

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MICHEL ZAMPIERI FIDELIS

**DEGRADAÇÃO DE TRICLOSAN E 2,8-DICLORODIBENZENO-p-
DIOXINA VIA SISTEMA Fe/Nb₂O₅/UV**

DISSERTAÇÃO

PONTA GROSSA
2019

MICHEL ZAMPIERI FIDELIS

**DEGRADAÇÃO DE TRICLOSAN E 2,8-DICLORODIBENZENO-p-
DIOXINA VIA SISTEMA Fe/Nb₂O₅/UV**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi.

PONTA GROSSA

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa
n.28/19

F451 Fidelis, Michel Zampieri

Degradação de triclosan e 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina via sistema
FE/NB₂O₅/UV / Michel Zampieri Fidelis, 2019.
91 f.; il. 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta
Grossa, 2019.

1. Catálise heterogênea. 2. Catalisadores. 3. Radiação solar. 4. Nióbio. 5.
Poluentes. I. Lenzi, Giane Gonçalves. II. Universidade Tecnológica Federal do
Paraná. III. Título.

CDD 660.2



**Universidade Tecnológica Federal do
Paraná Campus de Ponta Grossa**
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**



FOLHA DE APROVAÇÃO

Título de Dissertação Nº 02/2019

**DEGRADAÇÃO DE TRICLOSAN E 2,8-DICLORODIBENZENO-p-DIOXINA VIA
SISTEMA Fe/Nb₂O₅/UV**

por

Michel Zampieri Fidelis

Esta dissertação foi apresentada às 09 horas do dia **25 de fevereiro de 2019** como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, com área de concentração em Desenvolvimento de processos, linha de pesquisa em processos de separação e tecnologia ambiental do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Helder Teixeira Gomes (IPB)

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann (UTFPR)

**Prof. Dr. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR) - *Orientador***

**Prof. Dr. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Coordenador do PPGEQ**

A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NO DEPARTAMENTO DE
REGISTROS ACADÊMICOS DA UTFPR – CÂMPUS PONTA GROSSA

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer especialmente à minha orientadora, Prof^a Dr^a Giane Gonçalves Lenzi pela oportunidade, dedicação, ensinamentos, amizade e confiança durante estes dois anos, além da preocupação e apoio aos meus planos futuros;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UTFPR-PG por todo auxílio prestado;

Ao Prof. Dr. Rodrigo Brackmann da UTFPR-PB, pela disponibilidade e auxílio prestado;

Aos amigos de laboratório Eduardo Abreu e Yuri Fávaro pela parceria e auxílio prestado;

À minha família por todo apoio em todos os momentos;

Aos membros da banca, Prof. Dr. Helder T. Gomes e Prof. Dr. Rodrigo Brackmann pela gentileza em aceitar fazer parte deste processo avaliativo;

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo apoio financeiro que proporcionou concluir essa pesquisa;

E a todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho;

Muito obrigado.

“Faça o teu melhor na condição que você tem enquanto você não tem condições de fazer melhor ainda”

Mário Sérgio Cortella

RESUMO

FIDELIS, Michel Zampieri. **Degradação de triclosan e 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina via sistema Fe/Nb₂O₅/UV**. 2019. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

Este estudo descreve o planejamento experimental e a otimização da reação fotocatalítica utilizando o catalisador Fe/Nb₂O₅ imobilizado em esferas de alginato na degradação do Triclosan e da 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina. As técnicas empregadas para caracterizar os fotocatalisadores foram: área superficial específica, volume médio dos poros e diâmetro médio dos poros, espectroscopia fotoacústica (PAS), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ponto de carga zero. Os parâmetros de reação estudados foram: pH, concentração de catalisador, temperatura de calcinação do catalisador, carga metálica nominal. Os resultados indicaram que os catalisadores imobilizados de Fe/Nb₂O₅ foram eficientes na degradação do Triclosan e da 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina. Os catalisadores com carga nominal de 1,5% de Fe (calcinados a 600 °C) apresentaram a maior constante de velocidade de reação e menor tempo de meia-vida, 0,069 min⁻¹ e 10,04 min, respectivamente. Testes em diferentes matrizes indicaram que a reação fotocatalítica utilizando solução aquosa com conteúdo Cl⁻ é mais rápida do que quando comparada com a matriz aquosa ultrapura. A geração de 2,8-DCDD e sua subsequente degradação foram realizadas em aproximadamente 80 min de reação. Sendo que o 2,8-DCDD não é totalmente degradado por fotólise. Os resultados apresentados pelas reações em sistema contínuo foram melhores ou equivalentes aos apresentados pelo sistema em batelada. Os parâmetros estudados (wt% Fe e temperatura de calcinação) no delineamento experimental e otimização foram significativos para o processo.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea. Radiação solar. Catalisador imobilizado. Nióbio. Poluentes emergentes.

ABSTRACT

FIDELIS, Michel Zampieri. **Degradation of triclosan and 2,8-dichlorodibenzene-p-dioxin by Fe/Nb₂O₅/UV system**. 2019. 91 p. Dissertation (Master's Degree in Chemical Engineering) - Federal University of Technology - Paraná, Ponta Grossa, 2019.

This study describes the experimental design and optimization of the photocatalytic reaction using catalyst Fe/Nb₂O₅ immobilized on anginate beads in the degradation of Triclosan and 2.8-dichlorodibenzene-p-dioxin. The techniques employed to characterize the photocatalysts were: Specific surface area, Average pore volume, and average pore diameter, photo-acoustic spectroscopy (PAS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM/EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and zero charge point. The reaction parameters studied were: pH, Catalyst concentration, Catalyst calcination temperature, nominal metallic charge. The results indicated that the immobilized Fe/Nb₂O₅ catalysts were efficient in the degradation of Triclosan and 2.8-dichlorodibenzene-p-dioxin. The catalysts with nominal metal loading of 1.5% Fe calcined at 873 K showed the highest constant reaction rate and the lowest half-life, 0.069 min⁻¹ and 10.04 min. Tests in different matrices indicated that the photocatalytic reaction using aqueous solution with content Cl⁻ is faster than when compared with the ultrapura water matrix. The 2.8-DCDD generation and its subsequent degradation was carried out in approximately 80 min of reaction. The results presented by the reactions in continuous system were better or equivalent to those presented by the batch system. The parameters studied (wt% Fe and calcination temperature) in Experimental design and optimization were significant for the process.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Solar radiation. Immobilized catalyst. Emerging pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do Triclosan.....	20
Figura 2 - Rotas de transformação do Triclosan	21
Figura 3 - Processos Oxidativos Avançados	23
Figura 4 - Ilustração esquemática da degradação fotocatalítica.	24
Figura 5 - Principais estruturas dos polimorfos do Nb ₂ O ₅	28
Figura 6 - Esquema do processo de imobilização em alginato de sódio.	31
Figura 7 - Reator encamisado para ensaios em batelada.	36
Figura 8 - Vista isométrica da planta piloto em CAD.	38
Figura 9 - Protótipo utilizado para reações fotocatalíticas e fotocatalíticas em fluxo contínuo.....	39
Figura 10 - Amostras de catalisadores Fe/Nb ₂ O ₅ preparadas com diferentes cargas nominais de ferro e temperaturas de calcinação.	42
Figura 11 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1%Fe/Nb ₂ O ₅ a 360°C, com aproximação de 500x.	49
Figura 12 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ a 400°C, com aproximação de 500x.	50
Figura 13 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1,5%Fe/Nb ₂ O ₅ a 400°C, com aproximação de 500x.	50
Figura 14 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 0,3%Fe/Nb ₂ O ₅ a 500°C, com aproximação de 500x.....	51
Figura 15 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1%Fe/Nb ₂ O ₅ a 500°C, com aproximação de 500x.	51
Figura 16 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1,7%Fe/Nb ₂ O ₅ a 500°C, com aproximação de 500x.....	52
Figura 17 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ a 600°C, com aproximação de 500x.	52
Figura 18 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1,5%Fe/Nb ₂ O ₅ a 600°C, com aproximação de 500x.	53
Figura 19 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1%Fe/Nb ₂ O ₅ a 640°C, com aproximação de 500x.	53
Figura 20 – Exemplos de cromatogramas obtidos durante as análises de degradação do TCS e geração/degradação da 2,8-DCDD.	60

Figura 21 - Resultado do Planejamento de Experimentos das amostras de Fe/Nb ₂ O ₅ . (A) Superfície de resposta em 3D (B) Superfície de resposta em 2D (C) Gráfico de Pareto (pH 7,0, concentração de catalisador de 1,0 g L ⁻¹ e 20 minutos de reação).	65
Figura 22 - (A) Distribuição dos erros experimentais (B) Valores observados x valores ajustados (20 minutos).....	67
Figura 23 Energia de band-gap para as amostras 1%Fe/Nb ₂ O ₅ 360°C, 0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 400°C, 1,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 400°C, 0,3%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C, 1%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C, 1,7%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C, 0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 600°C e 1%Fe/Nb ₂ O ₅ 640°C, respectivamente.	91

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Espectros de absorção fotoacústica, (PA) 225-700 nm, 800 W, 23 Hz, para as amostras de catalisadores.....	43
Gráfico 2 - Energia de band-gap para a amostra 1,5% Fe/Nb ₂ O ₅ 600°C.....	44
Gráfico 3 - Difractogramas de DRX das amostras de %Fe/Nb ₂ O ₅	46
Gráfico 4 - Difractogramas de raios X da forma pseudo-hexagonal (TT- Nb ₂ O ₅ , JCPDS 28-0317) e ortorrômbica (T- Nb ₂ O ₅ , JCPDS 30-0873) do Nb ₂ O ₅	46
Gráfico 5 - Comparação entre os espectros no Infravermelho com Transformada de Fourier de 0,5% Fe/Nb ₂ O ₅ calcinado a 400°C e 0,5% Fe/Nb ₂ O ₅ calcinado a 600°C, pré e pós reação e matriz Nb ₂ O ₅ /alginato.	55
Gráfico 6 - Ponto de Carga Zero para as amostras de Fe/Nb ₂ O ₅	56
Gráfico 7 - Cinéticas de degradação do TCS de acordo com variação do pH.	58
Gráfico 8 - Cinéticas de degradação do TCS de acordo com variação da massa de catalisador.	59
Gráfico 9 - Resultados dos testes de adsorção e fotocatalíticos para as amostras de catalisadores de Fe/Nb ₂ O ₅	61
Gráfico 10 - Comparação entre os testes fotocatalíticos e fotolíticos com amostras de água ultrapura e água com Cl ⁻	63
Gráfico 11 - Geração de 2,8-DCDD a partir dos processos fotocatalíticos e fotolíticos com amostras de água ultrapura e água com Cl ⁻	64
Gráfico 12 - Testes fotolíticos e fotocatalíticos realizados em sistema contínuo, com pH 7 e concentração de catalisador, 1,5% de Fe/Nb ₂ O ₅ , calcinado a 600°C, 1,0 g L ⁻¹ , em matrizes de água ultrapura.....	69
Gráfico 13 - Testes fotolíticos e fotocatalíticos realizados em sistema contínuo, com pH 7 e concentração de catalisador, 1,5% de Fe/Nb ₂ O ₅ , calcinado a 600°C, 1,0 g L ⁻¹ , em matrizes de água com Cl ⁻	70
Gráfico 14 - Testes de recuperação e reutilização do catalisador.....	72
Gráfico 15 - Curva de calibração.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações mínimas e máximas (ng L^{-1}) para classes de contaminantes emergentes presentes nas matrizes aquáticas brasileiras.....	18
Tabela 2 - Concentração dos 13 CEs mais comuns encontrados em águas superficiais.	19
Tabela 3 - Principais fases e estruturas do Nb_2O_5 em função da temperatura de calcinação.	27
Tabela 4 - Matriz do planejamento composto com ponto central	37
Tabela 5 - Energia de band-gap e comprimento de onda das amostras de catalisadores.	44
Tabela 6 - Resultado das análises de Adsorção/Dessorção de N_2	47
Tabela 7 - Valores de PCZ para as amostras de $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$	56
Tabela 8 - Ordens de reação e tempos de meia vida para as amostras de catalisadores de $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$	62
Tabela 9 - Ordens de reação e tempos de meia vida para as reações fotocatalíticas e fotolíticas com amostras de água ultrapura e água com Cl^-	63
Tabela 10 - Análise de variância resultante do Planejamento de Experimentos.	66
Tabela 11 - Parâmetros de mérito	73

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 RECURSOS HÍDRICOS	16
2.2 CONTAMINANTES EMERGENTES (CEs)	17
2.2.1 Triclosan.....	19
2.2.2 2, 8-Diclorodibenzeno-p-dioxina.....	21
2.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAs)	22
2.3.1 Fotocatálise heterogênea	24
2.3.2 Pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅).....	26
2.3.3 Imobilização de catalisadores	28
3. MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1 REAGENTES	30
3.2 SÍNTESE DO CATALISADOR	30
3.2.1 Tratamento térmico do catalisador	30
3.2.2 Imobilização do semicondutor	31
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO SEMICONDUTOR	31
3.3.1 Espectroscopia fotoacústica.....	31
3.3.2 Difração de raios X.....	32
3.3.3 Determinação da área superficial e porosidade (B.E.T.)	33
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	33
3.3.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	34
3.3.6 Ponto de carga zero (PCZ).....	34
3.4 CONTROLE ANALÍTICO	35
3.4.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	35
3.5 TESTES PRELIMINARES DE VARIAÇÃO DE pH E MASSA DE CATALISADOR	35
3.6 TESTES DE ADSORÇÃO, FOTOLÍTICOS E FOTOCATALÍTICOS.....	35
3.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	37
3.8 TESTES FOTOCATALÍTICOS EM SISTEMA CONTÍNUO	38
3.8.1 Reuso do catalisador.....	40

3.9 PARÂMETROS DE MÉRITO	40
3.9.1 Determinação de consumo de energia elétrica	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	42
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SEMICONDUTORES	43
4.2.1 Espectroscopia fotoacústica	43
4.2.2 Difração de Raios X.....	45
4.2.3 Determinação da área superficial e porosidade	47
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	49
4.2.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	54
4.2.6 Ponto de carga zero (PCZ).....	56
4.3 TESTES PRELIMINARES	57
4.3.1 Variação do pH.....	57
4.3.2 Variação da massa de catalisador.....	58
4.4 ESTUDOS CINÉTICOS	59
4.4.1 Testes de adsorção, fotolíticos e fotocatalíticos em batelada	60
4.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	65
4.6 TESTES FOTOCATALÍTICOS E FOTOLÍTICOS EM SISTEMA CONTÍNUO	68
4.6.1 Testes fotocatalíticos e fotolíticos em sistema contínuo em matrizes de água ultrapura.	68
4.6.2 Testes fotocatalíticos e fotolíticos em sistema contínuo em matrizes de água com Cl ⁻	70
4.6.3 Reuso do catalisador.....	71
4.7 PARÂMETROS DE MÉRITO	72
4.7.1 Determinação de consumo de energia elétrica	73
5. CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS.....	77
APÊNDICE A - ENERGIAS DE BAND-GAP PARA AS AMOSTRAS 1,0%FE/NB₂O₅ 360°C, 0,5%FE/NB₂O₅ 400°C, 1,5%FE/NB₂O₅ 400°C, 0,3%FE/NB₂O₅ 500°C, 1,0%FE/NB₂O₅ 500°C, 1,7%FE/NB₂O₅ 500°C, 0,5%FE/NB₂O₅ 600°C, 1,0% FE/NB₂O₅ 640°C.	90

1. INTRODUÇÃO

Estimativas apontam que, até 2050, a população mundial deve ultrapassar os nove bilhões e as populações urbanas deverão dobrar. Essa tendência crescente da população não está alinhada com o crescimento urbano e sustentável, além disso, atualmente a qualidade da água já é um grande problema mundial.

A crescente utilização de compostos químicos em conjunto com a baixa eficiência dos sistemas de coleta e tratamento de efluentes domésticos e industriais para novos poluentes, têm contribuído para o aumento significativo de contaminantes emergentes encontrados em águas superficiais.

Os chamados contaminantes emergentes (CEs) contemplam novos poluentes que, até alguns anos atrás, não eram detectados, ou eram considerados de baixo risco ao meio ambiente e não possuíam regulamentação. Entre esses poluentes, podemos citar: resíduos farmacêuticos, desreguladores endócrinos, plastificantes, pesticidas, produtos de higiene pessoal, entre outros.

Dentre os CEs, o Triclosan (TCS), 2-(2-4-diclorofenoxi)-5-clorofenol, vem se destacando. Devido a suas propriedades bactericidas, é muito utilizado em produtos de higiene pessoal (sabões, cremes, pastas de dente, enxaguantes bucais, xampus, etc.), em anti-inflamatórios bucais e como anti-biofilmes nas embalagens de alimentos.

Por ser considerado um forte antibiótico sintético, Wang et al. (2004) relatam que a presença de TCS pode causar efeitos adversos à saúde humana e animal, e tende a sofrer bioacumulação nos organismos. Além disso, o TCS pode ser degradado parcialmente por fotólise, podendo gerar subprodutos de maior toxicidade, tais como os clorofenóis e as dioxinas, como a 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina (2,8-DCDD), composto quimicamente estável e reconhecidamente supressor de respostas de anticorpos.

Visando a remoção destes compostos dos corpos d'água, faz-se necessária a utilização de processos de tratamento mais apropriados, como, por exemplo, os processos oxidativos avançados (POAs), que se caracterizam pela capacidade de transformar contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, íons inorgânicos e água, a partir da geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes.

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea se caracteriza pela geração de radicais hidroxila, a partir da irradiação de uma partícula de catalisador, frequentemente um semicondutor, que rapidamente oxida as moléculas orgânicas. Nos estudos mais recentes, os principais fotocatalisadores que demonstraram alta eficiência para os processos fotocatalíticos são o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO). O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), vem sendo utilizado como alternativa a esses catalisadores nos processos fotocatalíticos, por ser um semicondutor e apresentar características muito semelhantes e por ser acessível.

Para a utilização do tratamento via fotocatalise heterogênea em grandes escalas, muitos fatores devem ser considerados, sendo os principais custo do fotocatalisador e a dificuldade na separação desses após o tratamento são os principais fatores a serem considerados. Desse modo, existe uma busca constante por novos catalisadores e métodos eficientes de imobilização.

Almejando uma alternativa para a degradação do TCS e da 2,8-DCDD, este trabalho tem como objetivo estudar a eficácia da fotocatalise heterogênea utilizando catalisadores de Nb_2O_5 impregnados com ferro, imobilizados em alginato de sódio.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 RECURSOS HÍDRICOS

Segundo a Declaração Universal dos Direitos da Água (L'Histoire de l'eau, 1992), a água é um dos direitos fundamentais de todo ser vivo: o direito à vida. É o que mantém a biodiversidade, os ciclos no planeta, as atividades econômicas e o desenvolvimento. É um recurso finito, porém renovável desde que não seja desperdiçado ou utilizado de maneira inadequada (TUNDISI, 2005).

A disposição de água no planeta é muito desequilibrada. Alguns países possuem este recurso muito escasso ou nulo enquanto outros usufruem de uma grande quantidade hídrica (SHIVA, 2006). Segundo Relatório das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos de 2017 (WWAP, 2017), atualmente, dois terços da população mundial se encontram em áreas de disponibilidade hídrica quase insuficiente e cerca de um bilhão de pessoas em áreas de escassez.

Um dos maiores problemas mundiais está sendo a preocupação com a qualidade dos recursos hídricos. Isto se deve ao crescimento populacional e industrial aliado à ineficácia dos sistemas de tratamento de água e esgoto, com a utilização de novas substâncias químicas em grande quantidade e a falta de uma política sustentável (PÁDUA et al., 2009).

A degradação mundial da qualidade da água está profundamente ligada com a disponibilidade de recursos hídricos, visto que a poluição das fontes de água pode reprimir diferentes utilizações. É importante destacar que a maioria dos contaminantes que são encontrados em baixas concentrações, não são removidos pelos sistemas de tratamento de água e esgoto e podem causar efeitos negativos para a saúde e desequilíbrio ambiental (DIWAKAR; THAKUR, 2012).

As análises sobre a qualidade da água se concentram em nutrientes, poluentes prioritários, poluentes microbianos e metais pesados. Porém, nas últimas duas décadas, pesquisas têm revelado a presença abundante de contaminantes orgânicos em concentrações de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, que afetam consideravelmente a qualidade da água (PAL et al., 2014). Estes são classificados como contaminantes emergentes (CEs), possuem baixa biodegradabilidade e alta toxicidade, conseqüentemente podem gerar sérios impactos no meio ambiente. Neste grupo estão inclusos compostos como produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs), pesticidas e hormônios que têm efeitos adversos (ZHANG et al., 2011).

2.2 CONTAMINANTES EMERGENTES (CEs)

Produtos de higiene pessoal (PPCPs, do inglês. Pharmaceuticals and Personal Care Products), fármacos, antissépticos, surfactantes, hormônios e muitos outros compostos orgânicos são indispensáveis na vida moderna. Porém, processos convencionais de tratamento de água e esgoto não são capazes de remover alguns micropoluentes, encontrados como componentes ou subprodutos dos PPCPs, de águas residuais devido à complexidade das moléculas. Também são classificados como bioacumuláveis em vários seres vivos, incluindo os humanos. (RUHÍ et al., 2015; HUERTA et al., 2015).

Vestígios de CEs foram detectados em águas superficiais, subterrâneas, sólidos suspensos e sedimentos fluviais (TERNES, 1998; LINDQVIST et. al., 2005; DA SILVA et al., 2011; TIJANI et al., 2016; WILKINSON et al., 2017). Embora encontrados em concentrações abaixo de ng L^{-1} , tornaram-se uma grande preocupação nos últimos anos (TIJANI ET AL., 2016).

Quando presentes nas biotas aquáticas, esses poluentes podem sofrer fotodegradações, biodegradações ou bioacumulações, podendo causar alterações no ecossistema como desenvolvimento de resistência bacteriana, alterações hormonais, modificações no DNA, supressões de anticorpos e diversos outros problemas ao meio ambiente (KLAMERTH et al., 2010). A Tabela 1 indica uma média de concentrações de alguns CEs presentes nas matrizes aquáticas brasileiras.

Tabela 1 Concentrações mínimas e máximas (ng L⁻¹) para classes de contaminantes emergentes presentes nas matrizes aquáticas brasileiras

Classes/ Compostos	Esgoto Bruto (ng L⁻¹)	Esgoto Tratado (ng L⁻¹)	Água superficial (ng L⁻¹)	Água subterrânea (ng L⁻¹)	Água de abastecimento (ng L⁻¹)
Fármacos	(13,9 – 3800)	(680 – 3800)	(0,50 – 30421)		18,5
Cafeína			(0,29 – 753500)		(1,8 – 5800)
Hormônios	(0,56 – 3180)	(0,09 – 2080)	(0,31 – 11130)		(1,0 – 340)
Higiene pessoal			(2,2 – 323,5)		(18,0 – 135,5)
Drogas ilícitas	(174 – 9717)		(3,0 – 5896)		(6,0 – 652)
Pesticidas			(0,5 – 23000)	(10 – 68790)	(0,2 – 2600)

Fonte: Adaptada de Montagner et al., 2017.

Entre os CEs, os antibióticos, mais antiga e comum classe de fármacos, são comumente encontrados em águas superficiais (JIANG ET AL., 2013). Mesmo que encontrados em baixas concentrações, sugere-se que a ocorrência destes influencie no desenvolvimento de resistência aos antibióticos por parte dos microrganismos (BERGLUND, 2015). A Tabela 2 apresenta a variação de concentração dos 13 CEs mais comuns encontrados em águas superficiais mundiais.

Entre os antibióticos mais comuns, pode se dar destaque ao Triclosan, devido à alta concentração presente nos corpos d'água e a possibilidade de formação de subprodutos mais tóxicos, como a 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina (2,8-DCDD), gerados a partir da sua fotodegradação e que se intensifica quando o TCS se encontra em ambientes ricos em cloro livre (CHEREDNICHENKO, et al., 2012).

Tabela 2 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: 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.

2.2.1 Triclosan

O Triclosan foi registrado pela primeira vez pelo EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) em 1969, para ser utilizado como conservante em adesivos, tintas e pisos atuando contra fungos e bactérias. Atualmente é utilizado em formulações de creme dental, xampu, sabonetes, desodorantes e em embalagens alimentícias devido a sua propriedade bactericida com grande espectro de ação (TANOMARU et al., 2008; U.S. EPA, 2008).

Em produtos de higiene pessoal, as concentrações de TCS variam de 0,1 a 0,3% do peso do produto acabado. Dado que estas concentrações já tenham sido testadas, sua segurança e eficácia comprovadas, a exposição ao TCS pode causar disfunções no organismo, tais como: resistência aos antibióticos, desregulação endócrina e contato com subprodutos cancerígenos (DANN e HONTELA, 2011).

