

## ESTUDO EXPLORATÓRIO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE PARACETAMOL EM FLUXO CONTÍNUO EMPREGANDO Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> IMOBILIZADO EM ESFERAS DE ALGINADO

### **Maria Eduarda Kounaris Fuziki**<sup>(1)</sup>

Graduada em Engenharia Química (2017) pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e Mestre em Engenharia Química (2019) pela mesma instituição, atualmente é Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Tem experiência em pesquisa na área de Fotocatálise, Adsorção e Tratamento de Efluentes. Foi aluna de Iniciação Científica em Projeto da Sanepar/Fundação Araucária com enfoque no tratamento de água para remoção de metais pesados.

### **Yuri Barros Fávaro**<sup>(2)</sup>

Graduado em Engenharia Química (2019) pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Ponta Grossa. Mestrando em Engenharia Química pela mesma instituição. Experiência em tratamento de efluentes por processos oxidativos avançados, adsorção e síntese e caracterização de catalisadores. Colaborador no projeto Senepar/Fundação Araucária: Avaliação da eficiência de material de carbono nanoestruturado produzido a partir de polietileno tereftalato (PET) na remoção de Fe e Mn de águas.

### **Michel Zampieri Fidelis**<sup>(1)</sup>

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2016) e Mestrado em Engenharia Química (2019) pela mesma instituição. Atualmente é aluno de Doutorado pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá. Foi aluno de Iniciação Científica em Projeto Sanepar/Fundação Araucária para estudo da corrosão biológica em distribuidor rotativo de ETE's. Possui experiência nas áreas de Fotocatálise, Corrosão e Tratamento de Efluentes.

### **Eduardo Abreu**<sup>(1)</sup>

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2018). Concluiu Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Ponta Grossa (2021, Bolsista CAPES no período) Atualmente é aluno de Doutorado pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá. Possui experiência em processos oxidativos avançados, com ênfase em Fotocatálise e Tratamento de Efluentes.

### **Angelo Marcelo Tusset**<sup>(2)</sup>

Professor Associado da UTFPR, com experiência na área de Controle de Sistemas Dinâmicos. Possui graduação em Matemática pela Faculdade Estadual de Filosofia, Ciências e Letras de União da Vitória (1996), graduação em Engenharia de Controle e Automação - Mecatrônica pela Universidade do Contestado (2007), mestrado em Modelagem Matemática pela Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (2004) e doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2008).

### **Giane Gonçalves Lenzi**<sup>(2)</sup>

Professora Adjunta da Universidade Federal do Paraná (UTFPR) Campus Ponta Grossa. Membro permanente dos Programas de Pós-graduação em Engenharia Química e Engenharia de Produção da UTFPR. Graduação (2001), Mestrado (2004) e Doutorado (2008) em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá (UEM). Tem experiência em Catálise Ambiental, Sustentabilidade, Síntese e Caracterização de Catalisadores Metálicos, Bimetálico; tratamento de efluentes sintéticos e industriais por processos oxidativos avançados.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Universidade Estadual de Maringá (UEM) - Av. Colombo, 5790 - Jd. Universitário - Maringá - PR- CEP 87020-900 - Brasil e-mail: [mariafuziki@gmail.com](mailto:mariafuziki@gmail.com).

**Endereço**<sup>(2)</sup>: Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Ponta Grossa - Rua Doutor Washington Subtil Chueire, 330 - Jardim Carvalho - CEP 84017-220 - Ponta Grossa - PR – Brasil - Tel: +55 (42) 3220-4800.

## RESUMO

Este trabalho, descreve o estudo exploratório da degradação fotocatalítica em fluxo contínuo do paracetamol, empregando Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> imobilizado em esferas de alginato como catalisador. Os testes em batelada realizados indicaram o grande potencial do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não calcinado em suspensão como fotocatalisador para degradação do paracetamol, sendo possível atingir quase 94% de remoção em 120 min de irradiação. Entretanto, após a imobilização, sua atividade fotocatalítica foi consideravelmente reduzida e os menores percentuais de remoção obtidos no protótipo de fluxo contínuo sugerem que alguns aprimoramentos no processo de imobilização do fotocatalisador são necessários a fim de se promover uma maior remoção do paracetamol.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatalisador Imobilizado, Fluxo Contínuo, Paracetamol.

