



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

EDIANO DUARTE DE LIMA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERAS DE TiO₂/ALUMINA PARA
UTILIZAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

CAMPINA GRANDE

MAIO/2018

EDIANO DUARTE DE LIMA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERAS DE TiO₂/ALUMINA PARA
UTILIZAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia Ambiental da Universidade
Estadual da Paraíba.

ORIENTADOR: Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES

CAMPINA GRANDE

MAIO/2018

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

L732p Lima, Ediano Duarte de.
Produção e caracterização de esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ para utilização em fotocatalise heterogênea [manuscrito] : / Ediano Duarte de Lima. - 2018.
67 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação : Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Tratamento de efluentes.
3. Qualidade da água. I. Título

21. ed. CDD 628.3

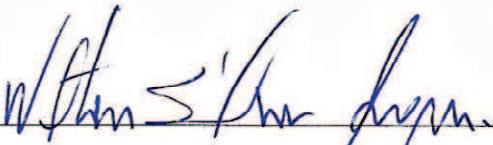
EDIANO DUARTE DE LIMA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERAS DE TiO₂/ALUMINA PARA
UTILIZAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

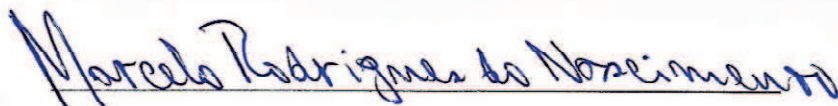
Aprovada em 30 de maio de 2018.

BANCA EXAMINADORA



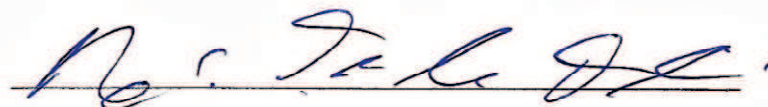
Prof. Dr. Wilton Silva Lopes (PPGCTA-UEPB)

(Orientador)



Prof. Dr. Marcelo Rodrigues do Nascimento (IFPB)

(Examinador externo)



Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira (UEPB)

(Examinador interno)

Dedico

Ao meu ***Deus***, toda a honra e glória pelo que Ele é.

Aos meus pais ***Jose Duarte Batista e Cleide Maria de Lima Duarte*** por sempre acreditarem e me incentivarem nos momentos mais difíceis.

A minha esposa ***Ayane Ribeiro de Oliveira Duarte*** por todo seu amor, carinho, compreensão, força e estar sempre ao meu lado nessa jornada.

Ao meu irmão ***Edgley Duarte de Lima*** pelo seu exemplo de caráter.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wilton Silva Lopes pelo seu exemplo, orientação, cooperação, incentivo e transmissão de conhecimento durante a realização deste trabalho.

À toda minha família, por me fazerem a pessoa que sou hoje e por sempre acreditarem que essa conquista seria possível.

Aos meus grandes amigos Gabriel, Fheliipe, Railson, Bruno e Anna Paula pelas palavras de apoio e grandes contribuições nesse trabalho.

Aos meus amigos do MCTA Amanda, Eliane, Vanderlei, Josivandro, Edilma e Catarina pelo apoio e dedicação.

À minha turma da Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental 2016.1.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba.

A todos da UEPB/CCT (professores, secretários e funcionários) que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação e realização desse trabalho.

RESUMO

Com o aumento da poluição dos corpos hídricos, devido principalmente ao desenvolvimento industrial, a qualidade das águas vem sendo cada vez mais discutida por pesquisadores de todo o mundo, uma vez que os tratamentos convencionais não removem substâncias de difícil degradação descartadas todos os dias de forma descontrolada e sem nenhuma preocupação. Dentre esses poluentes podemos citar dentre outros os solventes industriais, que podem agravar ainda mais a qualidade das águas. Dessa forma, os Processos Oxidativos Avançados (POA), em especial a fotocatalise heterogênea com TiO_2 , têm aparecido como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos e substâncias orgânicas recalcitrantes, presentes em efluentes aquosos em baixas concentrações, principalmente em razão da sua elevada eficiência na degradação química frente a substratos resistentes. O uso de fotocatalisadores suportados tem sido a estratégia preferencial na fotocatalise heterogênea, uma vez que a separação do material fotoativo do meio reacional é difícil e dispendiosa. E o formato esférico é preferencialmente desejado por apresentar a vantagem de uma melhor caracterização superficial, permitindo o estabelecimento de parâmetros geométricos úteis para reprodutibilidade do processo e para comparações. Neste trabalho, foram produzidas esferas de TiO_2 /Alumina para sua utilização em fotocatalise heterogênea. Para a preparação das esferas o método empregado foi o por geração de gotas, que consiste na preparação de um gel formado por hidróxido de alumínio e TiO_2 que foi misturado a uma solução viscosa composta por quitosana (molde) e ácido acético. Após a mistura completa do gel e da solução viscosa, foi obtida a solução precursora para a obtenção das esferas de TiO_2 /Alumina. A solução precursora foi gotejada em uma solução de amortecimento/coagulação composta por uma mistura heterogênea de duas fases: uma fina camada formada por cicloexano, que promove o amortecimento das esferas, e a fase de coagulação formada por uma solução 50% v/v de hidróxido de amônio e água destilada formando as esferas. Depois de produzidas, as esferas foram lavadas, secas e foram calcinadas à 700°C . As mesmas foram caracterizadas quanto à sua morfologia (MEV e EDS), DRX, massa e volume. A atividade fotocatalítica das esferas foi avaliada utilizando um reator fotocatalítico construído para degradar o líquido iônico Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio [EMIM][Cl]. Nos testes, foram obtidas degradações de até 52,84% que foram monitoradas através de CL-EM. As esferas utilizadas no primeiro ciclo foram secas, calcinadas e novamente reutilizadas em mais dois ciclos de ensaios de fotodegradação sem que passassem por qualquer processo de limpeza e mantendo sua atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, fotocatalise heterogênea, dióxido de titânio, esferas e Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio.

ABSTRACT

With the increasing pollution of water bodies, due mainly to industrial development, water quality has been increasingly being discussed by researchers around the world, since conventional treatments do not remove substances of difficult degradation discarded every day in a way uncontrolled and without any concern. Among these pollutants we can mention among others the industrial solvents, which can aggravate the water quality even more. Thus, Advanced Oxidative Processes (POA), in particular heterogeneous photocatalysis with TiO_2 , have appeared as an excellent alternative for the treatment of residues and recalcitrant organic substances present in aqueous effluents in low concentrations, mainly due to their high efficiency on chemical degradation against resistant substrates. The use of supported photocatalysts has been the preferred strategy in heterogeneous photocatalysis, since the separation of the photoactive material from the reaction medium is difficult and expensive. And the spherical shape is preferably desired because it has the advantage of a better surface characterization, allowing the establishment of geometric parameters useful for reproducibility of the process and for comparisons. In this work, TiO_2 /Alumina beads were produced for use in heterogeneous photocatalysis. For the preparation of the spheres the method used was the one per drops generation, which consists of the preparation of a gel formed by aluminum hydroxide and TiO_2 that was mixed to a viscous solution composed of chitosan (mold) and acetic acid. After complete mixing of the gel and the viscous solution, the precursor solution was obtained to obtain the TiO_2 /Alumina beads. The precursor solution was dripped into a buffer / coagulation solution composed of a heterogeneous two-phase mixture: a thin layer formed by cyclohexane, which promotes damping of the beads, and the coagulation phase formed by a 50% v/v solution of ammonium hydroxide and distilled water forming the beads. After being produced, the beads were washed, dried and calcined at 700°C . They were characterized by their morphology (MEV and EDS), DRX, mass and volume. The photocatalytic activity of the spheres was evaluated using a photocatalytic reactor constructed to degrade the ionic liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium chloride [EMIM][Cl]. In the tests, degradations of up to 52.84% were obtained which were monitored by LC-MS. The spheres used in the first cycle were dried, calcined and reused in two more cycles of photodegradation tests without undergoing any cleaning process and maintaining their photocatalytic activity.

Keywords: Advanced Oxidative Processes, heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, spheres and 1-Ethyl-3-Methylimidazolium chloride.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

POA	– Processos Oxidativos Avançados
OH•	– Radical Hidroxila
ng/L	– Nanogramas por litro
µg/L	– Microgramas por litro
mg/L	– Miligramas por litro
g/L	– Gramas por litro
BC	– Banda de condução
BV	– Banda de Valencia
US	– Ultrassom
m	– Metro
m ³	– Metro cúbico
mL	– Mililitro
L	– Litro
m/z	– Razão massa/carga
cm	– Centímetro
mm	– Milímetro
min	– Minuto
VOCs	– Volatile Organic Compounds
Lis	– Líquidos Iônicos
E ⁰	– Potencial elétrico
V	– Volt
eV	– Elétron-volt
mV	– Mili Volt
UV	– Ultravioleta
LD	– Limite de detecção
LQ	– Limite de quantificação
CV	– Coeficiente de variação
DP	– Desvio padrão
CA	– Coeficiente angular
e ⁻ _(bc)	– Elétron móvel
h ⁺ _(bv)	– Lacuna
[EMIM][Cl]	– Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio
Hv	– Fóton