O TCS, 2-(2-4-diclorofenoxy)-5-clorofenol, é um hidrocarboneto aromático halogenado em forma de pó cristalino, com baixa solubilidade em água, da ordem de 10 mg L⁻¹ (SANCHES-SILVA et al., 2005), não iônico e não volátil (LATOSINSKA et al., 2008), sua fórmula molecular é C₁₂H₇Cl₃O₂ e é altamente solúvel em compostos apolares como acetona e etanol. Pode ser encontrado pelos seus nomes comerciais

mais conhecidos: Irgasan; DP300 Irgasan; Cloxifenolium; Aquasept; Gamophen (CALAFAT et al., 2008; FDA, 2008). Sua estrutura química é apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula estrutural do Triclosan



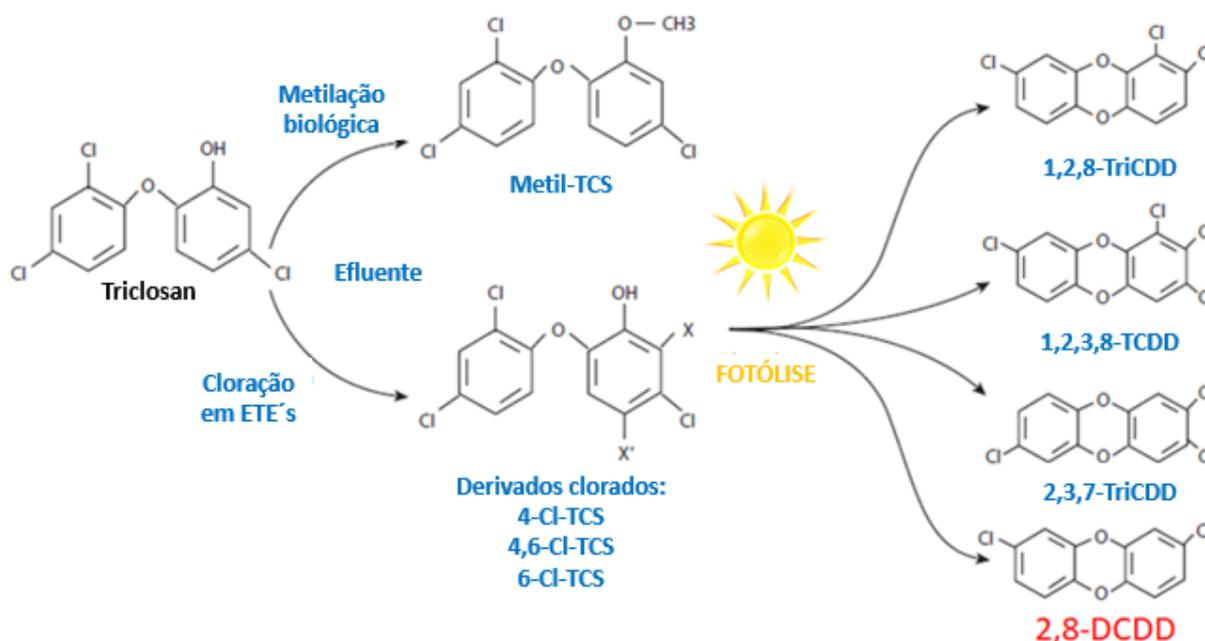
Fonte: Autoria própria

Tanto a ANVISA, Resolução nº 79 de 28 de agosto de 2000 (ANVISA, 79/00), quanto a Comunidade Econômica Europeia, diretiva 76/768, estabelecem 0,3% (m/m) como concentração máxima permitida de Triclosan em produtos comerciais. Entretanto, não existem regulamentações para seu controle no meio ambiente. Em particular, é apontado como um contaminante em potencial devido à possibilidade do desenvolvimento de resistência à ação antimicrobiana e elevada toxicidade de seus subprodutos (BEHERA et al., 2010)

É amplamente encontrado em águas residuais e órgãos receptores (BUTH et al., 2009). McAvoy et al. (2002) demonstraram que, aproximadamente, 93% do Triclosan descartado é biodegradado ou adsorvido em ETEs, enquanto que os outros 7% são descartados nos corpos receptores e podem se converter em outros derivados como os clorados que possuem um grau mais elevado de persistência ambiental e são mais tóxicos do que o composto original (NIU et al., 2015).

Esses ainda podem se transformar por fotólise direta em policlorodibenzopdioxinas (PCDDs), que são geralmente altamente persistentes no ambiente e algumas, como a 2,8-DCDD e a 1,2,3,8-TCDD, estão associadas a atividades cancerígenas (KANETOSHI et al., 1992). A Figura 2 apresenta as possíveis rotas de transformações do Triclosan.

Figura 2 - Rotas de transformação do Triclosan



Fonte: Autoria própria, adaptado de BUTH et al., 2009.

2.2.2 2, 8-Diclorodibenzeno-p-dioxina

A 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina (2,8-DCDD) é um dos 75 gêneros de dibenzo-p-dioxina clorados (DCD), que consistem em estruturas com esqueletos de dioxinas com cloros substituintes. São chamados de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), substâncias químicas que apresentam potencial de transporte à longa distância, alta persistência no ambiente, capacidade de biomagnificação e interação com o sistema endócrino de organismos (UNEP, 2013).

As dioxinas não existem como produtos naturais, somente como subprodutos não intencionais de processos. Foram identificados no herbicida Agente Laranja, utilizado pelo exército dos EUA na guerra do Vietnã, na década de 70, causando uma séria de doenças e má formação genética. Atualmente essas substâncias possuem produção regulada em muitos países.

A fototransformação do TCS em dioxinas, principalmente na 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina, estrutura química apresentada na Figura 2, é um processo extremamente rápido na presença de radiação UV natural, e é um dos principais problemas da presença do TCS no meio ambiente, visto que esses compostos, especialmente os lipofílicos, acumulam na cadeia alimentar por biomagnificação, e implicam em uma ampla gama de efeitos sobre a saúde humana,

relacionados à anomalias em órgãos e no esqueleto, à reprodução, à função imune, ao crescimento e ao câncer (BUTH et al, 2010; WEIJS et al., 2010; IARC, 2012).

Buth et al. (2010) apontam que a transformação do Triclosan na presença de radiação ou ambientes com cloro livre é a reação precursora da formação das policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs), que são considerados os compostos sintéticos mais tóxicos conhecidos, com fatores tóxicos equivalentes (FTE) máximos. Deste modo, estes compostos podem estar presentes nos produtos que contenham Triclosan, visto que podem ser gerados naturalmente durante a produção e distribuição quando exposto à radiação UV. Foi relatado pela Organização Mundial da Saúde que as PCDDs são os mais potentes carcinogênicos até hoje testados para roedores (VAN DEN BERG et al., 2006; WHO, 2005).

Visando a remoção destes compostos dos corpos d'água, faz se necessária a utilização de processos de tratamento mais apropriados, como, por exemplo, os processos oxidativos avançados (POAs). Estes se caracterizam por ter a capacidade de transformar contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, íons inorgânicos e água, a partir da geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes.

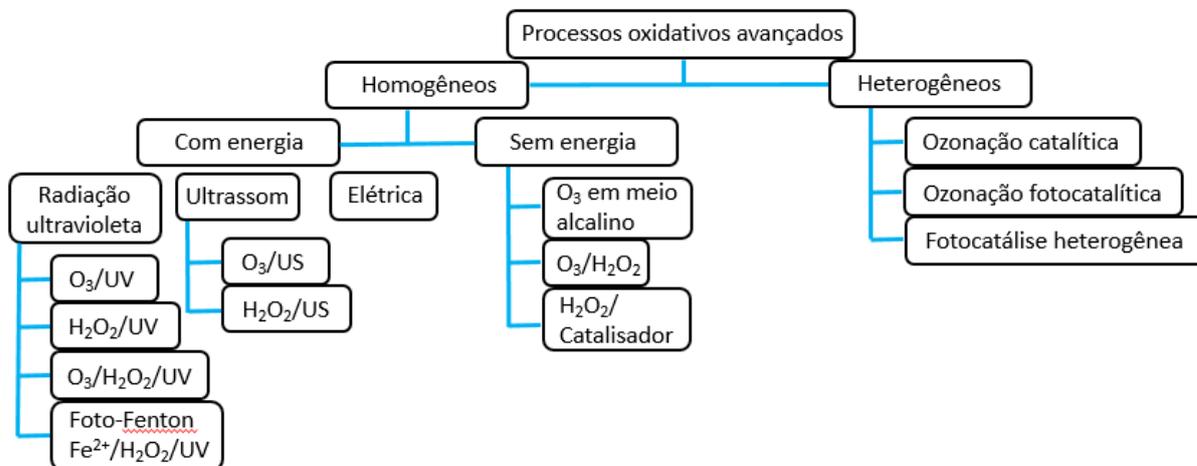
2.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAs)

Os POAs apareceram em meados da década de 1970 como alternativa para remoção de componentes orgânicos que não eram efetivamente tratados em estações de tratamento de esgoto e, nas últimas décadas, vêm recebendo atenção especial da comunidade acadêmica.

São baseados na geração de radicais hidroxila de caráter fortemente oxidante ($E^{\circ} = 2,8 \text{ V} \times \text{EPH}$), apresentando o segundo maior potencial redox conhecido, perdendo somente para o flúor ($E^{\circ} = 3,03 \text{ V} \times \text{EPH}$) (CHEN et al., 2016; FARAH, 2007), e possuem a capacidade de degradar os compostos de interesse por três mecanismos fundamentais: (I) abstração de hidrogênio, (II) transferência de elétrons e (III) adição radicalar. Dessa forma, os substratos sofrem oxidação a partir da formação de radicais livres que reagem facilmente com o oxigênio dissolvido, formando espécies instáveis que fragmentam até sua total mineralização (WANG e XU, 2012; ZENG et al., 2013).

Os POAs podem ser classificados em dois grupos: homogêneos e heterogêneos conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Processos Oxidativos Avançados



Fonte: Autoria própria

Os sistemas homogêneos são caracterizados por não utilizarem catalisadores na forma sólida, gerando radicais em uma única fase. Nestes sistemas, a degradação pode ocorrer por fotólise direta, onde 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).

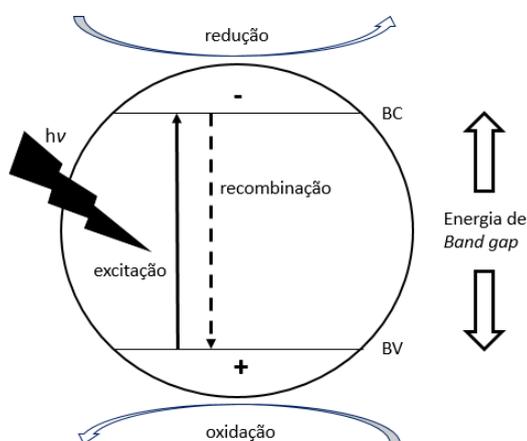
Nos sistemas heterogêneos, semicondutores são ativados por radiação solar ou artificial (RAMOS et al., 2014). Os semicondutores são materiais sólidos que possuem baixa energia de *band-gap*, diferença de energia entre a banda de valência e a de condução, baixa. Isto faz com que alguns elétrons sejam excitados da banda de valência para a banda de condução, condição esta que permite que o material conduza eletricidade (LEE, 1999; BATISTA et al., 2017).

Como principal vantagem destes processos, destaca-se a elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos persistentes. Em contrapartida, possuem limitação econômica relacionada ao custo da fonte de radiação UV e do semicondutor. Estas contrariedades podem ser contornadas pela utilização de radiação solar ou de energia solar aliada a catalisadores eficientes de menor custo (LOURDES et al., 2013).

2.3.1 Fotocatálise heterogênea

Os fotocatalisadores, que são semicondutores, representam a classe de compostos que geram pares de elétrons/lacuna ao absorverem fótons com energia superior à energia de “*band-gap*” após a promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), conforme apresentado na Figura 4, levando à transformação química do substrato em contato (JO e TAYRADE, 2016).

Figura 4 - Ilustração esquemática da degradação fotocatalítica.

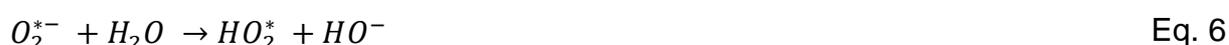


Fonte: Autoria própria

A fotocatalise heterogênea compreende a ativação de um semicondutor por radiação natural ou artificial onde as reações (Eqs. 1-4) ocorrem na superfície do catalisador. Após a geração do par elétron/lacuna (Eq.1), as lacunas são capazes de reagir com o poluente adsorvido (RX_{ad}) (Eq. 2). Como a reação ocorre em meio aquoso, a combinação das lacunas com a água e com os grupos hidroxila adsorvidos no semicondutor proporcionam a oxidação das moléculas de água (Eq. 3) e dos grupos hidroxila (Eq. 4) e, conseqüentemente, ocorre a formação de radicais hidroxila na superfície do fotocatalisador (HAO et al., 2015).



De forma complementar, os elétrons presentes na BC, livres ou aprisionados na superfície, reduzem o O₂ adsorvido para formação do radical superóxido (Eq. 5). Este, conseqüentemente, gera H₂O₂ (Eq. 6 e 7), reduzindo a probabilidade de ocorrer a recombinação do par elétron-lacuna (Eq. 8) (ZÚÑIGA-BENÍTEZ et al., 2018).



Muitos semicondutores têm sido empregados como fotocatalisadores heterogêneos com o intuito de degradar os poluentes emergentes em corpos de água (ZnO, CdO, TiO₂, Fe₂O₃, entre outros.). Entre esses fotocatalisadores, o TiO₂ se destaca como o catalisador mais utilizado devido 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).

A procura por fotocatalisadores mais sustentáveis têm chamado a atenção dos pesquisadores, refletindo no número crescente de publicações, principalmente no âmbito ambiental. Além do TiO₂, são utilizados o ZnO (AKYOL et al., 2015; MARCÌ et al., 2017; KOSERA et al., 2017), Nb₂O₅ (HASHEMZADEH et al., 2014; LENZI et al., 2017; LOPES et al., 2014), Cu₂O (JIANG et al., 2017; NGUYEN, 2018) e o BiVO₄ (TANG et al., 2017; CAOLONG et al., 2016)

O aumento da eficiência do processo fotocatalítico é de extrema importância visando a aplicação desta tecnologia. Para melhorar a eficiência das fotorreações utilizando semicondutores como catalisadores, o tempo de vida dos pares elétron/lacuna sobre a superfície do semicondutor deve ser aumentado, dificultando, dessa forma, a sua recombinação. Neste sentido, várias estratégias têm sido aplicadas para melhorar a fotoatividade dos semicondutores. Uma alternativa é a deposição de metais nobres sobre a superfície do semicondutor, tais como prata, ouro, ferro, platina e paládio (LENZI et al., 2011).

O aumento da atividade fotocatalítica com a adição de metais nobres na superfície de catalisadores, por exemplo, pode ser explicado por meio do mecanismo eletroquímico, no qual os elétrons gerados pela radiação UV no semicondutor são transferidos para o metal, enquanto as lacunas permanecem no semicondutor, aumentando a distâncias eletron/lacuna, resultando em um decréscimo na recombinação desses pares (ANPO, 1997). Por um lado, a deposição do metal sobre o catalisador pode impedir/dificultar a recombinação elétron-lacuna, beneficiando a oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos, mas por outro lado, as lacunas positivas fotogeradas podem ser atraídas pela carga negativa das partículas no metal, que se torna, dessa forma, um centro de recombinação (HE et al., 2002).

Devido aos altos custos para aplicação/obtenção dos metais nobres, os metais de transição surgem como alternativa. Podem ser utilizados em conjunto com os metais nobres ou sozinhos. Os metais de transição mais utilizados na dopagem de óxidos são: Fe, Cr, Ni e Ru. Entre eles, pode se destacar o Fe devido às reservas mundialmente abundantes, ao seu custo e a facilidade de obtenção.

Além disso, a incorporação de Fe na estrutura do Nb_2O_5 pode ser considerada um processo economicamente viável, visto que as reservas de ferro são abundantes, é um metal relativamente barato e de fácil obtenção.

2.3.2 Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

Descoberto em 1801 por Charles Hatchett numa amostra de minério preto fornecida pelo Museu Britânico da Inglaterra, o nióbio (Nb), primeiramente chamado de columbium (Cb), só se tornou abundantemente conhecido e utilizado a partir de 1965 como um elemento microligante (DEARDO et al., 2003). O Brasil é detentor de cerca de 90% das reservas mundiais de nióbio com as reservas de Araxá, MG (1392 mi de toneladas) e Catalão, GO (18 mi de toneladas). Sendo o maior produtor, com capacidade para 45 mil toneladas por ano, e exportador (MME, 2010).

Em meados da década de 90, materiais contendo óxidos de nióbio começaram a aparecer em pesquisas na área da fotocatalise heterogênea, após demonstrações de um aumento considerável na atividade catalítica, seletividade e estabilidade química de catalisadores já conhecidos após a adição de pequenas quantidades de nióbio. A partir deste momento intensificaram-se as pesquisas pelos catalisadores de óxidos de nióbio e, as pesquisas mais recentes destacam o potencial do Nb_2O_5 (ZIOLEK, 2003).

É classificado como um semicondutor tipo “n”, ou seja, o nível de energia de Fermi (último nível de energia ocupado por elétrons) está a uma pequena distância da banda de condução, fazendo com que existam muito mais elétrons nessa banda. 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). Possui geralmente em sua estrutura cristalina octaedros de NbO_6 , podendo ser distorcida em diferentes graus, gerando uma alta complexidade estrutural (LOPES et al., 2014).

Em temperaturas de tratamento térmico tradicional por calcinação de 100 a 400°C, o Nb_2O_5 encontra-se no estado amorfo. Para temperaturas maiores do que 400°C existem muitas contradições em relação ao seu polimorfismo, visto que nem todas as fases cristalinas são muito conhecidas e estudadas. A proposta mais aceita foi a proposta por Brauer e depois estendida por Schafer, classificando os polimorfos 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. A Tabela 3 apresenta as principais fases e estruturas do Nb_2O_5 em função da temperatura de calcinação.

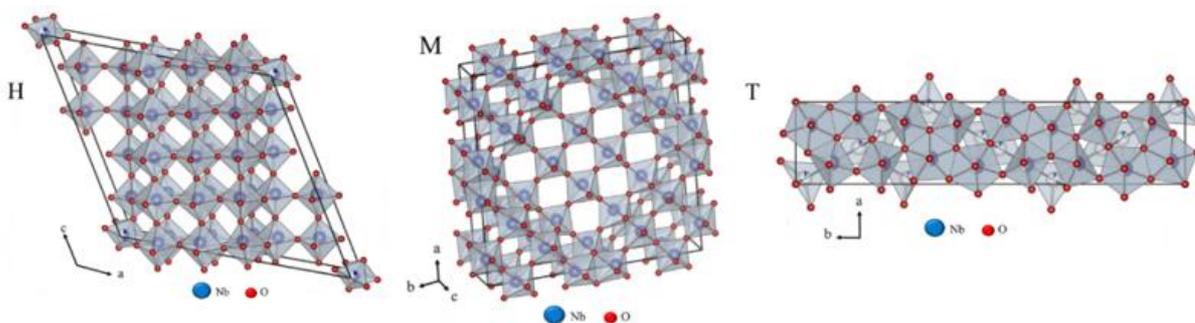
Tabela 3 Principais fases e estruturas do Nb_2O_5 em função da temperatura de calcinação.

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

Fonte: Falk, 2017

Uma representação das estruturas dos polimorfos no Nb_2O_5 pode ser observada na Figura 5.

Figura 5 - Principais estruturas dos polimorfos do Nb₂O₅.



Fonte: Falk, 2017

Desde a década de 90, materiais contendo nióbio vêm ganhando espaço nas pesquisas científicas em catálise heterogênea, após a publicação de trabalhos demonstrando o potencial deste material nesta área (TANABE, 1990). O Nb₂O₅ possui características de estabilidade química, atoxicidade e “*band gap*” (3,4 eV), muito parecidas com as do TiO₂, 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).

Entre as reações com alguns semicondutores de nióbio dispersos em soluções, pode se destacar as que ocorrem pelo efeito da fotoexcitação. Estas promovem reações conjuntas de oxidação e redução das espécies presentes no meio, podendo levar à oxidação seletiva de compostos orgânicos e da água, para geração de hidrogênio molecular ou à degradação de poluentes orgânicos (LOPES et al., 2014).

2.3.3 Imobilização de catalisadores

A maioria dos estudos utilizando fotocatalisadores é realizada com estes em suspensão, conferindo vantagens como maior área superficial e menor resistência à transferência de massa. Contudo, uma grande desvantagem deste tipo de utilização está relacionada com a dificuldade em separar todo catalisador, causando perdas contínuas e elevação dos custos (STROYUK, 2015).

Visando evitar a perda de fotocatalisador, estes estão sendo utilizados em formas imobilizadas, e vários materiais têm sido testados para esta finalidade: polímeros, materiais cerâmicos, carvão ativado, quartzo, entre outros (ZHANG et al., 2015). Os suportes devem ter propriedades como porosidade, alta capacidade de adsorção, estabilidade térmica e capacidade de redução da densidade do catalisador,

promovendo desta maneira uma maior interação do fotocatalisador com o poluente (SALEIRO et al., 2010).

O alginato é um heteropolissacarídeo composto por ácido β -D-manurônico e ácido α -L-gulurônico, encontrado em células de algas que em baixas concentrações forma um gel estável, seguro e de fácil degradação no ambiente, que pode ser reticulado por diferentes cátions, como Ca^{2+} e Na^+ . Por estes motivos, o encapsulamento com esferas de alginato tem sido amplamente utilizado na captação e separação de íons metálicos e corantes da água (PAPAGEORGIOU et al., 2006; Al et al., 2011; ROCHER et al., 2008).

Gjipalaj & Alessandrini (2017) relataram que o alginato é uma espécie interessante para a imobilização de fotocatalisadores, além de seguro e barato, aumenta o tamanho das partículas no final do processo, facilitando sua recuperação. Sarkar et al. (2015) relataram que fotocatalisadores de TiO_2 imobilizados em alginato não perderam propriedades fotocatalíticas na degradação de resíduos farmacêuticos.

Sarkar et. al. (2015) relataram que, um sistema com reator empacotado, com esferas de TiO_2 imobilizadas em alginato, de operação contínua, foi capaz de remover com eficiência três poluentes emergentes, sendo eles o ibuprofeno, carbamazepina e atenolol, do efluente. Concluíram ainda que, esse processo consegue remover grandes quantidades de drogas farmacêuticas em grandes volumes de efluente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados foram de grau analítico. Triclosan (Merck, Alemanha), Nb_2O_5 , fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), nitrato de Ferro III (ICO) nonahidratado P.A. ACS ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (SYNTH) dissolvido em álcool etílico absoluto P.A.-A.C.S. 99.5% (SYNTH). A Acetonitrila super gradiente para cromatografia líquida, empregada no HPLC (Merk, Alemanha). Para o processo de imobilização, o alginato de sódio (P.A) (Sigma Aldrich, USA) e cloreto de cálcio (P.A.) (Nuclear, Brasil). Hidróxido de sódio (Neon, Brasil) e ácido sulfúrico (Química Moderna, Brasil) para ajuste de pH das soluções quando necessário.

3.2 SÍNTESE DO CATALISADOR

A metodologia para síntese do catalisador consistiu do procedimento utilizado por Lenzi et. al. (2011), sendo o método clássico da impregnação com excesso de solvente: o Nb_2O_5 foi umedecido com água ultrapura até a formação de uma pasta dentro do balão do evaporador rotativo (TECNAL, TE-211); o precursor metálico (nitrato de ferro III nonahidratado) foi dissolvido em álcool etílico absoluto; a solução contendo o precursor foi adicionada à pasta de Nb_2O_5 e mantida sob agitação por 24h, em um sistema de evaporador rotativo sem aquecimento. Após a obtenção da mistura, o excesso de solvente foi retirado por evaporação a vácuo no sistema de rotaevaporação com aquecimento e, em seguida, o catalisador foi mantido em uma estufa com circulação e renovação de ar (SOLAB, SL 102) a 60°C por 20 horas para secagem. Os catalisadores foram preparados com diferentes cargas metálicas nominais: 0,3%, 0,5%, 1%, 1,5% e 1,7%.

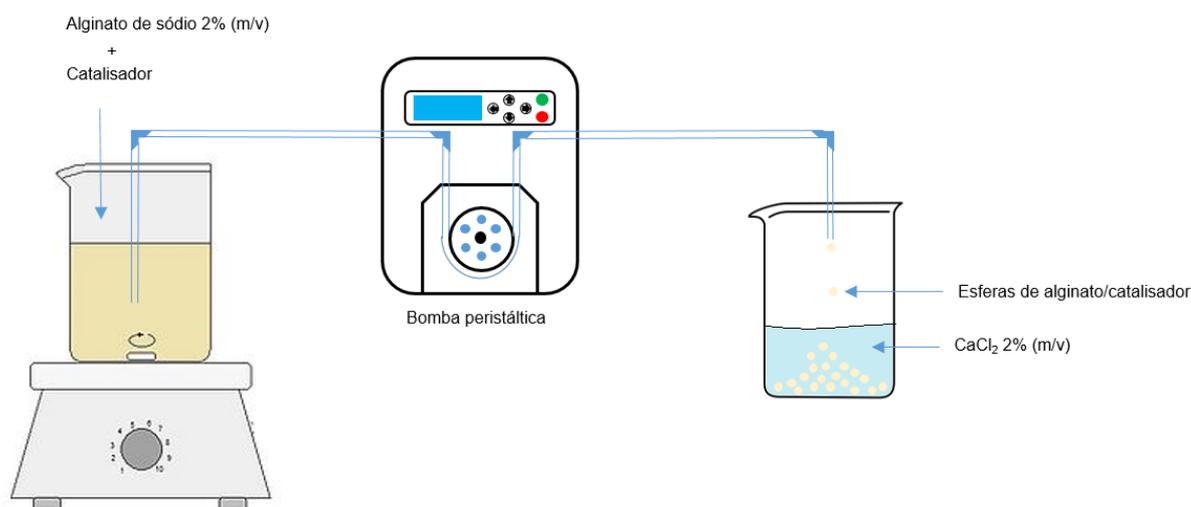
3.2.1 Tratamento térmico do catalisador

Para obtenção dos precursores óxidos todos os catalisadores foram submetidos a um tratamento térmico de calcinação. A calcinação 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: 360, 400, 500, 600 e 640°C .