## INTRODUÇÃO

A detecção de fármacos em corpos d'água é uma questão que tem gerado preocupação e estimulado a busca por tecnologias eficientes para remoção desses compostos da água [1]. Dentre esses fármacos, encontra-se paracetamol, um analgésico amplamente utilizado [2]. A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia que vem sendo explorada para remoção de compostos como o paracetamol [3]. Recentemente, fotocatalisadores a base de  $Nb_2O_5$  vem ganhando atenção na degradação fotocatalítica de poluentes emergentes [4]. Entretanto, a etapa de separação do fotocatalisador em suspensão ao final do processo é um dos grandes empecilhos para aplicação da fotocatalise em larga escala, dado os custos e dificuldades envolvidos [5]. Nesse sentido a imobilização de fotocatalisadores tem se mostrado uma alternativa interessante que facilita a etapa de separação e a realização do processo fotocatalítico em fluxo contínuo [6]. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade da aplicação da fotocatalise para degradação do paracetamol em fluxo contínuo, em protótipo desenvolvido para esse tipo de processo, e utilizando  $Nb_2O_5$  imobilizado em esferas de alginato como fotocatalisador. Trata-se de um estudo exploratório realizado com o intuito de verificar quais as principais limitações e desafios a serem superados para que a degradação em fluxo contínuo do paracetamol empregando o catalisador em questão seja possível.

## OBJETIVOS

Realizar um estudo exploratório da degradação fotocatalítica em fluxo contínuo do paracetamol empregando  $Nb_2O_5$  como catalisador, com o intuito de identificar as principais questões a serem aprimoradas para viabilizar a aplicação prática do processo.

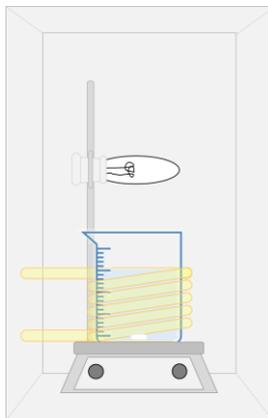
- Avaliar a eficiência do  $Nb_2O_5$  em suspensão para degradação fotocatalítica do paracetamol por meio da realização de testes em batelada;
- Realizar a imobilização do  $Nb_2O_5$  em esferas de alginato e avaliar o efeito da imobilização na eficiência da fotocatalise, por meio da realização de testes em batelada;
- Avaliar o efeito da matriz aquosa (água destilada ou de com íons  $Cl^-$ ) no processo de degradação fotocatalítica do paracetamol;
- Avaliar a viabilidade da degradação fotocatalítica do paracetamol em fluxo contínuo, realizando-se teste em protótipo de reator de fluxo contínuo.
- Identificar as principais limitações do processo a serem sanadas.

## METODOLOGIA

Para avaliação do processo de degradação fotocatalítica do paracetamol, foram realizadas as seguintes etapas:

- 1) **Preparo dos fotocatalisadores (tratamento térmico dos catalisadores em forma de pó):** Pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) em pó (gentilmente fornecido pela CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) foi submetido à tratamento térmico em duas temperaturas diferentes (600 °C e 800 °C) em forno mufla, sob atmosfera de ar. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 1 °C/min e após se atingir a temperatura desejada esta foi mantida constante por 5h. Após o término do processo, os catalisadores foram deixados para resfriar naturalmente no interior da mufla até atingir a temperatura ambiente. Finalmente, as amostras foram armazenadas para posteriormente serem aplicadas na etapa de testes fotocatalíticos.
- 2) **Caracterização dos fotocatalisadores:** os fotocatalisadores foram caracterizados antes e após o tratamento térmico por difratometria de raios-X (DRX, em Difrátometro Rigaku-Denki com radiação  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com tensão de 140 V e corrente de 40 mA.). Também foram realizadas análises de isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K (Quantachrome NOVATouch XL4 para determinar a área específica das amostras preparadas, como em trabalhos anteriores [7,8]). A área de superfície específica BET ( $S_{BET}$ ) foi calculada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller.