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação dos reagentes usados na pesquisa.	35
Tabela 2. Parâmetros monitorados na operação do reator fotocatalítico.....	41
Tabela 3. Concentração dos padrões para a construção da curva analítica.	42
Tabela 4. Parâmetros de operação do CL e do EM para análise do Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio.	42
Tabela 5. Valores de concentração, área, média das injeções, desvio padrão e coeficiente de variação utilizados na análise da precisão em CL-EM.....	51
Tabela 6. Valores de concentração teórica, concentração experimental e exatidão.....	52
Tabela 7. Valores de concentrações de área para o cálculo do limite de detecção.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular de cátions orgânicos utilizados na síntese de líquidos iônicos.	19
Figura 2. Estrutura molecular do Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio.....	20
Figura 3. Diferença entre materiais condutores, semicondutores e não condutores. (DAVIS e HUANG, 1989).	23
Figura 4. Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO ₂ (SURI et al., 1993).....	26
Figura 5. Estruturas cristalinas do TiO ₂ : (a) anatase; (b) rutilo; (c) bruquita (CANDAL et al., 2001).....	27
Figura 6. Diagrama simplificado do processo Bayer para produção de hidróxido de alumínio e alumina a partir da bauxita. Adaptado (BUCHNER, 1989).	30
Figura 7. Diagrama de fase para aluminas calcinadas em diferentes temperaturas (SILVA, 2010).....	31
Figura 8. Preparação de esferas por gotejamento em óleo.	33
Figura 9. Estrutura montada para a conformação das esferas. (A) Bomba Peristáltica (B) Solução Precursora (C) Mangueira Siliconada (D) Solução de Amortecimento (E) Solução de coagulação (F) Barra Magnética (G) Agitador Magnético.....	38
Figura 10. Componentes principais do reator e suas dimensões. (A) Tubo de PVC (B) Lâmpada UV (C) Tubo de Quartzo.	39
Figura 11. Estrutura de funcionamento do reator em regime batelada. (A) Água de Estudo (B) Bomba (C) Conexão Inferior (D) Regulador de Voltagem (E) Tomada (F) Registro (G) Tubo de Quartzo (H) Lâmpadas UV (I) Disjuntores (J) Conexão Superior (L) Porta.	40
Figura 12. Esferas de TiO ₂ /Alumina após a conformação imagem (A) e calcinação imagem (B).....	44
Figura 13. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) imagens (A, B e C) e Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) imagens (D e E) das esferas TiO ₂ /Alumina.	46
Figura 14. DRX das esferas de TiO ₂ /Alumina.	47
Figura 15. Valores de mi/mf em função do pH.	48
Figura 16. Valores de pH inicial em função do pH final de cada solução.	49
Figura 17. Curva de calibração para [EMIM][Cl] em CL-EM.	50

Figura 18. Cinéticas de degradação de [EMIM][Cl] com esferas TiO ₂ /Alumina utilizadas uma, duas e três vezes.....	55
Figura 19. Valores de pH nas reações de degradação de [EMIM][Cl] com esferas TiO ₂ /Alumina utilizadas uma, duas e três vezes.	56
Figura 20. Valores de potencial redox nas reações de degradação de [EMIM][Cl] com esferas TiO ₂ /Alumina utilizadas uma, duas e três vezes.	56
Figura 21. Valores de condutividade nas reações de degradação de [EMIM][Cl] com esferas TiO ₂ /Alumina utilizadas uma, duas e três vezes.	57
Figura 22. Cinética de degradação do COT de Biftalato de Potássio utilizando diferentes concentrações de esferas de TiO ₂ /Alumina com e sem radiação.	66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Geral.....	15
2.2 Específicos.....	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 Recursos Hídricos	16
3.2 Industria e o meio ambiente.....	17
3.3 Processos Oxidativos Avançados	21
3.4 Fotocatálise Heterogênea com TiO ₂	24
3.5 Dióxido de Titânio.....	26
3.6 Imobilização do TiO ₂	28
3.7 Produção e sintetização das aluminas	29
3.8 Método de preparação de esferas por geração de gotas	32
3.9 Validação de Metodologias Analíticas	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 Reagentes utilizados na pesquisa	35
4.2 Água de estudo	35
4.3 Produção das esferas de TiO ₂ /Alumina	36
4.4 Caracterização das esferas de TiO ₂ /Alumina.....	38
4.4.2 Difractometria de Raios X (DRX)	39
4.5 Reator Fotocatalítico	39
4.6 Controle Analítico	41
4.6.1 CL-EM.....	41
4.6.2 Validação de método	42
4.7 Ensaios de degradação com esferas de TiO ₂ /Alumina.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 Produção e caracterização das esferas	44
5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) das esferas.....	45
5.1.2 Difractometria de Raios X (DRX) das esferas.....	46
5.1.3 Avaliação do desgaste e efeito do pH nas esferas	48
5.3 Ensaios de degradação.....	54
5.3.2 Teste de degradação do [EMIM][Cl] utilizando esferas de TiO ₂ /Alumina.....	54

5.4 Teste de recuperação das esferas.....	58
6 CONCLUSÕES.....	59
REFERÊNCIAS.....	60
ANEXOS.....	66

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a preocupação com os recursos hídricos vem aumentando consideravelmente, devido ao seu uso indiscriminável, encontrando sempre novas utilizações, sem avaliar as consequências ambientais em relação à quantidade e qualidade da água. Somada ao aumento populacional em escala mundial no último século, a intensidade da escassez aumentou em determinadas regiões do planeta, especialmente por fatores antrópicos ligados à ocupação do solo, à poluição e contaminação dos corpos de águas superficiais e subterrâneos (DE LA CORTE e PATACA, 2008). As questões relacionadas à qualidade das águas vêm sendo bastante discutidas, tendo em vista que se trata de um recurso natural imprescindível nas mais diversas atividades humanas e da natureza (CARVALHO, 2004).

Com o desenvolvimento industrial, a poluição da água tem se tornado mais maior, a composição da água residual das indústrias tem se tornado cada vez mais complexa com o aumento da diversidade dos produtos manufaturados, e estes são, frequentemente, poluentes biorecalcitrantes, substâncias sintéticas, poluentes orgânicos, solventes industriais, metais e corantes têxteis cujo a concentração e o tipo variam em grande extensão em função da demanda de consumo. A existência de poluentes pode causar alterações das propriedades físicas e químicas da água. Os problemas ambientais relacionados com contaminantes presentes nos recursos hídricos têm merecido muita atenção, já que estes podem causar problemas para vida aquática e humana (TORRES, 2013).

Com a grande poluição causada pelo homem e a deficiências nos processos convencionais de tratamento de água de abastecimento, novas tecnologias estão sendo cada vez mais estudadas (SOUZA, 2009). Dessa forma, os Processos Oxidativos Avançados (POA), em especial a fotocatalise heterogênea com TiO_2 , têm aparecido como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos e substâncias orgânicas recalcitrantes, presentes em efluentes aquosos em baixas concentrações (ng.L^{-1} e $\mu\text{g.L}^{-1}$), principalmente em razão da sua elevada eficiência na degradação química frente a substratos resistentes. Esses processos caracterizam-se por reações de oxidação química que utilizam o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) como agente oxidante para o tratamento de efluentes. (HUANG et al., 1993; SURI et al., 1993; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e mais utilizado na fotocatalise heterogênea para a degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes (WATTS et al., 1995). Por outro lado, a principal desvantagem deste método relaciona-se à

perda contínua do fotocatalisador e a elevação dos custos operacionais, dada a dificuldade de recuperação do TiO_2 da água tratada, uma vez que, sua forma comercial assemelha-se a um talco fino com baixa velocidade de sedimentação (STROYUK et al, 2015; OLIVEIRA et al., 2017), pode ainda ocorrer aglomeração do fotocatalisador que leva a uma diminuição na atividade. Estes problemas podem ser suavizados por meio da imobilização das partículas do catalisador sobre um suporte ou película fina e, ao mesmo tempo, melhorar a capacidade de reciclagem dos fotocatalisadores (FAN et al., 2011; RAZAK et al., 2014). Dessa forma, a imobilização do TiO_2 num suporte é uma forma de superar este problema, pois oferece facilidade de recuperação e reutilização. A utilização de alumina como suporte para a imobilização do TiO_2 vem sendo bastante estudado por causa da sua elevada área superficial, volume dos poros e atividades (SILVA, 2007; SILVA, 2010; BORGES et al., 2016).

Na imobilização do TiO_2 , o formato esférico é preferencialmente desejado por apresentar a vantagem de uma melhor caracterização superficial, permitindo o estabelecimento de parâmetros geométricos úteis para reprodutibilidade do processo e para comparações. Nesse contexto, a utilização do biopolímero quitosana como molde é de fundamental importância, pois a mesma apresenta grande disponibilidade, fonte renovável, é biodegradável e possui alto poder de adsorção, além de ser bastante empregada no formato de esferas e microesferas (PENICHE et al., 2003; GOY et al., 2004; TORRES, 2008). Para a produção de micro esferas, o principal método utilizado é por geração de gotas. Nesta técnica uma solução aquosa de algum precursor metálico e um polímero ou surfactante catiônicos são previamente preparados e misturados. As gotas podem ser geradas com um auxílio de uma seringa, uma bureta, conta gotas ou uma bomba peristáltica (RAJENDRAN e BHATTACHARYA, 1999; NASCIMENTO et al., 2008). Por isso, a preparação de esferas por geração de gotas utilizando TiO_2 como catalisador, alumina como suporte e quitosana como molde, mostra-se bastante promissor na preparação de materiais catalíticos para degradação de poluentes persistentes ao meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Produzir e caracterizar esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ para serem empregadas na fotocatalise heterogênea para degradação de poluentes orgânicos persistentes no meio ambiente.

2.2 Específicos

- Caracterizar as esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ empregadas na fotocatalise heterogênea e verificar a viabilidade de reuso.
- Desenvolver um reator fotocatalítico de baixo custo utilizado para o emprego das esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$.
- Validar um método de detecção e quantificação de Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio em água, através de CL-EM.
- Acompanhar a degradação do Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio empregando a fotocatalise heterogênea com esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Recursos Hídricos

A água é um recurso natural essencial para a manutenção da vida em nosso planeta. O controle da água permitiu que o homem começasse a plantar e criar animais para seu sustento, a gerar energia, e viver em maior conforto e melhor qualidade de vida. A humanidade tem seu desenvolvimento associado ao uso da água; uma evidência disto é o fato de que o homem sempre procurou morar próximo aos recursos hídricos.