3.2.2 Imobilização do semicondutor

Para imobilização do catalisador, foi utilizada metodologia adaptada de Dalponte (2016), utilizando o alginato de sódio como matriz polimérica. As concentrações utilizadas foram: alginato de sódio 2% (m/v), ao invés de 3% utilizada por Dalponte (2016), e fotocatalisador 1 g L^{-1} , com agitação até a homogeneização total. Em seguida, a solução foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica, operando a uma vazão de 1 mL min^{-1} , em solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) 2% (m/v), em banho termostático a 15°C , formando 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 6.

Figura 6 - Esquema do processo de imobilização em alginato de sódio.



Fonte: Autoria própria

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO SEMICONDUTOR

3.3.1 Espectroscopia fotoacústica

O procedimento para análise técnica é baseado no efeito fotoacústico causado por uma amostra quando atingida por um feixe de luz modulada. Essa radiação é absorvida pela amostra e transformada em energia térmica. O efeito fotoacústico é gerado por dois mecanismos: primeiramente, o fluxo térmico da amostra para o gás circundante provoca neste uma variação da temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. Esse gás, geralmente uma fina camada, sofre um processo cíclico de expansão/contração funcionando como um pistão vibratório sobre

o resto do gás circundante, gerando assim o sinal fotoacústico. No segundo processo, a vibração mecânica devida à expansão e contração da amostra se soma à vibração daquela fina camada de gás, atuando sobre o resto da coluna de gás como um pistão. Este sinal é detectado por um microfone alojado em uma câmara conectada à célula fotoacústica, enviado a um amplificador e em seguida, enviado ao computador para ser 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, utilizou-se 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.

3.3.2 Difração de raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas consideradas radiações ionizantes. São gerados a partir de elementos que emitem determinada quantidade de fótons que são colimados e direcionados sobre o material a ser caracterizado, que então os difrata em determinado ângulo; estes raios X difratados são então detectados e transformados em sinais. Estes sinais, no caso de identificação de materiais, são comparados com a literatura de forma a se confirmar a presença da fase desejada e/ou a presença de outras fases. Os sinais emitidos são dados como um gráfico de intensidade, cuja unidade é expressa 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.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos \phi \cdot L} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde: λ é o comprimento de onda que está sendo emitido pelo elemento radioativo, cujos valores são tabelados de acordo com o 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.

Os dados obtidos a partir da difração de raios X permitem calcular a cristalinidade de um material com relação a outro, desde que as massas das amostras sejam aproximadamente iguais. (SAAVEDRA, 1995). As fases cristalinas foram identificadas comparando-se os resultados experimentais com o banco de dados do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

3.3.3 Determinação da área superficial e porosidade (B.E.T.)

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.

O método B.E.T. (*Brunauer, Emmett e Teller*) (multipontos) foi empregado para as medidas de adsorção física realizadas em equipamento QUANTACHROME modelo Novatouch 2 LX, para todas as amostras. As amostras de catalisadores imobilizados em alginato, foram aquecidas a 60 °C por 12 horas, sob vácuo, para retirada de umidade e outras impurezas superficiais. A partir da curva de adsorção de nitrogênio, obtiveram-se as áreas superficiais específicas com os dados até 0,3 P/P₀. Para o cálculo de distribuição do raio e volume de poros utilizou-se o método BJH (*Barret, Joyner e Haland*) (multipontos), com os dados de dessorção próximos de 1P/P₀.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras foram metalizadas com ouro usando IC-50 ION COATER (Shimadzu), por 10 minutos. As imagens de superfície topográfica foram obtidas por meio de microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA 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) câmara com diâmetro interno de 230 mm e abertura de porta de 148 mm, estágio 5 eixos compucêtricos, totalmente motorizado, com movimentos X: 80mm, Y: 60mm e Z: 47mm, câmera CCD para visualização da 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.

3.3.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é empregada para a identificação de grupos funcionais presentes na estrutura analisada, e pode ser utilizada para identificar composição química ou presença de algum composto. A região de interesse para essa técnica se situa na faixa compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} e o espectrofotômetro registra os resultados em formas de bandas de absorção a partir da radiação no infravermelho que passa pela amostra. Os espectros de FTIR foram obtidos em equipamento Perkin Elmer Frontier na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 1 cm^{-1} e número de acumulações igual a 32. As análises foram conduzidas na Central de Análises da UTFPR-PB.

3.3.6 Ponto de carga zero (PCZ)

Também conhecido por ponto de carga nula, o PCZ indica o valor de pH no qual um sólido apresenta, em sua superfície, carga eletricamente nula (PARKS, 1964). Quando o pH da solução tem valor menor do que o PCZ, significa que a superfície do catalisador está carregada positivamente, quando o valor é maior, a superfície está carregada negativamente. Segundo Silva et al., (2010), esta característica permite avaliar o motivo pelo qual dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro. Gogate e Pandit (2004) demonstraram que a adsorção dos poluentes e a velocidade de reação são máximas próximo ao PCZ do catalisador.

Os valores de pH nos quais a superfície dos catalisadores apresenta carga neutra, PCZ, foram determinados utilizando a metodologia dos “11 pontos” (REGALBUTO e ROBLES, 2004), que consistiu em adicionar em um erlenmeyer de 100 mL, 50 mg de catalisador e 50 mL de água ultrapura, sob diferentes pHs iniciais (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Após 24 horas sob agitação constante em um Shaker (TECNAL, TE-240), a 120 rpm e 25°C, realizou-se a medição do pH final na solução utilizando pHmêtro (Gehaka, PG1800). O pH do ponto de carga zero foi determinado a partir da média aritmética dos valores onde o pH se manteve estável.

3.4 CONTROLE ANALÍTICO

3.4.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Para determinação analítica do TCS, utilizou-se metodologia apresentada por Koseira (2017) e para determinação da 2,8-DCDD utilizou-se a metodologia apresentada por Latch et al. (2003). Utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (YL Clarity 9100) equipado com uma pré-coluna, coluna C-18 (Phenomenex) e detector de ultravioleta visível (UV-VIS), monitorou-se o comprimento de onda em 280 nm, para obtenção do pico característico do TCS, que elui em 6,5 minutos, e 230 nm para obtenção do pico característico da 2,8-DCDD, que se identifica como um pico que elui após 15 minutos de varredura.

Autores como Constantin, et al. (2018), Koseira (2017), Niu, et al. (2015) e Verma e Xia (2010) apresentaram bons resultados na quantificação do TCS utilizando HPLC. Outros autores como Ding, et al. (2015), Zhang, et al. (2015) e Wu, et al. (2015) relataram que metodologias com HPLC foram capazes de separar e quantificar a 2,8-DCDD.

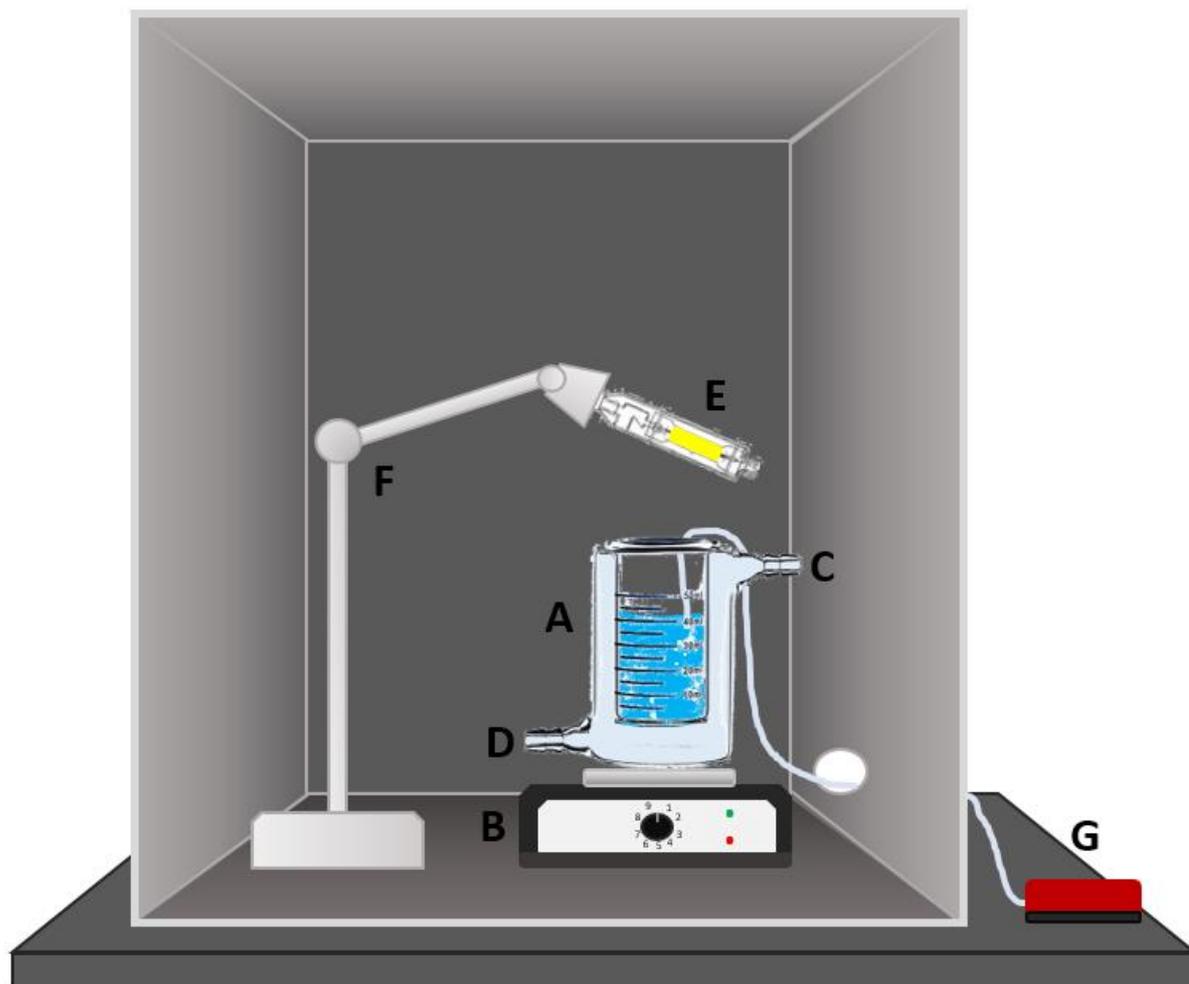
3.5 TESTES PRELIMINARES DE VARIAÇÃO DE pH E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR

Foram realizados estudos preliminares de variação de pH em 5,5, 7,0 e 8,5, e variação da concentração de catalisador em 0,5, 1,0 e 2,0 g L⁻¹, com o intuito de verificar as melhores condições para começar a comparação entre as nove amostras preparadas.

3.6 TESTES DE ADSORÇÃO, FOTOLÍTICOS E FOTOCATALÍTICOS

Os estudos de degradação do TCS foram realizados utilizando reator batelada encamisado de bancada, conforme Figura 7, em que “A” representa o reator batelada, “B” a base para agitação magnética, “C” a saída do líquido de resfriamento, “D” a entrada do líquido de resfriamento, “E” a lâmpada para radiação UV, “F” o suporte para a lâmpada e “G” a bomba de ar.

Figura 7 - Reator encamisado para ensaios em batelada.



Fonte: Autoria própria

Para os ensaios em batelada, utilizou-se um reator com capacidade de 600 mL, agitação magnética (TECNAL, TE-424), sistema de refrigeração por banho termostático com água a 20°C (Solab, Modelo SL-152/10), oxigenação por bomba de ar ($5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) e uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, que teve seu bulbo original de proteção removido para evitar interferências.

Para dar início ao processo, preparou-se uma solução de Triclosan de 10 ppm em água ultrapura, em pH 7,0, contendo 1 g L^{-1} de semicondutor. Anteriormente ao processo fotocatalítico, foi realizado o teste de adsorção (30 min) e amostras foram retiradas em 0, 1, 3, 6, 10, 15, 20, 30 minutos. Após os 30 minutos, deu-se início ao processo fotocatalítico, as amostras foram retiradas em 0, 1, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 minutos e injetadas em cromatógrafo líquido de alta resolução (HPLC).

Para o semicondutor com melhor resultado de degradação, foram realizados experimentos fotocatalíticos com amostras de água contendo Cl^- (cloro livre), amostra da cidade de Ponta Grossa – PR, com o intuito de verificar o aumento da formação da 2, 8-DCDD devido à presença deste íon. Para os testes fotocatalíticos, a metodologia experimental utilizada foi a mesma adotada para os testes fotocatalíticos, na ausência de catalisador e em condições ótimas de operação.

A degradação de TCS foi calculada a partir dos dados obtidos da curva de calibração, pelas áreas dos picos apresentadas nos cromatogramas. A determinação da 2,8-DCDD foi realizada a partir da transformação do TCS. A partir dos dados obtidos, foi realizado o ajuste dos modelos cinéticos de primeira, pseudo-primeira e segunda ordem, com o intuito de se obter as constantes de velocidade de reação e tempos de meia vida.

3.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A fim de otimizar a metodologia no processo de fotocatalise heterogênea, para degradação do TCS e da 2,8-DCDD para duas variáveis : temperatura de calcinação e carga nominal de ferro (%Fe), foi realizado um estudo de planejamento fatorial 2^2 utilizando ponto central, conforme indicado na Tabela 4. Os resultados obtidos com o experimento foram analisados com o auxílio do software Statistica 7.0.

Tabela 4 Matriz do planejamento composto com ponto central

Experimento	Temperatura de calcinação (°C)	Carga nominal de ferro (%)
1	600 (+1)	1,5 (+1)
2	600 (+1)	0,5 (-1)
3	400 (-1)	1,5 (+1)
4	400 (-1)	0,5 (-1)
5	640 (+ α)	1,0 (0)
6	360 (- α)	1,0 (0)
7	500 (0)	0,3 (- α)
8	500 (0)	1,7 (+ α)
9	500 (0)	1,0 (0)
10	500 (0)	1,0 (0)
11	500 (0)	1,0 (0)

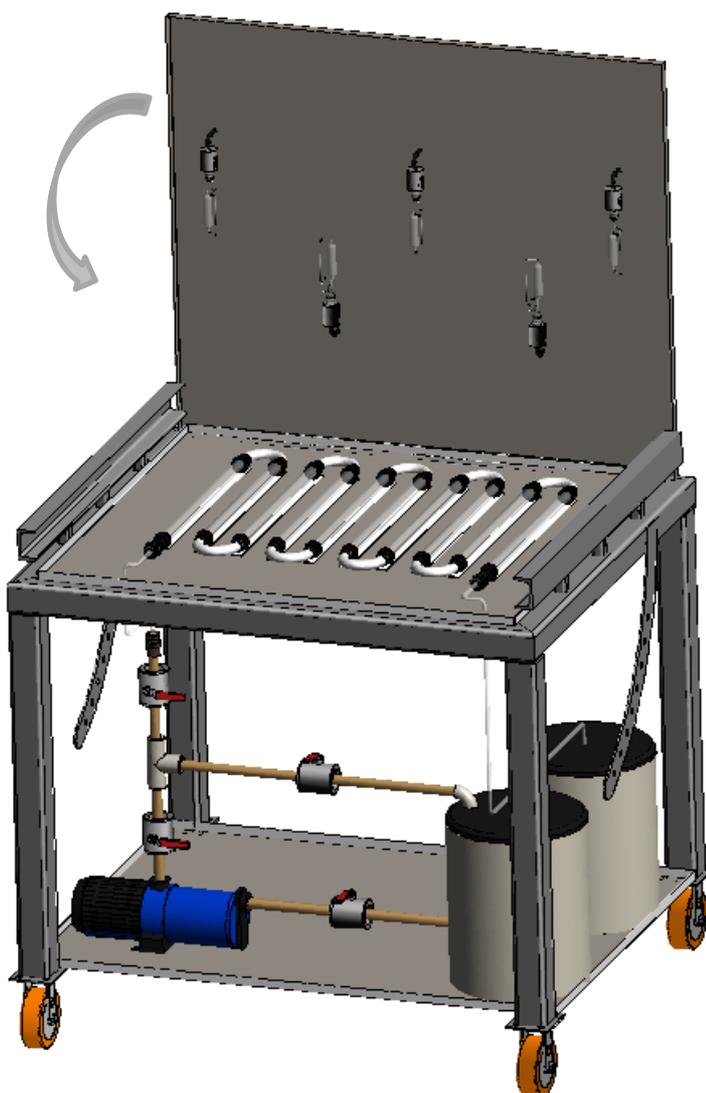
Fonte: Autoria própria

Dessa forma foi construída uma matriz experimental 2^2 com três pontos centrais, conduzindo a um total de 11 experimentos.

3.8 TESTES FOTOCATALÍTICOS EM SISTEMA CONTÍNUO

Para os testes em fluxo contínuo, foi utilizado um protótipo projetado para atuar tanto em ambientes externos como internos com possibilidade de operar com radiação solar ou artificial (5 lâmpadas de mercúrio 125 W, sem o bulbo protetor), com 10 reatores tubulares de borossilicato. O sistema foi desenvolvido em Desenho Assistido por Computador (CAD), como pode ser visualizado na Figura 8. Uma imagem do protótipo utilizado está apresentada na Figura 9.

Figura 8 - Vista isométrica da planta piloto em CAD.



Fonte: Autoria própria

Figura 9 - Protótipo utilizado para reações fotolíticas e fotocatalíticas em fluxo contínuo.



Fonte: Autoria própria

Para os ensaios em fluxo contínuo, foi utilizado o melhor catalisador com base nos resultados obtidos a partir do planejamento de experimentos. Definiram-se 3 vazões: 0,08, 0,16 e 0,32 L min⁻¹. A primeira resultou em um tempo de residência de 21 minutos, a segunda de 10,5 minutos e a terceira de 5 minutos. Os experimentos foram realizados tanto com radiação artificial quanto com radiação solar, com matrizes de água ultrapura e água contendo Cl⁻.

Antes de dar início às reações com radiação, realizou-se a coleta de uma amostra inicial (estoque) e aguardou-se pelo maior tempo de residência, para que o processo estivesse em regime permanente. O mesmo procedimento foi realizado para as vazões maiores. As primeiras três amostras foram coletadas em 42 minutos. Após

o aumento da vazão para duas vezes o valor da primeira, foram coletadas três amostras após 31,5 minutos. Para a maior vazão o procedimento foi o mesmo, três amostras foram coletadas após 26 minutos.

Os fotocatalisadores ficaram dispostos entre dois filtros, separados por 18 cm, em 5 dos 10 reatores. Para os testes fotolíticos, a metodologia experimental utilizada foi a mesma adotada pelos testes fotocatalíticos, na ausência de catalisador e em condições ótimas de operação.

3.8.1 Reuso do catalisador

O procedimento para recuperação e reutilização consistiu na filtração, lavagem e secagem do melhor catalisador, para reutilização em quatro reações em sequência, em vazão ótima de degradação, a fim de verificar a eficiência dos catalisadores recuperados em ciclos de uso.

3.9 PARÂMETROS DE MÉRITO

A validação estatística foi realizada por meio dos parâmetros de mérito: limites de detecção (LOD), quantificação (LOQ) e precisão das medidas pelo desvio padrão relativo (RSD, $n=3$) (ANVISA, resolução nº 899/03; INMETRO, DOQ-CGCRE-008/07).

Segundo IUPAC (1978), o limite de detecção é dito como sendo a menor concentração de analito que pode ser determinada com uma certa confiança, e depende da magnitude do sinal analítico em relação à flutuação do branco. Para este trabalho, o LOD foi determinado a partir do desvio padrão de dez medidas consecutivas do branco das amostras dividido pelo valor da inclinação da respectiva curva de calibração multiplicado pelo fator de segurança 3, que confere nível de confiança de 99,6% (IUPAC, 1978). Já o limite de quantificação (LOQ) é dito como sendo 3,33 vezes o valor do limite de detecção.

O desvio padrão relativo (RSD) é uma estimativa da precisão do método estudado, avaliando o conjunto de dados, as respectivas médias e desvio padrão (SKOOG et al., 2006). Foi construída uma curva analítica em triplicata com soluções aquosas de TCS, preparadas com acetonitrila/água 70:30 (v/v) com faixa de concentração de 0,1 a 12 mg L⁻¹.

3.9.1 Determinação de consumo de energia elétrica

Existem diversos fatores que influenciam a seleção de uma nova tecnologia de tratamento de resíduos como economia, regulamentações, qualidade dos efluentes, manutenção e flexibilidade para mudanças. Embora esses últimos fatores também sejam importantes, a parte econômica costuma ser crucial para implementação.

A fotodegradação de contaminantes emergentes é um processo que utiliza muita energia elétrica, sendo essa a principal fração dos custos operacionais do processo. Em 2001 a IUPAC propôs a utilização de um novo parâmetro para determinar a eficiência de sistemas para tratamento de contaminantes orgânicos, a Energia Elétrica por Ordem (E_{EO}), que é definida como a quantidade de kWh necessária para reduzir a concentração de um poluente em 90%, em 1m³ de água contaminada. A E_{EO} foi calculada segundo Equações 10 e 11 (Bolton et. al., 2001).

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot 60 \cdot \ln\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\ln C_i/C_f = k' \cdot t \quad \text{Eq. 11}$$

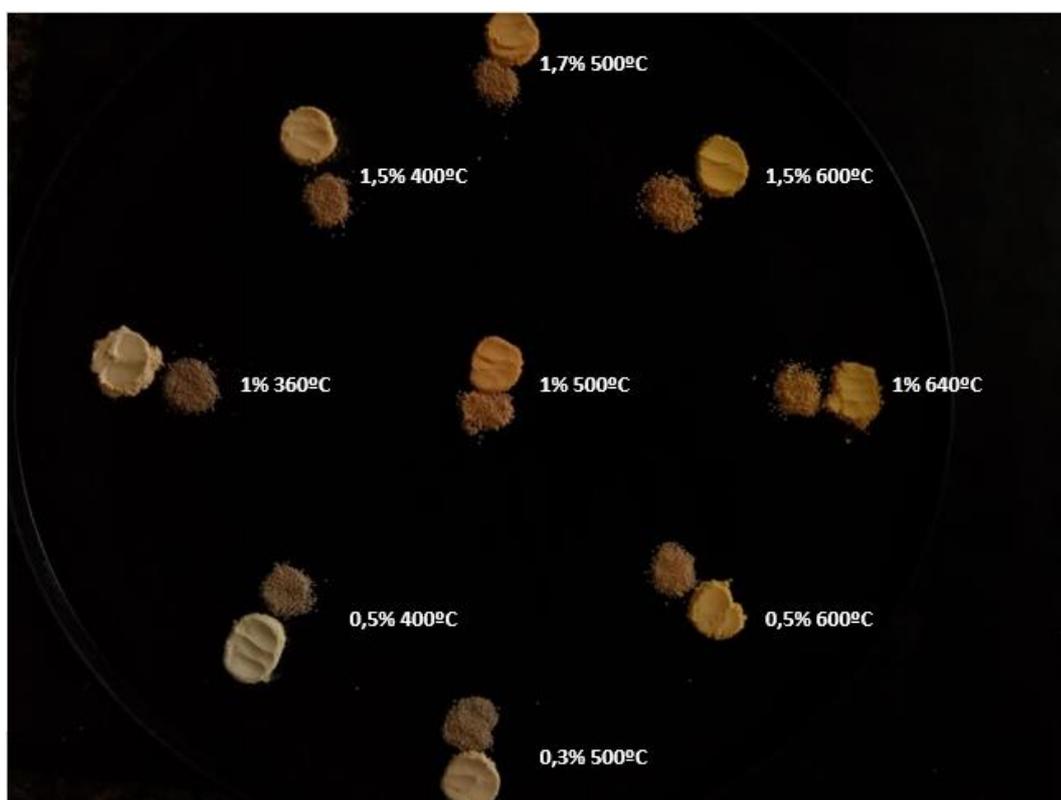
Onde P é a potência nominal do sistema (kW), t é o tempo de irradiação (min), V é o volume de água no reator (L), C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais do poluente e k' é a constante da ordem da reação (min⁻¹) para decaimento da concentração do poluente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

As amostras de catalisadores $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram preparadas com diferentes cargas nominais de ferro e temperaturas de calcinação, sendo elas $0,3\%\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500°C , $0,5\%\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 400°C , $0,5\%\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 600°C , $1,0\%\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 360°C , $1,0\%\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500°C , $1,0\%\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 640°C , $1,5\%\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 400°C , $1,5\%\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 600°C e $1,7\%\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500°C . As amostras imobilizadas em esferas de alginato e os catalisadores não imobilizados podem ser observados na Figura 10. É possível perceber a mudança na coloração conforme o aumento da temperatura de calcinação e % de ferro, devido às mudanças estruturais que estes fatores propiciam.