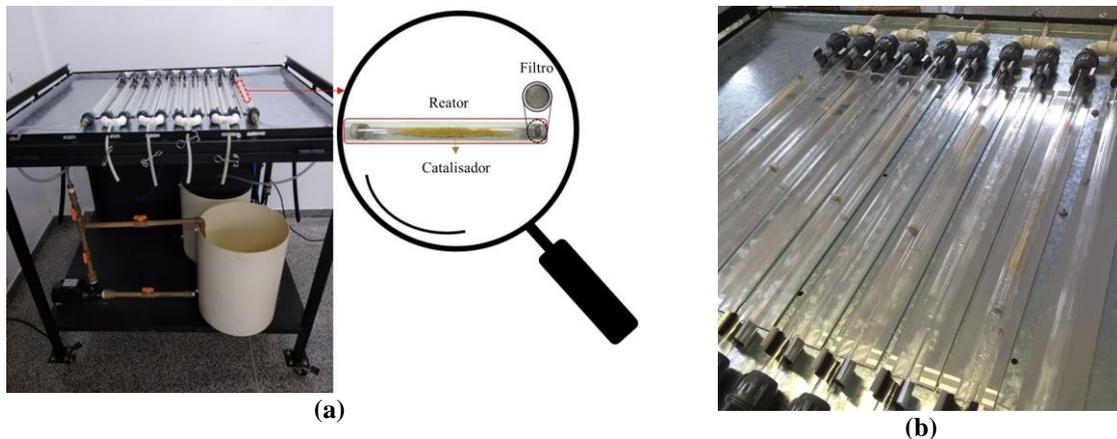
- 3) **Realização de testes de fotocatalise em batelada:** Os fotocatalisadores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  calcinados (a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) bem como uma amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não calcinada foram empregados em testes fotocatalíticos de degradação de paracetamol (acetaminofeno) comercial. Para isso, inicialmente foi feito o preparo de uma solução estoque de paracetamol  $750\text{ mg/L}$  a partir de um comprimido de  $750\text{ mg}$  de paracetamol que foi triturado e dissolvido em acetonitrila ( $10\text{ mL}$ ) e então misturado à água destilada até um volume final de  $1\text{ L}$ . Essa mistura foi agitada por cerca de  $1\text{ h}$  e em seguida sonicada em banho ultrassônico por  $30\text{ min}$ . Esse procedimento foi repetido duas vezes e em seguida a solução foi filtrada a vácuo para remoção dos excipientes. Essa solução estoque foi armazenada em frasco âmbar, em ambiente abrigado da luz. Em cada teste fotocatalítico foram utilizados  $250\text{ mL}$  de solução  $10\text{ mg/L}$  de paracetamol, obtidos a partir da diluição da solução estoque anteriormente descrita. O pH da solução foi medido ( $\sim 5,7$ ), mas nenhum ajuste foi feito, realizando-se os testes no pH natural da solução. A solução foi, então, transferida para um reator de vidro posicionado dentro de câmara fotocatalítica de corpo metálico, que contem em seu interior uma lâmpada de vapor mercúrio de  $125\text{ W}$  e um agitador magnético (Figura 1). O reator foi envolto em uma mangueira conectada a um banho ultratermostático para controle da temperatura da solução, de modo que esta não ultrapassasse  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Cerca de  $0,250\text{ g}$  ( $1\text{ g/L}$ ) de fotocatalisador em pó foi adicionado à solução e a suspensão foi deixada sob agitação no escuro por  $30\text{ min}$ . Após esse tempo a lâmpada foi ligada e o teste foi conduzido por  $120\text{ min}$  sob irradiação. Amostras foram coletadas ao longo do teste e a concentração de paracetamol foi determinada por cromatografia líquida de alta performance (HPLC – YL Clarity 9100, equipado com pré-coluna, coluna C-18 – Phenomenex, e um detector de UV-Vis), com leitura feita em  $243\text{ nm}$ .



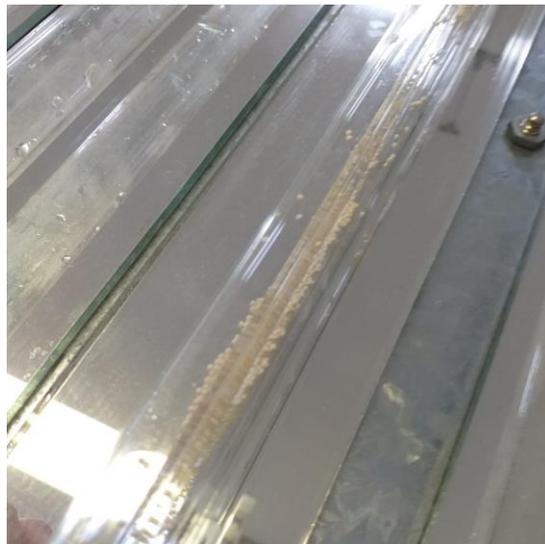
**Figura 1: Representação esquemática da câmara fotocatalítica.**

- 4) **Imobilização do fotocatalisador com melhor desempenho (imobilização em esferas de alginato):** o fotocatalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que apresentou o melhor desempenho nos testes de degradação fotocatalítica do paracetamol foi imobilizado em esferas de alginato. Cerca de  $8\text{ g}$  do fotocatalisador e  $8\text{ g}$  de alginato de sódio foram adicionados a  $400\text{ mL}$  de água destilada. A mistura foi agitada e após ser completamente homogeneizada foi gotejada em uma solução de  $\text{CaCl}_2$   $2\%$  ( $\text{m/v}$ ) para formação das esferas. Estas foram deixadas em repouso na solução de cloreto de cálcio durante  $24\text{ h}$  e então lavadas com água destilada e secas em estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por uma noite. As esferas secas foram armazenadas para realização de testes fotocatalíticos.
- 5) **Realização de testes de fotocatalise com fotocatalisador imobilizado:** testes fotocatalíticos em batelada foram conduzidos utilizando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  imobilizado em esferas de alginato como fotocatalisador. As condições utilizadas foram iguais às descritas no item 3. A massa de esferas empregada foi de cerca de  $0,55\text{ g}$  para cada  $250\text{ mL}$  de solução de paracetamol  $10\text{ mg/L}$ . Essa massa foi definida de modo a se manter a concentração de  $1\text{ g/L}$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na reação e considerando-se também a estimativa da massa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas esferas (cerca de  $45\%$   $\text{m/m}$ ), determinada por análise gravimétrica. Além disso, foi feita uma análise do efeito da matriz aquosa na eficiência de remoção fotocatalítica, comparando-se a matriz de água destilada com água contendo íons  $\text{Cl}^-$  (água de torneira). O pH medido da solução feita com água de torneira foi aproximadamente igual a  $7,2$ .
- 6) **Realização de testes em fluxo contínuo:** testes adicionais de degradação do paracetamol foram realizados em um protótipo desenvolvido para o estudo de processos fotocatalíticos em fluxo contínuo, já utilizado

