_2O_5 aparece como bom representante, exibindo uma semicondutividade semelhante ao TiO_2 . Além disso, o Brasil é detentor de mais de 90% das reservas mundiais de nióbio, que assim como o TiO_2 , apresenta boa estabilidade química, não toxicidade e disponibilidade (YAN et al., 2016).

3.3.3 Fatores que Influenciam a Fotocatálise Heterogênea

Alguns fatores alteram a cinética da reação e são de grande importância para que a fotocatálise ocorra de forma eficiente. Dentre os parâmetros que podem acelerar ou reduzir a velocidade de degradação, destacam-se os efeitos do pH e da temperatura de calcinação.

3.3.3.1 Efeito do pH e da temperatura de calcinação

A importância do pH em reações de fotocatálise se mostra no seu potencial em alterar as propriedades superficiais do catalisador, também as características dos poluentes orgânicos em degradação. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Na adsorção, primeira etapa ocorrente na reação de fotocatálise, formando os radicais hidroxila (OH^*), que em pHs básicos acelera o processo de degradação.

Além do pH, diferentes temperaturas de calcinação podem alterar algumas propriedades geométricas, estruturais e superficiais do fotocatalisador, como a área superficial e o volume dos poros, podendo inclusive tornar o catalisador inviável para a fotocatálise.

3.3.4. Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

Historicamente, o nióbio foi relatado pela primeira vez em 1801, por Charles Hatchett, quando examinou um novo mineral, exposto no Museu Britânico de Londres. Apenas em 1950 a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) confirmou a denominação de nióbio como o nome oficial desse elemento (FALK et al., 2017).

Com base em dados do DNPN (Departamento Nacional de Produção Mineral, 2015), o Brasil é considerado o maior produtor mundial de nióbio, seguido pelo Canadá e Austrália. É também detentor das maiores reservas deste minério, número que ultrapassa 90% da quantidade mundial. Os estados brasileiros que dominam as estatísticas são: Minas Gerais (75%) e Amazonas (20%) dessas reservas (FALK et al., 2017).

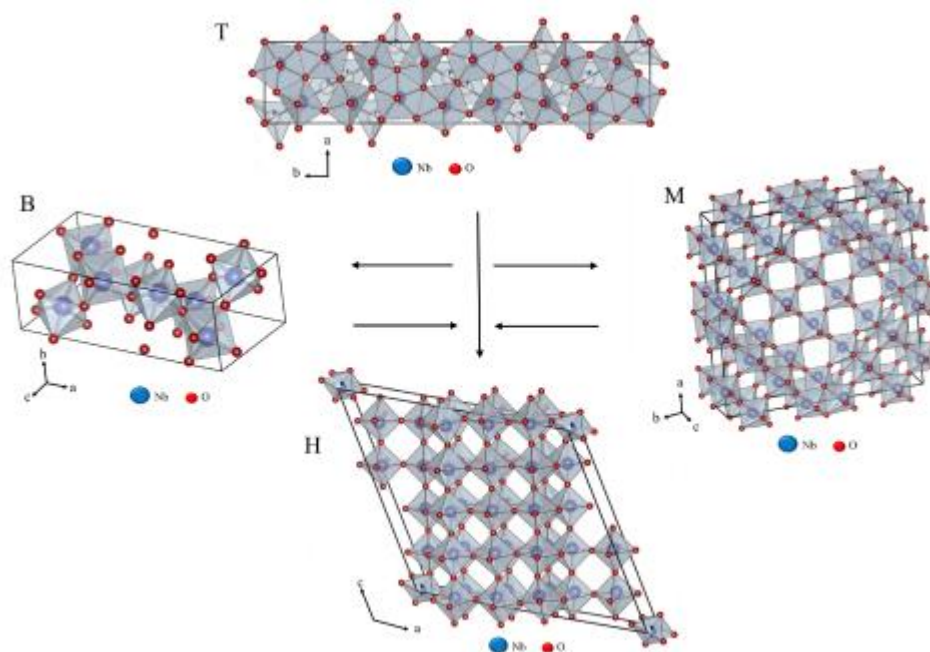
O nióbio tem como principal utilidade sua participação como elemento de liga para conferir melhores propriedades nos aços. Se caracteriza pela resistência à corrosão, motivo pelo qual é utilizado para obtenção de superligas projetadas para atmosferas oxidantes, corrosivas e sob altas temperaturas. Além disso, sua utilização tem relevância e significativa importância na indústria de petróleo, de automóveis, da construção naval, entre outras (FALK et al., 2017).

Outra importante aplicação do nióbio é sua utilização na forma de óxido (pentóxido de nióbio), utilizado na produção de capacitores cerâmicos, lentes ópticas, elementos estruturais resistentes ao calor e à abrasão, também muito importante na área ambiental e energética (AEGERTER, 2001; LOPES et al., 2014; LÜBKE et al., 2016; YUE et al., 2017).

O pentóxido de nióbio é considerado um semicondutor do tipo “n”, seu último nível de energia ocupado por elétrons está próximo da banda de condução, assim existem maior quantidade de elétrons nessa banda. Ele se encontra na forma de um sólido branco, estável ao ar atmosférico e insolúvel em água. Possui sítios ácidos de Bronsted e Lewis, com características anfotéricas e alta acidez (GREENWOOD e EARNSHAW, 1998). Apresenta geralmente em sua estrutura cristalina octaedros de NbO_6 , podendo ser distorcida em diferentes graus, gerando uma alta complexidade estrutural (LOPES et al., 2014). A Figura 6 representa diferentes formas estruturais dos principais polímeros do Nb_2O_5 e

na Tabela 2 estão representadas as principais fases e as estruturas equivalentes do Nb₂O₅ em função da temperatura de calcinação.

Figura 6 - Estrutura dos principais polímeros no pentóxido de nióbio



Fonte: VALENCIA-BALVÍN et al, 2014 adaptado por (FALK et al., 2017).

Tabela 2 - Principais fases e as estruturas equivalentes do Nb₂O₅ em função da temperatura de calcinação.

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Fase formada	Estrutura
~500	TT	Pseudo-hexagonal
~600	T	Ortorrômbica
~800	B	Monoclínica
~800	M	Tetragonal
~1000	H	Monoclínica

Fonte: Falk et al., 2017.

A Tabela 2 representa os principais polímeros do Nb₂O₅, em temperaturas de tratamento térmico tradicional por calcinação de 100 a 400°C, o Nb₂O₅ encontra-se no estado amorfo. Quanto à temperaturas maiores do que 400°C existem muitas contradições em relação ao seu polímero, visto a falta de estudos e conhecimento sobre fases cristalinas. A proposta de Schafer foi a de maior aceitação, classificando os polímeros de acordo com a temperatura obtida em: TT, T, M e H (oriundos do alemão *Tief-Tief*, *Tief*, *Medium* e *Hoch*, que

significam baixo-baixo, baixo, médio e alto), na qual a estrutura TT é muito semelhante à estrutura T.

Quanto à fotocatalise heterogênea, o Nb_2O_5 possui características de estabilidade química, atoxicidade e “band gap” (3,4 eV), semelhantes às do TiO_2 , semicondutor mais conhecido e utilizado. No entanto, ainda possui baixo volume de estudos dedicados às suas propriedades fotocatalíticas (YAN et al., 2016; KALAN et al., 2016).

Embora o Nb_2O_5 apresente algumas vantagens quando comparado com outros fotocatalisadores, entre eles o ZnO e o TiO_2 (PRADO et al., 2008), o volume de estudos envolvendo este material ainda é reduzido. Alguns autores como Souza et al., (2016) utilizaram o Nb_2O_5 na degradação de efluente têxtil, Lopes et al., (2014) apresenta uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação na fotocatalise heterogênea, enquanto Hong et al., (2016) avalia a eficiência e estabilidade do Nb_2O_5 na remoção de antibióticos poluentes.

As reações por efeito da fotoexcitação, com alguns semicondutores de nióbio dispersos em soluções, tem destaque por promoverem reações conjuntas de oxidação e redução das espécies presentes no meio com o potencial de oxidação seletiva de compostos orgânicos e da água, gerando hidrogênio molecular ou degradando poluentes orgânicos (LOPES et al., 2014).

3.4 IMOBILIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

A utilização dos fotocatalisadores na oxidação de soluções que contém matéria orgânica, em geral, acontece em suspensão, garantindo grande área superficial na reação e facilitando na transferência de massa. Mesmo assim, encontram-se dificuldades na posterior separação dos fotocatalisadores diante do restante do efluente, pois, geralmente, os fotocatalisadores se encontram na forma de pós finos. Para sua recuperação seriam necessários outros procedimentos, que, em consequência, causariam elevados impactos no custo, dificultando a aplicação em escala industrial (BORGES, 2015; SILVA 2007).