Habitando as margens dos rios, regiões costeiras e insulares, as civilizações construíram seus impérios, construíram portos, lançaram seus dejetos, pontes, aquedutos, navegaram, lavaram os corpos, beberam suas águas, pescaram, contraíram doenças e acompanharam o fluxo de novos valores e conceitos, que assim como as correntes dos rios, foram modificando o próprio curso da história (SILVA, 1998; TORRES, 2013).

Na sociedade em que vivemos, a água passou a ser vista como recurso hídrico e não mais como um bem natural, disponível para a existência humana e das demais espécies. Passamos a usá-la indiscriminadamente, encontrando sempre novos usos, sem avaliar as consequências ambientais em relação à quantidade e qualidade da água. Somada ao aumento populacional em escala mundial no último século, a intensidade da escassez aumentou em determinadas regiões do planeta, especialmente por fatores antrópicos ligados à ocupação do solo, à poluição e contaminação dos corpos de águas superficiais e subterrâneos (DE LA CORTE e PATACA, 2008).

Em nossa sociedade, a exploração dos recursos naturais, dentre eles a água, de forma bastante agressiva e descontrolada, levou a uma crise socioambiental bastante profunda. Hoje deparamos com uma situação na qual estamos ameaçados por essa crise, que pode se tornar um dos mais graves problemas a serem enfrentados neste século. Crise essa embasada numa multiplicidade de aspectos – sociais, econômicos, culturais, tecnológicos e ambientais – retratados no aumento da pobreza, na falta de saneamento básico, na poluição dos rios e aquíferos, na derrubada das matas, na expansão agropecuária, na urbanização e industrialização, na ocupação das áreas de mananciais, na má gestão dos recursos hídricos disponíveis. Crise essa, deflagrada pela visão de mundo centrada no utilitarismo dos bens naturais (CARVALHO, 2004).

O Brasil dispõe de 14% de toda a água do planeta, entretanto, possui uma distribuição desigual do volume e disponibilidade de recursos hídricos: enquanto um habitante do Amazonas tem 700.000 m³ de água por ano disponíveis, um habitante da Região Metropolitana de São Paulo tem 280 m³ por ano disponíveis. Essa disparidade traz inúmeros problemas econômicos e sociais, especialmente levando-se em conta a disponibilidade/demanda e saúde humana na periferia das grandes regiões metropolitanas do Brasil: esse é um dos grandes problemas ambientais deste início de século XXI no Brasil. Portanto, saneamento básico, tratamento de esgotos, recuperação de infraestrutura e de mananciais são prioridades fundamentais no Brasil (TUNDISI, 2008).

3.2 Indústria e o meio ambiente

Os impactos no meio ambiente aumentaram consideravelmente após o início da industrialização, se processando com maior intensidade nas cidades do qual fazia parte. Convém ressaltar, no entanto, que eles também foram e são verificados em meios ambientes afastados das cidades, em decorrência da construção de grandes empreendimentos de engenharia, como usinas hidrelétricas, termoelétricas e termonucleares, da exploração mineral, da construção de ferrovias e rodovias, sempre motivadas pela própria industrialização (sem considerar os impactos causados pela agricultura, pecuária, silvicultura, caça e pesca) (LEAL et al., 2008).

Com o desenvolvimento industrial, a poluição da água e do ar tem se tornado mais severas, a composição da água residual das indústrias tem se tornado cada vez mais complexa com o aumento da diversidade dos produtos manufaturados, e estes são, frequentemente, poluentes biorecalcitrantes, substâncias sintéticas, poluentes orgânicos, metais e corantes têxteis cujo a concentração e o tipo variam em grande extensão em função da demanda de consumo. A maioria destes produtos tem sido encontrados como contaminantes da água ao longo dos anos. Tais poluentes são uma ameaça para a saúde humana e o ambiente circundante, devido à sua toxicidade e persistência após ser liberado no ambiente. A existências de poluentes pode causar alterações das propriedades físicas, químicas e biológicas da água. Os problemas ambientais relacionados com contaminantes presentes nos recursos hídricos têm merecido muita atenção, já que estes podem causar problemas para vida aquática e humana (TORRES, 2013).

A maior parte dos processos industriais são desperdiçados. Há países em quase metade dos resíduos perigosos pertencem à indústria química. Os resíduos quase sempre são despejados em aterros. Os aterros são buracos abertos no solo. Os aterros mais antigos são perigosos porque são misturados ao “calhas” e nem sequer há registos que foi ali despejado desperdícios, enquanto que agora os aterros são feitos de forma organizada sendo despejados em camadas. A limpeza destes locais ficará por muito dinheiro. As indústrias químicas mais ricas gastam muito dinheiro no controle dos seus desperdícios tóxicos. Antes do despejo, os resíduos são tratados de forma a que não sejam tão perigosos, mas há quem os recicle (LEAL et al., 2008).

Desde a revolução industrial no século XIX até os dias atuais, a atividade industrial é essencialmente uma das ações humanas que mais transforma o meio ambiente e social, seja para o desenvolvimento econômico ou (não) transformação de classes. Para atingir este fim, a atividade química sempre desempenhou papel fundamental em diferentes níveis da cadeia produtiva da indústria. Por exemplo, indústria de alimentos, fármacos, pesticidas, papel entre outros. Os resíduos gerados nestas atividades são, em grande parte, solventes orgânicos voláteis. Este termo é comumente conhecido na literatura especializada pela sigla VOCs (Volatile Organic Compounds). Os VOCs são extremamente tóxicos à saúde humana, sendo os hidrocarbonetos clorados os mais perigosos (MOHAMED et al., 2002).

A busca por solventes menos agressivos tem estimulado pesquisas para que os VOCs sejam substituídos gradativamente, no meio produtivo da indústria química. Os mais utilizados são: água, fluidos supercríticos, hidrocarbonetos perfluorados e líquidos iônicos. Os líquidos iônicos (LIs) são compostos orgânicos que são utilizados a temperatura ambiente. O que torna os LIs fortes candidatos frente aos VOCs são as suas vantagens: não inflamável, baixa pressão de vapor, pode ser reciclado, dispensa aquecimento uma vez que é líquido em temperatura ambiente, pode ser solubilizado em compostos orgânicos, inorgânicos ou polímeros, e permite controlar a acidez e basicidade (DOCHERTY e KULPA JR, 2005).

Os cátions mais utilizados na formação dos LIs são o imidazólio, piridínio, morfolínio, pirrolidínio e piperidíneo (OH, 2012). Por outro lado, os substituintes em R1 e R2 (ânions) são utilizados para moldar as propriedades finais destes solventes, como observado na Figura 1.

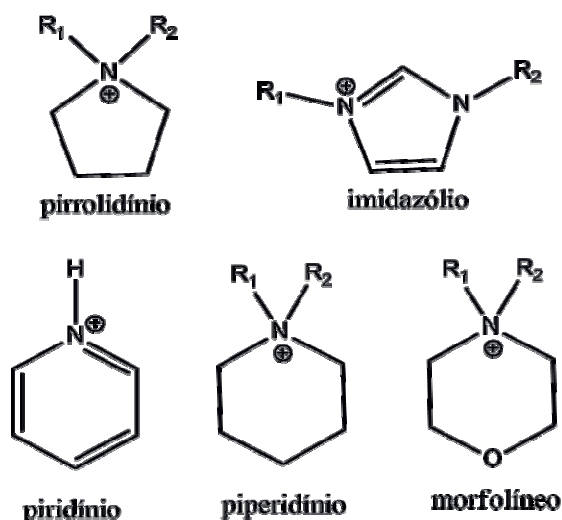


Figura 1. Estrutura molecular de cátions orgânicos utilizados na síntese de líquidos iônicos.

Os LIs são classificados de acordo com o seu comportamento químico em duas categorias: LIs apróticos, que apresentam cátions volumosos tais como imidazólio ou piridínio, cadeias alquílicas grandes e uma variedade de ânions tais como Cl⁻, Br⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [N(CN)₂]⁻ entre outros. Já os LIs próticos são formados por aminas substituídas como cátions e ácidos orgânicos com diferentes tamanhos de cadeias, por exemplo, ácido fórmico, propanoico, butanoico, pentanoico entre outros. Os LIs próticos naturalmente são menos agressivos ao meio ambiente, por se tratarem de compostos com baixo peso molecular e a não complexidade estrutural do compostos. Por outro lado, são extremamente estáveis e se descartados de forma descontrolada pode se tornar um poluente persistente no meio ambiente. Por isso, os LIs são considerados de difícil remoção em águas residuais (SILVA, 2004).

As pesquisas recentes tem dado atenção sobre a preparação de líquidos iônicos assimétricos, em temperatura ambiente, baseado em cátions N,N-dialquilimidazólio associado com uma variedade de ânions, por exemplo, cloreto ou metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio. A maioria destes compostos são solúveis em água e suas propriedades químicas variam com o tamanho da cadeia alquílica e o volume do ânion utilizado (GAO et al., 2014).

Os produtos que são produzidos utilizando o N,N-dialquilimidazólio, como intermediário ou diretamente em processos químicos são muitos. Na indústria farmacêutica é produzido as seguintes substâncias: metronidazol, clotrimazol, cetoconazol, ornidazol, flutrimazol, butoconazol, propenidazol entre outros. Na indústria de papel o Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio é utilizado como intermediário no processamento da celulose (BINDER e RAINES, 2010). Os efluentes industriais proveniente desta atividade industrial apresentam

valores elevados de carbono orgânico total (COT), devido ao alto teor de matéria orgânica recalcitrante. Os sistemas clássicos de tratamento (coagulação, floculação, decantação) não são suficientes para a eliminação dos LIs eventualmente presentes em águas naturais (SIEDLECKA et al., 2010). O descarte de líquidos iônicos na natureza pode trazer grandes problemas, uma vez que a estabilidade torna-os mais difícil de serem degradados (DOCHERTY e KULPA JR, 2005).