anteriormente em outro trabalho [6] (Figura 2), que contem em seu interior 10 reatores tubulares de vidro borossilicato conectados em série e 5 lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo protetor. Considerando-se o volume total do reator, uma determinada massa de esferas de  $Nb_2O_5$ -alginato foi distribuída em 5 dos 10 tubos, de modo a manter a concentração de 1 g/L de  $Nb_2O_5$  (cerca de 1,64 g de esferas por reator). Os testes foram feitos utilizando-se uma solução de concentração 10 mg/L de paracetamol em uma vazão de 10 L/h. Amostras foram coletadas em intervalos de tempo fixo (22 min), que corresponde ao tempo de residência estimado do reator. A determinação da concentração de paracetamol nas amostras foi feita conforme descrito anteriormente (item 3).



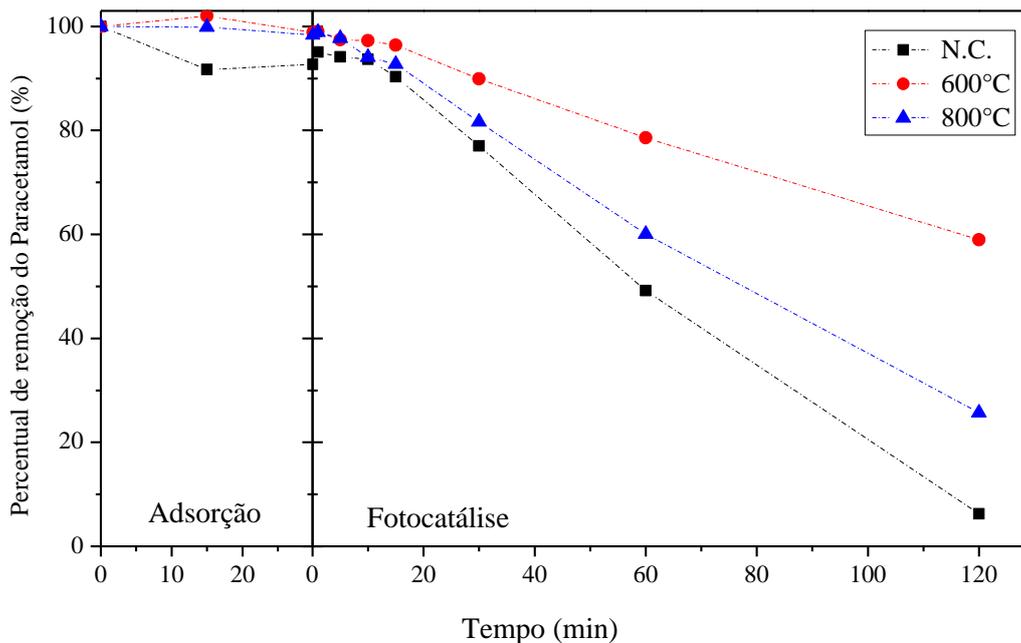
**Figura 2:** (a) Imagem do protótipo de fluxo contínuo reproduzido de Fidelis et al. (2020), e (b) vista superior dos reatores tubulares.



**Figura3:** Detalhe das esferas de  $Nb_2O_5$  imobilizado em alginato no interior do reator tubular antes do início dos testes.