Figura 10 - Amostras de catalisadores $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparadas com diferentes cargas nominais de ferro e temperaturas de calcinação.



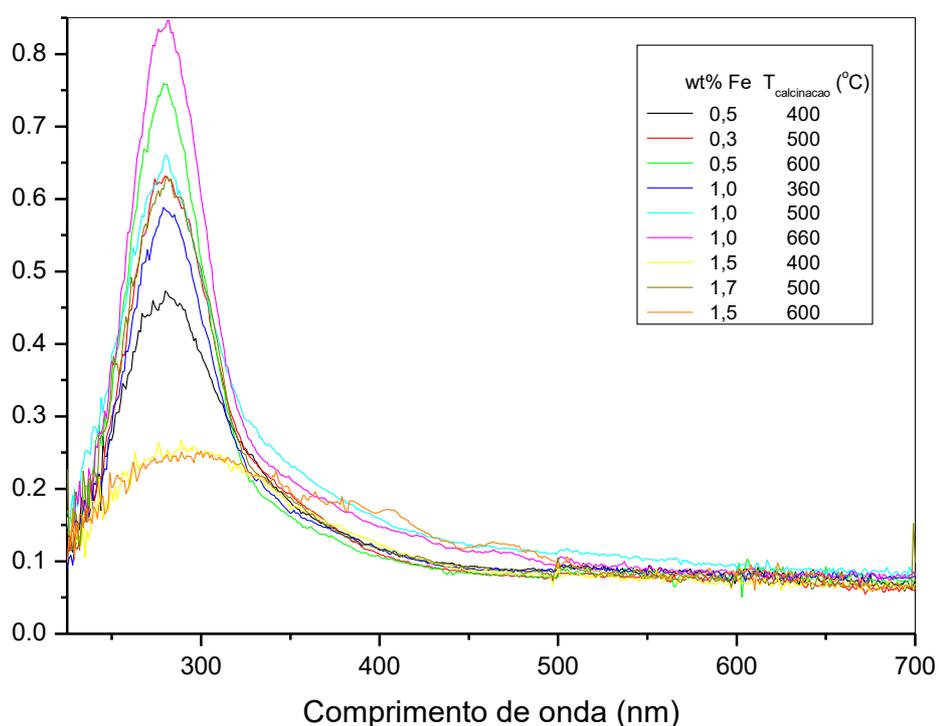
Fonte: Autoria própria

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SEMICONDUTORES

4.2.1 Espectroscopia fotoacústica

Os espectros de absorção obtidos por espectroscopia fotoacústica para as nove amostras de catalisadores imobilizados estão apresentados no Gráfico 1.

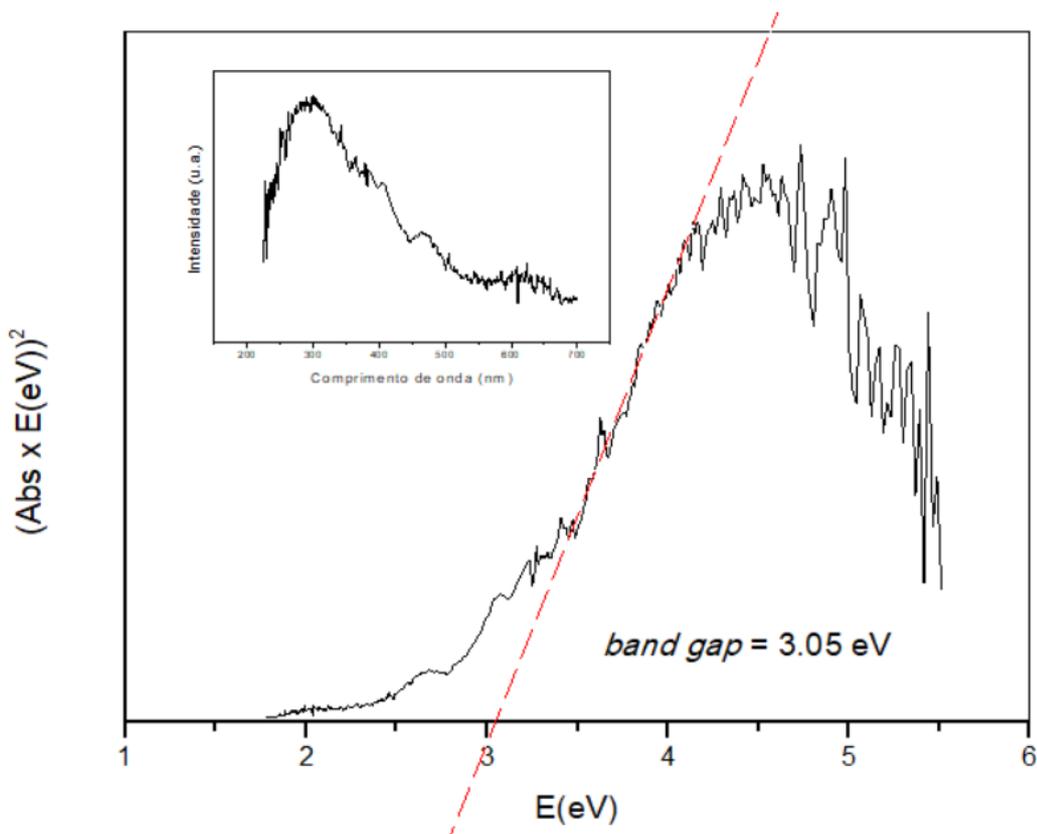
Gráfico 1 Espectros de absorção fotoacústica, (PA) 225-700 nm, 800 W, 23 Hz, para as amostras de catalisadores.



Fonte: Autoria própria

Nota-se que o sinal fotoacústico aumenta conforme aumento da temperatura de calcinação, sendo o maior sinal para a amostra de 1% Fe/Nb₂O₅ calcinada a 640°C. Para as amostras contendo 1,5% Fe/Nb₂O₅, é possível verificar uma redução, alargamento e deslocamento da banda para 300 nm, fato que pode ser explicado possivelmente por uma maior interação com o ferro.

O Gráfico 2, apresenta o gráfico que representa a energia de *band-gap* para a amostra de 1,5%Fe/Nb₂O₅ 600°C, os demais gráficos estão expostos no Apêndice A. Os resultados obtidos para todas as amostras estão apresentados na Tabela 5.

Gráfico 2 Energia de *band-gap* para a amostra 1,5% Fe/Nb₂O₅ 600°C.

Fonte: Autoria própria

Tabela 5 Energia de *band-gap* e comprimento de onda das amostras de catalisadores.

Amostra	Energia de <i>band-gap</i> (eV)	Comprimento de onda (nm)
0,3%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	3,88	281
0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 400°C	3,75	281
0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 600°C	3,94	279
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 360°C	3,92	281
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	3,90	281
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 640°C	3,94	281
1,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 400°C	3,28	292
1,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 600°C	3,05	300
1,7%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	3,85	281

Fonte: Autoria própria

Analisando os valores obtidos na Tabela 5, em relação à carga metálica nominal de Fe, observamos que ocorre uma propensão à diminuição do *band gap* conforme o acréscimo na carga metálica nominal de ferro. Para a temperatura de calcinação de 400 °C (0,5%Fe – 4,75 eV e 1,5%Fe - 3,28 eV), por exemplo. Essa

tendência ocorreu também para os catalisadores calcinados a 600 °C. Apenas para o catalisador calcinado a 500 °C, foi encontrado um valor próximo para os catalisadores com cargas nominais de 0,3% e 1,0%. Verificou-se também que há uma tendência de que, quando se aumenta a temperatura de calcinação, aumenta-se o *band gap*, fato este que foi observado, em particular, para os catalisadores com baixa carga metálica nominal de ferro.

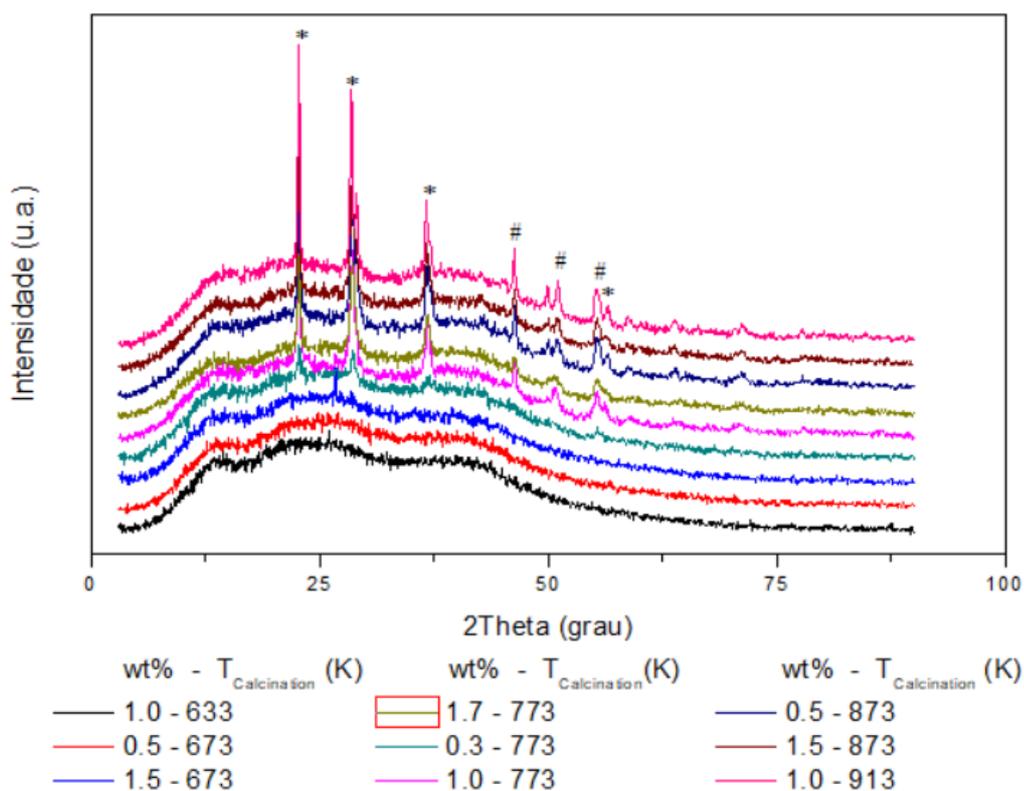
Os valores encontrados se apresentaram muito próximos aos apresentados por outros autores, sendo que, dentre todas as amostras, os catalisadores 1,0%Fe/Nb₂O₅ 640 °C e 0,5%Fe/Nb₂O₅ 600 °C foram os que apresentaram maiores valores de energia de *band-gap*, 3,94 eV, enquanto que a 1,5% de Fe/Nb₂O₅ 600 °C apresentou menor energia de *band-gap*, 3,05 eV. Esta última sugere que este catalisador está absorvendo em regiões mais próximas da região visível do espectro eletromagnético, ou seja, requer menor quantidade de energia para ocorrência das transições eletrônicas.

Nesse contexto, Weibin et. al. (2013) relataram valor de 3,70 eV para amostras de Nb₂O₅. Assim como Yoshimura et. al., (1996), que apontaram energias de *band-gap* de 3,41 eV para amostras de Nb₂O₅ calcinadas a 500 °C e 3,45 eV para amostras não calcinadas, e Scheidt et. al., (2014), que apresentaram energia de *band-gap* de 3,61 eV para amostras não tratadas termicamente. Outros autores, como Hamaguchi, (2011), Prado et. al., (2008), Liu et. al., (2011) e Gallo, (2016), encontraram energias de *band-gap* de 3,61, 3,4, 3,72 e 3,6 eV, respectivamente para amostras de Nb₂O₅ não calcinadas.

4.2.2 Difração de Raios X

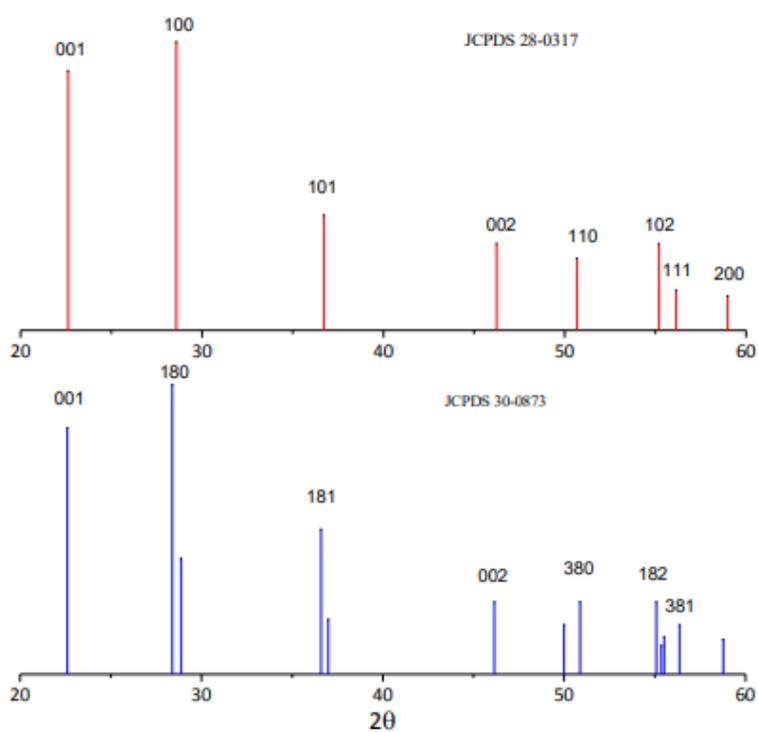
Os difratogramas de raios X obtidos estão apresentados no Gráfico 3. Os picos obtidos foram comparados com os padrões publicados pela JCPDS (1995). Os difratogramas que representam as fases *TT*-Nb₂O₅ e *T*-Nb₂O₅, estão representadas no Gráfico 4 a título de comparação.

Gráfico 3 - Digratogramas das amostras de %Fe/Nb₂O₅, onde (*) é a fase *TT* (forma pseudo-hexagonal) e (#) é a fase *T* (forma ortorrômbica)



Fonte: Autoria própria

Gráfico 4 - Difratoogramas de raios X da forma pseudo-hexagonal (*TT*- Nb₂O₅) e ortorrômbica (*T*-



Nb₂O₅) do Nb₂O₅.

Fonte: Autoria própria

Analisando-se os difratogramas obtidos, é possível perceber que as amostras de catalisador 1,0% Fe/Nb₂O₅ 360 °C, 0,5% Fe/Nb₂O₅ 400 °C e 1,5% Fe/Nb₂O₅ 400°C possuem estruturas semicristalinas. Morais et al., (2017) apresentaram resultados coincidentes nestas temperaturas.

Os difratogramas indicam que, para os catalisadores calcinados a temperaturas superiores a 400 °C, foram obtidas as formas *TT*-Nb₂O₅ e *T*-Nb₂O₅. Observou-se também que 1,0% Fe/Nb₂O₅, 1,7% Fe/Nb₂O₅ calcinado a 500 °C e 0,5% Fe/Nb₂O₅, 1,5% Fe/Nb₂O₅ 600 °C e 1,0% Fe/Nb₂O₅ 640 °C apresentaram estrutura semicristalina (ICDD00-028-0317 e ICDD00-027-1313), com tamanhos de cristalito de 30, 26, 35, 35 e 40 nm, respectivamente. A amostra Fe/Nb₂O₅ 773 K a 0,3% apresentou estrutura semicristalina, mas não foi possível calcular o tamanho dos cristalitos e determinar a forma hexagonal por ser muito amorfa. Sreethawong et. al., (2012), encontraram resultados semelhantes para amostra de Nb₂O₅ sol-gel calcinada a 500 °C, forma ortorrômbica (*T*) com cristalitos de tamanho aproximado de 18,5 nm. Resultado também encontrado por Liu et. al., (2011) em amostras de Nb₂O₅, forma ortorrômbica (*T*), porém tamanhos de cristalito de 0,39 nm.

4.2.3 Determinação da área superficial e porosidade

As áreas superficiais, volume e diâmetro de poros, determinados pelo método B.E.T e B.J.H são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 Resultado das análises de Adsorção/Dessorção de N₂

Amostra	S _g (m ² g ⁻¹)	V _{Microporos} (cm ³ g ⁻¹)	D _{Médio} (Å)
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 360°C	29,546	0,00772	33,16
0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 400°C	20,260	0,00589	33,25
1,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 400°C	64,987	0,00769	33,07
0,3%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	49,511	0,00972	33,03
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	149,628	0,00816	33,34
1,7%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	43,444	0,01064	33,25
0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 600°C	148,828	0,00716	33,05
1,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 600°C	21,242	0,00518	33,34
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 640°C	25,416	0,00635	33,10

Fonte: Autoria própria

Os resultados das análises mostram grande variação das áreas superficiais entre as amostras de catalisadores estudados. A área superficial específica variou de $20,261 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para a amostra $0,5\% \text{ Fe/Nb}_2\text{O}_5$ $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a $149,628 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a amostra $1,0\% \text{ Fe/Nb}_2\text{O}_5$ $500 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando a influência da temperatura de calcinação e a interação da impregnação com Fe no catalisador.

Para a seleção de catalisadores, geralmente os que possuem maior área superficial apresentam mais sítios ativos para a reação. Analisando as áreas superficiais obtidas, o catalisador com $0,5\%$ de $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$ calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e o com $0,5\%$ de $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ obtiveram os maiores valores entre todas as amostras, devendo, a princípio, apresentar um melhor comportamento catalítico.

De acordo com a Tabela 6, constatou-se que todas as amostras avaliadas se enquadram, por recomendações da IUPAC, em materiais com mesoporos (poros de largura interna entre 20 \AA e 500 \AA), determinando o nível de acessibilidade de interpenetração do adsorbato no catalisador. Ao comparar os resultados de diâmetro de poros, é possível verificar que as amostras não tiveram variação significativa nesta propriedade.

Com relação aos volumes de microporos, observa-se que houve uma variação de $0,00518 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, no catalisador com $1,5\%$ de $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$ calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, a $0,01064 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ no catalisador $1,7\%$ de $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$ calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

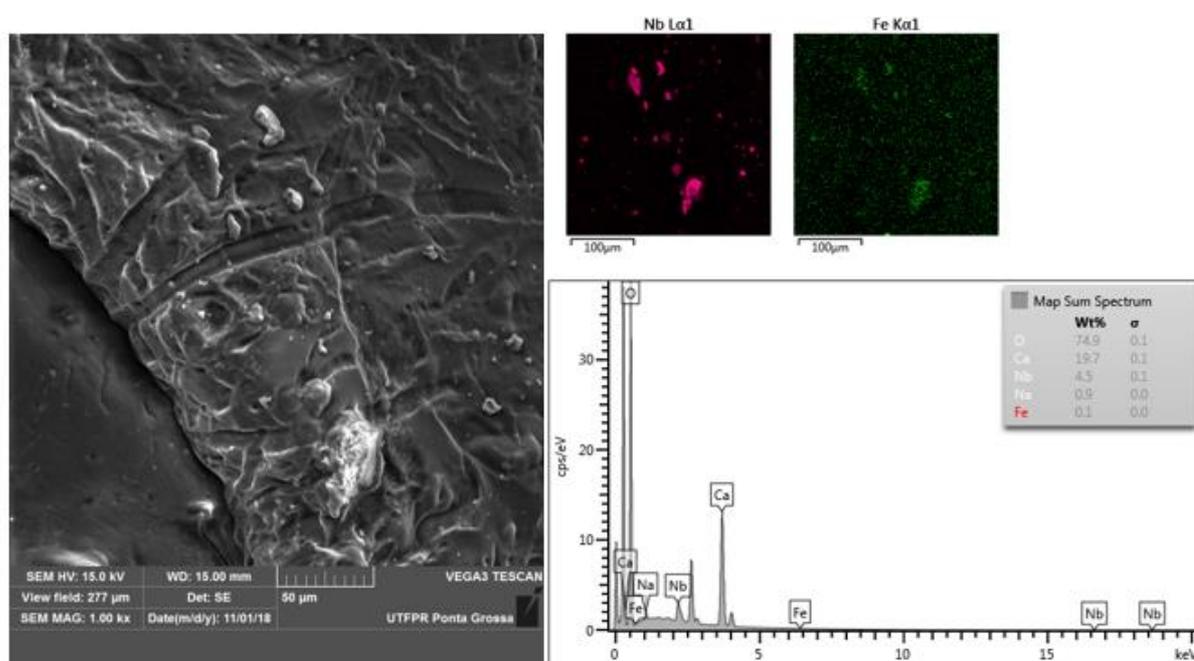
Fontana et. al., (2018) encontraram área superficial de $11,50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume de poros de $0,049 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro de poros de $15,60 \text{ \AA}$ para amostras não calcinadas de Nb_2O_5 . Nakajima et. al., (2010) constataram que amostras de Nb_2O_5 calcinadas a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentavam volume de poros de $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro de 18 \AA . Ao serem comparados com os resultados obtidos, nota-se que as áreas superficiais dos catalisadores de $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$ calcinados são maiores do que a dos catalisadores não calcinados apresentados pelos autores, assim como o diâmetro dos poros.

Steffens et. al. (2012) relataram que a área superficial do Nb_2O_5 em suspensão diminuía conforme aumento na temperatura de calcinação, de $158,81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ para $17,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Também apresentaram que o diâmetro dos poros aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, de $61,3 \text{ \AA}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ para $235,9 \text{ \AA}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto o volume dos poros permanece constante. Comparando com os resultados obtidos, podemos afirmar que a discrepância de resultados com relação aos três parâmetros se deve à imobilização do catalisador, que apresenta em sua superfície a presença de presença do alginato.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

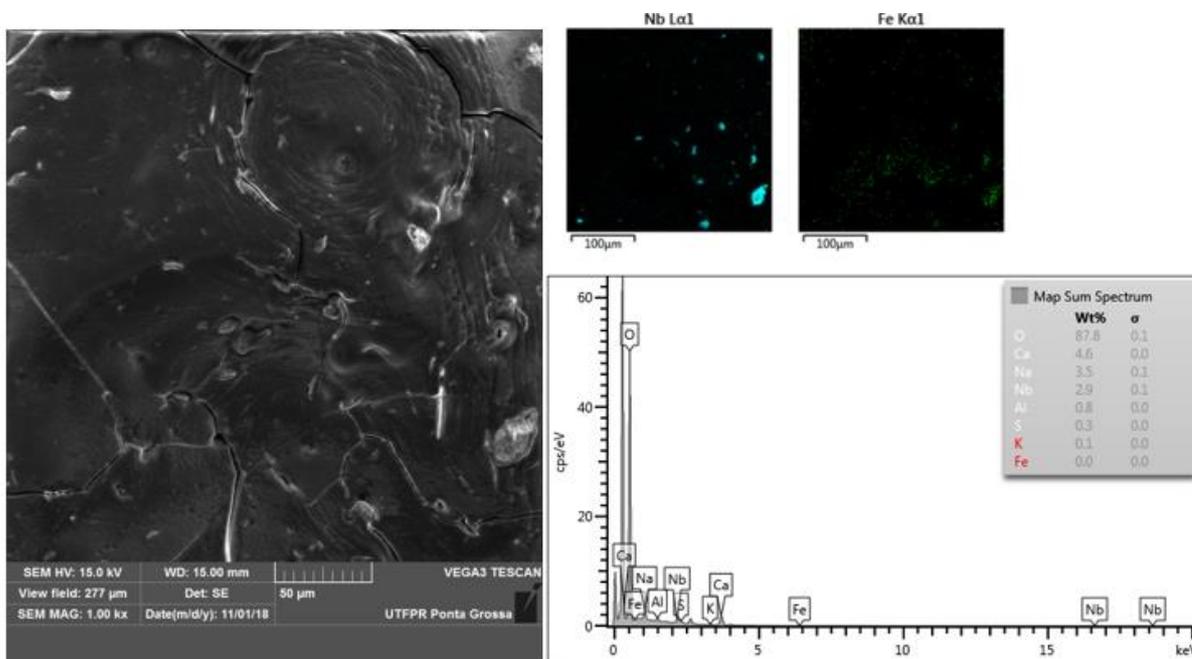
As superfícies das amostras foram investigadas por MEV e EDS com aproximações de 500x. Os resultados para as amostras 1,0%Fe/Nb₂O₅ 360°C, 0,5%Fe/Nb₂O₅ 400°C, 1,5%Fe/Nb₂O₅ 400°C, 0,3%Fe/Nb₂O₅ 500°C, 1,0%Fe/Nb₂O₅ 500°C, 1,7%Fe/Nb₂O₅ 500°C, 0,5%Fe/Nb₂O₅ 600°C, 1,5%Fe/Nb₂O₅ 600°C, 1,0%Fe/Nb₂O₅ 640°C são apresentados nas Figuras 11-19, respectivamente.

Figura 11 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1%Fe/Nb₂O₅ a 360°C, com aproximação de 500x.