Na busca de solucionar essa problemática, o fotocatalisador está sendo utilizado em formas imobilizadas. Nesta finalidade estão sendo testados vários materiais como: polímeros, carvão ativado, quartzo, materiais cerâmicos, entre outros (ZHANG et al., 2015). Na escolha do suporte a ser utilizado, necessita-se

analisar alguns aspectos como a transparência à radiação UV e a resistência à processos oxidativos. As vantagens da imobilização do catalisador residem na facilidade em recuperar o material e na melhoria no aproveitamento da radiação; fato que, em reações em suspensão, a opacidade do meio reacional pode dificultar a penetração da radiação no catalisador (SILVA, 2007).

O alginato de sódio é um polissacarídeo linear e se distribui amplamente em bactérias ou algas marrons. É composto por resíduos dos ácidos β -D-manurônico e α -1-gulurônico, sob forma de sal de sódio (SMIDSROD e SKJAK-BRAEK, 1990; LIMA et al., 2007). Aspectos como a ação gelificante, espessante, a biodegradabilidade e ausência de toxidez, tornam o alginato de sódio um material de interesse para diferentes aplicações. Por exemplo, sua utilização em forma de filmes de alginato está sendo utilizado em embalagens e também no encapsulamento de células vivas (RHIM et al., 2006). Devido aos aspectos já citados, o alginato é uma atraente opção quando se faz necessário um suporte para a imobilização de fotocatalisadores (RODRIGUES, 2007; DALPONTE, 2015).

O processo de gelificação iônica, conforme Culpi et al. (2010), é o de menor custo e alta simplicidade na obtenção de esferas de alginato. Este procedimento consiste em gotejar uma solução de alginato de sódio com o fotocatalisador (material núcleo), em solução catiônica, com concentração estabelecida. Este processo é instantâneo e irreversível, uma vez que a formação das esferas ocorre no momento em que a solução polimérica (alginato) entra em contato com a catiônica. Algumas variáveis em seus parâmetros, como a altura e o ângulo da seringa de gotejamento, promovem diferenças morfológicas nas partículas resultantes, como uma distribuição não uniforme do fotocatalisador.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

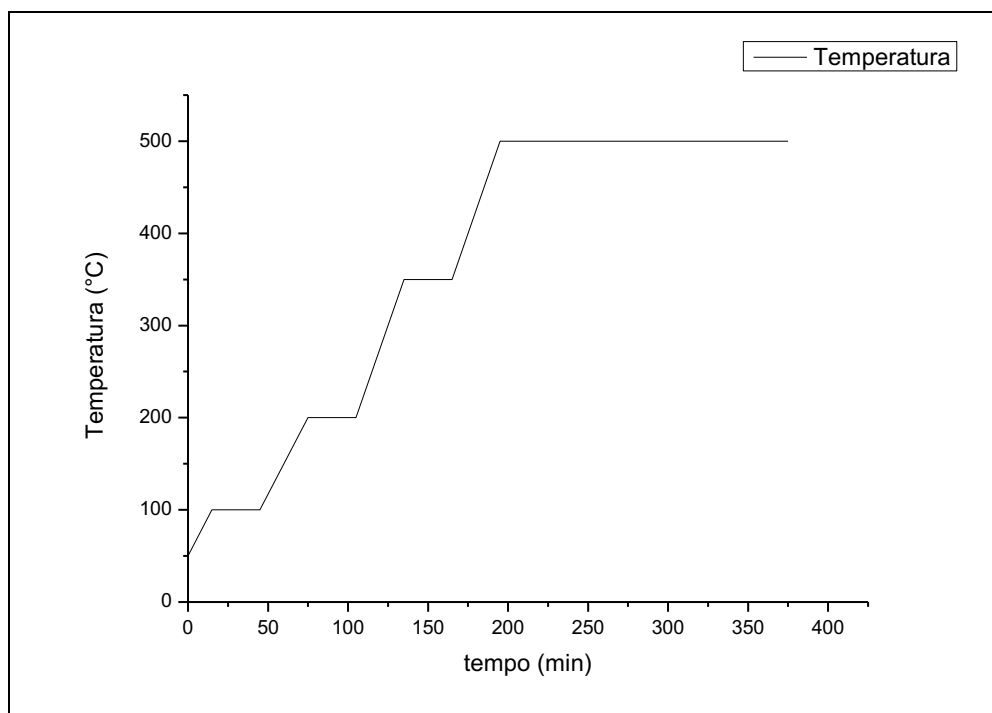
Os ensaios experimentais foram realizados em um reator batelada e utilizando o Nb_2O_5 calcinado a diferentes temperaturas, a fim de possibilitar a comparação da eficiência na degradação da AAS.

Os experimentos em batelada foram efetuados para obter os dados cinéticos da reação e determinar em qual temperatura o fotocatalisador é mais eficiente. Esta eficiência terá como base o comportamento relacionado a atividade catalítica, isto é, a quantidade de AAS que o mesmo conseguir degradar. Os catalisadores foram testados em suspensão e o que apresentou melhor atividade catalítica foi testado em forma imobilizada para fins de comparação de eficiência.

4.1.1 Tratamento térmico do catalisador

Para obtenção dos precursores óxidos todos os catalisadores foram submetidos a um tratamento térmico de calcinação. Com objetivo de desidratar o sólido e a formação de óxidos metálicos, a calcinação possui grande influência sobre a dispersão final do agente ativo. O semicondutor foi submetido a tratamento térmico por meio de rampas de calcinação, conforme exemplo apresentado na Figura 7, em mufla (QUIMIS, Q318), nas temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C.

Figura 7 - Exemplo de rampa de temperatura de calcinação

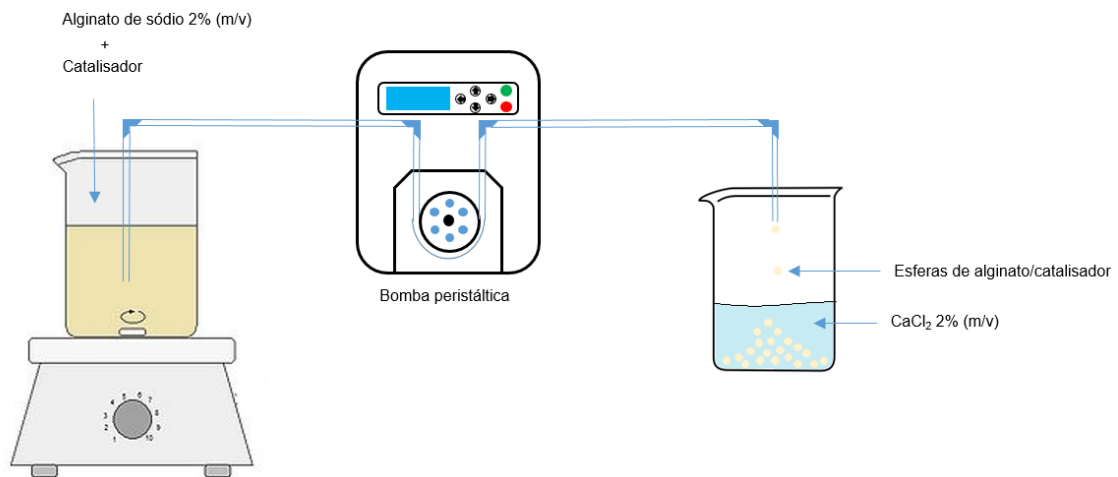


Fonte: Abreu e Pacheco (2017)

4.1.2 Imobilização do fotocatalisador em esferas de alginato

No processo de imobilização do fotocatalisador, foi adotada a metodologia adaptada de Dalponte (2015), utilizando o alginato de sódio como matriz polimérica. As concentrações foram: alginato de sódio 2% (m/v) e fotocatalisador 1 g L⁻¹, com agitação até a homogeneização total. Em seguida, a solução foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica, a uma vazão de 1 mL min⁻¹, em solução de cloreto de cálcio (CaCl₂) 2% (m/v) com banho termostático a 15°C, esperando assim formar as esferas de alginato. Após 24 horas as esferas foram lavadas com água ultrapura e secas em estufa a 60°C por 8 horas. O esquema do processo está representado na Figura 8.