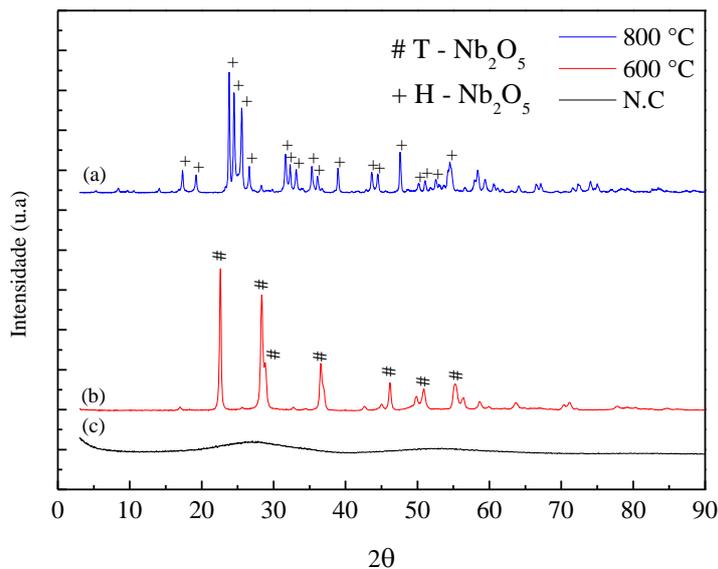
## RESULTADOS

Os resultados dos testes fotocatalíticos em batelada realizados com pentóxido de nióbio em suspensão (Figura 4) indicaram que o pentóxido de nióbio não calcinado (N.C.) apresentou o melhor percentual de remoção do paracetamol após 120 min de fotocatalise (cerca de 93,7%), seguido pelo  $Nb_2O_5$  calcinado a 800 °C (74,3%) e a 600 °C (41,0%). Com base nesse resultado, o  $Nb_2O_5$  N.C. foi selecionado para ser imobilizado em alginato.



**Figura 4: Resultados de remoção de Paracetamol em testes de adsorção no escuro (30min) seguidos de fotocatalise (120 min). Concentração de fotocatalisador: 1g/L; Temperatura: 30°C**

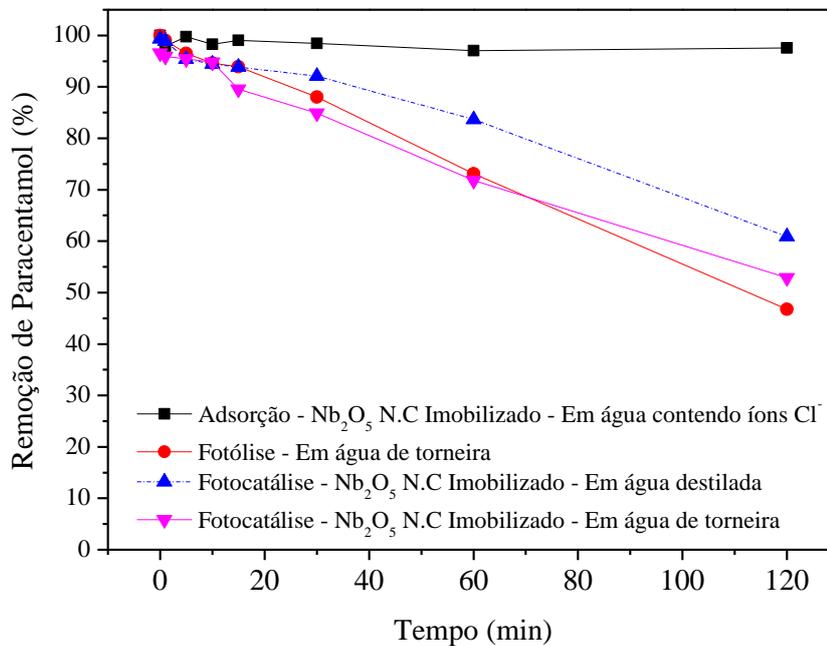
A caracterização por DRX do catalisador não calcinado e dos catalisadores calcinados a 600 °C e 800 °C (Figura 5) indicou que antes do tratamento térmico o material apresenta estrutura amorfa e após ser submetido a temperaturas mais elevadas se torna cristalino, apresentando a fase ortorrômbica (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a 600 °C e monoclinica (H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a 800 °C, sendo os difratogramas semelhantes aos obtidos por [9] e [10]. Além disso, os valores de área específica dos catalisadores indicaram uma drástica redução da área superficial do material com a calcinação, partindo de 182 m<sup>2</sup>/g no material não calcinado para 13 m<sup>2</sup>/g e 2 m<sup>2</sup>/g nos catalisadores calcinados a 600 e 800 °C, respectivamente.



**Figura 5: Difratogramas de raios-X obtidos para (a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado a 800 °C, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado a 600 °C e (c) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não calcinado.**