Uma avaliação adequada dos riscos dos líquidos iônicos no solo e no ambiente aquático (toxicidade) deve ser realizada e levada em consideração. O conhecimento do impacto das variações estruturais dos LIs em suas solubilidades em água é de importância em relação a aplicações futuras, para poder selecionar o processo apropriado para o tratamento de águas residuais e compreender seu destino ambiental. A perda de LIs na fase aquosa pode ser um fator importante para estimar os custos de reciclagem e tratamento de águas. Deve-se tomar a influência tanto do cátion e espécies de ânions em consideração (GAO et al., 2014).

A maioria das reações químicas, nos processos industriais, ocorrem em meio aquoso. Os compostos baseados em N,N-alkylimidazólio são solúveis em água, porém muito estáveis e de difícil degradação. Nesta linha, destaca-se o Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio, que tem sido usado com bastante frequência, em diferentes processos. Este líquido iônico é utilizado na extração de biomoléculas, por meio de sistemas aquosos bifásicos ou, na catálise, para síntese de biocombustíveis. Assim, este composto pode ocorrer nos efluentes industriais mesmo que em pequenas concentrações, necessitando, portanto, de metodologias para a sua recuperação ou degradação. A Figura 2 apresenta a estrutura molecular Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (OH, 2012).

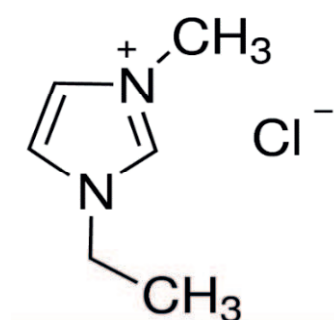


Figura 2. Estrutura molecular do Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio.

A recuperação do Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio em água torna-se inviável, uma vez que as concentrações são da ordem de mg e µg, necessitando, assim, a intervenção de

técnicas avançadas de tratamento. Os métodos mais utilizados para reciclar os LIs são: recuperação por adição de fase, campo de força e uso de barreira. Por outro lado, a remoção por degradação é a mais usada, por se tratar de um poluente persistente e presente em baixas concentrações. Os métodos de degradação são: Biodegradação e Processos oxidativos avançados (SIEDLECKA et al., 2010).

Algumas pesquisas para degradação de Lis estão sendo desenvolvidas, como a de Gao et al. (2014), que propôs um método de eletrolise de plasma para degradar LIs baseado em N,N-alquilimidazólio. Os autores concluíram que a eficiência da degradação está relacionado a estrutura molecular do ânion ligado ao cátion e que, a estabilidade reduz com o aumento da cadeia alquílica. Já Lima et al. (2016), utilizaram uma metodologia híbrida que mistura um sistema eletrolítico e POA-H₂O₂/UV, POA-H₂O₂/Fe²⁺ para estudar a degradação dos Cloretos de 1-etil-3-metilimidazólio e 1-butil-3-metilimidazólio.

Apesar destas pesquisas reportarem eficiência de mais de 90% de remoção, ainda é necessário desenvolver e validar metodologias com capacidade de detecção em baixas concentrações. Neste sentido, os processos oxidativos avançados tem demonstrado sua eficiência na degradação de diversos poluentes, por exemplo, pesticidas, hormônios, toxinas e fármacos (DOMÈNECH et al., 2001; RAMOS, 2017). O emprego desses processos no tratamento de soluções aquosas, que contém o contaminante emergente Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio é uma ferramenta eficaz, de baixo custo e de fácil execução (GARCIA-SEGURA et al., 2014).

3.3 Processos Oxidativos Avançados

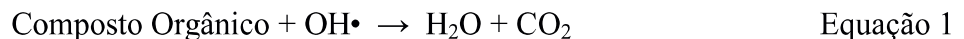
Nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm aparecido como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos e substâncias orgânicas recalcitrantes, presentes em efluentes aquosos em baixas concentrações (ng.L⁻¹ e µg.L⁻¹), principalmente em razão da sua elevada eficiência de degradação frente a substratos resistentes. Os mesmos são considerados como tecnologias limpas, pois não há formação de lodo e transferência de fase dos poluentes e, além disso, os produtos finais da reação são CO₂ e H₂O, íons inorgânicos e subprodutos menos tóxicos (HUANG et al., 1993; SURI et al., 1993; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; SOUZA, 2009).

Tais processos, embora façam uso de diferentes sistemas de reação, possuem a mesma característica química: a produção de radicais OH• (MUNTER, 2001). Os radicais OH• são espécies extraordinariamente reativas, atacam a maior parte das moléculas orgânicas com

constantes de velocidade geralmente na ordem de 10^6 - 10^9 $M^{-1} s^{-1}$ (HUANG et al., 1993; ANDREOZZI et al., 1999).

Os Processos Oxidativos Avançados caracterizam-se por reações de oxidação química que utilizam o radical hidroxila (OH^\bullet) como agente oxidante para o tratamento de efluentes. O potencial padrão de redução do radical hidroxila ($E^0 = 2,80$ V), muito superior ao dos oxidantes convencionais como ozônio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e cloro. Apenas o flúor possui potencial maior ($E^0 = 3,03$ V). Por isso, esse radical é bastante utilizado na oxidação de uma grande variedade de substâncias (DOMÈNECH, 2001; TIBURTIUS, 2005; ISECKE, 2015).

O radical livre hidroxila (OH^\bullet) apresenta uma seletividade muito baixa, degradando uma grande gama de compostos orgânicos, na grande maioria das vezes em água e gás carbônico (Eq. 1), sendo essa característica uma das principais vantagens de sua utilização no tratamento de efluentes. Porém, pesquisas mostram que é possível a formação de subprodutos tóxicos (ANDREOZZI et al., 1999; ISECKE, 2015).



Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. Os principais sistemas de POA são:

- Sistemas homogêneos com radiação (O_3/UV , H_2O_2/UV , Feixe de Elétrons, US, H_2O_2/US e UV/US).
- Sistemas homogêneos sem radiação (O_3/H_2O_2 , O_3/OH^- e H_2O_2/Fe^{2+} Fenton).
- Sistemas heterogêneos com radiação ($TiO_2/O_2/UV$ e $TiO_2/H_2O_2/UV$).

- Sistemas heterogêneos sem radiação (Eletro-Fenton).

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semicondutores (sólidos), substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química; as reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Esses sistemas podem ser classificados segundo a sua condutividade elétrica, sendo que existem três tipos distintos: os condutores, os semicondutores e os não condutores. Essa classificação pode ser explicada através da Teoria de Bandas. Em um sólido, os estados eletrônicos se tornam efetivamente numerosos, havendo vários estados possíveis (uma banda eletrônica). Desta forma, é possível explicar a condutividade, condutores e semicondutores (ISECKE, 2015). A Figura 3 apresenta a exemplificação dos três tipos de materiais.

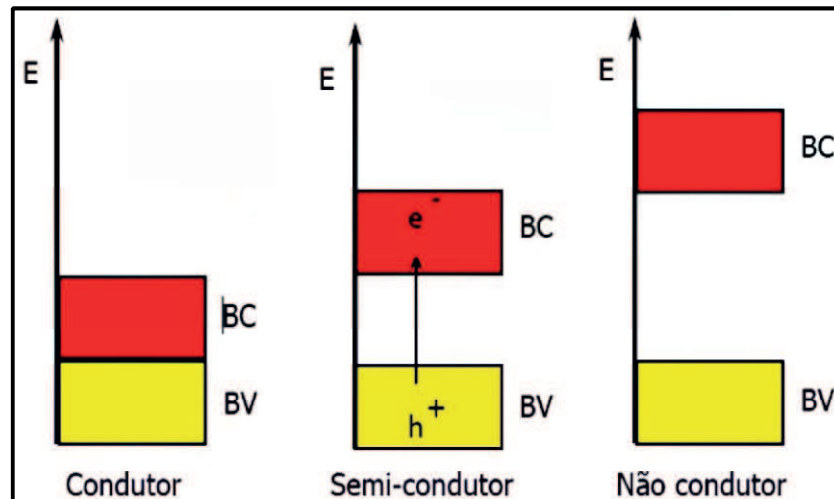


Figura 3. Diferença entre materiais condutores, semicondutores e não condutores. (DAVIS e HUANG, 1989).

Os semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (bv), no qual os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (bc), em que os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap”. A energia de “band-gap” é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia (DAVIS e HUANG, 1989; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os condutores, não apresentam descontinuidade nos níveis energéticos, ou seja, não há separação entre a banda de valência (bv) e a banda de condução (bc). Já os semicondutores são aqueles que apresentam descontinuidade energética entre as bandas de valência e de

condução, porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, gerando dessa forma, um par elétron/lacuna, conforme já foi visto anteriormente. Os não condutores apresentam uma descontinuidade energética muito grande entre as bandas de valência e condução, sendo dessa forma muito difícil a promoção eletrônica (DAVIS e HUANG, 1989).

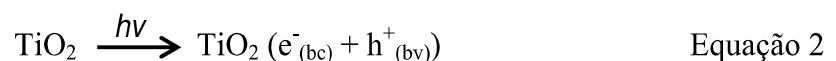
3.4 Fotocatálise Heterogênea com TiO₂

A fotocatalise heterogênea é um processo que se baseia na absorção direta ou indireta de energia radiante (visível ou UV), por um sólido (fotocatalisador heterogêneo, que é normalmente um semicondutor de banda larga). Na região interfacial entre o sólido excitado e a solução tem lugar as reações de destruição ou remoção de contaminantes, sem que o catalisador sofra alterações químicas (BAHNEMANN et al., 1984; WATTS et al., 1995; DOMÈNECH, 2001). A excitação do semicondutor pode ser de duas maneiras:

- Por excitação direta do semicondutor, de modo que ele absorverá fótons utilizados no processo.
- Por excitação inicial de moléculas absorvidas na superfície do catalisador, que por sua vez são capazes de injetar elétrons no semicondutor.