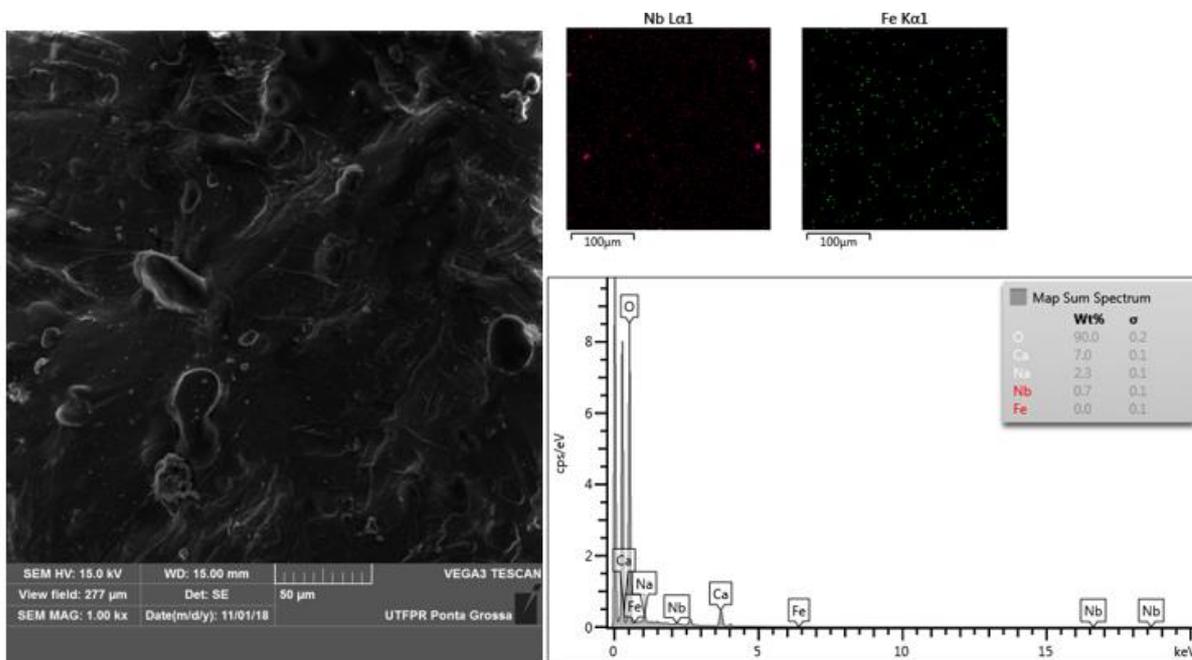
Fonte: Autoria própria

Figura 12 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 0,5%Fe/Nb₂O₅ a 400°C, com aproximação de 500x.



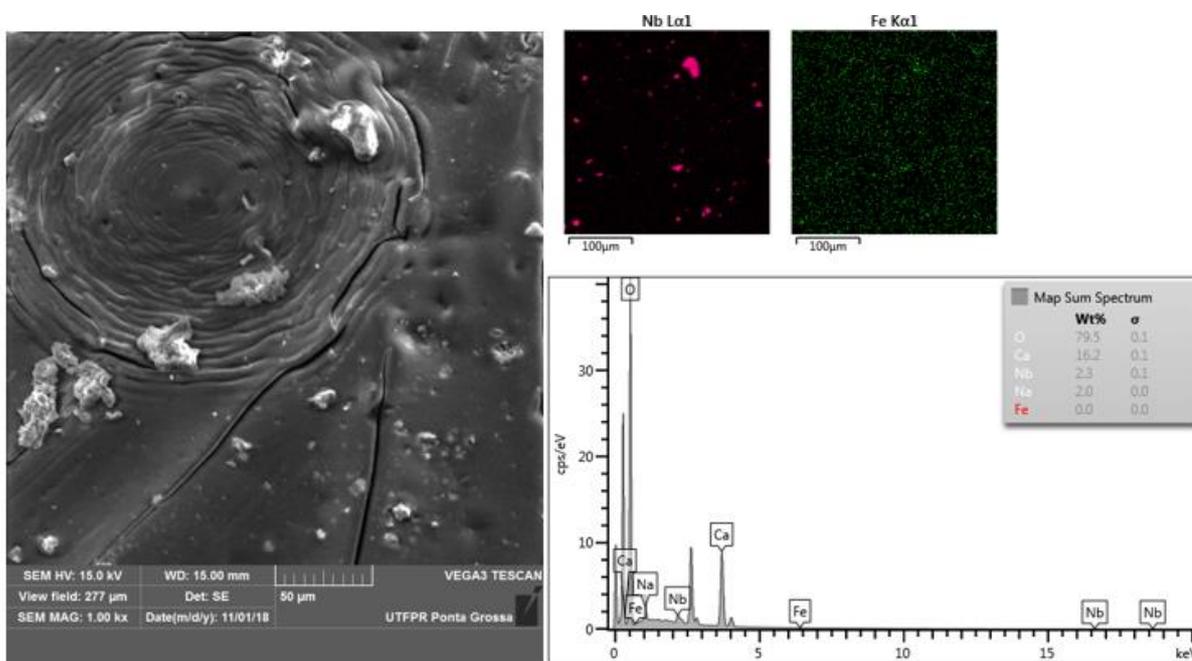
Fonte: Autoria própria

Figura 13 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1,5%Fe/Nb₂O₅ a 400°C, com aproximação de 500x.



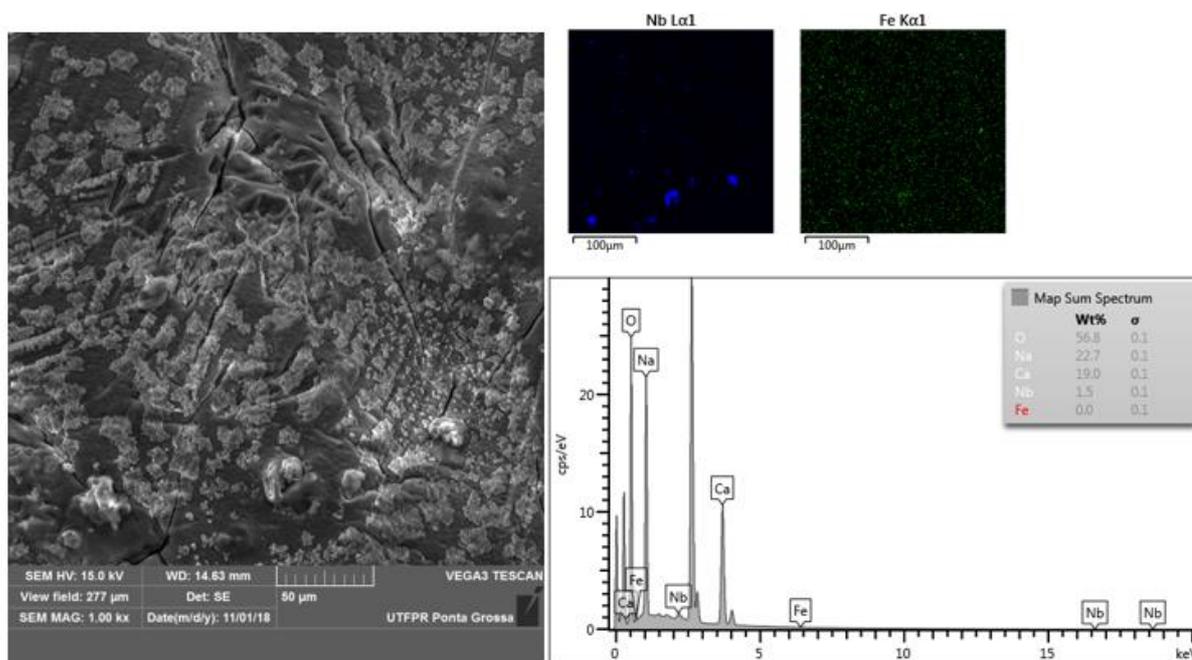
Fonte: Autoria própria

Figura 14 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 0,3%Fe/Nb₂O₅ a 500°C, com aproximação de 500x



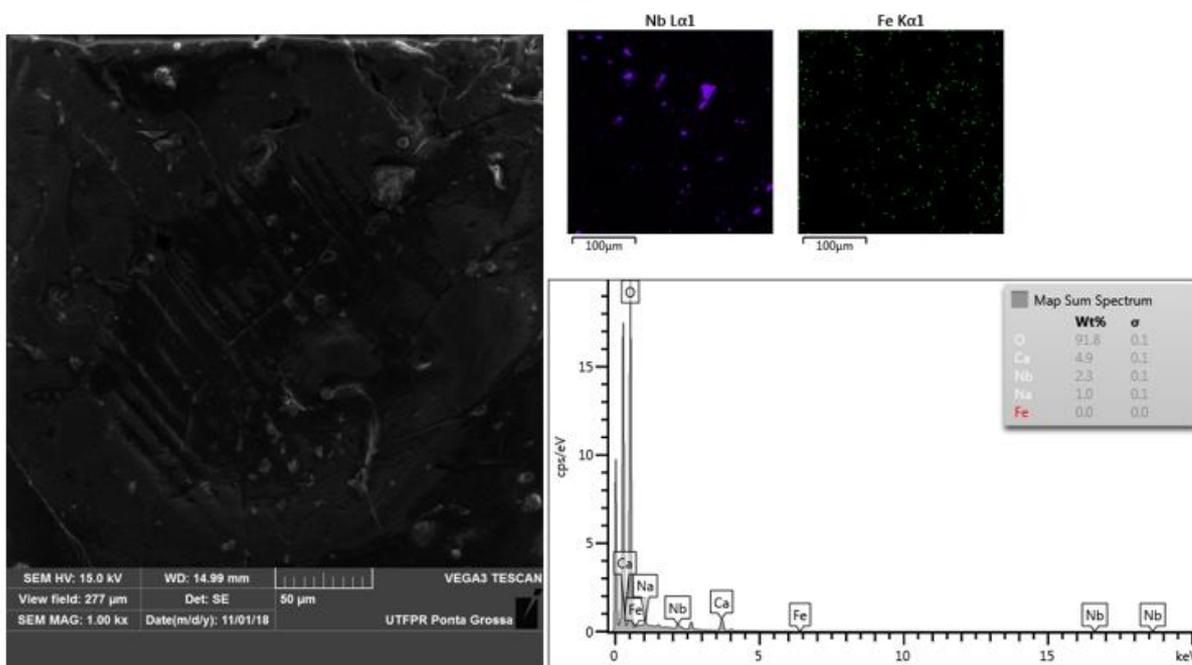
Fonte: Autoria própria

Figura 15 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1%Fe/Nb₂O₅ a 500°C, com aproximação de 500x.



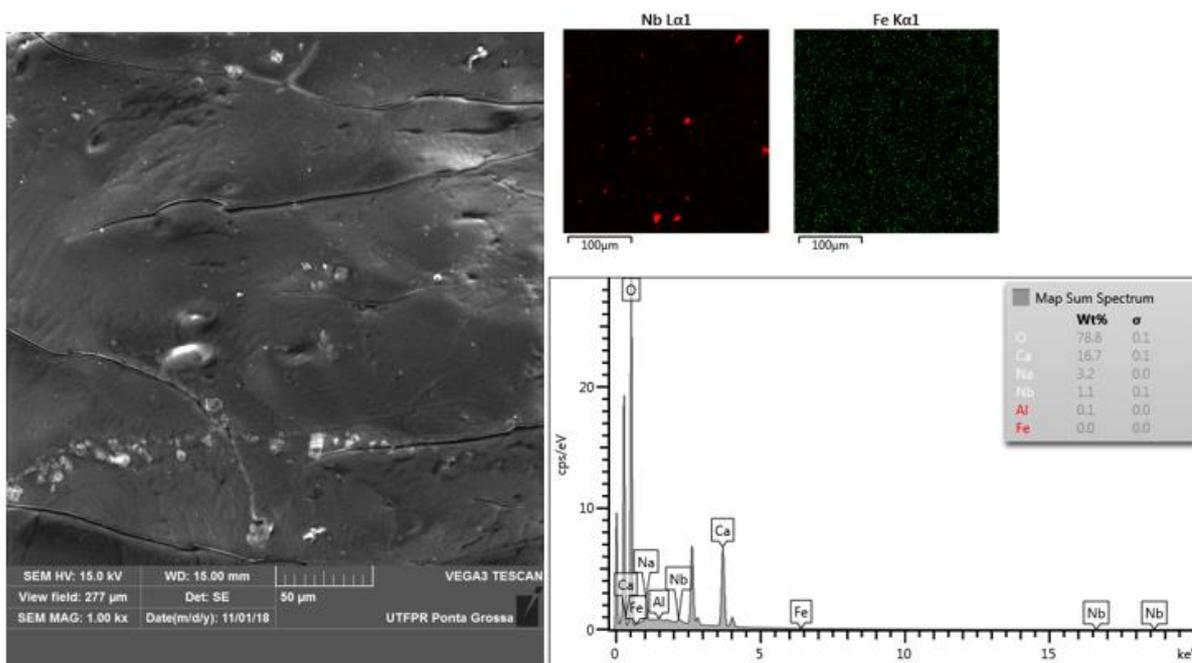
Fonte: Autoria própria

Figura 16 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1,7%Fe/Nb₂O₅ a 500°C, com aproximação de 500x



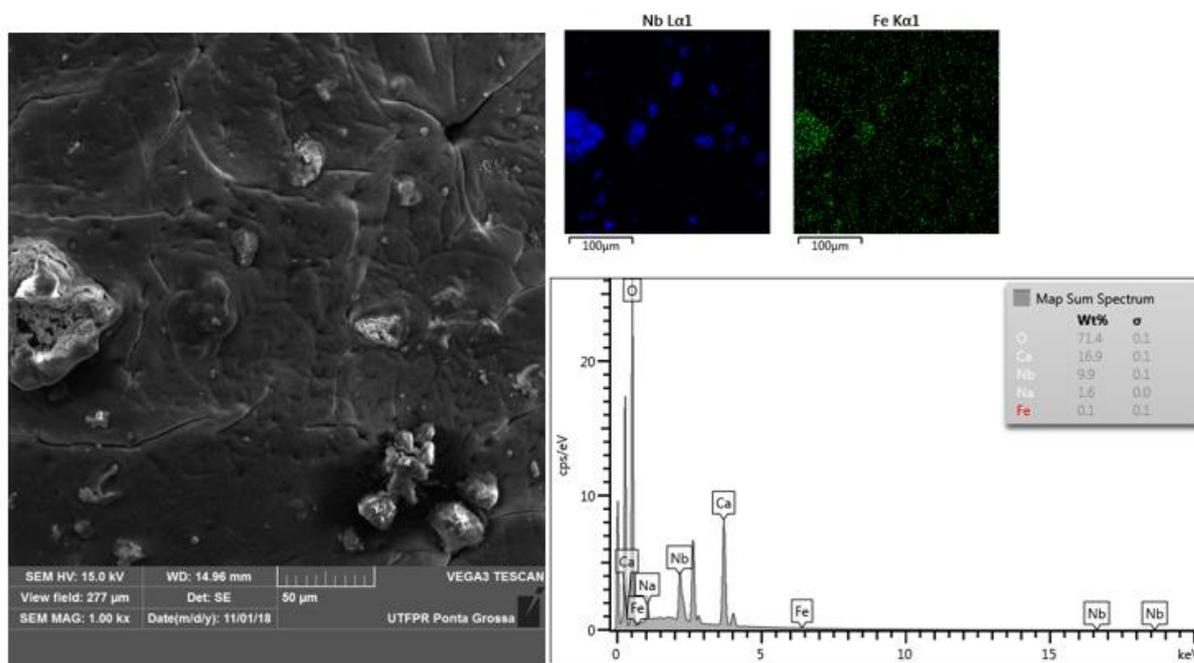
Fonte: Autoria própria

Figura 17 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 0,5%Fe/Nb₂O₅ a 600°C, com aproximação de 500x.



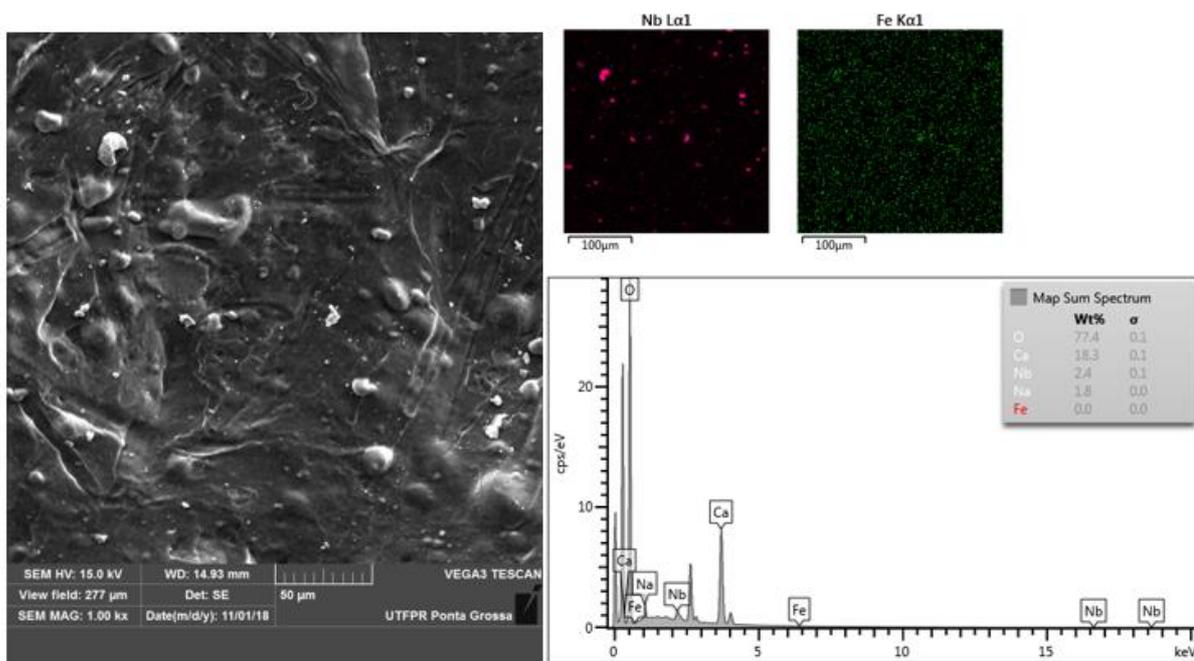
Fonte: Autoria própria

Figura 18 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1,5%Fe/Nb₂O₅ a 600°C, com aproximação de 500x.



Fonte: Autoria própria

Figura 19 - Análise de MEV e o respectivo mapeamento por EDS da amostra 1%Fe/Nb₂O₅ a 640°C, com aproximação de 500x.



Fonte: Autoria própria

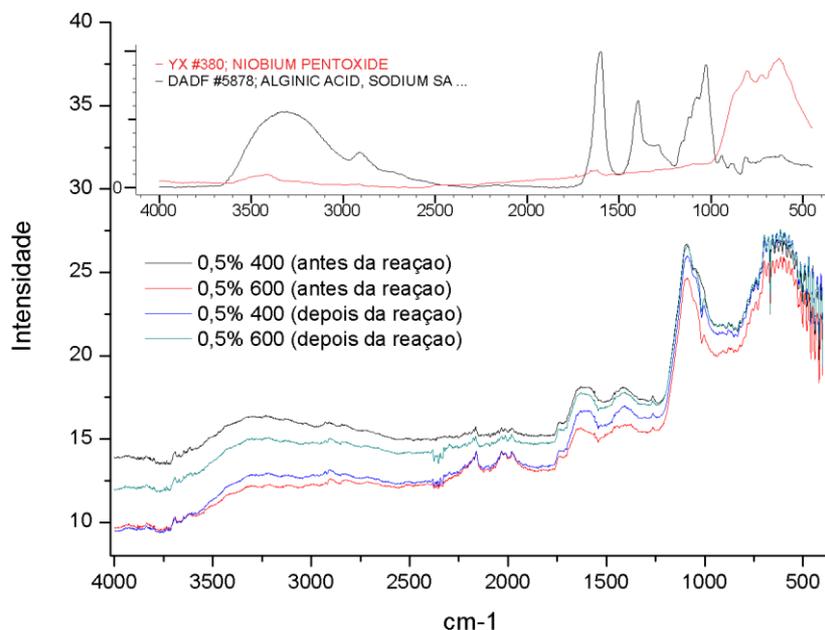
A partir das imagens de MEV, é possível observar que a dispersão dos catalisadores na superfície foi homogênea, visto que a formação de aglomerados de $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$ se espalha por toda superfície da partícula. Também é possível verificar que o catalisador se distribui de maneira uniforme nas esferas de alginato e que todas as superfícies se apresentam com rugosidades, o que pode favorecer a interação entre adsorbato e adsorvente devido ao aumento na área superficial, beneficiando a atividade catalítica dos catalisadores.

A análise de EDS indicou a presença de nióbio e ferro na superfície dos catalisadores. Zhao et. al., (2014), Dalponte et. al., (2016) e Koserá, (2017) mencionam estruturas semelhantes em catalisadores de TiO_2 imobilizados em esferas de alginato. Desse modo, verifica-se que não houve grandes alterações na estrutura dos catalisadores.

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho de 0,5% $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$ calcinado a 400°C e 0,5% $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$ calcinado a 600°C , pré e pós reação, assim como a matriz Nb_2O_5 /alginato são exibidos no Gráfico 5.

Gráfico 5 - Comparação entre os espectros no Infravermelho com Transformada de Fourier de 0,5% Fe/Nb₂O₅ calcinado a 400°C e 0,5% Fe/Nb₂O₅ calcinado a 600°C, pré e pós reação e matriz Nb₂O₅/alginato.



Fonte: Autoria própria

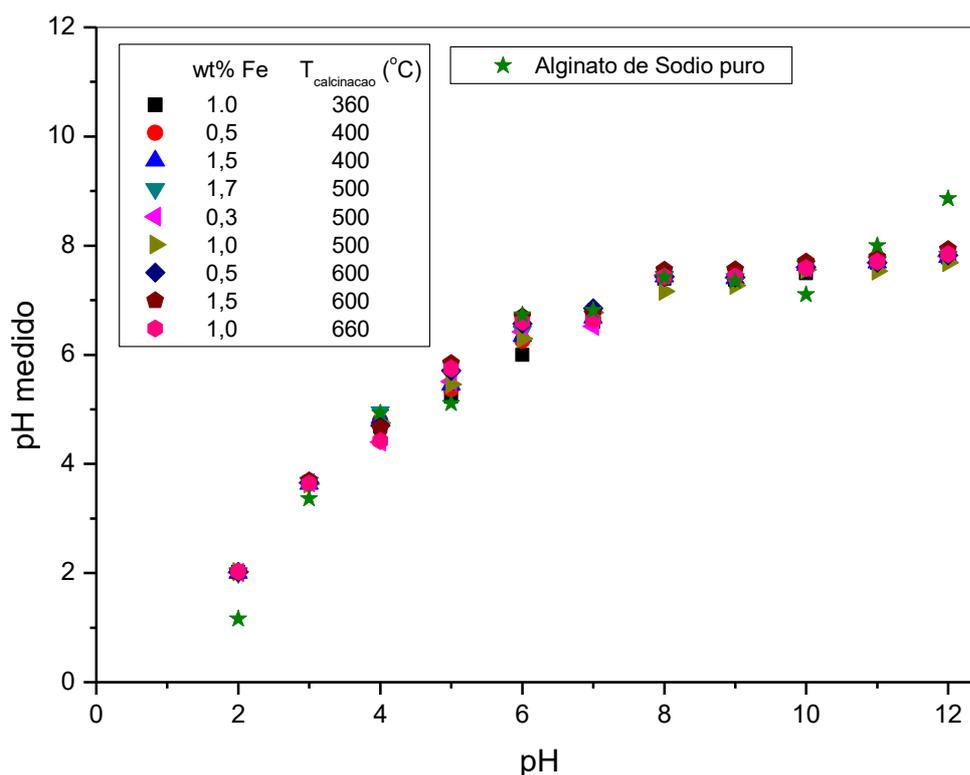
É possível observar que as curvas das amostras são muito semelhantes à matriz Nb₂O₅/alginato e entre si. Segundo Castro et. al., (2000), a presença de bandas encontradas entre a faixa de 653 e 683 cm⁻¹ correspondem ao estiramento simétrico da ligação O-Nb-O. As bandas em 1290 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao alongamento das ligações C-O encontradas em 1590 e a 1410 cm⁻¹ (NASTAJ et. al. 2016.). A presença de uma banda larga na faixa de 2400 a 3400 cm⁻¹ indica a presença de vibrações de grupos hidroxila, podendo estar relacionadas com hidroxilas da superfície ou de água adsorvida. Aproximadamente em 1620 cm⁻¹ é possível verificar o reflexo da banda das hidroxilas (FIELICKE et. al. 2003; GALLO, 2016).

No espectro FT-IR do TCS, pode-se destacar duas regiões de interesse: A absorção de estiramento das ligações C-Cl em 752 cm⁻¹ e as absorções entre 1417 e 1504 cm⁻¹, correspondentes ao estiramento C-C=C dois anéis aromáticos. Os resultados obtidos não apresentam diferenças significativas nessas duas regiões, sendo assim, não se pode confirmar a presença de TCS adsorvido nas amostras.

4.2.2 Ponto de carga zero (PCZ)

As curvas obtidas a partir das análises de PCZ para as amostras de catalisadores Fe/Nb₂O₅ estão apresentadas no Gráfico 6 e os valores obtidos para o PCZ, estão apresentados na Tabela 7.

Gráfico 6 - Ponto de Carga Zero para as amostras de Fe/Nb₂O₅.



Fonte: Autoria própria

Tabela 7 Valores de PCZ para as amostras de Fe/Nb₂O₅.