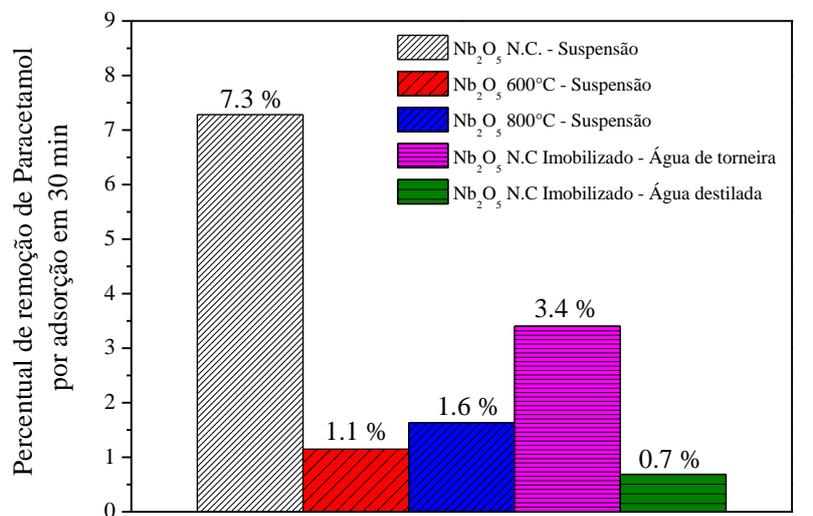
Nos testes em batelada utilizando Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> N.C. imobilizado em esferas de alginato (Figura 6) a máxima remoção obtida utilizando-se matriz de água destilada foi de cerca de 39,1% em 120 min de irradiação. Quando o teste foi repetido utilizando-se água com íons Cl<sup>-</sup> como matriz aquosa, observou-se um aumento na remoção do paracetamol, atingindo-se um percentual de 47,1% de remoção em 120 min. No teste de adsorção feito em condições similares (água contendo íons Cl<sup>-</sup>, mas com a lâmpada desligada) observou-se uma remoção

mínima de paracetamol, indicando o efeito da radiação no processo de degradação do contaminante. Entretanto, o teste fotólise realizado (íons  $\text{Cl}^-$ , lâmpada ligada, mas sem adição de esferas) indicou um elevado percentual de degradação de paracetamol (53,3%), valor superior ao obtido na presença de esferas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -alginato. Isso demonstra que não houve contribuição fotocatalítica significativa das esferas para remoção de paracetamol.



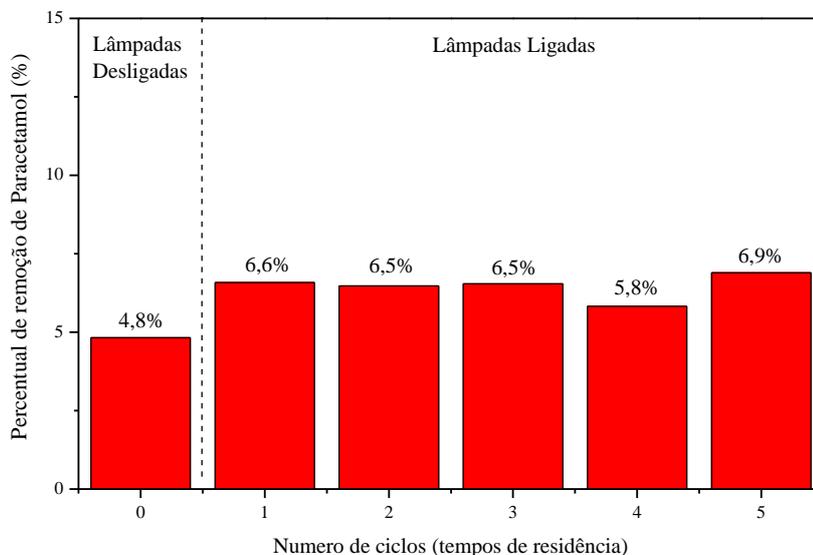
**Figura 6: Resultados de remoção de Paracetamol em testes de adsorção, fotólise e fotocatalise realizados em matriz de água contendo íons  $\text{Cl}^-$ .**

Outra análise feita diz respeito ao percentual de remoção de paracetamol por adsorção no escuro após 30 minutos de adição do fotocatalisador. Os resultados obtidos (Figura 7) indicaram cerca de 7% de remoção de paracetamol por adsorção em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  N.C. após 30 minutos de contato, enquanto que os catalisadores calcinados a 600 e 800 °C apresentaram percentuais de remoção consideravelmente menores (1,1 e 1,6 %, respectivamente). Na comparação da adsorção de paracetamol nas esferas em duas matrizes diferentes o que se observou foi que a água contendo íons  $\text{Cl}^-$  não foi favorável a adsorção do paracetamol na superfície do material.



**Figura 7: Comparação no percentual de remoção por adsorção**

Finalmente, nos testes realizados em fluxo contínuo, observou-se um percentual de remoção consideravelmente baixo. Antes das 5 lâmpadas serem ligadas, houve uma remoção de 4,8% de paracetamol, que pode ser atribuída ao processo de adsorção. Após as lâmpadas serem ligadas, houve um aumento no percentual de remoção, que apresentou um valor médio de 6,4% ao longo de 5 ciclos (tempos de residência completos) observados.