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea com TiO₂ tem se mostrado uma tecnologia promissora na oxidação/degradação de contaminantes orgânicos, visando o controle ambiental (CORDEIRO, 2004). Segundo Tiburtius (2005), esse processo é bastante explorado para a degradação de inúmeros poluentes orgânicos de relevância, encontrando êxito na degradação de derivados da gasolina.

Segundo Portela et al. (2007), partículas de TiO₂ podem absorver a radiação UV ($\lambda < 387$ nm) para criar elétrons móveis ($e^-_{(bc)}$) e lacunas ($h^+_{(bv)}$) na banda de condução (BC) e banda de valência (BV), respectivamente (Eq. 2).



As lacunas foto geradas na banda de valência migram para a superfície do TiO_2 e reagem com moléculas de água adsorvidas ou íons hidroxilas formando radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) (Eq. 3 e 4), que desempenham papel importante nas reações fotocatalíticas. As lacunas foto geradas e os radicais hidroxila oxidam moléculas orgânicas próximas a superfície do TiO_2 (PORTELA et al., 2007; NAKATA e FUJISHIMA, 2012).



Enquanto isso, elétrons na banda de condução participam nos processos de redução, moléculas de oxigênio adsorvidas podem capturar elétrons, produzindo espécies O_2^- , O , e O^- (Eq. 5-7) (PORTELA et al., 2007).



Propor um mecanismo na fotocatalise é uma tarefa difícil devido à quantidade de possibilidade de reações entre o par elétron/lacuna gerado e as espécies adsorvidas (água molecular, água dissociada, moléculas orgânicas, oxigênio, radicais, entre outros).

As espécies portadoras de cargas geradas ($\text{e}^-_{(\text{bc})}$ e $\text{h}^+_{(\text{bv})}$) formam sítios oxidantes e redutores que podem reagir com espécies doadoras ou receptoras de elétrons adsorvidas na superfície do semicondutor ou presentes na interface sólido-líquido. Se os elétrons e as lacunas não forem capturados em tempo, irão se recombinar com os outros dentro de nanossegundos, o que reduzirá a eficiência fotocatalítica do TiO_2 (PEDROZA et al., 2007; SHANG et al., 2003). Um mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2 é ilustrado na Figura 4.

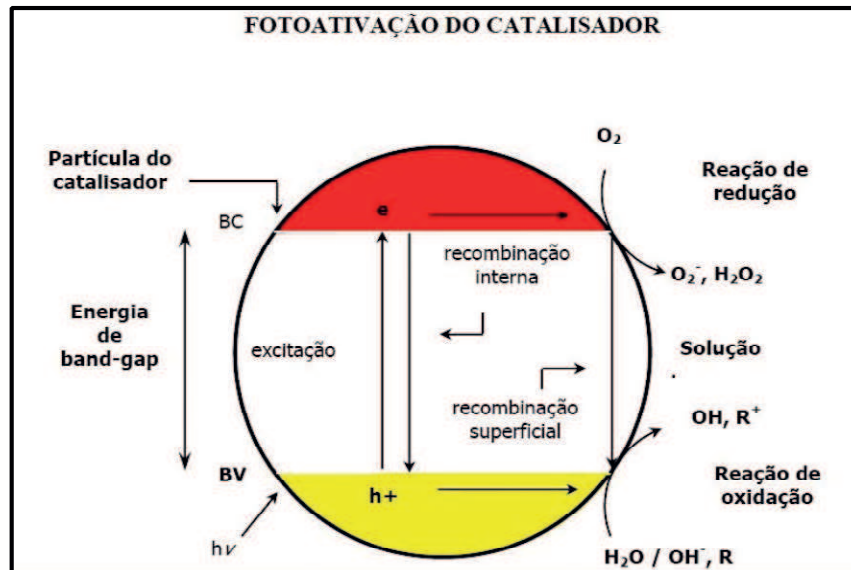


Figura 4. Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2 (SURI et al., 1993).

3.5 Dióxido de Titânio

Um dos caminhos para se produzir radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$) é através das reações com uma partícula de semicondutor. Na literatura são mencionados diversos trabalhos envolvendo vários catalisadores semicondutores, como TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , SiO_2 e Al_2O_3 (TANAKA e HIRANAGA, 1994) ou CdS , ZnS e V_2O_5 (MIHAYLOV et al., 1993). Entretanto, de todos eles, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e mais utilizado na fotocatalise heterogênea para a degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes (WATTS et al., 1995; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O TiO_2 é encontrado na forma de um pó ultrafino, com variação nos tamanhos das partículas de 50 a 100 nm. Levando em consideração a estrutura cristalina do TiO_2 , o mesmo pode se apresentar em três formas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Podem ser minerais naturais ou podem ser sintetizadas comercialmente. No entanto, somente as fases anatase e rutilo são produzidas na forma comercial. A forma anatase e brookita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável). A forma anatase é a que mais produz radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$), devido ao fato de essa configuração eletrônica ser capaz de adsorver o oxigênio, levando assim a uma alta taxa de recombinação de elétrons e a vacância (CANDAL et al., 2001; ISECKE, 2015). A Figura 5 apresenta as estruturas cristalinas do dióxido de titânio (TiO_2).

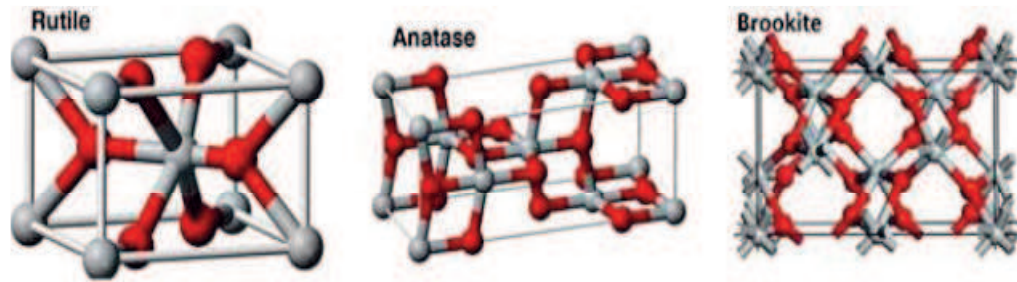


Figura 5. Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase; (b) rutilo; (c) bruquita (CANDAL et al., 2001).

Para que se tenha a atividade catalítica esperada, o sólido utilizado deve ser um semicondutor, já que os condutores dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados, energia esta, necessária para a utilização nas reações fotoquímicas (BRITO e PATERNIANI, 2008). Um bom semicondutor deve apresentar elevada área superficial, partículas de forma esférica, distribuição uniforme de tamanho de partículas e ausência de porosidade interna (GALVEZ et al., 2001). Desta forma, o dióxido de titânio (TiO_2) vem sendo bastante empregado nos experimentos de fotocatalise devido ao seu baixo custo, foto-estabilidade, não toxicidade, insolubilidade em água, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, a possibilidade de sua imobilização em alguns suportes e sua ativação através da luz solar (ANDREOZZI et al., 1999; DANIEL, 2001).

Este semicondutor possui um band gap de 3,2 eV, podendo ser excitado por radiação de relativamente baixa energia, como a radiação UV-A ($< 390 \text{ nm}$). Como estes comprimentos de onda fazem parte do espectro solar, a radiação solar pode ser usada à temperatura ambiente para a remoção dos elétrons de valência para a banda de condução do TiO_2 . Porém, a absorção do espectro solar pelo TiO_2 é da ordem de 5% (SALAZAR e IZÁIO FILHO, 2009). Dessa forma, em seu estado normal seus níveis de energia não são contínuos e, com isso, não conduz eletricidade. Entretanto, quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de “band-gap” (3.2 eV), ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxirredução, com absorção de espécies como H_2O , OH^- , O_2 e compostos orgânicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A maioria dos estudos utilizando o TiO_2 como fotocatalisador são realizados com o mesmo em suspensão e sob mistura completa, o que confere vantagens como maior área

superficial disponível para reação e minimização de resistências de transferência de massa. Por outro lado, a principal desvantagem deste método relaciona-se à perda contínua do fotocatalisador e a elevação dos custos operacionais, dada a dificuldade de recuperação do TiO_2 da água tratada, uma vez que, sua forma comercial assemelha-se a um talco fino com baixa velocidade de sedimentação (STROYUK et al, 2015; OLIVEIRA et al., 2017), pode ainda ocorrer aglomeração do fotocatalisador que leva a uma diminuição na atividade. Estes problemas podem ser suavizados por meio da imobilização das partículas do catalisador sobre um suporte ou película fina e, ao mesmo tempo, melhorar a capacidade de reciclagem dos fotocatalisadores (FAN et al., 2011; RAZAK et al., 2014).

3.6 Imobilização do TiO_2

A recuperação do TiO_2 após as reações é um dos grandes desafios da sua utilização em suspensão no tratamento fotocatalítico de efluentes, isso pelo fato do mesmo ser um pó muito fino (CRISTINO, 2011). A imobilização do TiO_2 num suporte é uma forma de superar este problema, pois oferece facilidade de recuperação e reutilização. Vários materiais inorgânicos já foram usados como suportes, tais como SiO_2 , Al_2O_3 , pérolas de vidro e carvão ativado. Recentemente, tem-se reportado a imobilização do TiO_2 em polímeros orgânicos naturais, ou biopolímeros, como alginato e quitosana na forma de filmes ou esferas bem como a sua aplicação em fotocatalise. O uso do fotocatalisador suportado, por sua vez, apresenta algumas vantagens, como não precisar ser recuperado no final do processo, além de um manuseio mais fácil, uma vez que sua forma comercial se assemelha a um talco branco e fino. Pesquisas sobre o uso de macromoléculas de polissacarídeos na área de química de materiais têm apontado recentemente para o uso de microesferas como suporte poroso para materiais híbridos com uma especial ênfase na área de catálise e nanotecnologias (TEA e LEE, 2005; TORRES, 2013).