Figura 8 - Processo de imobilização do catalisador pelo alginato de sódio

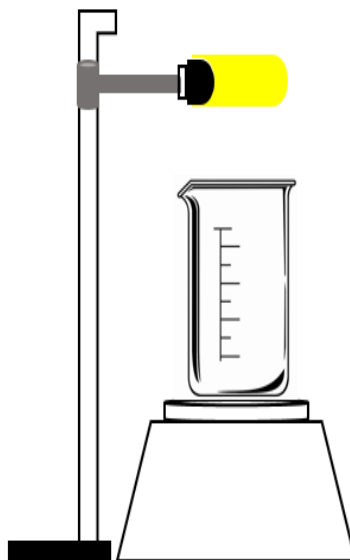


Fonte: Fidelis (2019)

4.1.3 Testes fotocatalíticos em Reator Batelada

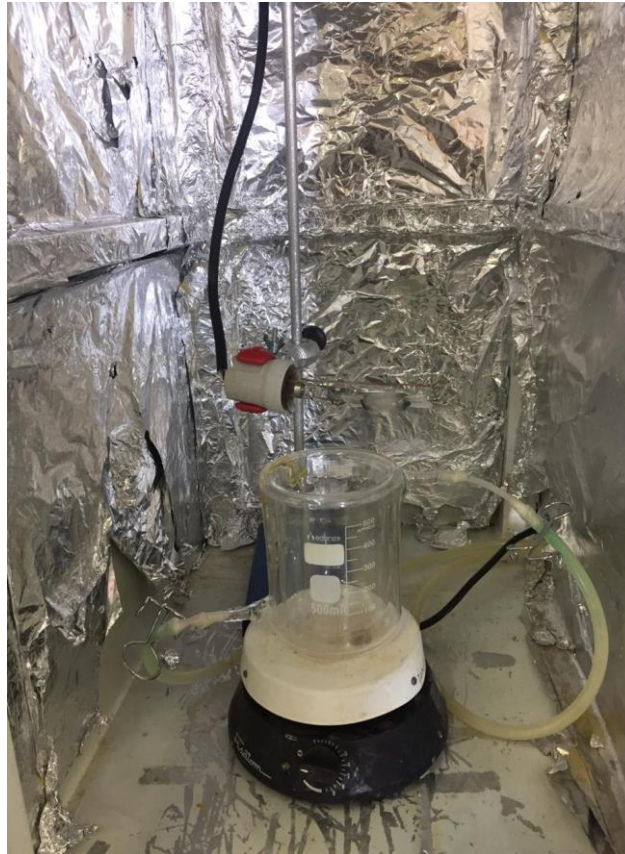
Para o teste fotocatalítico em reator batelada, foi utilizada uma câmara reacional. O aparato experimental pode ser observado nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Câmara fotocatalítica em desenho esquemático



Fonte: Abreu e Pacheco (2017)

Figura 10 - Câmara fotocatalítica apresentada em unidade racional real



Fonte: Autoria própria (2019).

A solução sintética do AAS foi preparada com uma concentração de 300 mg L^{-1} utilizando-se água ultrapura (Milipore Mili-Q), com o intuito de minimizar possíveis interferentes no meio. Na sequência, utilizando um reator batelada (reator encamisado de vidro borossilicato, detalhe da Figura 9), com capacidade de 600 mL , sendo que foi transferido 500 mL da solução para o mesmo. O reator é encamisado com o intuito de manter a temperatura em aproximadamente 20°C , utilizando o banho termostático.

O reator foi disposto sobre um agitador magnético, para garantir a homogeneidade da solução durante o experimento. Foi bombeado ar atmosférico, com o auxílio de uma bomba de ar, com vazão de aproximadamente $0,5 \text{ L min}^{-1}$.

A lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W , a qual emitiu a radiação, na forma de luz, ficando disposta 12 cm acima do nível da solução, no centro do reator. Então, foi adicionado fotocatalisador a concentrações de $0,5$, 1 e 2 g L^{-1} .

Também foram realizados estudos preliminares de variação de pH em 3, 7 e 10. A câmara foi fechada, e a luz ligada, para que se desse início à fotoreação.

Amostras foram retiradas, em intervalos regulares de tempo, no decorrer do experimento e foram centrifugadas a 6000 rpm durante 10 minutos. Decorrido esse tempo foi coletado sobrenadante para posterior análise em cromatógrafo líquido de alta eficiência, HPLC (YL Clarity 9100) equipado com uma pré-coluna, coluna C-18 (Phenomenex) e detector de ultravioleta visível (UV-VIS). O comprimento de onda foi monitorado em 230 nm, para obtenção do pico característico do AAS, segundo metodologia desenvolvida por (AGUIAR et al., 2009).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SEMICONDUTOR

4.2.1 Espectroscopia Fotoacústica

A análise técnica é elaborada a partir do efeito fotoacústico causado pela amostra após ser atingida por um feixe de luz modulada. A amostra absorve a radiação e a transforma em energia térmica. Dois mecanismos são responsáveis por gerar o efeito acústico. O primeiro proveniente do fluxo térmico da amostra no gás circundante provocando neste uma variação da temperatura na mesma frequência modular da luz incidente. Esse gás, normalmente de uma camada fina, gera o sinal fotoacústico após sofrer um processo cíclico de expansão/contração atuando como um pistão vibratório no restante do gás circundante. O segundo mecanismo, é representado pela vibração mecânica provinda da expansão e contração da amostra somada à vibração da fina camada de gás, assim atua como um pistão sobre a coluna de gás restante. Um microfone alojado em uma câmara conectada à célula fotoacústica é responsável por detectar o sinal e então transmite a um amplificador que por sua vez envia ao computador onde é processado e analisado. A partir do espectro obtido obtém-se a energia de band gap do material (FERRARI-LIMA, 2013; SMITH, 2011).

Para obtenção dos espectros, foi usado o equipamento Oriel, modelo 77250, espectro Fotoacústico (PA) 225-700 nm, 800 W e 23 Hz. As energias de band-gap foram calculadas pelo método linear.

4.2.2 Difração de raio X

Os raios X são gerados por elementos que emitem certa quantidade de fótons os quais são colimados e direcionados sobre o material a ser caracterizado, após atingir esse material os raios X são difratados em determinado ângulo, então detectados e transformados em sinais. Em casos de identificação de materiais, os sinais são comparados com a literatura de forma a se confirmar a presença de fase desejada e/ou a presença de outras fases. Esses sinais nos mostram um gráfico de intensidade com unidade em contagens por segundo (cps), em função do ângulo de varredura (2θ , conhecido como ângulo de Bragg). Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos em difratômetro Rigaku modelo Miniflex 600 com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5418$ Å), no intervalo de ângulo de Bragg de $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem fixo de 2 segundos por passo em modo semi-contínuo. O tamanho dos cristalitos foi calculado pela equação de Scherrer (BOND, 1987), Equação 9.

$$d = k \cdot \lambda / \cos \phi \cdot L$$

Eq. 9

Onde: λ é o comprimento de onda emitido pelo elemento radioativo, tendo valores tabelados com relação ao tipo de radiação emitida, d é o tamanho médio de cristalito, ϕ é o ângulo de difração do feixe de radiação, k é a constante de Scherrer e L é a largura do pico à meia altura. A partir dos dados obtidos pela difração de raios x, permitiu-se calcular a cristalinidade de um material com relação a outro, de modo que as amostras tenham massas aproximadamente iguais (SAAVEDRA, 1995).

4.2.3 Determinação de área superficial e porosidade

Importantes na acessibilidade dos reagentes à superfície cataliticamente ativa, a determinação da área superficial específica, do volume específico e do diâmetro médio de poros dos catalisadores incluído da obtenção das isotermas de adsorção e dessorção foram obtidos pelo método B.E.T.

(Brunauer, Emmett e Teller) (multipontos) onde foi empregado para as medidas de adsorção física realizadas em equipamento QUANTACHROME modelo Novatouch 2 LX.

As amostras de catalisadores foram aquecidas a 100°C por 12 horas, sob vácuo, para realizar a retirada de umidade e outras possíveis impurezas superficiais. A determinação das áreas superficiais específicas foi obtida a partir da curva de adsorção de nitrogênio.

A determinação da área superficial específica, do volume específico e do diâmetro médio de poros dos catalisadores, além da obtenção das isotermas de adsorção e dessorção, é importante uma vez que estes parâmetros estão relacionados com a acessibilidade dos reagentes à superfície cataliticamente ativa. Para o cálculo de distribuição do raio e volume de poros utilizou-se o método BJH (Barret, Joyner e Haland) (multipontos).

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associado a espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras foram metalizadas com ouro usando IC-50 ION COATER (Shimadzu), por aproximadamente 10 minutos. Por meio de um microscópio eletrônico de varredura modelo VEJA 3 LMU marca TESCAN, completo com, filamento de W 30 kV, resolução de 3.0 nm, detectores SE e BSE retrátil, modo de baixo-vácuo (500 Pa) em câmara com diâmetro interno de 230 mm e abertura de porta de 148 mm, estágio 5 eixos compucêntricos, totalmente motorizado, com movimentos X, Y e Z, câmera CCD para visualizar a câmara de amostras e software “chamberview”, software operacional VegaTC, sistema de processamento de dados e track-ball. O microscópio é também equipado com Detector EDS, modelo AZTec Energy X-Act, resolução 130 eV, marca Oxford.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no projeto, definindo melhor característica do semicondutor em especial a influência da temperatura na degradação do AAS via fotocatalise heterogênea.