Catalisador	PCZ
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 360°C	7,41
0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 400°C	7,48
1,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 400°C	7,54
0,3%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	7,49
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	7,33
1,7%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	7,48
0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 600°C	7,48
1,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 600°C	7,6
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 640°C	7,29
Alginato	7,08

Fonte: Autoria própria

As amostras de catalisadores Fe/Nb₂O₅, apresentaram PCZs próximos a 7. Este resultado está em consonância com o observado por Gonçalves et al., (2011), que encontraram resultado de PCZ de 6,47 para amostras de Fe/Nb₂O₅ em suspensão, utilizadas para adsorção de contaminantes orgânicos. Zhang et al., (2011) relataram que amostras de óxidos de prata imobilizados em esferas de alginato apresentaram PCZ de 7,2, assim como Córdova et al., (2018), que apontaram que esferas de alginato de sódio modificadas com tiossemicarbazida, apresentaram PCZ de 8,02. Optou-se por não realizar o ajuste de pH, devido à proximidade do valor encontrado com o pH da solução, 7,0.

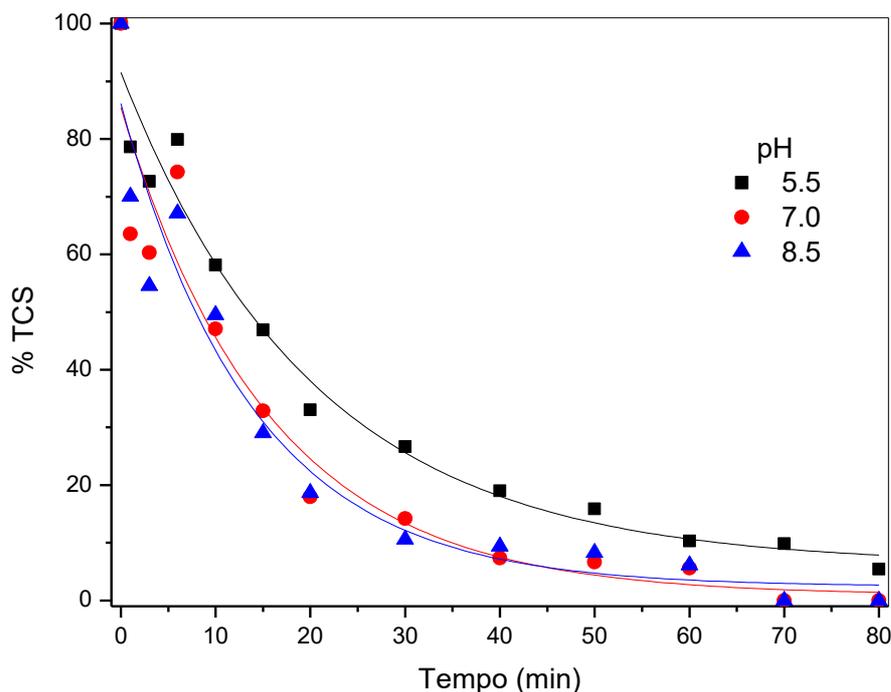
Manilia et al., (2016) encontraram PCZ de 3,9 para o Nb₂O₅ puro em suspensão, utilizado para adsorção o herbicida atrazina. Bolzon (2011), encontrou PCZ do Nb₂O₅ puro em suspensão com valor de 4,94, assim como Kosmulski, (2009) que apresenta o que o PCZ, tanto das amostras comerciais, quanto das sintéticas de Nb₂O₅, é próximo a 4. Isto indica que a presença de alginato de sódio na superfície do catalisador causou um aumento no PCZ das amostras.

4.3 TESTES PRELIMINARES

4.3.1 Variação do pH

Estudos preliminares foram realizados em reator batelada, variando pH (5,5, 7 e 8,5), com concentração de catalisador (1,0%Fe/Nb₂O₅) fixada em 1,0 g L⁻¹. As cinéticas de degradação do TCS podem ser observadas no Gráfico 7.

Gráfico 7 - Cinéticas de degradação do TCS de acordo com variação do pH.



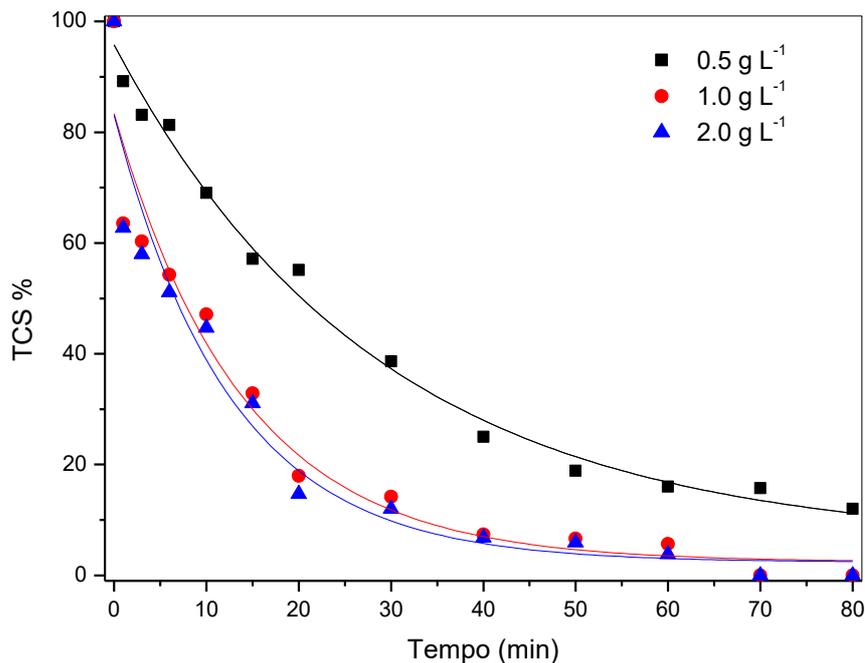
Fonte: Autoria própria

Os resultados indicaram que em pH neutro e alcalino as cinéticas de degradação do TCS foram mais favoráveis do que em pH mais ácido. Son et. al. (2004) apresentaram que a eficiência fotocatalítica do Triclosan não mudou em pH neutro, mas diminuiu significativamente na condição ácida, inibindo a geração de radical OH. Por outro lado, a diferença de degradação do pH 7,0 para 8,5 foi praticamente a mesma, visto que o pH dos corpos d'água se encontram próximos a 7,0, optou-se por utilizar este pH como condição ótima.

4.3.2 Variação da massa de catalisador

Foram realizados também, estudos de variação da massa de catalisador (1,0%Fe/Nb₂O₅) em 0,5, 1,0 e 2,0 g L⁻¹. O Gráfico 8 apresenta os resultados das cinéticas de degradação do TCS, utilizando o pH=7,0. Em relação à concentração de catalisador e concentração de esfera, foram realizados testes de calcinação das esferas, com o intuito de eliminar toda forma orgânica e constatou-se que 32% da massa das esferas representam a quantidade de catalisador (Fe/Nb₂O₅) presente.

Gráfico 8 - Cinéticas de degradação do TCS de acordo com variação da massa de catalisador.



Fonte: Autoria própria

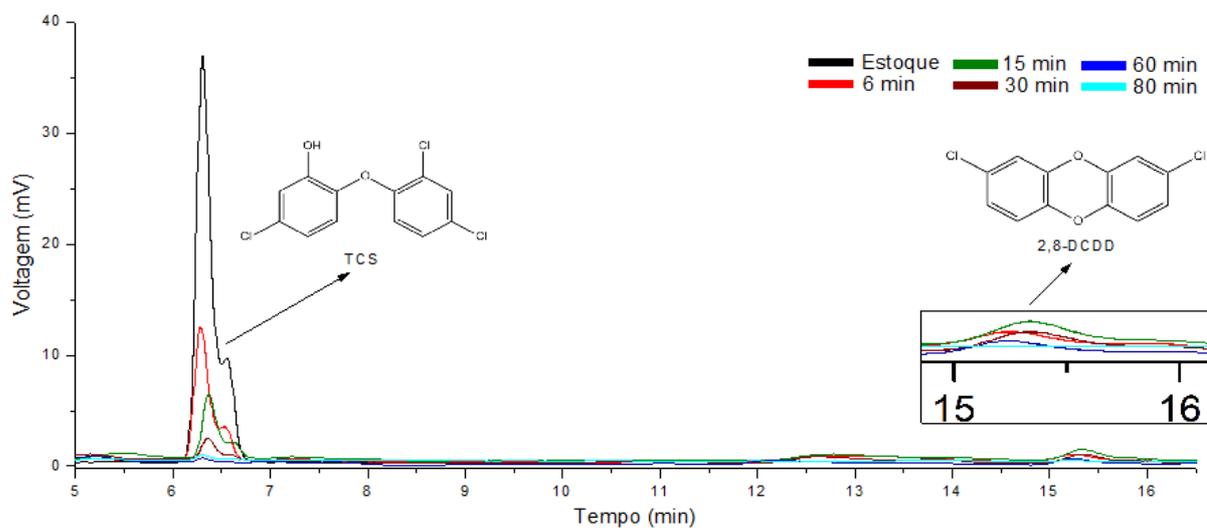
Observou-se que na menor concentração de catalisador ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) em 80 min não houve a degradação total do TCS. Percebe-se também que, as cinéticas de reação com $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e $2,0 \text{ g L}^{-1}$ são similares, o que não justifica a utilização de concentrações maiores do que $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Por este motivo, utilizou-se $1,0 \text{ g L}^{-1}$ como concentração padrão de catalisador para os testes.

4.4 ESTUDOS CINÉTICOS

A eficiência do catalisador foi monitorada por HPLC para os estudos de degradação do TCS e geração/degradação da 2,8-DCDD. Para isso, foram comparados os resultados provenientes dos processos fotolíticos e fotocatalíticos com catalisador imobilizado, utilizando radiação artificial e solar.

Além disso, diferentes matrizes foram utilizadas, água ultrapura e água com Cl^- com TCS (10 mg L^{-1}). A Figura 20 exemplifica alguns cromatogramas obtidos durante as análises, onde é possível verificar a redução no pico do TCS e aumento/redução na área de pico da 2,8-DCDD.

Figura 20 – Exemplos de cromatogramas obtidos durante as análises de degradação do TCS e geração/degradação da 2,8-DCDD.

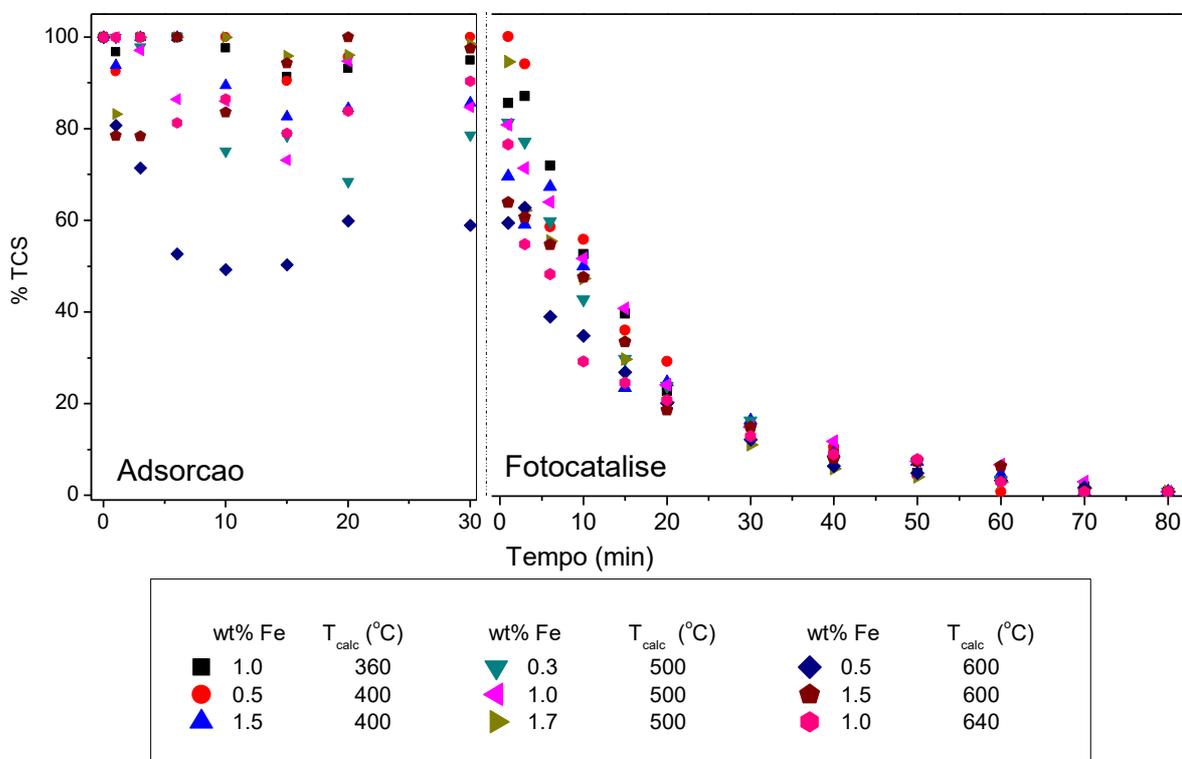


Fonte: Autoria própria

4.4.1 Testes de adsorção, fotolíticos e fotocatalíticos em batelada

Os resultados dos testes de adsorção e degradação do TCS em testes fotocatalíticos realizados em batelada, para as amostras de catalisadores $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$, estão apresentados no Gráfico 9.

Gráfico 9 - Resultados dos testes de adsorção e fotocatalíticos para as amostras de catalisadores de Fe/Nb₂O₅.



Fonte: Autoria própria

Observou-se que ocorreu uma instabilidade no processo de adsorção (adsorção e dessorção do TCS na superfície catalítica), indicando que apenas o processo de adsorção não é adequado para a remoção do TCS. Além disso, verificou-se que uma maior adsorção não implica diretamente em uma maior velocidade de degradação. Observa-se, por exemplo, que o catalisador 0.5% calcinado a 600°C, obteve aproximadamente 40% de adsorção, contudo os outros catalisadores foram equivalentes na degradação do TCS, sem a mesma capacidade de adsorção. Ressaltando que este catalisador apresentou uma área superficial elevada ($\sim 149 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

A degradação fotocatalítica apresentou um perfil exponencial para todos os catalisadores estudados. Os dados obtidos indicam que todos os fotocatalisadores degradaram o TCS após 80 minutos de reação. É possível verificar também que, os catalisadores com maiores temperaturas de calcinação, 600°C e 700°C, possuem uma maior atividade fotocatalítica nos primeiros 15 minutos de reação, quando comparada com a dos outros catalisadores utilizados.

Para comparação entre os resultados obtidos, avaliaram-se as ordens de reação e tempos de meia vida ($t_{1/2}$), que indica aproximadamente o tempo necessário para que a concentração do contaminante seja reduzida pela metade. Os valores mostram que a degradação fotocatalítica do TCS em uma solução aquosa pode ser descrita por um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. O tempo de meia vida foi calculado conforme Equação 10, onde k é a constante de velocidade da reação. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

$$t_{\left(\frac{1}{2}\right)} = -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{k} \quad \text{Equação 10.}$$

Tabela 8 Constantes de velocidade das reações e tempos de meia vida.

Catalisador	R ²	k (min ⁻¹)	$t_{(1/2)}$ (min)
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 360°C	0,99583	0,0623	11,12596
0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 400°C	0,98392	0,0666	10,40605
1,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 400°C	0,96524	0,0514	13,48535
0,3%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	0,97926	0,0570	12,16048
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	0,97886	0,0500	13,86294
1,7%Fe/Nb ₂ O ₅ 500°C	0,99106	0,0670	10,34548
0,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 600°C	0,98398	0,0595	11,64953
1,5%Fe/Nb ₂ O ₅ 600°C	0,93221	0,0690	10,04561
1,0%Fe/Nb ₂ O ₅ 640°C	0,93194	0,0537	12,89336

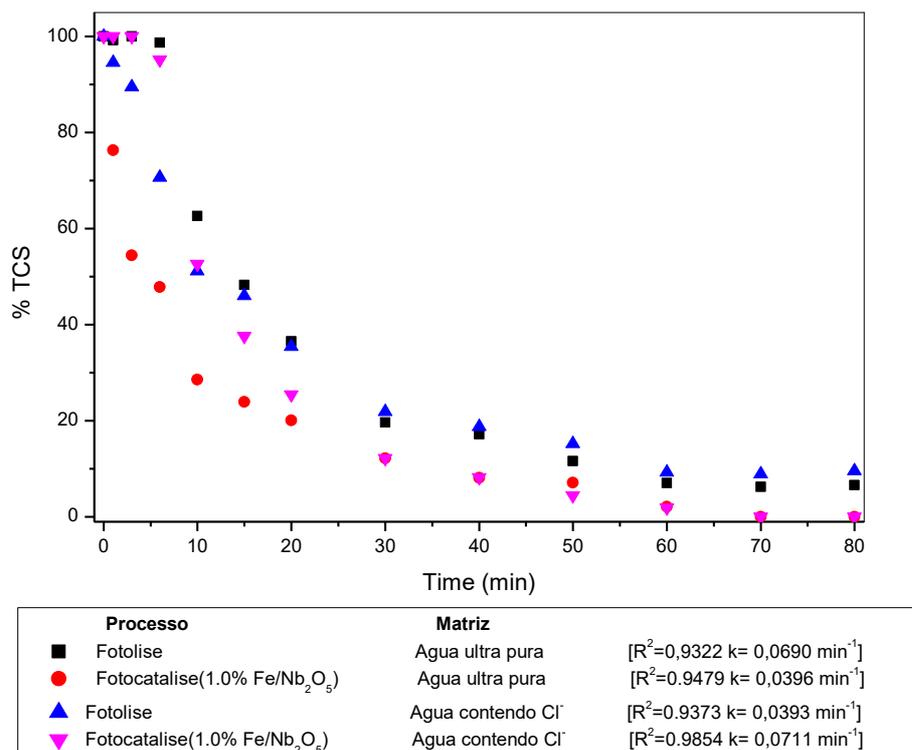
Fonte: Autoria própria

Para as reações de fotocatalise em batelada, percebe-se que o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou a todas as reações. Dentre todos os catalisadores, o 1,5%Fe/Nb₂O₅ calcinado a 600 °C foi o que apresentou maior constante de velocidade de reação e menor tempo de meia vida, 0,069 min⁻¹ e 10,04 min, respectivamente, sendo esse o melhor resultado obtido entre os analisados. Este catalisador obteve a menor energia de *band gap* (3,05 eV). Desta forma, necessita de uma menor energia para que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução.

O Gráfico 10, apresenta uma comparação entre a cinética e degradação do TCS apresentada pelo melhor fotocatalisador, 1,5% de Fe/Nb₂O₅, calcinado a 600°C, e a fotólise, tanto em matrizes de água ultrapura, como em água com cloro livre. As

ordens de reação, constante de velocidade e $t_{(1/2)}$ (modelo cinético pseudo-primeira ordem) desta comparação estão apresentadas na Tabela 9.

Gráfico 10 - Comparação entre os testes fotocatalíticos e fotolíticos com amostras de água ultrapura e água com Cl^- .



Fonte: Autoria própria

Tabela 9 Ordens de reação e tempos de meia vida para as reações fotocatalíticas e fotolíticas com amostras de água ultrapura e água com Cl^-

Amostra	R^2	k (min^{-1})	$t_{(1/2)}$
1,5% $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$ 600°C (água ultrapura)	0,93221	0,0690	10,0456
Fotólise (água ultrapura)	0,94793	0,0396	17,4993
1,5% $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$ 600°C (água com Cl^-)	0,98542	0,0711	9,7461
Fotólise (água com Cl^-)	0,93733	0,0392	17,6553

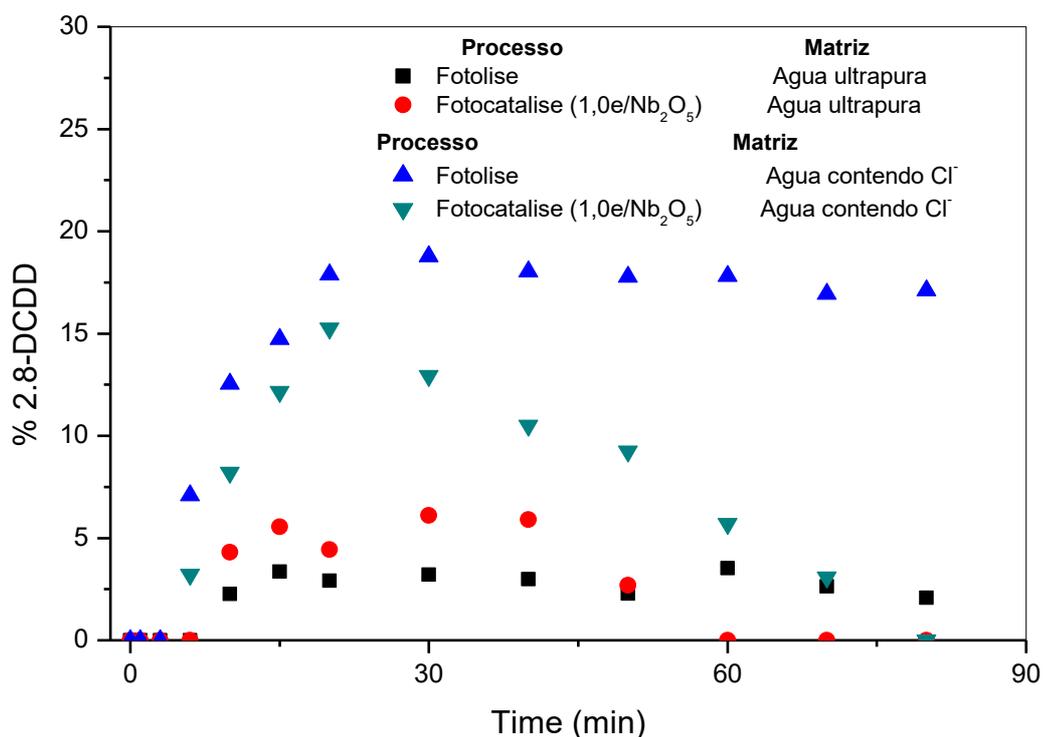
Fonte: Autoria própria

Analisando o Gráfico 10, constata-se que a fotocatalise é mais eficiente na degradação do TCS, com 100% de remoção, visto que a fotólise, além de possuir uma cinética mais lenta, não é capaz de degradar todo TCS presente. Resultados que concordam com os resultados de k (Tabela 9), onde nota-se que as constantes de

velocidade das reações fotocatalíticas são aproximadamente duas vezes maiores do que as das reações fotolíticas, tanto em água ultrapura, quanto em amostras de água com cloro livre.

Ao mesmo tempo, no Gráfico 11, é possível analisar a geração de 2,8-DCDD visto que o TCS, na presença de cloro livre e radiação, se transforma nesse composto.

Gráfico 11 - Geração de 2,8-DCDD a partir dos processos fotocatalíticos e fotolíticos com amostras de água ultrapura e água com Cl⁻.



Fonte: Autoria própria

Analisando-se o Gráfico 11, pode-se constatar que a 2,8-DCDD possui uma cinética de formação maior em matrizes contendo cloro livre, no caso as amostras de água com Cl⁻, conforme apresentado por Buth et. al., (2010). Nota-se ainda, que nestes ambientes a transformação do TCS em 2,8-DCDD ocorre de maneira extremamente rápida, 20 minutos.

Observa-se ainda, que a fotólise não é eficiente na degradação da 2,8-DCDD, por outro lado, a fotocatalise se mostra capaz de degradá-la completamente após 80 minutos de reação.

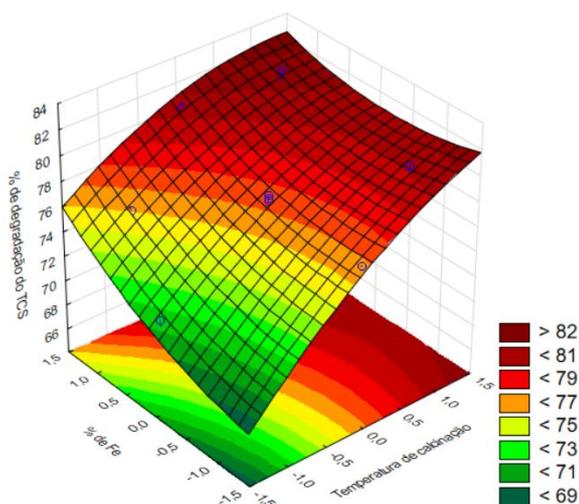
4.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Para realizar uma seleção, avaliar a influência de outras duas variáveis no sistema, temperatura de calcinação e carga nominal de ferro, e encontrar a região na qual a degradação do TCS fosse mais eficiente, realizou-se um planejamento fatorial 2^2 com ponto central, conforme apresentado na Tabela 4. Estipulou-se que seriam avaliados os resultados de degradação em batelada após 20 minutos, para que fosse possível realizar a comparação com os testes em sistema contínuo e, neste tempo, foi possível verificar as alterações na eficiência da reação com a mudança nas variáveis.