Na imobilização do TiO_2 , inúmeros tipos de nanocompósitos de polímero/ TiO_2 têm sido preparados pela simples mistura das nanopartículas de TiO_2 na matriz polimérica. A quitosana tem sido usada para imobilização de TiO_2 em monolitos 3D, em membranas e filmes suportados por vidro, mas essas técnicas são demoradas e dispendiosas, necessitando de rigoroso controle no processo. Estruturas 3D de quitosana também têm sido usadas na imobilização de hidroxiapatita em membranas de troca iônica, na síntese de nanocápsulas com TiO_2 para uso em proteção solar, além da imobilização de TiO_2 (SUWANCHAWALIT et al., 2009; YANG et al., 2009).

Este polissacarídeo também pode ser utilizado no suporte de diversos materiais, como ZnO, Au, CeO₂, para biosensoriamento e adesão de biomoléculas, mas pouco tem se estudado sobre a imobilização de TiO₂ em esferas para uso em fotocatalise. A quitosana no formato de esferas e microesferas têm sido produzida e amplamente empregada em diversas áreas de biotecnologia, principalmente em veículos de transporte e liberação controlada de fármacos ou substâncias no organismo e também para suportar paládio, o qual age como catalisador em reações orgânicas. O formato esférico é preferencialmente desejado por apresentar a vantagem de uma melhor caracterização superficial, permitindo o estabelecimento de parâmetros geométricos úteis para reprodutibilidade do processo e para comparações. Devido a todas as propriedades atrativas de adsorção da quitosana e as eficientes propriedades fotocatalíticas do TiO₂, a junção desses dois materiais na forma esférica se torna promissor para uso em fotocatalise heterogênea em meio aquoso (PENICHE et al., 2003; GOY et al., 2004; TORRES, 2008). Porém, a durabilidade e atividade de um catalisador também são bastante relevantes, uma vez que, estão relacionadas com a densidade de empacotamento, área superficial e suas propriedades químicas. Dessa maneira, a morfologia do catalisador ou suporte catalítico é de suma importância no seu desempenho reacional. Catalisadores com morfologia esférica são bastante utilizados em leitos turbulentos, limitando, assim perdas do material por atrito. Já em um leito fixo podem ser utilizados catalisadores na forma de pastilhas, extrudados cilíndricos ou esferas, desde que apresentem elevada resistência mecânica à compressão (PEREGO e VILLA, 1997; SILVA, 2010).

3.7 Produção e sintetização das aluminas

Existem diversas processos para a obtenção da alumina, sendo a bauxita o principal minério na produção de alumina e alumínio metálico. Durante muito tempo a alumina foi obtida pelo processo de Lê Chatelier. Neste método, a bauxita era submetida ao aquecimento, juntamente com Na₂CO₃ a 1200°C, seguido da remoção dos aluminatos com água, precipitação do Al(OH)₃ pela passagem do CO₂ e por fim o produto final era filtrado, seco e limpo (SILVA, 2010). Devido ao elevado custo deste processo, o austríaco Karl Josef Bayer desenvolveu e patenteou um método mais barato, que ganhou destaque e até hoje é o mais usado na preparação industrial da alumina (BUCHNER, 1989; CONSTANTINO et al., 2002). A Figura 6 mostra um esquema simplificado desse processo.

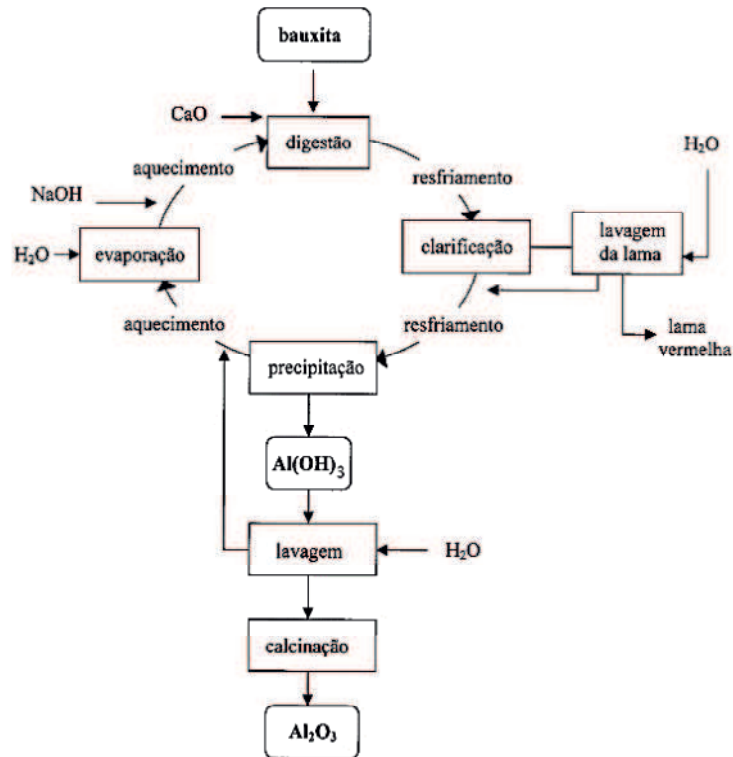


Figura 6. Diagrama simplificado do processo Bayer para produção de hidróxido de alumínio e alumina a partir da bauxita. Adaptado (BUCHNER, 1989).

A alumina apresenta excelentes características para suporte de catalisadores, pois os meios suportes devem ser substratos porosos e com grande capacidade de adsorção a fim de promover um aumento na área superficial, uma maior estabilidade térmica na transformação das fases cristalinas, e uma diminuição da densidade do catalisador, podendo promover assim uma maior interação fotocatalisador/poluinte (SALEIRO et al., 2010). Logo, a alumina vêm sendo bastante utilizada para este fim, pois após a imobilização do TiO_2 com o aumento da área superficial existirá maior disponibilidade do número de sítios ativos do TiO_2 no qual o acceptor e o doador de elétrons são adsorvidos e participam da reação (SILVA, 2007; BORGES et al., 2016).

A sinterização é um processo técnico usado para produzir materiais com propriedades bem definidas como, por exemplo, controle de porosidade, densidade de empacotamento e volume de poros. Durante o processo de sinterização as partículas crescem e se coalescem até formarem pescoços. Os interstícios formados entre as partículas dão origem a um poro que, ao longo do processo tornam-se cada vez menores e mais esféricos. O processo de sinterização em materiais exerce uma função primordial na característica final do mesmo, sendo dividido em duas categorias: (a) variáveis que estão relacionados às condições iniciais e (b) variáveis

que estão relacionadas às condições de sinterização do material (KANG, 2005; MACIEL et al., 2005).

- Estas dependem do aspecto, do tamanho das partículas, da distribuição de tamanho e da aglomeração do pó; dependem também da composição química, das impurezas presentes, da estequiometria e da homogeneidade.
- Estas dependem da temperatura, do tempo, da pressão, da atmosfera, da razão de aquecimento e da razão de esfriamento ao qual o material é submetido.

A alumina é comumente aplicada em catálise heterogênea. Assim, os precursores preparados por rotas químicas ou comerciais, devem ser calcinados, para que o hidróxido de alumínio sintetizado possa passar por uma série de transformações estruturais até chegar à forma termodinamicamente mais estável deste material, a fase α - Al_2O_3 . Por apresentar área superficial muito baixa e ser um material não poroso, esta fase não tem aplicação na catálise. As aluminas que apresentam atividade catalítica ocorrem em uma faixa de temperatura de 400-800 °C (CHORKENDORFF, 2003; SILVA, 2010). A fase da alumina de maior interesse para a catálise é a γ - Al_2O_3 , pois apresenta propriedades estruturais que são consideradas importantes nesta área, como por exemplo, área superficial elevada. Na Figura 7, observa-se que a característica final da alumina obtida depende da rota de síntese adotada; dos precursores usados na sua formulação e por fim da temperatura de calcinação a qual a mesma é submetida.

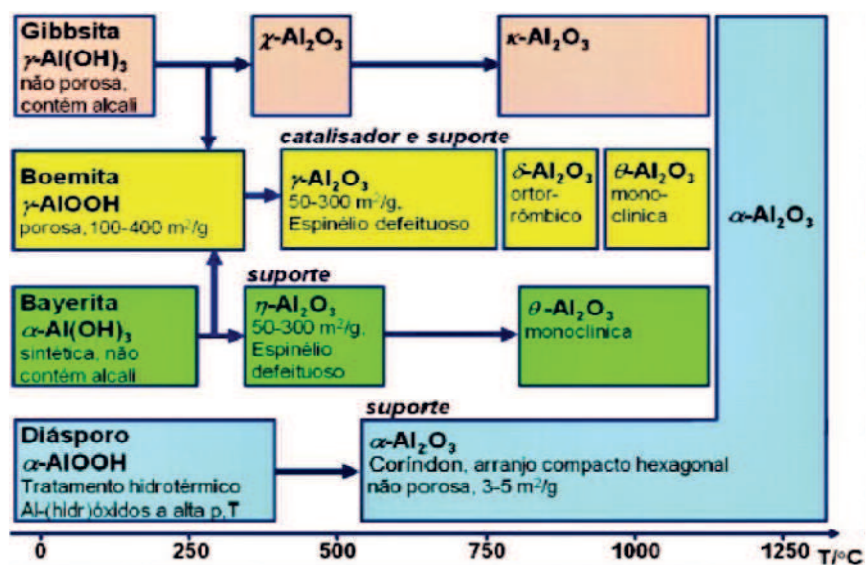


Figura 7. Diagrama de fase para aluminas calcinadas em diferentes temperaturas (SILVA, 2010).