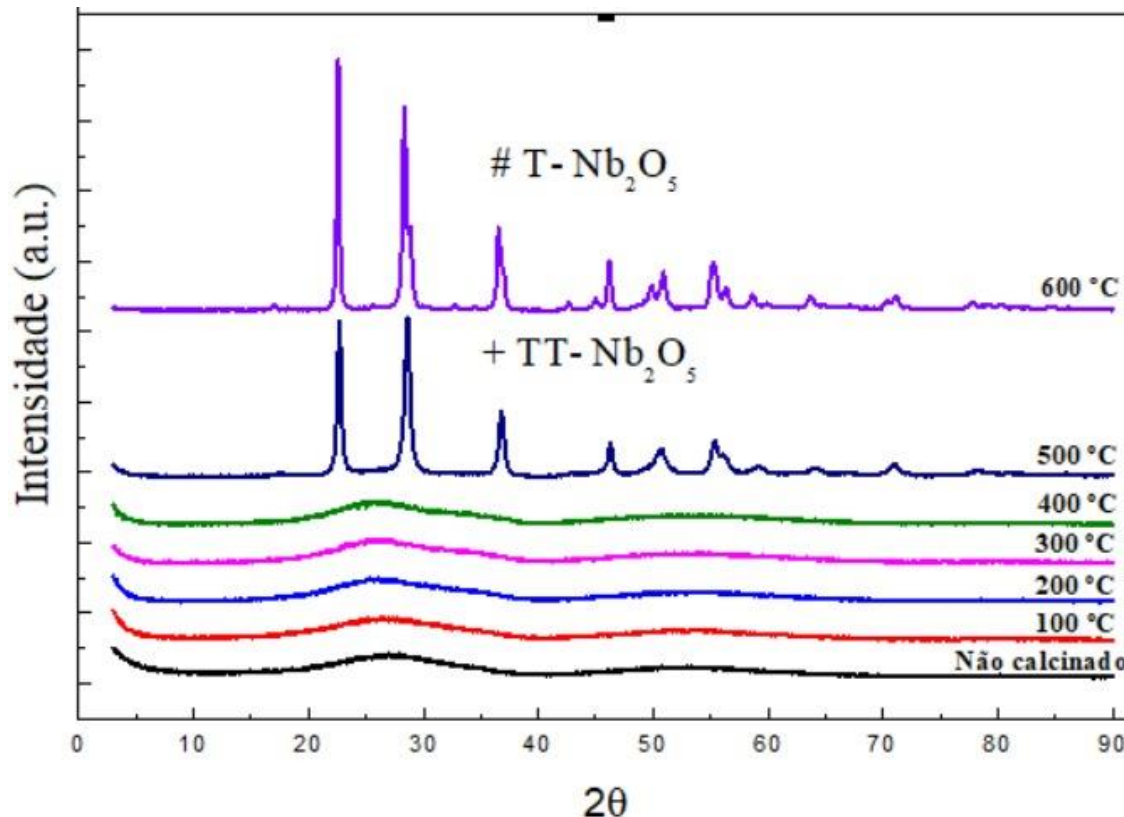
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

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

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

As análises ocorreram com nióbio em pó, de forma não calcinado e calcinado a temperaturas entre 100°C a 600°C. A Figura 11 apresenta o difratograma.

Figura 11 - Difratograma de Raios-X do catalisador Nb₂O₅.



Fonte: Adaptado de JUNIOR e IMADA (2019).

De acordo com o difratograma apresentado é possível identificar pouca variação de padrão de difração dos raios X nos experimentos com o catalisador não calcinado e com temperaturas mais baixas (até 400°C), impactando muito pouco na forma estrutural do catalisador e apresentando características amorfas. Os catalisadores tratados a 500°C e 600°C apresentam características polimorfos do catalisador, nas formas TT e T respectivamente. Em 2019, Zampieri et al. Descreveu a fase amorfa para testes para Fe/Nb₂O₅ quando submetido a baixas temperaturas.

5.1.2 Espectroscopia Fotoacústica

Através da espectroscopia fotoacústica foi obtido a energia de band gap para os catalisadores tratados termicamente de 100 – 600°C, apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Amostra calcinada e seus respectivos valores de band gap.

Amostra	Método Linear (eV)
Não calcinado	3,45
100°C	3,26
200°C	3,17
300°C	3,14
400°C	3,10
500°C	3,00
600°C	2,95

Fonte: Adaptado de Junior e Imada (2019)

Os resultados apresentados na Tabela 3 indicam uma tendência comportamental dos valores de band gap e temperatura de calcinação. Quanto maior a temperatura, menor a energia de band gap necessária para o elétron deslocar para a camada de condução, comportamento que vai de encontro com a teoria do espaço atômico, que cresce conforme as vibrações atômicas, assim diminuindo o potencial (band gap) necessária para a transição de banda.

De acordo com estudo realizado por Valencia-balvin, Pérez-walton e Osorio-guillén (2011), o valor de band gap para o nióbio não calcinado é de 2,54 eV, valor este abaixo dos valores apresentados na Tabela 3. Embora o resultado de band gap encontrado para a amostra não calcinada não seja a mais ideal para o processo, a combinação de outras características foi dominante na decisão do uso do catalisador não calcinado para a continuidade do trabalho.

5.1.3 Método B.E.T

Para determinar a área superficial de cada amostra foi utilizado o método BET, os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Área superficial de cada amostra

Amostra	S_{BET}(m²g⁻¹)
Não calcinado	182,3
100°C	137,7
200°C	119,6
300°C	99,7
400°C	97,2
500°C	17,5
600°C	13,1

Fonte: Adaptado de Junior e Imada (2021).

Os resultados apresentados na Tabela 4 apresentam um valor decrescente da área superficial quando aumentado a temperatura do catalisador. Essa tendência acorda com o relato de Steffens et. al (2012) que apresentaram valores decrescentes conforme aumento na temperatura de calcinação do Nb₂O₅, de 156,81 m²g⁻¹ para 200°C e 17,40 m²g⁻¹ a 600°C. Em contrapartida, Fontana et. al (2018) encontraram o valor de 11,50 m²g⁻¹ para amostras não calcinadas.

Segundo Junior e Imada (2019) afirmaram que essa tendência não era esperada, pois a calcinação remove os resíduos da superfície catalítica, e assim aumenta a área superficial. Outros processos podem ter afetado a área superficial tais como a sinterização e bloqueio de poros por outros materiais.

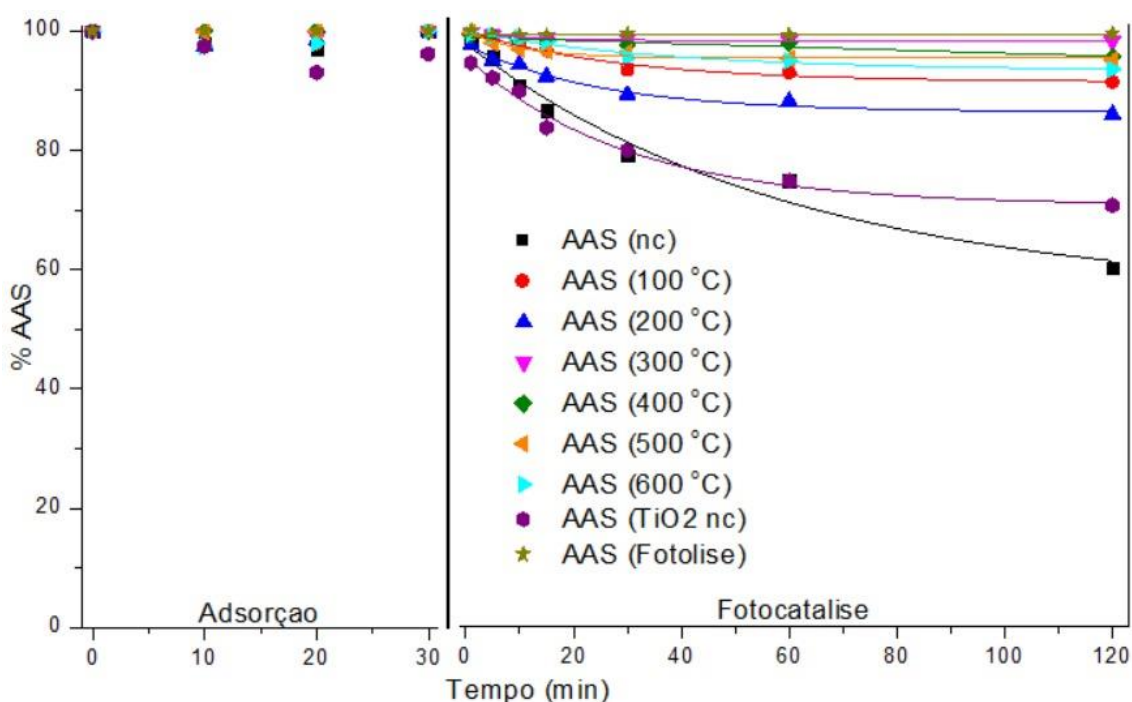
Esse comportamento decrescente também descrito por Steffens et. al., (2012) e Lopes (2015) apresenta ligação aos centros ácidos de Bronsted, pertencente na estrutura para temperaturas até 400°C, favorecidas a desenvolver em acides de Lewis quando sujeita a temperaturas elevadas e/ou algum mecanismo complexo de desidratação.