**Figura 8:** Testes realizados na planta piloto para degradação de paracetamol em água contendo íons  $\text{Cl}^-$

## ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Analisando-se os testes iniciais de fotocatalise empregando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em suspensão (Figura 4), constata-se o grande impacto da estrutura cristalina na atividade fotocatalítica do material. Observa-se que mesmo com uma grande redução da área superficial ( $S_{\text{BET,N.C.}}=182 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $S_{\text{BET,600}^\circ}=13 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $S_{\text{BET,800}^\circ}=2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) os catalisadores calcinados ainda mantiveram considerável capacidade de degradação do paracetamol, com destaque para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  calcinado a  $800^\circ\text{C}$  (74,3% de remoção em 120 min). Ainda assim, o catalisador que apresentou a maior atividade de remoção foi o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  N.C., que foi então selecionado para ser imobilizado. Outros trabalhos já identificaram o efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do pentóxido de nióbio. Falk et al.(2017), por exemplo, observaram que o catalisador composto por  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  foi o que apresentou maior atividade na degradação do azul de metileno, seguido pelo material calcinado a  $600$  e  $800^\circ\text{C}$ , situação inversa à presentemente observada [11]. Castro et al. (2016), por sua vez, obtiveram melhor resultado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  calcinado a  $450^\circ\text{C}$  para degradação de metilviologênio [12]

Após a imobilização, constatou-se a redução na eficiência do processo fotocatalítico. Esse comportamento presentemente observado pode ser atribuído à menor área de contato do catalisador disponível para reação, dado que grande parte do fotocatalisador imobilizado se encontra na região interior das esferas, estando apenas uma pequena parte presente na superfície das mesmas. Sendo assim, há maiores limitações para o processo fotocatalítico, em virtude de questões relacionadas aos fenômenos difusivos e de transferência de massa. Entretanto, a imobilização de fotocatalisadores não deixa de ser uma técnica interessante, dada a maior facilidade de separação e recuperação do catalisador ao final do processo [5]. Isso possibilita a simplificação e diminuição de custos do processo de fotocatalise, viabilizando sua aplicação prática em larga escala. Borges et al. (2015), por exemplo, obtiveram bons resultados com a aplicação de  $\text{TiO}_2$  suportado em esferas de vidro na degradação de paracetamol, atingindo remoções superiores a 40% na menor vazão testada em reator de leito empacotado, tendo como principal vantagem o fato de o fotocatalisador ficar confinado dentro do reator dispensando etapa de separação do fotocatalisador [5].

Quanto ao efeito da matriz, observou-se que a degradação do paracetamol foi favorecida em solução feita com água com íons  $\text{Cl}^-$ , dado que esta levou a remoção maior (47,1%) que a água destilada (39,1%) nos testes feitos com esferas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -alginato (Figura 6). Bianchi et al. (2017), ao estudarem o efeito da matriz aquosa na

fotocatálise do paracetamol, observaram um aumento de cerca de 7% na degradação do paracetamol por fotólise em água de torneira sob radiação UVA. Entretanto, essa matriz aquosa levou a uma menor degradação fotocatalítica e a uma maior persistência de intermediários, diminuindo a mineralização [13]. Isso indica um efeito prejudicial da água de torneira para o processo fotocatalítico, além de confirmar que a fotólise foi o principal fenômeno responsável pela degradação do paracetamol nos testes realizados com esferas (Figura 6), que apresentaram remoções iguais ou inferiores ao da fotólise em água contendo íons  $\text{Cl}^-$  (sem adição de esferas – Figura 6).

Já nos testes realizados no reator de fluxo contínuo, observou-se uma remoção bastante baixa do paracetamol (máx. de 6,9%, média de 6,4%), indicando a necessidade de melhorias no processo que viabilizem sua aplicação prática. A remoção observada antes das lâmpadas serem ligadas (cerca 4,8%) indica a ocorrência de adsorção do paracetamol nas esferas. Ao serem ligadas as lâmpadas, houve um aumento na remoção do poluente, que passou de 4,8 para 6,6%, sendo pouco significativo. Em trabalho anterior realizado no mesmo protótipo e utilizando  $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$  imobilizado em esferas de alginato na degradação de triclosan, foi possível atingir remoções elevadas de até 90% [6]. Isso indica o grande potencial do sistema em questão para aplicação do processo fotocatalítico de degradação de poluentes em fluxo contínuo. Considerando-se esse resultado anterior [6] e em face dos resultados presentemente obtidos, considera-se que a adaptação do processo para as demandas específicas do paracetamol, e eventualmente de outro poluente, possibilitaria atingir percentuais maiores de remoção em fluxo contínuo.

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Segundo os resultados do presente trabalho, o pentóxido de nióbio utilizado em suspensão (em forma de pó) se mostrou um fotocatalisador interessante para a degradação do paracetamol, sendo possível atingir quase 94% de remoção em 120 min de irradiação. Os testes demonstraram a forte influência da estrutura cristalina do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para sua atividade fotocatalítica, sendo que o material não calcinado apresentou a maior eficiência na remoção do composto em questão.