3.8 Método de preparação de esferas por geração de gotas

Há na literatura um grande número de artigos que descrevem a preparação de materiais com morfologia esférica, e são geralmente utilizados em reações catalíticas (como adsorventes, como agentes dessecantes), usados em sistemas que envolvem a liberação controlada de fármacos, na remoção de metais pesados e como suporte catalítico (PALKAR, 1999; PALKAR, 2001). Os principais métodos para o preparo das esferas são: geração de gotas, *Spray Drayer*, emulsificação-*evaporação* do solvente e Sol-emulsão-gel. Dentre esses métodos, o de preparação por geração de gotas é bastante utilizado para a produção de esferas. Nesta técnica uma solução aquosa de algum precursor metálico e um polímero ou surfactante catiônicos são previamente preparados e misturados. As gotas podem ser geradas com um auxílio de uma seringa, uma bureta, conta gotas ou uma bomba peristáltica. A reprodutibilidade de esferas homogêneas por esse método depende da viscosidade da solução final, do fluxo de gotejamento e da solução coagulante (RAJENDRAN e BHATTACHARYA, 1999; NASCIMENTO, 2008).

A solução coagulante é parte importante no processo de produção, esta deve ser capaz de gelificar as esferas em sua forma inicial. As soluções nas quais as esferas são formadas devem possuir, na superfície, um líquido orgânico capaz de evitar que as esferas formadas fiquem aglomeradas como, por exemplo, uma mistura de hidrocarbonetos. Polímeros e surfactantes catiônicos são os mais adequados para esta etapa do processo, em seguida uma solução com excesso de cargas negativas (NaOH ou NH₄OH) promove a neutralização das cargas positivas e desta forma, esferas com características específicas são formadas (SILVA, 2010). A Figura 8 representa a técnica de geração de gotas utilizada por Wang e Lin (1998), que prepararam esferas homogêneas de CuO/ γ -Al₂O₃.

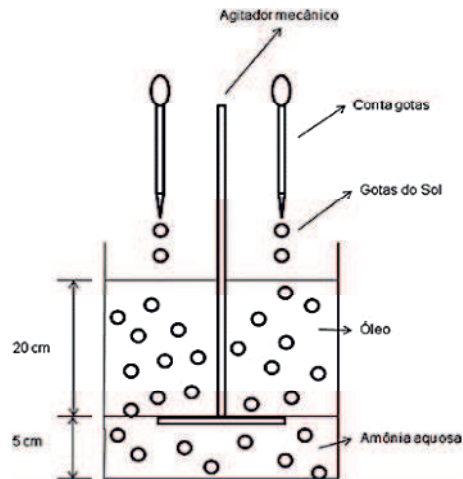


Figura 8. Preparação de esferas por gotejamento em óleo.

Dessa forma, a preparação de esferas por geração de gotas utilizando TiO_2 como catalisador, alumina como suporte e quitosana como molde, mostra-se bastante promissor na preparação de materiais catalíticos para degradação de poluentes persistentes ao meio ambiente. Isso se deve a sua elevada área superficial, atividade catalítica e volume de poros.

3.9 Validação de Metodologias Analíticas

A necessidade de dados analíticos confiáveis, que são garantidos através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, nos permitem evitar conclusões errôneas de vários estudos que nos levam a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação (PEREZ, 2010).

A validação de um método analítico é definida como um processo segundo o qual se estabelece, através de ensaios laboratoriais, que o desempenho do método obedece aos requisitos da aplicação analítica. É um aspecto crucial para garantir a qualidade analítica desse método e implementar um sistema de controle de qualidade em qualquer laboratório analítico (LEITE, 2011).

O objetivo da validação do método é garantir que a metodologia analítica seja exata, precisa, estável, reprodutível e flexível sobre uma faixa específica de uma substância em análise. Segundo Mendes (2011), Isso ocorre pela necessidade de uniformizar os critérios utilizados com o fim de demonstrar que um método de ensaio, nas condições em que é praticado tem as características necessárias para assegurar a obtenção de resultados com a qualidade exigida.

Segundo a ANVISA (2003), no caso de metodologia analítica não descrita em farmacopeias ou formulários oficiais, devidamente reconhecidos pela ANVISA, deverá ser validada, pois a validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Para tanto, deve apresentar especificidade, linearidade, intervalo, precisão, sensibilidade, limite de quantificação, exatidão, adequada à análise. O INMETRO (2011) cita ainda a faixa de trabalho.

4 MATERIAL E MÉTODOS

As atividades desta pesquisa foram desenvolvidas no Laboratório de Química Sanitária Ambiental (LAQUISA), que está situado nas dependências da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba, localizada na cidade de Campina Grande-PB.

4.1 Reagentes utilizados na pesquisa

Os reagentes usados na pesquisa foram adquiridos de diferentes fabricantes, sendo utilizados sem prévia purificação (Tabela 1).

Tabela 1. Relação dos reagentes usados na pesquisa.

Fórmula	Nome	Pureza (%)	Fabricante
NH ₄ OH	Hidróxido de Amônio	28-30	Vetec
HNO ₃	Ácido Nítrico	67,5-70	Quimex
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de Alumínio	≤100	Sigma-Aldrich
(C ₆ H ₁₁ O ₄ N) _n	Quitossana	97-99	Sigma-Aldrich
CH ₃ COOH	Ácido Acético	99	Quimex
CH ₂ O ₂	Ácido Fórmico	85	Merck
TiO ₂	Dióxido de Titânio	99,5	Sigma-Aldrich
C ₆ H ₁₂	Ciclohexano	99,5	Vetec
C ₈ H ₅ KO ₄	Biftalato de Potássio	99,5	Vetec
C ₆ H ₁₁ ClN ₂	Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio	98	Sigma-Aldrich

4.2 Água de estudo

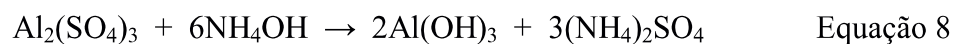
Para o preparo das águas de estudo (AE) foi utilizada como matriz a água destilada (evita a interferência de outros contaminantes), produzida no Laboratório de Química Sanitária e Ambiental (LAQUISA). A água destilada não contém o princípio ativo do líquido iônico Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio [EMIM][Cl] com fórmula molecular C₆H₁₁ClN₂, pureza de 98% HPLC e número CAS: 65039-09-0 da marca Sigma-Aldrich®. Desta forma, essa substância foi utilizada para a preparação da água de estudo, simulando uma contaminação.

4.3 Produção das esferas de TiO₂/Alumina

Para a produção das esferas de TiO₂ suportadas em alumina foram necessárias seis etapas, o método desenvolvido foi baseado na técnica de geração de gotas utilizada por Wang e Lin (1998), que prepararam esferas homogêneas de CuO/ γ -Al₂O₃. O processo é descrito nos parágrafos a seguir.

- Etapa 1: Preparo do gel.

Para o preparo do gel, 5,13 g de sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) foram dissolvidos em 30 mL de água destilada. Em seguida, 7,5 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) foram adicionados a esta solução que então é centrifugada a 5000 RPM por 15 minutos. Depois de centrifugada, foram obtidas duas fases: um sobrenadante líquido e um concentrado na forma de gel (Eq. 8), o sobrenadante composto por sulfato de amônio é descartado, e o gel que correspondente ao hidróxido de alumínio passa por um processo de lavagem.



- Etapa 2: Lavagem do gel.

O gel obtido foi misturado com 20 mL de água destilada e centrifugado, o sobrenadante é novamente desprezado. Este processo corresponde à lavagem do gel para retirar o excesso de hidróxido de amônio, sendo executado mais três vezes.

- Etapa 3: Preparo da solução viscosa.

A preparação da solução viscosa foi necessária, pois a mesma foi responsável por auxiliar na mistura entre o gel e o TiO₂. O preparo compreende na adição de 0,875 g de quitosana (molde) em 50 mL de ácido acético (CH₃COOH) à 5% v/v. Esta mistura

permaneceu sob homogeneização de um agitador magnético por 20 minutos, o que possibilitou a obtenção de uma solução viscosa.

- Etapa 4: Preparo da solução precursora de TiO_2 /Alumina para esferas.

Ao gel obtido foram misturados 1,5 g de TiO_2 e 150 μL de ácido nítrico (PA), e então a solução viscosa foi adicionada até a obtenção de um volume final de 30 mL. Esta nova mistura é a solução precursora para obtenção das esferas de TiO_2 suportado em alumina.

- Etapa 5: Preparo da solução amortecimento/coagulação para conformação das esferas.

Para obtenção das esferas de TiO_2 /Alumina, a solução precursora $\text{TiO}_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ foi gotejada em uma mistura que permite o amortecimento da gota e em seguida coagulação para formação da esfera. A solução de amortecimento/coagulação foi preparada em um béquer de 500 mL e compreende uma mistura heterogênea de duas fases: uma fina camada formada por 6 mL de cicloexano, que promove o amortecimento das esferas, e a fase de coagulação formada por 300 mL de uma solução 15% v/v de hidróxido de amônio e água destilada.

- Etapa 6: Conformação, secagem e calcinação das esferas.

O gotejamento foi realizado conforme a Figura 9, em que é mostrado o processo de conformação das esferas a partir da solução base.

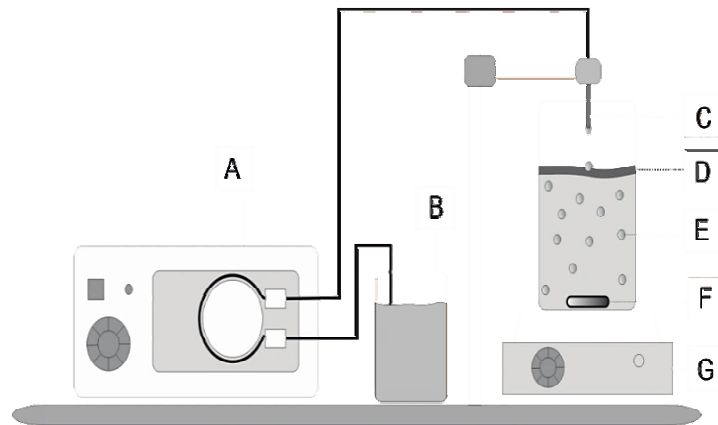


Figura 9. Estrutura montada para a conformação das esferas. (A) Bomba Peristáltica (B) Solução Precursora (C) Mangueira Siliconada (D) Solução de Amortecimento (E) Solução de coagulação (F) Barra Magnética (G) Agitador Magnético.