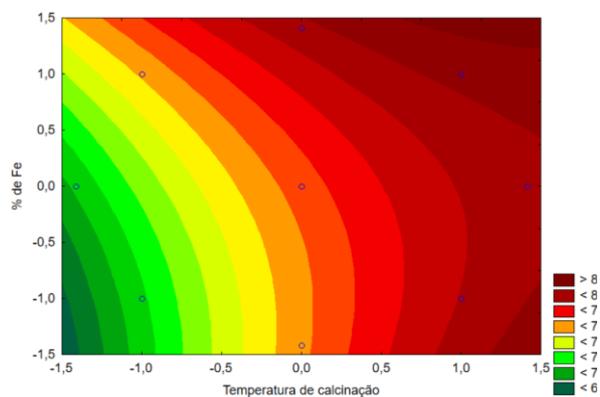
Os resultados apresentados pelo Software (Statística 7.0), para as amostras de Fe/Nb₂O₅ estão representados na Figura 21 (A, B e C).

Figura 21 - Resultado do Planejamento de Experimentos das amostras de Fe/Nb₂O₅. (A) Superfície de resposta em 3D (B) Superfície de resposta em 2D (C) Gráfico de Pareto (pH 7,0, concentração de catalisador de 1,0 g L⁻¹ e 20 minutos de reação).

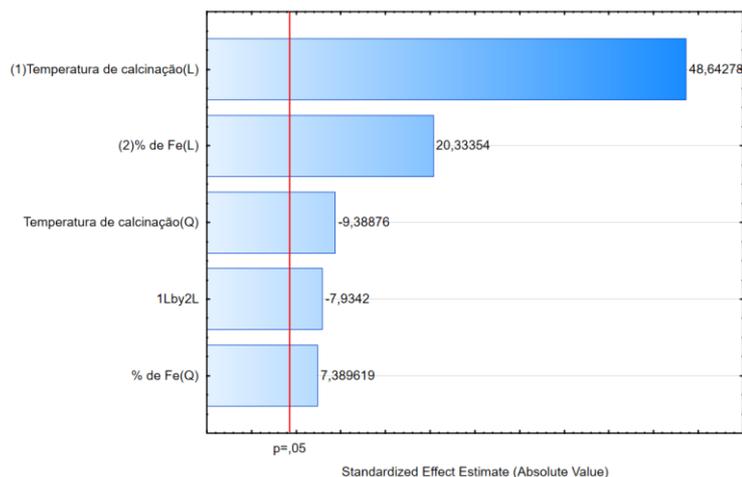
A)



B)



C)



Fonte: Autoria própria

Observando o Gráfico de Pareto (Figura 21-C), é possível verificar que todos os fatores estudados foram significativos para o processo, principalmente a temperatura de calcinação em nível alto e a porcentagem de ferro também em nível alto. Estas duas condições são as condizentes para afetar significativamente o processo de fotocatalise.

Este aspecto pode ser verificado nas Figuras 21-A e 21-B, onde é possível notar a presença de uma região de maior degradação em maiores temperaturas de calcinação e cargas nominais de ferro. Tendo como ponto ótimo, para este planejamento, temperatura de calcinação em 600°C e 1,5% de Fe. Desta forma, este catalisador foi utilizado como referência para todos testes. Ressaltando que, apesar de uma baixa área superficial ($21,242 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), comparando com os catalisadores estudados, apresentou o menor band gap (3,05 eV) e ainda fases de pentóxido de nióbio em fases T e TT.

A partir dos dados obtidos, foi possível construir a Tabela Anova com $R^2 = 0,98204$, apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 Análise de variância resultante do Planejamento de Experimentos.

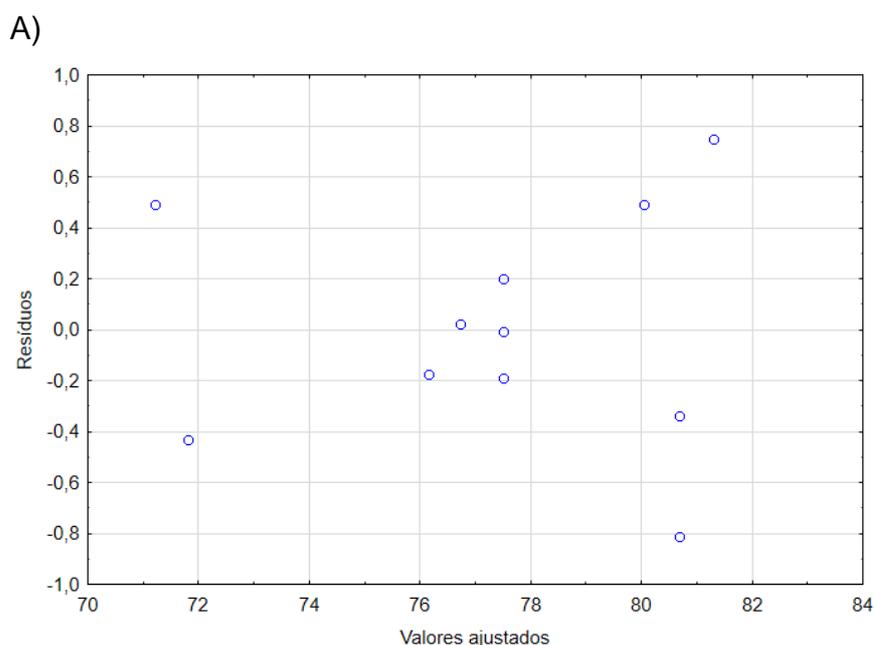
Fonte de variação	SQ	Nº g.l.	MQ	Estatística F	Estatística F tab.
Regressão	115,4253	5	23,08506		
Resíduos	2,1115	5	0,422297	54,66544	5,05
Falta de ajuste	2,0356	3	0,678545		
Erro puro	0,0759	2	0,037925	17,891521	19,16
Total	117,5368	10			

Fonte: Autoria própria

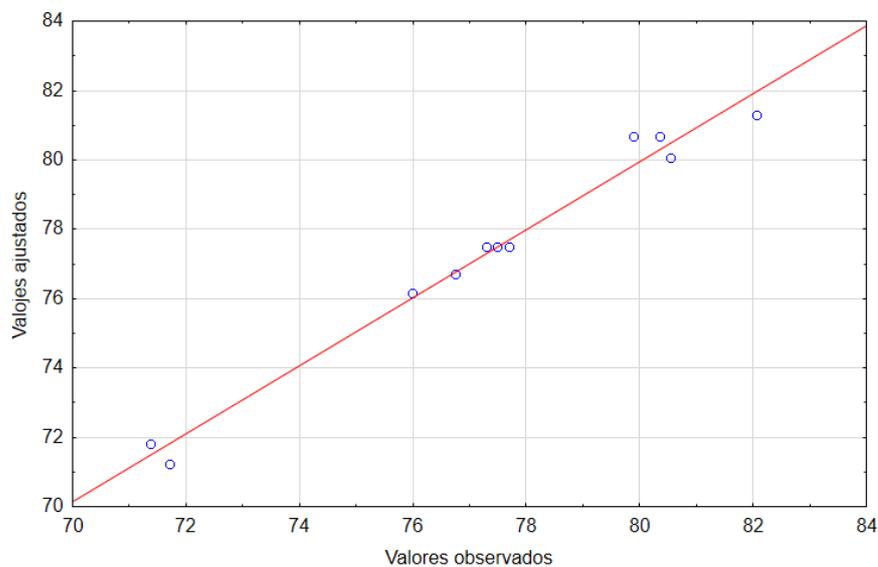
Para verificar se o modelo gerado é significativo, utilizou-se como base o teste estatístico F. Para $\alpha=0,05$, temos que $F_{(Reg,Res)5,5} > F_{(Tab)5,5}$ e $F_{(Falta\ de\ ajuste,Err)3,2} < F_{(Tab)3,2}$, assim é aceitável concluir que o modelo gerado é significativo e não existem evidências de diferenças significativas entre os tratamentos, com um nível de confiança de 95%.

Os erros experimentais se apresentaram de maneira aleatória, conforme apresentado na Figura 22-A, indicando que são independentes, e que o modelo estatístico é representativo (NETO et. al., 2001). A qualidade do ajuste pode ser observada pelo gráfico de valores observados x valores ajustados, conforme Figura 22-B. Maior é a qualidade do ajuste, quanto mais próximos os dados se ajustam à reta identidade.

Figura 22 - (A) Distribuição dos erros experimentais (B) Valores observados x valores ajustados (20 minutos).



B)



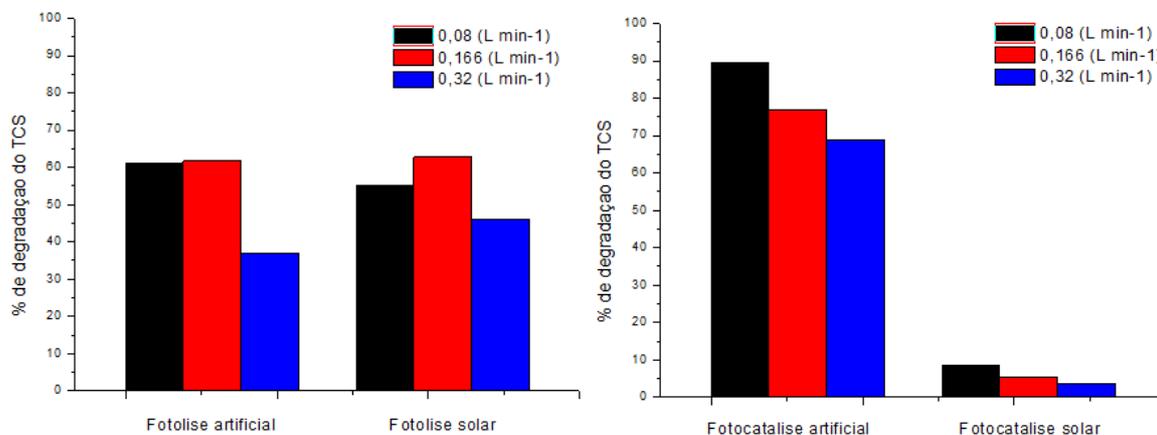
Fonte: Autoria própria

4.6 TESTES FOTOCATALÍTICOS E FOTOLÍTICOS EM SISTEMA CONTÍNUO

4.6.1 Testes fotocatalíticos e fotolíticos em sistema contínuo em matrizes de água ultrapura.

Os resultados dos testes de degradação do TCS, nos processos fotolíticos e fotocatalíticos, realizados em sistema contínuo, as condições utilizadas: pH 7 e concentração de catalisador, 1,5% de $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, calcinado a 600°C , de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, em matrizes de água ultrapura, estão apresentados no Gráfico 12.

Gráfico 12 - Testes fotolíticos e fotocatalíticos realizados em sistema contínuo, com pH 7 e concentração de catalisador, 1,5% de Fe/Nb₂O₅, calcinado a 600°C, 1,0 g L⁻¹, em matrizes de água ultrapura.



Fonte: Autoria própria

As médias de radiação UVA/UVB para os testes de fotólise solar para as vazões 0,08, 0,16 e 0,32 L min⁻¹, foram de 14,4, 16,36 e 13,7 mW cm⁻¹, respectivamente. Para os testes fotocatalíticos as médias de radiação UVA/UVB foram de 7,21, 5,6 e 5,1 mW cm⁻¹. Sendo que estas médias foram menores do que as observadas para os testes de fotólise, possivelmente devido ao céu encoberto após início dos testes.

Comparando com os resultados dos testes em batelada, apresentados no Gráfico 10, com os resultados do processo contínuo, foi possível verificar que uma maior eficiência foi obtida no processo contínuo. No processo batelada obteve-se aproximadamente 81% de degradação em 21 minutos, enquanto no processo contínuo obteve-se 90%.

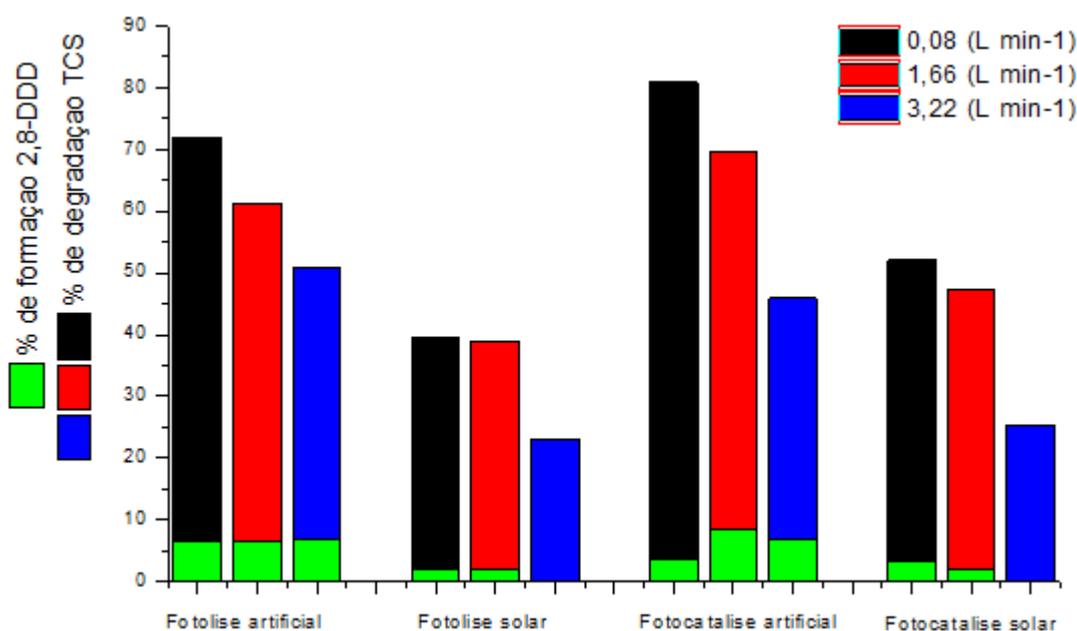
É possível perceber também, que em comparação com a fotólise artificial e natural, a fotocatalise artificial apresenta melhores resultados na degradação do TCS. Vale a pena salientar que o processo solar, é de difícil controle. Desta forma, outro fato importante apresentado no Gráfico 12, é o que revela que a fotólise solar apresenta resultados muito parecidos com os apresentados pela fotólise artificial quando a radiação está em seus níveis extremos e sem interferência de nuvens e/ou sombras. Enquanto que no caso de existência de interferência, sua eficiência na degradação reduz bruscamente.

Este dado nos permite afirmar que é mais válido utilizar sistemas de radiação artificial em conjunto com sistemas de geração de energias mais sustentáveis, do que a utilização da radiação natural para degradação deste composto. Nos testes em fluxo contínuo, utilizando água ultrapura como matriz para a solução de TCS, não se verificou a formação de 2,8-DCDD.

4.6.2 Testes fotocatalíticos e Fotolíticos em sistema contínuo em matrizes de água com Cl⁻.

Os resultados dos testes de degradação do TCS nos processos fotolíticos e fotocatalíticos realizados em sistema contínuo, as condições utilizadas foram: pH 7 e concentração de catalisador, 1,5% de Fe/Nb₂O₅, calcinado a 600°C, de 1,0 g L⁻¹, em matrizes de água com Cl⁻, estão apresentados no Gráfico 13.

Gráfico 13 - Testes fotolíticos e fotocatalíticos realizados em sistema contínuo, com pH 7 e concentração de catalisador, 1,5% de Fe/Nb₂O₅, calcinado a 600°C, 1,0 g L⁻¹, em matrizes de água com Cl⁻.



Fonte: Autoria própria

As médias de radiação UVA/UVB para os testes de fotólise solar para as vazões 0,08, 0,16 e 0,32 L min⁻¹, foram de 13,7, 7,2 e 9,7 mW cm⁻¹, respectivamente. Para os testes fotocatalíticos as médias de radiação UVA/UVB foram de 7,1, 6,9 e 5,5 mW cm⁻¹.

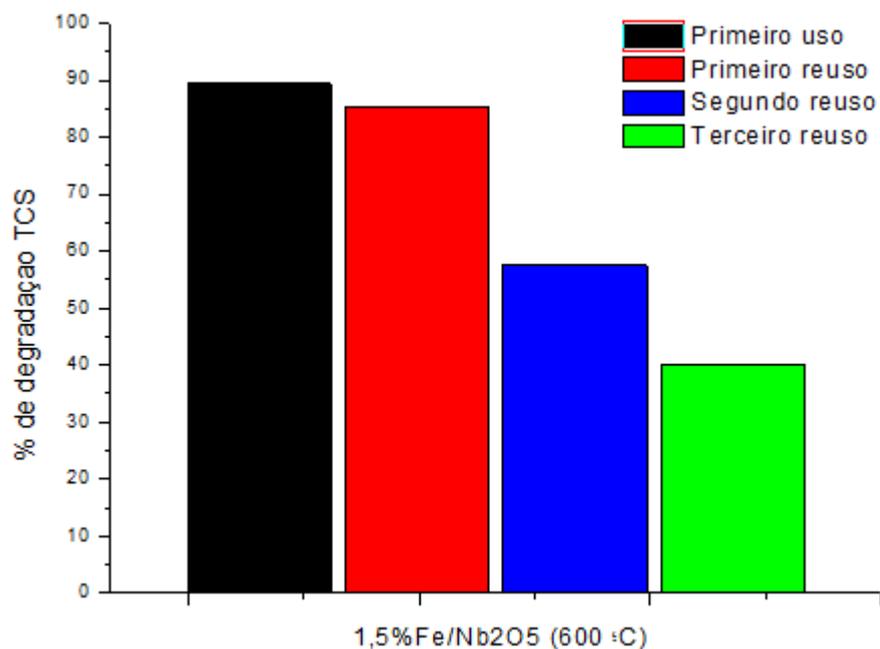
A partir da análise dos dados apresentados no Gráfico 13, foi possível verificar que a fotocatalise artificial é o processo mais eficiente na remoção do TCS e da 2,8-DCDD. Comparando com os resultados dos testes em batelada com matrizes de água com Cl^- , apresentados no Gráfico 10, observa-se que o processo contínuo apresentou, basicamente, a mesma eficiência do que o processo em batelada nos tempos avaliados.

Outro ponto importante a se destacar é que, comparado com os estudos feitos em matrizes de água ultrapura, os estudos com água com Cl^- nos mostram que, a presença de cloro livre na matriz faz com que a porcentagem de transformação do TCS em 2,8 DCDD aumente consideravelmente.

Nota-se também que, os processos naturais como a fotólise solar e a fotocatalise utilizando radiação solar, são eficientes na degradação da 2,8-DCDD. Este fato demonstra que esse composto é extremamente estável e para sua degradação total é necessário um controle maior sobre o processo. .

4.6.3 Reuso do catalisador

No Gráfico 14, estão indicados os resultados dos testes de reutilização do catalisador. Para realização dos testes, devido aos melhores resultados apresentados da degradação do TCS, utilizou-se somente a menor vazão no processo contínuo.

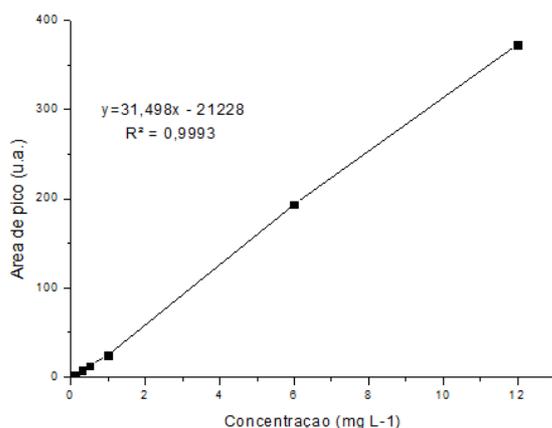
Gráfico 14 - Testes de recuperação e reutilização do catalisador

Fonte: Autoria própria

Os experimentos de reuso do catalisador, nas mesmas condições supracitadas, demonstraram que os rendimentos reduziram de 90 para 40%. Sendo que, o resultado de degradação para o primeiro teste foi de 90%, o primeiro reuso foi de 85%, o segundo 57% e o terceiro 40%.

4.7 PARÂMETROS DE MÉRITO

A partir da curva analítica média das três curvas construídas, Gráfico 15, efetuaram-se os cálculos dos parâmetros de mérito, LOD, LOQ e RSD, apresentados na Tabela 11.

Gráfico 15 - Curva de calibração**Tabela 11** Parâmetros de mérito

Parâmetro	Resultado
Coef. Angular (L mg ⁻¹)	31,498
R ²	0,9993
LOD (mg L ⁻¹)	0,4111
LOQ (mg L ⁻¹)	1,3703
RSD	4,3163

Fonte: Autoria própria

De acordo com o INMETRO, quanto maior o coeficiente angular de uma curva de calibração, mais sensível é o método. A linearidade da curva (R^2), expressa a capacidade que método analítico possui em apresentar resultados que condizem proporcionalmente com a concentração do analito nas amostras, dentro do intervalo estudado, e quanto mais próximo de 1,0 for este valor, menor a dispersão dos pontos experimentais.

Para os resultados do LOD e LOQ, foi obtido 0,4111 e 1,3703, respectivamente. A partir do resultado do LOD, verifica-se que é possível detectar até 96,5% da degradação de TCS com nível de confiança de 95%. A informação que pode ser obtida a partir do valor do LOQ, possibilita que a degradação do TCS pode ser quantificada em até 89% da maior concentração proposta pela curva de calibração, considerando, desta maneira, como suficiente para avaliação na faixa de concentração estudada.

4.7.1 Determinação de consumo de energia elétrica

O valor de E_{EO} encontrado neste estudo, para o tratamento de 90% do TCS e da 2,8-DCDD, foi de 7,35 kWh m⁻³ de água contaminada. A média do custo da eletricidade do mercado de energia livre no Paraná é de R\$ 0,21 kWh. Então a média de custo para o tratamento será de R\$ 1,55 por m³ de água contaminada. Visto que as estações de tratamento de água tratam volumes médios de 200 m³ por hora, podemos concluir que não se trata de um processo barato, porém aliado a estações sustentáveis de geração de energia, como a fotovoltaica e eólica, os custos do processo seriam reduzidos.

Podemos ainda levar em conta, que o processo não é específico para o tratamento do TCS e da 2,8-DCDD, mas sim para tratamento de poluentes emergentes no geral. Sendo assim o custo benefício a longo prazo para o meio ambiente e aos seres vivos é um fator de grande relevância a ser considerado.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o processo de fotocatalise heterogênea utilizando Fe/Nb₂O₅, como fotocatalisador se mostrou uma alternativa eficiente na degradação do Triclosan e da 2,8-DCDD.

As caracterizações indicaram que os catalisadores Fe/Nb₂O₅ calcinados a temperaturas abaixo de 400 °C e imobilizados apresentaram uma estrutura semicristalina. Em temperaturas maiores, observaram-se fases *T*(ortorrômbica) e *TT*(pseudo-hexagonal). Não se verificou nenhuma relação direta entre a carga metálica nominal (%Fe) e temperatura de calcinação com as propriedades texturais.

Os resultados de *band gap*, no geral, indicaram uma diminuição de energia conforme o acréscimo na carga metálica nominal de ferro. Por outro lado, foi perceptível uma tendência de que, quando se aumenta a temperatura de calcinação, aumenta-se o *band gap*. Não se constatou adsorção de TCS nas amostras após reação via FTIR. Os estudos indicaram um ponto de carga zero próximos de pH 7. As análises de MEV/EDS indicaram a formação de aglomerados por toda superfície da esfera e rugosidade.

Os testes fotocatalíticos indicaram que as condições ótimas de operação foram pH 7,0 e concentração de catalisador 1,0 g L⁻¹, na faixa analisada. O processo de adsorção não é eficiente para a remoção de TCS, e uma maior adsorção na superfície catalítica não implica em um processo fotocatalítico mais rápido. Todos os catalisadores foram eficientes na degradação do TCS após 80 min de reação. O catalisador 1,5%Fe/Nb₂O₅ calcinado a 600 °C foi o que apresentou maior constante de velocidade de reação e menor tempo de meia vida, 0,069 min⁻¹ e 10,04 min, respectivamente, apresentando-se dentro destes parâmetros, como melhor catalisador entre os estudados.

Testes em diferentes matrizes indicaram para a degradação do TCS uma eficiência de 100% do processo fotocatalítico, sendo que o mesmo não ocorreu para a fotólise. Em relação à geração/degradação do 2,8-DCDD, a transformação de TCS em 2,8-DCDD se deu em maior quantidade na matriz contendo Cl⁻ do que na matriz de água ultrapura. A degradação total do 2,8-DCDD ocorreu apenas no processo fotocatalítico. Os parâmetros estudados (carga nominal de metal (%Fe)) e temperatura de calcinação no planejamento e otimização de experimentos foram significativos para o processo. Concluiu-se que, quanto maior a temperatura de calcinação e carga metálica nominal de ferro Fe, melhor o resultado encontrado.

No processo contínuo, utilizando o catalisador 1,5% calcinado a 600 °C, observou-se como esperado que, quanto maior o tempo de residência, maior a eficiência do processo. Assim como no processo em batelada, a fotólise não foi capaz de degradar a 2,8-DCDD. Os testes com o reuso do catalisador indicaram uma perda de eficiência de 50% no terceiro ciclo.