Ao ser imobilizado em esferas de alginato, porém, o fotocatalisador passou a apresentar atividade reduzida, sendo que a fotólise passou a ser o principal fenômeno responsável pela degradação do paracetamol. Além disso, o estudo feito sobre a influência da matriz aquosa indicou a interferência da água contendo íons  $\text{Cl}^-$  no processo de fotodegradação do composto.

A partir dos dados presentemente obtidos, é possível divisar diversas questões a serem aprimoradas com a finalidade de ser melhorar a eficiência de degradação fotocatalítica do paracetamol em sistema contínuo. Um dos pontos centrais diz respeito ao desenvolvimento de métodos alternativos de imobilização que permitam preservar ao máximo a eficiência do fotocatalisador em suspensão. Outra questão seria a aplicação de fotocatalisadores com atividade fotocatalítica em comprimentos de onda maiores que o do UV, que permitam um melhor aproveitamento da radiação luminosa utilizada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. Yang, L.E. Yu, M.B. Ray, Degradation of paracetamol in aqueous solutions by  $\text{TiO}_2$  photocatalysis, *Water Res.* 42 (2008) 3480–3488. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.023>.
- [2] L. Yang, L.E. Yu, M.B. Ray, Photocatalytic oxidation of paracetamol: Dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 460–465. <https://doi.org/10.1021/es8020099>.
- [3] O. Alvarado-Rolon, R. Natividad, J. Ramírez-García, J. Orozco-Velazco, J.A. Hernandez-Servin, A. Ramírez-Serrano, Kinetic modelling of paracetamol degradation by photocatalysis: Incorporating the competition for photons by the organic molecule and the photocatalyst, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 412 (2021) 113252. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113252>.
- [4] M.Z. Fidelis, E. Abreu, O. Dos Santos, E. Chaves, R. Brackmann, D. Dias, G. Lenzi, Experimental Design and Optimization of Triclosan and 2,8-Diclorodibenzeno-p-dioxina Degradation by the  $\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5/\text{UV}$  System, *Catalysts*. 9 (2019) 343. <https://doi.org/10.3390/catal9040343>.
- [5] M.E. Borges, D.M. García, T. Hernández, J.C. Ruiz-Morales, P. Esparza, Supported photocatalyst for removal of emerging contaminants from wastewater in a continuous packed-bed photoreactor configuration, *Catalysts*. 5 (2015) 77–87. <https://doi.org/10.3390/catal5010077>.
- [6] M.Z. Fidelis, E. Abreu, T.G. Josué, L.N.B. de Almeida, G.G. Lenzi, O.A.A. Dos Santos, Continuous

- process applied to degradation of triclosan and 2,8-dichlorodibenzene-p-dioxin, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10902-0>.
- [7] J.L. Diaz de Tuesta, G.F. Pantuzza, A.M.T. Silva, P. Praça, J.L. Faria, H.T. Gomes, Catalysts prepared with matured compost derived from mechanical-biological treatment plants for the wet peroxide oxidation of pollutants with different lipophilicity, *Catalysts*. 10 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.3390/catal10111243>.
- [8] A.S. Silva, M.S. Kalmakhanova, B.K. Massalimova, J. G. Sgorlon, H.T. Tuesta, Jose Luis Diaz de Gomes, Wet Peroxide Oxidation of Paracetamol Using Acid Activated and Fe/Co-Pillared Clay Catalysts Prepared from Natural Clays, *Catalysts*. 9 (2019) 705. <https://doi.org/10.3390/catal9090705>.
- [9] M.P.F. Graça, A. Meireles, C. Nico, M.A. Valente, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosize powders prepared by sol-gel-Structure, morphology and dielectric properties, *J. Alloys Compd.* 553 (2013) 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.128>.
- [10] G. Falk, M. Borlaf, T. Bendo, A.P. Novaes de Oliveira, J.B. Rodrigues Neto, R. Moreno, Colloidal Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Sols, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1968–1973. <https://doi.org/10.1111/jace.14217>.
- [11] G. Falk, M. Borlaf, M.J. López-Muñoz, J.C. Fariñas, J.B. Rodrigues Neto, R. Moreno, Microwave-assisted synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for photocatalytic application of nanopowders and thin films, *J. Mater. Res.* 32 (2017) 3271–3278. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.93>.
- [12] D.C. Castro, R.P. Cavalcante, J. Jorge, M.A.U. Martines, L.C.S. Oliveira, G.A. Casagrande, A. Machulek, Synthesis and characterization of mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its application for photocatalytic degradation of the herbicide methylviologen, *J. Braz. Chem. Soc.* 27 (2016) 303–313. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150244>.
- [13] C.L. Bianchi, B. Sacchi, C. Pirola, F. Demartin, G. Cerrato, S. Morandi, V. Capucci, Aspirin and paracetamol removal using a commercial micro-sized TiO<sub>2</sub> catalyst in deionized and tap water, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 12646–12654. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7781-z>.