Em vista todos as características do semiconductor, conclui-se que o Pentóxido de Nióbio não calcinado é o mais apropriado para a realização do trabalho, pois apresenta características que favorecem a fotocatalise e se torna mais viável quanto a complexidade e custo do processo.

5.2 EFEITOS DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO AAS

Os efeitos do tratamento térmico para a degradação do Ácido Acetilsalicílico estão apresentados na Figura 14. Os processos de adsorção, fotólise e fotocatalise foram avaliados utilizando TiO_2 e Nb_2O_5 especificados em: não calcinados, calcinados de 100°C a 600°C .

Figura 12 – Percentual de remoção do AAS sob diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2021)

Analisando os resultados da Figura 14, o catalisador Nb_2O_5 não calcinado foi que obteve maior taxa de remoção do AAS durante 120 minutos de fotocatalise. Atingiu uma taxa de 46,01% em degradação do poluente, sendo este valor superior comparado com o catalisador não calcinado de TiO_2 .

Para fidelizar os efeitos dos ensaios, foram calculadas as constantes cinéticas relacionado ao tratamento térmico dos catalisadores. Os resultados estão presentes na Tabela 6.

Tabela 5 – Constantes cinéticas e respectivas temperaturas

Temperatura de Calcinação	k (min⁻¹)
Fotólise	0.0001
Não calcinado	0.0046
100°C	0.0010
200°C	0.0016
300°C	0.0002
400°C	0.0004
500°C	0.0006
600°C	0.0007
TiO₂	0.0037

Fonte: Autoria própria (2021)

Analisando os dados cinéticos, o maior valor obtido é pela amostra não calcinado, o que valida com a literatura, tendo em vista a eficiência de degradação também superior as demais.

Nota-se a maior eficiência do catalisador não calcinado, que apresentou uma degradação representada em 46% do AAS, enquanto a menor eficiência ocorreu com o catalisador calcinado a 300°C, onde degradou aproximadamente 2%, considerável diferença que pôde ser notado quanto os catalisadores calcinados do não calcinado, tal característica fruto das propriedades de textura, quanto maior a superfície de contato, mais chances de ocorrer a reação.

Devido a combinações de fatores e características dos semicondutores, optou-se para o uso do fotocatalisador não calcinado para realizar o

planejamento de experimentos e analisar os efeitos do pH e concentração do fotocatalisador.

5.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Para buscar uma otimização no processo de fotocatalise heterogênea e seguir um caminho mais rápido, utilizou-se um planejamento de experimentos de 2² e com repetição do ponto central, conforme apresentado na Tabela 5.

Os testes fotocatalíticos foram realizados com Nb₂O₅ não calcinado sob diferentes variações de pH e concentração do semicondutor.

Tabela 6 - Degradação Fotocatalítica do AAS após 120 minutos de irradiação

Experimento	pH	Concentração Catalisador	Degradação (%)
1	4	0.5	14,15
2	4	1.5	33,17
3	10	0.5	16,02
4	10	1.5	31,23
5	4	1.0	46,01
6	10	1.0	19,42
7	7	0.5	13,94
8	7	1.5	33,70
9	7	1.0	32,33
10	7	1.0	31,85
11	7	1.0	32,21

Fonte: Autoria própria (2021)

Os ensaios realizados nos forneceram uma taxa de remoção do AAS entre as faixas de 13,94% e 46,01% visto na Tabela 6. O fator concentração de Nb₂O₅ apresentou um efeito linear significativo em um coeficiente positivo, indicando que o aumento da concentração contribui para a degradação da aspirina. Os ensaios menos eficientes (13,94%, 14,15% e 16,02) foram resultados da dosagem menor de catalisador (0,5g L⁻¹), o que confirma a indicação anterior.

Os resultados também indicam um efeito quadrático negativo da concentração, visto que não há um crescimento linear da remoção de AAS quanto aumentada a concentração do catalisador. A maior taxa de degradação (46,01%) foi em função de uma concentração intermediária ($1,0\text{g L}^{-1}$), supondo que a melhor condição está dentro dos limites utilizados no presente estudo e assim descartando a necessidade de excedentes ao valor $1,5\text{g L}^{-1}$ o que resultaria em desperdício de Nb_2O_5 . Esta suposição é confirmada por Bhatia et al., (2016) quando apresentados resultados de degradação do AAS usando TiO_2 como catalisador, valores acima de $1,0\text{g L}^{-1}$ não contribuíram para a remoção do contaminante influenciado pela grande turbidez da solução.

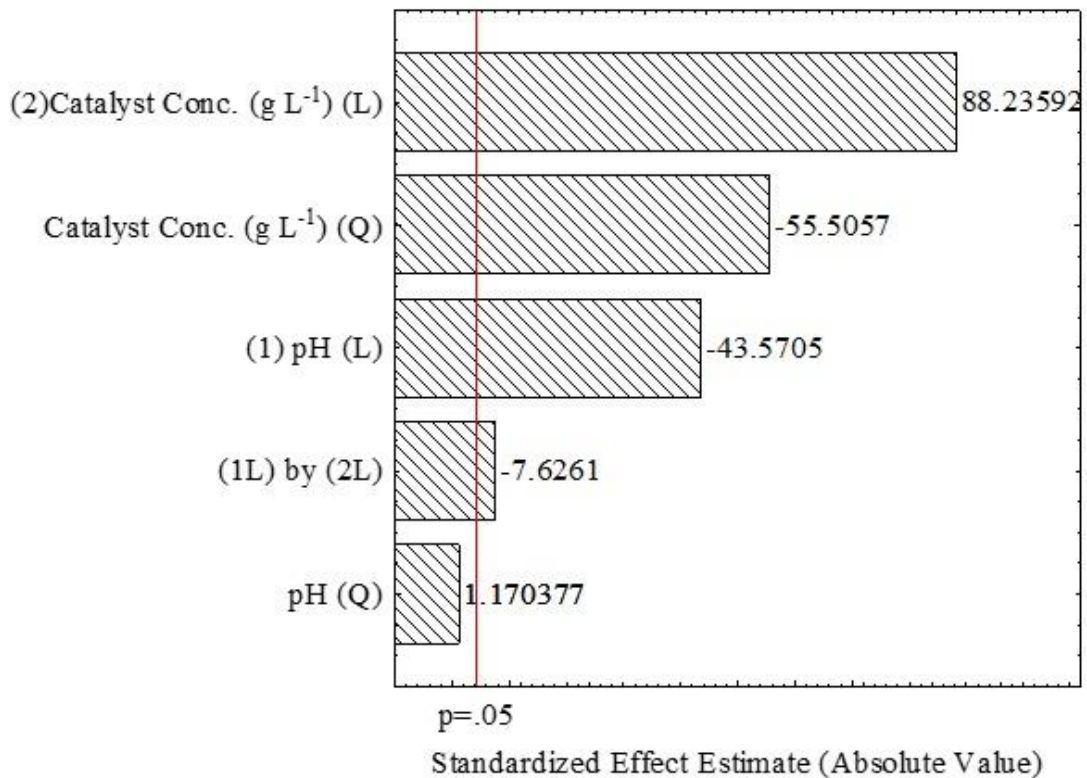
Os resultados da Tabela 5, apresentam a influência do pH nos experimentos. Percebe-se que em concentração de catalisador igual a $1,0\text{g L}^{-1}$ representam maior impacto na remoção do AAS. Por outro lado, em concentrações de $0,5\text{g L}^{-1}$ e $1,5\text{g L}^{-1}$ não apresentaram um impacto positivo na degradação do fármaco. Os presentes resultados sugerem que a remoção do AAS foi contribuída por outros mecanismos além da adsorção. As possibilidades de degradação da aspirina via fotocatalise são apresentados por duas vias, a primeira pela ação direta dos pares elétrons/lacunas quando reduzem/oxidam as moléculas adsorvidas, a segunda sendo pela ação em radicais gerados durante a fotocatalise (MUKHERJEE et al., 2016).