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.
- AI L.; ZHANG C.; CHEN Z. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. **J Hazard Mater** v. 192(3), p. 1515-24, 2011.
- 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.
- ANPO, M., In situ characterization og higly dispersed catalysts include within zeolite cavities and their photocatalytic reactivities, **Nuovo cimento della societa Italiana di Fisica**, v. 19, n. 11, p. 1641-1648, 1997.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RE nº 899, de 25 de maio de 2003**. ANVISA. 2003.
- 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
- BEHERA, S. K.; OH, S. Y.; PARK, H. S. Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v.179, p. 684, 2010.
- BERGLUND, B. Environmental dissemination of antibiotic resistance genes and correlation to anthropogenic contamination with antibiotics. **Infection Ecology and Epidemiology**, v.5, 2015.
- BOLTON, J.R.; BIRCGER, K.G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C.A. Figure-of merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electricand solar-derived systems. **Pure Appl. Chem**, v.73, p. 627–637, 2001
- BOLZON, L.B.; PRADO, A.G.S. Effect of protonation and deprotonation on surface charge density of Nb₂O₅: A thermodynamic approach. **J Therm Anal Calorim**, v.106, p.427–430, 2011.
- BOND, G.C., **Heterogeneous Catalysis: Principles and applications**, 2 ed. New York, Clarendon Press-Oxford, 1987.

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.

BUTH J.M.; GRANDBOIS M.; VIKESLAND P.J.; MCNEILL K.; ARNOLD W. A. Aquatic photochemistry of chlorinated triclosan derivatives: potential source of polychlorodibenzo-p-dioxins. **Environment Toxicological Chemistry**, v. 28, p.2555–2563, 2009.

BUTH, J.M.; STEEN, P.O.; SUEPER, C.; BLUMENTRITT, D.; VIKESLAND, P.J.; ARNOLD, W.A.; MCNEILL, K. Dioxin photoproducts of triclosan and its chlorinated derivatives in sediment cores. **Environment Science and Technology**, v. 44, p. 4545–4551, 2010.

CALAFAT, A. M.; XIAOYUN, Y.; LEE-YANG, W.; REIDY, J.A.; NEEDHAM, L.L. Urinary Concentrations of Triclosan in the U.S. Population: 2003–2004. **Environmental Health Perspectives**, v.116, p. 303-307, 2008.

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.

CASTRO, H. F.; SILVA, M. L.; SILVA, G. L. J. Evaluation of inorganic matrixes as supports for immobilization of microbial lipases. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17(4-7), p. 849 – 857, 2000.

CHEN J.; HUANG Y.; LI G.; AN T.; HU Y.; LI Y. VOCs elimination and health risk reduction in e-waste dismantling workshop using integrated techniques of electrostatic precipitation with advanced oxidation technologies. **Journal of Hazardous Mater**, v. 302, p. 395–403, 2016.

CHEREDNICHENKO G.; ZHANG R.; BANNISTER R.A.; TIMOFEYEV V.; LI N.; FRITSCH E.B. Triclosan impairs excitation-contraction coupling and Ca²⁺ dynamics in striated muscle. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A**, v.35, p. 14158-14163, 2012.

CONSTANTIN, L.A.; NITOI, I.; CRISTEA, N.I.; CONSTANTIN, M. A. Possible degradation pathways of triclosan from aqueous systems via TiO₂ assisted photocatalysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, p. 155–162, 2018.

CÓRDOVA, B. M.; JACINTO, C.R.; ALARCÓN, H.; MEJÍA, I.M.; LÓPEZ, R.C.; DE OLIVEIRA SILVA, D.; VALDERRAMA, A. C. Chemical modification of alginate with thiosemicarbazide for the removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2018.

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**, Assion-Wesley Publishing Inc, 3^a ed, p. 459 – 1959, 2013.

DALPONTE, I.; MATHIAS, A.L.; JORGE, R.M.M.; WEINSCHUTZ, R. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato. **Quím. Nova** [online]. V. 39, n.10, p. 1165-1169, 2016.

DANN A.B.; HONTELA A. Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. **J Appl Toxicol**, v.31, p. 285–311, 2011.

DEARDO, A.J. Niobium in modern steels. **International Materials Reviews**, v. 48(6), p. 371–402, 2003.

DING, J.; SU, M.; WU, C.; LIN, K. Transformation of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin by iron and manganese oxides under near dry conditions. **Chemosphere**, v. 133, p. 41–46, 2015.

Diwakar, J.; Thakur, J.K. Environmental system analysis for river pollution control, **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223(6), p. 3207-3218, 2012.

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.

FARAH, C.R.T. **Conjugação de processos físico-químicos (UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; reagente de Fenton; fotoFenton) e biológico (Iodos ativados) para tratamento de águas residuárias contendo formol**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2007.

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.

FIELICKE, A.; MEIJER, G.; VON HELDEN, G. Infrared Spectroscopy of Niobium Oxide Cluster Cations in a Molecular Beam: Identifying the Cluster Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125(12), p. 3659–3667, 2003.

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.

GALLO, I.F.L. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores heterogêneos de titânio e nióbio e avaliação do potencial de fotodegradação**. Dissertação (Mestrado em Química) – FFCL-USP, Ribeirão Preto, 2016.

GIBBS, J.; STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. **Science of Total Environment** v. 373, p. 240, 2007.

GJIPALAJ, J.; ALESSANDRI, I. Easy recovery, mechanical stability, enhanced adsorption capacity and recyclability of alginate-based TiO₂ macrobead

photocatalysts for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5(2), p. 1763–1770, 2017.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501–551, 2004.

GONÇALVES, G.K.; MEURER, E.J.; BORTOLON, L. GONCALVES, D.R.N. Relação entre óxidos de ferro e de manganês e a sorção de fósforo em solos no Rio Grande do Sul. **Rev. Bras. Ciênc. Solo [online]**, v. 35(5), p1633-1639. 2011.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford. 1998

HAMAGUCHI, R., **Preparação, caracterização e estudo das propriedades fotocatalíticas de catalisadores obtidos de dopagem de TiO₂ e Nb₂O₅**. Dissertação de Mestrado, DQ-FFCLRP-USP, Ribeirão Preto, 2011.

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.

HE, C.; YU, Y.; HU, X.; LARBOT, A., Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titânia films, **Applied surface science**, v. 23, p. 239-247, 2002.

HUERTA, B.; JAKIMSKA, A.; LLORCA, M.; RUHÍ, A.; MARGOUTIDIS, G.; ACUÑA, V.; SABATER, S.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÒ, D. Development of an extraction and purification method for the determination of multi-class pharmaceuticals and endocrine disruptors in freshwater invertebrates. **Talanta** v. 132, p. 373–381, 2015.

IARC (International Agency for Research on Cancer). **Chemical Agents and Related Occupations** - Volume 100F - A Review of Human Carcinogens. Lyon, France, 2012.

IFRAH, Georges. **L`Histoire de l'eau**, Paris, 1992. Disponível em: <www.direitoshumanos.usp.br>. Acesso em 05.01.2019.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos, DOQ-CGCRE-008**. 2007.

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.

JIANG J.Q.; ZHOU Z.; SHARMA V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — a review from global views. **Microchem J**, v. 110, p. 292–300, 2013.

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.

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.

KANETOSHI, A.E.; KATSURA, H.; OGAWA, T.; OHYAMA, H. KANESHIMA T.M. Acute toxicity, percutaneous absorption and effects on hepatic mixed function oxidase activities of 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether (Irgasan DP300) and its chlorinated derivatives. **Arch. Environ. Contam. Toxicol**, v. 23p. 91–98, 1992.

KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONATO, M. I.; AGUERA, A.; FERNADEZ-ALBA, A. R. Degradation of fifteen emerging contaminants at mg L⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research** v. 40, p. 545, 2010.

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.

KOSMULSKI, M. **Surface Charging and Points of Zero Charge**. Boca Raton, CRC Press, 2009.

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.

LARANJEIRA, M.C.M; FÁVERE, V.T. de. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**, v. 32(3), p. 672-678, 2009.

LATCH D. E.; PACKER J. L.; ARNOLD W. A.; MCNEILL K. Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 158, p. 63–66, 2003.

LATOSINSKA, J.N.; TOMCZAK, M.A.; KASPRZAK, J. Thermal stability and molecular dynamics of triclosan in solid state studied by ^{35}Cl -NQR spectroscopy and DFT calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 462, p. 284, 2008.

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

LENZI G. G.; FÁVERO C. V. B.; COLPINI L. M. S.; BERNABE H.; BAESSO M. L.; SPECCHIA S.; SANTOS O. A. A., Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO_2 and Ag/TiO_2 prepared by the sol-gel and impregnation methods, **Desalination**, v. 270, p. 241–247, 2011.

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.

LINDQVIST, N.; TUHKANEN T.; KRONBERG L. Occurrence of Acidic Pharmaceuticals in Raw and Treated Sewages and in Receiving Waters. **Water Research**, v. 39, p. 2219-2228, 2005.

LIU, J.; ZHANG, T.; WANG, Z.; DAWSON, G.; CHEN, W. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21(38), p. 14398, 2011.

LOPES, O. F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb_2O_5 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.

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.

MANILIA, M.C.; Thais M.P.; Noboru H.; Wilker C.; Nádia R.C.F.M.; Vagner R.B, **Adsorção do herbicida atrazina em óxidos de titânio, zinco e nióbio**. XXVEAIC, out, 2016.

MARCI, G.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; VAIANO, V.; SARNO, G.; SANNINO, D.; PALMISANO, L. Keggin heteropolyacids supported on TiO_2 used in gas-solid (photo)catalytic propene hydration and in liquid-solid photocatalytic glycerol dehydration. **Catalysis Today**, v. 281, p. 60–70, 2017.

MCAVOY D. C.; SCHATOWITZ B.; JACOB M.; HAUK A.; ECKHOFF W. S. Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. **Environment Toxicological Chemistry**, v. 21, p.1323–1329, 2002.

Ministerio de Minas e Energia (MME), de LIMA, J. M. G.; **Relatório Técnico 20 – Perfil da Mineração do Nióbio**, 2010.

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.

MORAIS, L.A.; ADÁN, C.; ARAUJO, A.S.; GUEDES, A.P.M.A.; MARUGÁN, J. Synthesis, Characterization, and Photonic Efficiency of Novel Photocatalytic Niobium Oxide Materials. **Global Challenges**, v. 1(9), p. 1700066., 2017.

MURAYAMA, T.; UEDA, W. HARUTA, M. Deposition of Gold Nanoparticles on Niobium Pentoxide with Different Crystal Structures for Room-Temperature Carbon Monoxide Oxidation. **Chem Cat Chem**, v. 8(16), p. 2620–2624, 2016.

NASTAJ, J.; PRZEWŁOCKA, A.; RAJKOWSKA-MYŚLIWIEC, M. Biosorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on calcium alginate beads: equilibrium, kinetic and mechanism studies. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 18(3), p. 81–87, 2016.

NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; N. KONDO, J.; HAYASHI, S.; HARA, M. Nb₂O₅·nH₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133(12), p. 4224–4227, 2011.

NETO, B. B.; SCARM INIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, SP, Editora da Unicamp, 2001.

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.

NIU, J., DAI, Y., YIN, L., SHANG, J., CRITTENDEN, J.C. Photocatalytic reduction of triclosan on Au-Cu₂O nanowire arrays as plasmonic photoatalysts under visible light irradiation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 17421-17428, 2015.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

PÁDUA, V.L.; POVINELLI J.; de ANDRADE NETO C.O.; PINTO D.L., MONTENEGRO M.H.; BONDAROVSKY S.H.; CLAPER J.; CASSIS L.C.; MACHADO A.V.; SILVA A.M.B.; de FIGUEIREDO C.M.P. **Programa de Pesquisa em Saneamento Básico 5 (PROSAB)**, 1ª Ed., ABES, Rio de Janeiro, 2009.

PAL A.; HE Y.L.; JEKEL M.; REINHARD M.; GIN K.Y.H. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. **Environ Int**, v. 71, p. 46–62, 2014.

PAPAGEORGIU, S.K.; KATSAROS, F.K.; KOUVELOU, E.P.; NOLAN, J.W.; LE DEIT, H.; KANELLOPOULOS, N.K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137(3), p. 1765–1772, 2006.

PARKS G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. **Chemical Reviews**, v. 65, p. 177- 198, 1965.

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, 2014.

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.

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.

REGALBUTO, J.R.; ROBLES, J.O. **The engineering of Pt/Carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane**. University of Illinois at Chicago, Chicago, p. 14, 2004.

ROCHER V.; SIAUGUE J.M.; CABUIL V.; BEE A. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. **Water Res**, v.42(4-5), p. 1290-1298, 2008.

RUHÍ, A.; HOLMES, E.E.; RINNE, J.N.; SABO, J.L. Anomalous droughts, not invasion, decrease persistence of native fishes in a desert river. **Glob. Chang. Biol**, v. 21, p. 1482–1496, 2015.

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

SALEIRO G.T.; CARDOSO S.L.; TOLEDO R.; HOLANDA J.N.F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162–167, 2010.

SANCHES-SILVA, A.; SENDÓN-GARCÍA, R.; LÓPEZ-HERNANDEZ, J.; PASEIRO-LOSADA, P. Determination of triclosan in foodstuffs. **J. Sep. Sci.** v. 28, p. 65–72, 2005.

SARKAR S.; CHAKRABORTY S.; BHATTACHARJEE C. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicol Environ Saf**, v. 121, p.263–270, 2015.

SCHEIDT, G. **Caracterização óptica de filmes finos de NbOx obtidos por sputtering reativo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

SHIVA, V. **Guerras por água: privatização, poluição e lucro**. São Paulo: Radical Livros, 2006.

SILVA, J. SALLEH, A.; BASRI, M.; RAHMAN, R.; KAMARUDDIN, K. Response surface methodological study on lipase-catalysed synthesis of amino acid surfactants. **Process Biochemistry, Elsevier**, v. 39, n. 11, p. 1511 – 1518, 2004.

SILVA, F.M.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B; SILVA, H.A.S.; Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaulis da Bananeira (Musa sp) **Cad. Pesq.**, v. 17(3), p. 71-77, 2010.

SKOOG, A.D.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, R.S. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

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

SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S. Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol–gel process. **Materials Letter**, v. 78, p. 135–138, 2012.

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.

STROYUK, A.L.; ERMOKHINA, N.I.; KORZHAK, A.V.; ANDRYUSHINA, N.S.; KOZITSKIY, A.V.; MANORIK, P.A.; ILYIN, V.G.; PUZIY, A.M.; SAPSA, V.I.; SHERBATYUK, N.N. Photocatalytic and photoelectrochemical characteristics of mesoporous titanium dioxide microspheres, **Theoretical experimental chemistry**, v. 51, p. 183-190, 2015.

DA SILVA, C. G. A., COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, p. 665, 2011.

TANABE, K. Application of niobium oxides as catalysts. **Catalysis Today**, v. 8(1), p. 1–11, 1990.

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.

TANOMARU, J.M.; NASCIMENTO, A.P.; WATANABE, E.; MATOBA-JÚNIOR, F.; TANOMARU-FILHO, M.; ITO, I.Y. Antibacterial activity of four mouthrinses containing triclosan against salivary *Staphylococcus aureus*. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.39(3), p. 569-572, 2008.

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

TIJANI, J.O.; FATOBA, O.O.; BABAJIDE, O.O.; PETRIK, L.F. Pharmaceuticals, endocrinedisruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a re-view. **Environ. Chem. Lett.** V. 14 (1), p. 27–49, 2016.

TUNDISI, J.G. **Água no Século XXI: enfrentando a escassez**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005.

UNEP – United Nations Environment Programme. **Persistent Organic Pollutants**. 2013. Disponível em <http://www.chem.unep.ch/pops/>. Acesso em 22 de janeiro 2018.

U.S. Environmental Protection Agency. Cancer Assessment Document. **Evaluation of the carcinogenic potential of Triclosan**. Cancer Assessment Review Committee. Health Effects Division. Office of Pesticide Programs. Final. January 4, 2008.

U.S. Food & Drug Administration Department of Health and Human Services (FDA). **Triclosan [CAS 3380-34-5]**, 2008.

VAN DEN BERG M.; BIRNBAUM L.S.; DENISON M.; DE VITO M.; FARLANRD W.; FEELEY M.; FIEDLER H.; HAKANSSON H.; HANBERG A.; HAWS L.; ROSE M.; SAFE S.; SCHRENK D.; TOHYAMA C.; TRITSCHER A.; TUOMISTO J.; TYSKLIND M.; WALKER N.; PETERSON R.E. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. **Toxicological Sciences**, v. 93, p. 223-241, 2006.

VERMA, K.S.; XIA, K. Analysis of Triclosan and Triclocarban in Soil and Biosolids Using Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction Coupled with HPLC-UV. **Journal of AOAC International**, v. 93(4), p. 1313-1321, 2010.

WANG LQ, FALANY CN, AND JAMES MO. Triclosan as a substrate and inhibitor of 3'-phosphoadenosine 5'-phosphosulfate-sulfotransferase and UDP-glucuronosyl transferase in human liver fractions. **Drug Metab Dispos**, v. 32, p.1162–1169, 2004.

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. **Critical Reviews in Environment Science and Technology**, v. 42, p. 251–325, 2012.

WEIBIN, Z.; WEIDONG, W.; XUEMING, W.; XINLU, C.; DAWEI, Y.; CHANGLE, S.; LI, B. The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods. **Surface and Interface Analysis**, v. 45(8), p. 1206–1210, 2013.

WEIJS, L.; DAS, K.; NEELS, H.; BLUST, R.; COVACI, A. Occurrence of anthropogenic and naturally-produced organohalogenated compounds in tissues of Black Sea harbour porpoises. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 725-731, 2010.

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

World Health Organization (WHO). **International Programme on Chemical Safety, Reevaluation in dioxin-like compounds TEFs**. Geneva, 2005.

WU, J.; HU, C.; LI, C.; CAI, Z.; HU, D. Determination of 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin in toothpaste and mouthwash consumer products using GC-MS. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22(23), p. 18927–18932, 2015.

WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). **The United Nations World Water Development Report 2017 - Wastewater, The Untapped Resource**. Paris, UNESCO. Acesso em: 05.01.2019.

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.

YOSHIMURA, K.; MIKI, T.; IWAMA, S.; TANEMURA, S. Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 281-282, p. 235–238, 1996.

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, M.; BUEKENS, A.; JIANG, X.; LI, X. Dioxins and polyvinylchloride in combustion and fires. **Waste Manag. Res.**, v. 33, p. 630 – 643, 2015.

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.

ZHANG, Z.; REN, N.; LI, Y.; KUNISUE, T.; GAO, D.; KANNAN, K. Determination of Benzotriazole and Benzophenone UV Filters in Sediment and Sewage Sludge. **Environmental Science and Technology**, p. 3909–3916, 2011.

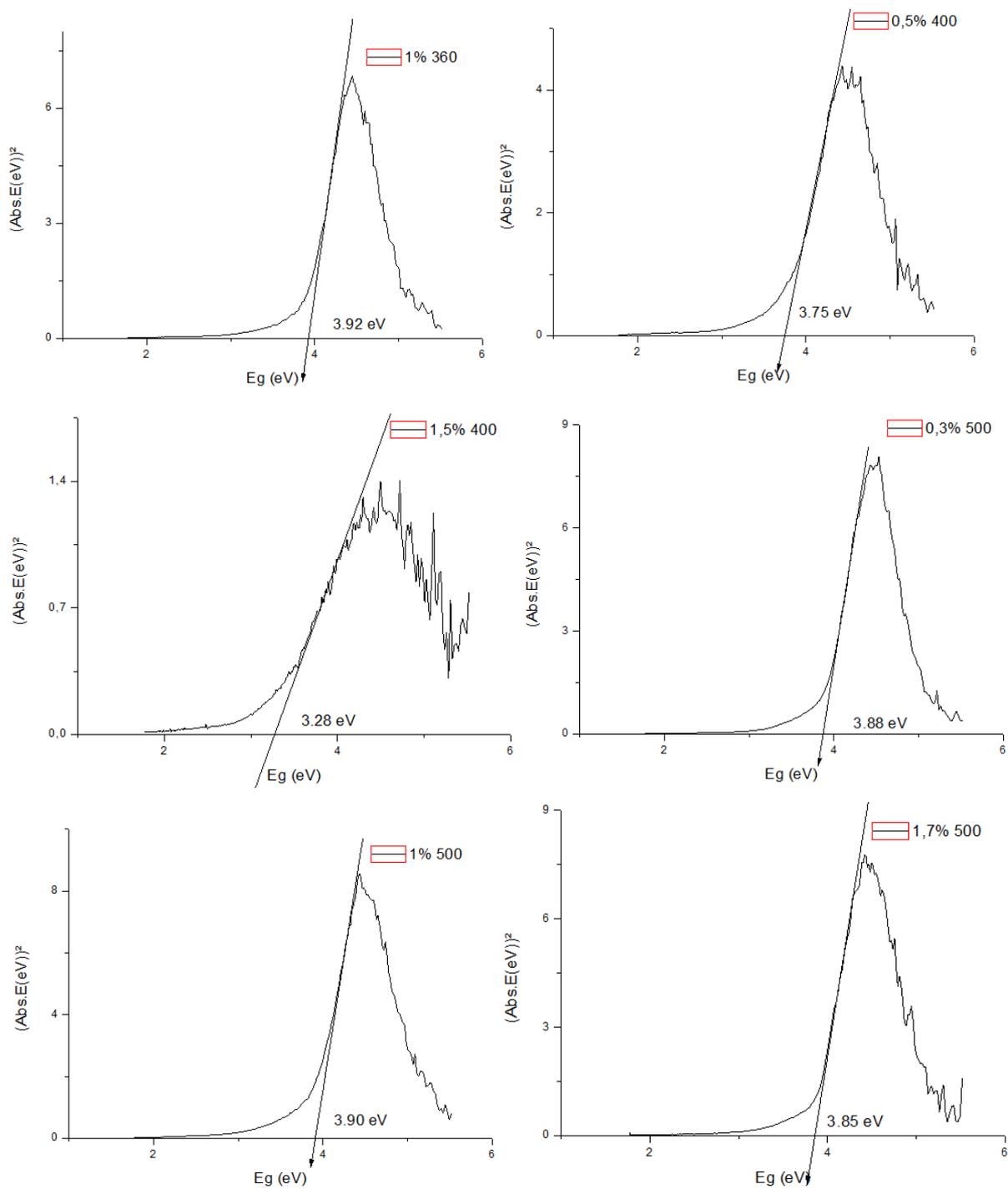
ZHAO, K.; FENG, L.; LI, Z.; FU, Y.; ZHANG, X.; WEI, J.; WEI, S. Preparation, characterization and photocatalytic degradation properties of a TiO₂/calcium alginate composite film and the recovery of TiO₂ nanoparticles. **RSC Adv.**, v. 4(93), p. 51321–51329, 2014.

ZIOLEK, M.; **Catal. Today**, v. 78, p. 47, 2003.

ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; SÁNCHEZ-MONSALVE, R; PEÑUELA, G.A. **Water Air Soil Pollut**, v. 229, p. 332, 2018.

APÊNDICE A

APÊNDICE A - Energias de *band-gap* para as amostras 1,0%Fe/Nb₂O₅ 360°C, 0,5%Fe/Nb₂O₅ 400°C, 1,5%Fe/Nb₂O₅ 400°C, 0,3%Fe/Nb₂O₅ 500°C, 1,0%Fe/Nb₂O₅ 500°C, 1,7%Fe/Nb₂O₅ 500°C, 0,5%Fe/Nb₂O₅ 600°C, 1,0% Fe/Nb₂O₅ 640°C.



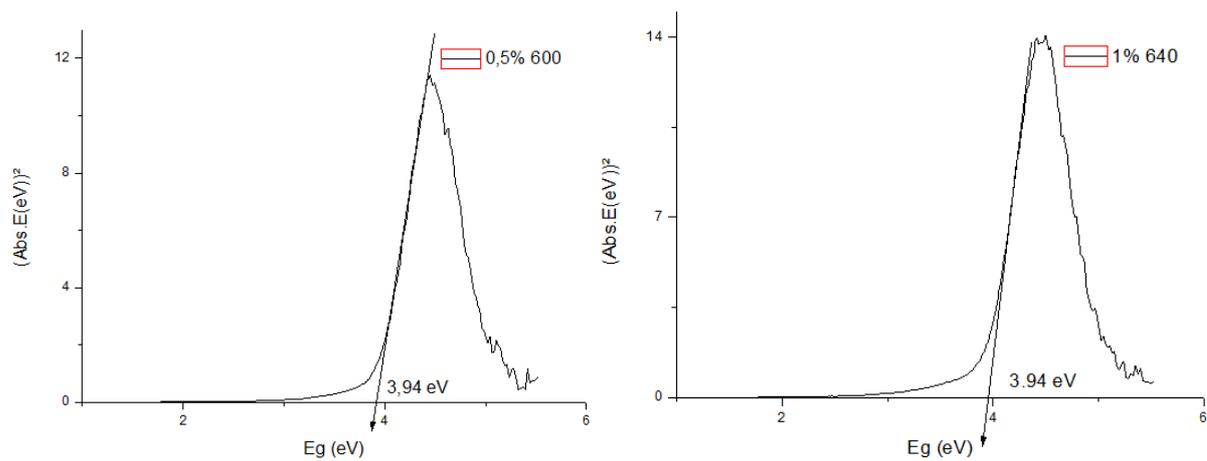


Figura 23 Energia de band-gap para as amostras 1%Fe/Nb₂O₅ 360°C, 0,5%Fe/Nb₂O₅ 400°C, 1,5%Fe/Nb₂O₅ 400°C, 0,3%Fe/Nb₂O₅ 500°C, 1%Fe/Nb₂O₅ 500°C, 1,7%Fe/Nb₂O₅ 500°C, 0,5%Fe/Nb₂O₅ 600°C e 1%Fe/Nb₂O₅ 640°C, respectivamente.

Fonte: Autoria própria