Para avaliar a eficiência do catalisador comparando com outros estudos sobre a degradação do Ácido Acetilsalicílico, o melhor resultado utilizando Nb_2O_5 foi de 46,01%, valor abaixo segundo relatos da literatura. Bhatia, Dhir e Kansal em 2016 relataram 60% de remoção utilizando Fe-TiO_2 como catalisador, o mesmo resultado foi encontrado por Bianchi et al. (2017) utilizando TiO_2 comercial. A marca mais efetiva de remoção foi publicada por Li et al (2018), registrando 98,9% de degradação do AAS utilizando P25 TiO_2 em 60 minutos de irradiação.

No presente estudo utilizou-se o programa Estatística 7.0 para avaliar as características do catalisador (Nb_2O_5) não calcinado na degradação do AAS. Analisando o gráfico de Pareto apresentado na Figura 12 identifica-se a grande influência e interação entre os fatores, a concentração do catalisador foi o fator mais sensível, apresentando um efeito linear positivo associado a um efeito

quadrático negativo. O efeito do pH também se mostrou significativo, pois apresenta um valor acima do nível de significância (linha vermelha do gráfico) indicando favorecimento a degradação da substância. Quanto a interação dos fatores, é importante estar atento pois pH e concentração mostraram influenciar nos resultados entre um e outro.

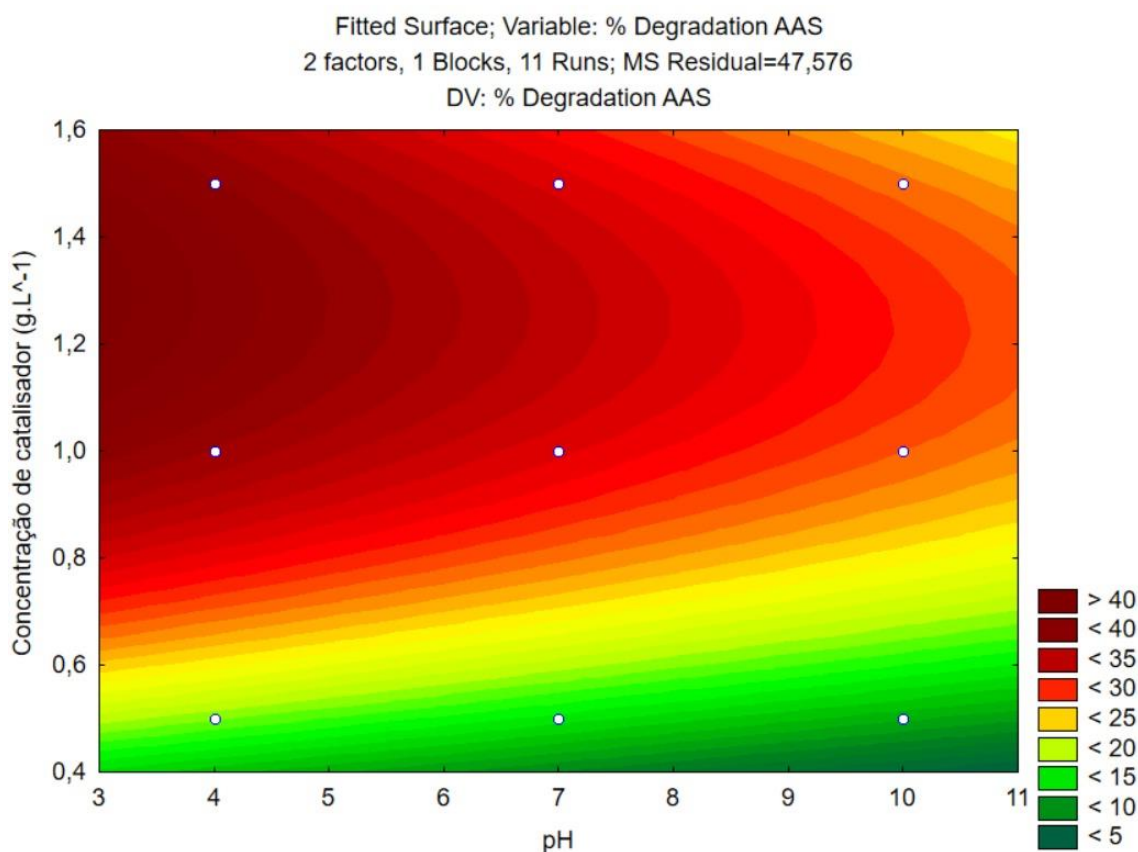
Figura 13 - Gráfico de Pareto indicando variáveis significativas na remoção do AAS



Fonte: Autoria própria (2021)

Uma projeção da degradação do Ácido Acetilsalicílico é representada pelo gráfico de superfície de contorno, analisando concentração e pH envolvidos como traz a Figura 13.

Figura 14 – Superfície de contorno na degradação do AAS em 120 min de Fotocatálise



Fonte: Autoria própria (2021)

Avaliando o gráfico de superfície de contorno é possível perceber que baixas concentrações de catalisador não é eficiente na remoção do contaminante, quanto ao pH não é possível avaliar um ponto ideal para a reação, sendo que os dois fatores influenciam um no outro.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados do presente trabalho, é possível afirmar que o uso do Nb_2O_5 na degradação do Ácido acetilsalicílico via fotocatalise heterogênea é eficiente. A concentração de catalisador mostrou-se o fator independente mais sensível do processo, entende-se que a concentração ideal está dentro das faixas analisadas $0,5\text{g.L}^{-1}$ e $1,5\text{g.L}^{-1}$.

No que se refere ao tratamento térmico, o catalisador não calcinado apresentou os melhores resultados, fato que agrega positivamente no desfecho dessa pesquisa. Índices atingiram 46,01% de remoção do AAS, número expressivo quanto ao uso de um catalisador sem necessidades de tratamentos térmicos, o que apresenta maior viabilidade para o processo oxidativo.

Quando comparados com outros autores, o número atingido é abaixo dos demais, onde foi utilizado catalisadores tratados, impactando na complexidade e custo do processo. Pela alta disponibilidade e acesso do Nb_2O_5 Brasil, os resultados apresentados tornam a pesquisa satisfatória e de grande expectativa para aplicação em grande escala no Brasil.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH A. M.; AL-THANI N. J.; TAWBI K.; AL-KANDARI H. Carbon/nitrogen-doped TiO₂: new synthesis route, characterization and application for phenol degradation. **Arabian Journal of Chemistry**, v.9 (2), p. 229–237, 2016.
- ABREU, Eduardo; PACHECO, Guilherme. **Degradação da cafeína via fotocatalise por diferentes fotocatalisadores**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa, 2017.
- AEGERTER, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, p. 401–422, 2001.
- AKYOL, A.; CAN, O.T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of hydroquinone by photochemical oxidation and electrocoagulation combined process. **Journal of Water Process Engineering**, v.8, p. 45–54. 2015.
- ALMEIDA, L. N. B. **Estudo de catalisadores e condições operacionais na degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.
- AL-ODAINI, N. A., ZAKARIA, M. P., YAZIZ, M. I., SURIF, S., & ABDULGHANI, M. The occurrence of human pharmaceuticals in wastewater effluents and surface water of Langat River and its tributaries, Malaysia. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 93(3), 245–264, 2013.
- BARTON, J.R.; SIBAI, B.M. Low-dose aspirin to improve perinatal outcome. **Clinical Obstetrics & Gynecology**, v. 34, p. 251-261, 1991.
- BASTA, N.; ONDREY, G.; MOORE, S. Adsorption holds its own: new sorbents and processes are breathing new life into a venerable unit operation. **Chemical Engineering**, v. 101, n. 11, p. 1994 p. 39-43, 1994.
- BASTURK, E.; KARATAS, M. Decolorization of antraquinone dye reactive blue 181 solution by UV/H₂O₂ process. **Journal of Photochemical Photobiology**, v. 299, p. 67-72, 2015.
- BATISTA, A. P. S.; PIRES, F. C. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photochemical degradation of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamethazine: Relevance of concentration and heterocyclic aromatic groups to degradation kinetics. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 286, p. 40–46, 2014.
- BHATIA, V.; DHIR, A.; KANSAL, S.K. Kansal, Solar Light Induced Photocatalytic Degradation of Aspirin Using Doped TiO₂ Nanoparticles. **J. Nanosci. Nanotechnol.** v.16, p. 7444-7450, 2016.
- BIANCHI, C.L.; SACCHI, B.; PIROLA, C.; DEMARTIN, G.; CERRATO, G.; MORANDI, S.; CAPUCCI, V. Aspirin and paracetamol removal using a commercial micro-sized TiO₂ catalyst in deionized and tap water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 12646-12654, 2017.

- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
- BOND, G.C., **Heterogeneous Catalysis: Principles and applications**, 2 ed. New York, Clarendon Press-Oxford, 1987.
- BORGES, S. S. **Imobilização de dióxido de titânio em diferentes suportes para a degradação fotocatalítica de fármacos**. 2015. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2015.
- BOYD, G.R.; PALMERI, J.M.; ZHANG, S.; GRIMM, D. A. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA. **Science of The Total Environment**, v.333(1-3), p. 137–148, 2004.
- BRENOL, J. C. T.; XAVIER, R. M.; MARASCA, J. Antiinflamatórios não hormonais convencionais. **Revista Brasileira de Medicina**, v. 57, p. 33-40, 2000.
- BROSÉUS, R., VINCENT, S., ABOULFADL, K., DANESHVAR, A., SAUVÉ, S., BARBEAU, B., & PRÉVOST, M.; Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. **Water Research**, v.43 (18), 4707–4717, 2009.
- CAOLONG L.; QINGJIA R.; ZENG R.; FEIFEI T.; FEI W. One dimensional branched construction of BiVO₄ in methyl orange degradation under visible light irradiation. **J. Biobased Mater**, v. 10, p. 1-5, 2016.
- CULPI, T. A. et al. **Importância de parâmetros de controle na elaboração de micropartículas de Ca²⁺- alginato**, v. 11, n. 1, jun. 2010. Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/academica/article/view/21352/14075>>. Acesso em: 09 de Junho de 2019.
- DALPONTE, I. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.
- DAUGHTON, C. G. Non-regulated water contaminants: emerging research. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 24(7-8), 711–732, 2004.
- DIWAKAR, J.; THAKUR, J.K. Environmental system analysis for river pollution control, **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223(6), p. 3207-3218, 2012.
- EKPEGHERE, K. I.; LEE, J.; KIM H.; SHIN, S.; OH, J. Determination and characterization of pharmaceuticals in sludge from municipal and livestock wastewater treatment plants. **Chemosphere**, v. 168, p. 1211-1221, 2017.
- FALK, G.; BORLAF, M.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; FARIÑAS, J. C.; RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R. Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films. **Journal of Materials Research**, v. 32(17), p. 3271–3278, 2017.

- FERRARI-LIMA, A.M. **Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados**. 170 f. Tese (Doutorado) - Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.
- FIDELIS, Michel Zampieri. **Degradação de triclosan e 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina via sistema Fe/Nb₂O₅/UV**. 2019. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.
- FIDELIS, M., ABREU, E., DOS SANTOS, O., CHAVES, E., BRACKMANN, R., DIAS, D., & LENZI, G. Experimental Design and Optimization of Triclosan and 2.8-Diclorodibenzo-p-dioxina Degradation by the Fe/Nb₂O₅/UV System. **Catalysts**, v. 9(4), p. 343, 2019.
- FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, c2009. 853 p. 2009.
- 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.
- FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L. T., DURÁN, N., & PERALTA-ZAMORA. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova** [online]. v.23, n.4, p.504-511, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2650.pdf>>. Acesso em 02 de Junho de 2019.
- FROUWS, M. A., VAN HERK-SUKEL, M. P. P., MAAS, H. A., VAN DE VELDE, C. J. H., PORTIELJE, J. E. A., LIEFERS, G.-J., & BASTIAANNET, E. **The mortality reducing effect of aspirin in colorectal cancer patients: Interpreting the evidence**, 2017.
- GAYA, U. I. **Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids**. Nigéria: Springer, 2014.
- GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford. 1998.
- H. JONES, O. A., VOULVOULIS, N., & LESTER, J. N. Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 35(4), 401–427, 2005.
- HAO C.; LI J.; ZHANG Z.; JI Y.; ZHAN H.; XIAO F.; WANG D.; LIU B.; SU F. Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles doped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 17–26, 2015.
- HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GHAFARINEJAD, A. Mesoporous nanostructures of Nb₂O₅ obtained by an EISA route for the treatment of malachite green dye-contaminated aqueous solution under UV and visible light irradiation. **Ceramics International**, v. 40(7), p. 9817–9829, 2014.

HONG, Y., LI, C., ZHANG, G., MENG, Y., YIN, B., ZHAO, Y., & SHI, W. Efficient and stable Nb₂O₅ modified g-C₃N₄ photocatalyst for removal of antibiotic pollutant. **Chemical Engineering Journal**, v.299, 74–, 2016.

HOPPEN, Mariana – **Adsorção e Dessorção do ácido acetilsalicílico em carbono ativado de casca de coco babaçu in natura e funcionalizado com HNO₃**, 2017.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis Nomenclature, Symbols, Units and Their Use in Spectrochemical Analysis-II. **Spectrochim. Acta**, v. 33, p. 241-245, 1978.

JIANG, D.; XUE, J.; WU, L.; ZHOU, W.; ZHANG, Y. LI, X. Photocatalytic performance enhancement of CuO/Cu₂O heterostructures for photodegradation of organic dyes: Effects of CuO morphology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 211, p. 199–204, 2017.

JO W. K.; TAYADE R. J. Facile photocatalytic reactor development using nano-TiO₂ immobilized mosquito net and energy efficient UVLED for industrial dyes effluent treatment. **Journal of Environment Chemistry Engineering**, v. 4(1) p. 319–327, 2016.

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.

KALAN R.E.; YAPARATNE S.; AMIRBAHMAN A.; TRIPP C. P. P25 titanium dioxide coated magnetic particles: preparation, characterization and photocatalytic activity, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 249–258, 2016.

KATAOKA, F. P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

KLAVARIOTI, M., MANTZAVINOS, D., & KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35(2), 402–417, 2009.

KOLPIN, D. W., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., THURMAN, E. M., ZAUGG, S. D., BARBER, L. B. & BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance. **Environ Sci Technol**, v. 36, p. 1202–1211, 2002.

KOSERA, V.S.; CRUZ, T.M.; CHAVES, E.S.; TIBURTIUS, E.R.L. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 344, p. 184–191, 2017.

LAPWORTH, D. J. et al. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p.287-303, abr. 2012.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª edição. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1999.

LENZI G. G.; FONTANA K. B; CHAVES E. S. **Catálise heterogênea: tratamento de água**. In: ROSS B. Z. L. e POSSETI G. R. C. Tecnologias potenciais para o saneamento. 1. ed. Curitiba, PR, 2017.

LI, L.; MA, Q.; WANG, S.; SONG, B.; LI, R.; GUO, X.; CHENG, Q. Photocatalytic performance and degradation mechanism of aspirin by TiO₂ through response surface methodology. **Catalysts**. v.8, p 118, 2018.

LIMA, A. M. F; ANDREANI, L.; SOLDI, V. & BORSALI, R. Influência da adição de plastificante do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 832-837, 2007.

LIMA, H. H. C. de. **Funcionalização ácida de carvão ativado para remoção de fármacos**. 2016. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. **Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 144, p. 800–808, 2014.

LOURES, C.C.A.; ALCÂNTARA, M.A.K., IZÁRIO FILHO, H.J.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; SILVA, F.T.; PAIVA, T.C.B.; SAMANAMUD, G.R.L. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5(2), p. 102-120, 2013.

LÜBKE, M.; SUMBOJA, A.; JOHNSON, I. D.; BRETT, D. J. L.; SHEARING, P. R.; LIU, Z.; DARR, J. High power nano-Nb₂O₅ negative electrodes for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 192, p. 363–369, 2016.

MACHULEK, A. Jr.; OLIVEIRA, S. C.; OSUGI, M. E.; FERREIRA, V. S.; QUINA, F. H.; DANTAS, R. F.; CAVALCANTE, R. P.; GOZZI, F.; RAMOS, D. D; DA ROSA, A. P. P.; SANTOS, A. P. F.; Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. In: M. Nageeb Rashed. (Org.). **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**. 1ª edição Rijeka: InTech, p. 141-166, 2013.

MAIA, G. D. **Contribuição ao estudo termodinâmico das soluções de ácido acetilsalicílico**. 2007. 180 f. Doutorado (Engenharia Química) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, SP, 2007.

MARCI, G.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; VAIANO, V.; SARNO, G.; SANNINO, D.; PALMISANO, L. Keggin heteropolyacids supported on TiO₂ used in gas-solid

(photo)catalytic propene hydration and in liquid-solid photocatalytic glycerol dehydration. **Catalysis Today**, v. 281, p. 60–70, 2017.

MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R.D. Emerging contaminants in aquatic matrices from Brazil: current scenario and analytical, ecotoxicological and legislative aspects. **Química Nova** [online]. v. 40(9), p. 1094-1110, 2017.

MUKHERJEE, D.; RAY, A.K.; BARGHI, S. Mechanism of acetyl salicylic acid (Aspirin) degradation under solar light in presence of a TiO₂-polymeric film photocatalyst. **Processes**. **4**, v. , p, 2016.

NGHIA, N. N.; LEE, Y.-I. Preparing cuprous oxide nanomaterials by electrochemical method for non-enzymatic glucose biosensor. **Nanotechnology**, v. 29(20), p. 205501, 2018.

NGUYEN, T.-T.; HUY, B.T.; HWANG, S.-Y.; VUONG, N.M.; PHAM, Q.-T.; NGHIA, N. N.; LEE, Y.-I. Preparing cuprous oxide nanomaterials by electrochemical method for non-enzymatic glucose biosensor. **Nanotechnology**, v. 29(20), p. 205501, 2018.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p.69-72, 1996. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n1/3471.pdf>>. Acesso em: 03 de Junho de 2019.

O Bem Mineral: Niobio. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976. Data de acesso 06/06/2019.

OMS, Organização Mundial da Saúde. Lista de medicamentos essenciais, 20, 2017.

OSSWALD, W. **Terapêutica Medicamentosa e suas Bases Farmacológicas**, Manual de Farmacologia e Farmacoterapia, IV ed, Porto Editora, Porto, 2001.

PETRIE B.; BARDEN R.; KASPRZYK-HORDERN B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3-27, 2015.

PINTO, A. C. Alguns aspectos da história da aspirina. **Instituto de Química**, 2008.

PRADO, A.G.S.; BOLZON, L.B.; PEDROSO, C.P.; MOURA, A.O.; COSTA, L.L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p. 219-224, 2008.

PRADO, T. M. do; CINCOTTO, F. H.; MACHADO, S. A. S. Spectroelectrochemical study of acetylsalicylic acid in neutral medium and its quantification in clinical and environmental samples. **Electrochimica Acta**, v. 233, p.105-112, 2017.

RAIMUNDO, C.C.M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. Tese de doutorado em Ciências. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Campinas, 2011.

RAMOS, D.D.; BEZERRA, P.C.S.; QUINA, F.H.; DANTAS, R.F.; CASAGRANDE, G.A.; OLIVEIRA, S.C.; OLIVEIRA, M.R.S.; OLIVEIRA, L.C.S.; FERREIRA, V.S.; MACHULEK, A.Jr. Synthesis and characterization of TiO₂ and TiO₂/Ag for use in photodegradation of methylviologen, with kinetic study by laser flash photolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 774-783, 2014.

RENAME: Relação Nacional de Medicamentos Essenciais – 2014. Ministério da Saúde, Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos, Departamento de Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos. – 9. ed. rev. e atual. – Brasília : Ministério da Saúde, 2015.

RHIM, J.-W., HONG, S.-I., PARK, H.-M., & NG, P. K. W. Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54(16), 5814–5822, 2006.

RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J.M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. Review. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 37, n. 1, p. 1-12, 1985.

RICHARDSON, S.D., TERNES T.A. **Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues**; Anal. Chem.; v.83, p 4614, 2011.

RODRIGUES, M. M. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro**. 2007. Dissertação (Mestrado - Programa de pós-graduação em engenharia química.) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ROSSNER, A., SNYDER, S. A., & KNAPPE, D. R. U. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. **Water Research**, 43(15), 3787–3796, 2009.

SAAVEDRA, A. **Difração de Raios-X e microscopia eletrônica de varredura**, 2º curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares. São Carlos, p.111-132, 1995.

SANTANA, J. S. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SANTOS, L.H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUEMATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1, p. 45-95, 2010.

SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de

Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-06092007-105657/pt-br.php>>. Acesso em: 09 de Junho de 2019.

Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS). **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos**. 2012.

SMIDSRD, O., & SKJAKBRK, G. Alginate as immobilization matrix for cells. *Trends in Biotechnology*, v. 8, 71–78, 1990.

SMITH, B.C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2 ed. Copyrighted Material, United States of America, 2011.

SOUZA, R. P., FREITAS, T. K. F. S., DOMINGUES, F. S., PEZOTI, O., AMBROSIO, E., FERRARI-LIMA, A. M., & GARCIA, J. C. Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.329, 9–, 2016.

SRI SHREYA, R., & KANNAN, G. A Comparative Study on the Removal Technologies of Acetylsalicylic Acid from Water. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 33(6), 3166–3172, 2017.

STEFFENS C.M.; DA ROS S.; BARBOSA-COUTINHO E.; SCHWAAB M. **Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades texturais do óxido de nióbio**. In: Universidade Federal de Santa Maria. Anais da 27^a Jornada Acadêmica Integrada da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brasil. Santa Maria: UFSM, 2012.

STUMPF, M. Organic residues in lake and drinking water from the lagoa de Juturnaíba (região dos lagos - RJ, Brazil). **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo , v. 8, n. 5, p. 509-514, 1997.

Sumário Mineral Brasileiro 2015. Disponível em: www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015. Data de acesso 06 de junho de 2019.

TANG, L.; WANG, J.; JIA, C.; LV, G.; XU, G.; LI, W. WU, M. Simulated solar driven catalytic degradation of psychiatric drug carbamazepine with binary BiVO₄ heterostructures sensitized by graphene quantum dots. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 587–596, 2017.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceito teóricos. **Caderno temático**, v.3 Campinas, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em 02 de Junho de 2019.

TERNES, T.A. Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. **Water Research**, v. 32, p. 3245-3260, 1998.

VALENCIA-BALVÍN, C.; PÉREZ-WALTON, S.; DALPIAN, G. M.; OSORIO-GUILLÉN, J. M. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 133–140, 2014.

VARALDA, D. B.; MOTTA, A. A. Reações adversas aos antiinflamatórios não esteroidais. **Revista brasileira de alergia e imunopatologias**, v. 32, n. 1, 2009.

- WALGAMA, E. S.; HWANG, P. H. Aspirin-Exacerbated Respiratory Disease. **Otolaryngologic Clinics of North America**, v. 50, n. 1, p. 83-94, 2017.
- WILKINSON, J.; HOODA, P.S.; BARKER, J.; BARTON, S.; SWINDEN, J. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environ. Pollut**, v. 231, p. 954–970, 2016.
- WILKINSON, J.L., HOODA, P.S., SWINDEN, J., BARKER, J., BARTON, S., Extraction Optimisation for Pharmaceuticals, Illicit Drugs, Plasticisers, Perfluorinated Compounds and Metabolites from River Sediment, Biofilm, Plants and Benthic Organisms **Environmental Pollution**, v. 234, p. 864-875, 2017.
- YAMAZAKI, E.; YAMASHITA, N.; TANIYASU, S.; LAM, J.; LAM, P.K.; MOON, H.B.; JEONG, Y.; KANNAN, P.; ACHYUTHAN, H.; MUNUSWAMY, N.; KANNAN, K., Bisphenol A and other bisphenol analogues including BPS and BPF in surface water samples from Japan, China, Korea and India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 565-572, 2015.
- YAN J.; WU G.; GUAN N.; LI L. Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: synthesis strategy and photocatalytic activity, **Applied Catalysis B; Environmental**, v. 152–153, p. 280–288, 2016.
- YUE, Z.; LIU, A.; ZHANG, C.; HUANG, J.; ZHU, M.; DU, Y.; YANG, P. Noble metal free hetero-structural CdS/Nb₂O₅/N-doped-graphene ternary photocatalytic system as visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 202–210, 2017.
- ZENG, Z. Q.; WANG, J. F.; LI, Z. H.; SUN, B. C.; SHAO, L.; LI, W. J.; CHEN, J. F.; ZOU, H. K.. The advanced oxidation process of phenol solution by O₃/H₂O₂ in a rotating packed bed. **Ozone Science Engineering**, v. 35, p. 101–108, 2013.
- ZHANG W.; QIU J.; FENG H.; ZANG L.; SAKAI E. Increase in stability of cellulase immobilized on functionalized magnetic nanospheres. **J Magn Magn Mater**, v. 375, p. 117–123, 2015.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p.319-325, 1997. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n3/3281.pdf>>. Acesso em: 02 de Junho de 2019.
- ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; SÁNCHEZ-MONSALVE, R; PEÑUELA, G.A. **Water Air Soil Pollut**, v. 229, p. 332, 2018.