A figura (9A) representa a bomba peristáltica, que bombeia a solução precursora de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ (Figura 9B), através de uma mangueira siliconada de 1,1 mm de diâmetro (Figura 9C), a uma distância de 3 cm da superfície da mistura de amortecimento/coagulação como são mostradas nas figuras 9D e 9E respectivamente. Ao caírem na mistura de amortecimento/coagulação, são utilizados uma barra magnética (Figura 9F) e um agitador magnético (Figura 9G), para auxiliarem no processo de conformação das esferas, mantendo a mistura em constante movimento e evitando que as esferas caiam uma sobre as outras.

Após gotejamento de toda solução base, as esferas foram recolhidas através de uma peneira, dispostas em placas de Petri, e levadas para estufa a 100 °C por 24 horas. Decorrido o tempo de secagem, as esferas seguiram para mufla, onde foram calcinadas a 700 °C por 2 horas.

4.4 Caracterização das esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$

Para a caracterização das esferas foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) e Difratometria de Raios X (DRX) para determinação das propriedades cristalográficas de composição das esferas. Também foram realizadas medidas de massa, diâmetro, volume e viscosidade. Além avaliar a influência que o pH tem sobre as esferas.

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (MEV-EDS)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (MEV-EDS) foi realizada no equipamento TM-1000, marca Hitachi

com tensão de aceleração de 15 Kv e Software TM 1000. O software utilizado no EDS foi o Quantax50. Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais – CERTEBIO/UFCG.

4.4.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A Difractometria de Raios X (DRX) foi realizada no Difratorômetro modelo D-2 Phaser da marca Bruker, com passo de 0,02 e ângulo de 10-100°. O detector utilizado foi Lynxeye e a sua abertura foi de 5,8° (197 canais). Este experimento foi realizado no Instituto Nacional do Semiárido - INSA

4.5 Reator Fotocatalítico

Foi produzido um reator fotocatalítico, que será empregado nas reações de fotocatalise heterogênea com esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$. O mesmo será projetado para operar em regime de batelada. Na Figura 10, observam-se os componentes principais e as dimensões que constituem o reator.

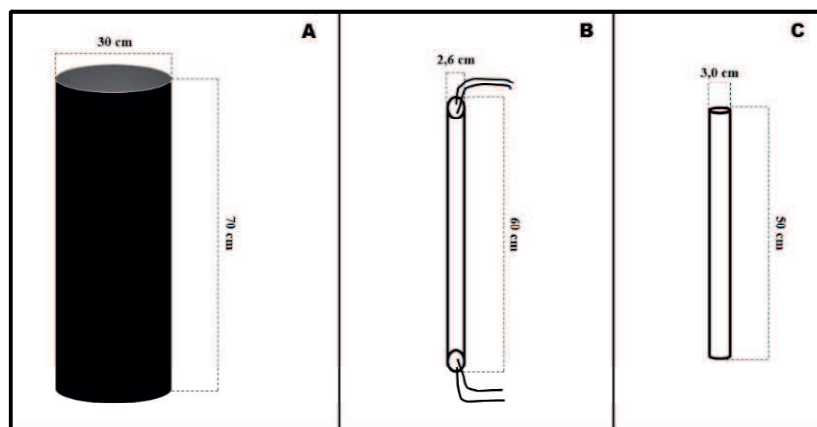


Figura 10. Componentes principais do reator e suas dimensões. (A) Tubo de PVC (B) Lâmpada UV (C) Tubo de Quartzo.

Na Figura (10-A) pode se observar que o reator com estrutura externa de PVC possui 70 cm de altura e 30 cm de diâmetro. No centro do reator ficará um tubo de quartzo (Figura 10-C) com altura de 50 cm e diâmetro de 3 cm, que terá em seu perímetro 4 lâmpadas UV (Figura 10-B) com 20 W de potência cada, as lâmpadas possuem comprimento de 60 cm e diâmetro 2,6 cm. A distância entre cada lâmpada será de 12 cm, e a distância para o tudo de quartzo será de 7 cm. A Figura 11 apresenta as estruturas de operação do reator em regime batelada.

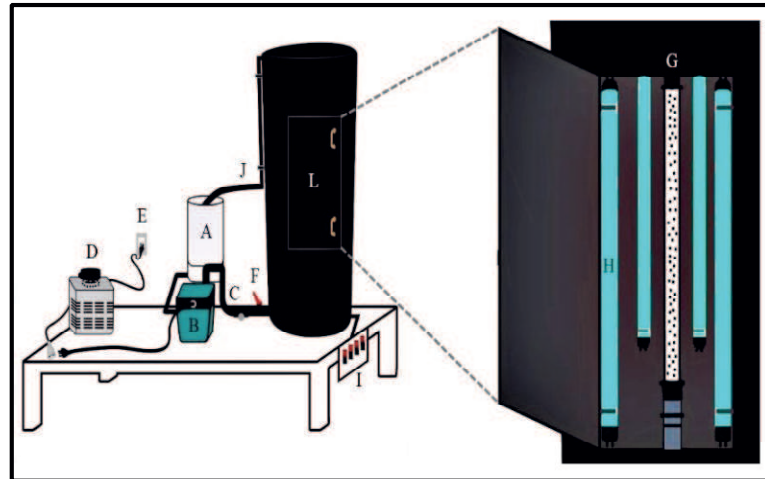


Figura 11. Estrutura de funcionamento do reator em regime batelada. (A) Água de Estudo (B) Bomba (C) Conexão Inferior (D) Regulador de Voltagem (E) Tomada (F) Registro (G) Tubo de Quartzo (H) Lâmpadas UV (I) Disjuntores (J) Conexão Superior (L) Porta.

No sistema operando em batelada, o tanque de equalização é alimentado com a água de estudo (Figura 11-A), que é inserida no reator por uma bomba (Figura 11-B), através da conexão inferior (Figura 11-C). A vazão com fluxo que sai da bomba é controlada com o auxílio de um regulador de voltagem (Figura 11-D) devidamente ligado na tomada (Figura 11-E) e um registro (Figura 11-F), de forma que as esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ confinadas no tubo de quartzo (Figura 11-G) fiquem dispersas no meio, sendo irradiadas por lâmpadas UV (Figura 11-H) ligadas por disjuntores (Figura 11-I). Com o fluxo de equalização no sentido ascendente, a água de estudo retorna ao tanque de equalização através da conexão superior (Figura 11-J), sendo coletadas as amostras no próprio tanque equalização. Para observar se as esferas estão totalmente dispersas no tubo de quartzo, o reator possui uma porta (Figura 11-L) que possibilita um maior controle do sistema.

Durante a operação do reator em regime batelada, o volume tratado é de 2 L da água de estudo, que no interior do reator escoam pelo tubo de quartzo com esferas dispersas por uma vazão controlada, recebendo a radiação UV emitida pelas lâmpadas. As esferas se mantêm confinadas no tubo de quartzo, porque o mesmo possui uma peneira presa a cada uma das suas extremidades, evitando assim que as esferas saiam do tubo. O volume útil experimental do reator foi de 353 mL e vazão de recirculação de 4,3 L/min, sendo essa a vazão necessária para que as esferas fiquem totalmente dispersas no tubo de quartzo. Os parâmetros monitorados durante a operação do reator e os métodos de análise empregados estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros monitorados na operação do reator fotocatalítico.

Parâmetros	Métodos
pH	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 22 ^a Edição - Método - 4500 H+B.
Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 22 ^a Edição - Método - 2510 B.
Potencial Redox (mV)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 22 ^a Edição - Método - 2580 B.
Concentração de [EMIM][Cl] e compostos secundários formados	Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massas

4.6 Controle Analítico

4.6.1 CL-EM

Para validação do método de análise do Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio em CL-EM foi utilizado um Cromatógrafo da marca Thermo Scientific, UHPLC 3000, acoplado com Espectrômetro de Massas LCQ Fleet.

Para o preparo dos padrões da curva de calibração foi utilizado o líquido iônico Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio (fórmula molecular: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClN}_2$; pureza: 98% HPLC; CAS 65039-09-0) da marca Sigma-Aldrich®, que foi diluído em metanol e água Mili-Q. No qual os padrões de Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio para construção da curva de calibração foram acidificados com adição 0,1% (V/V) de ácido fórmico. Depois de acidificados, 1,5 mL de cada solução padrão foram transferidos para os frascos vials do CL. O mesmo procedimento de basicidade será realizado para as amostras que serão analisadas por este método.

As recomendações do documento DOQCGCRE-008, de 2011 do INMETRO para construção de curva analítica descreve que são necessários no mínimo cinco pontos de concentrações distintas. Neste sentido, as concentrações dos padrões para construção da curva são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Concentração dos padrões para a construção da curva analítica.

Padrões da Curva Analítica									
Pontos	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentração de Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio (µg/L)	100	250	500	750	1000	2000	3000	4000	5000

Inicialmente, foram otimizados os parâmetros de operação do Espectrômetro de Massas, e em seguida, procedeu-se com a otimização dos parâmetros de operação do Cromatografo. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de operação do CL e do MS que foram ajustados para análise do Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio.

Tabela 4. Parâmetros de operação do CL e do EM para análise do Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio.

Parâmetros do Cromatógrafo	
Tipo de coluna	Fase reversa C18, 150 x 2.1 mm, 3 µm
Fase móvel	Água/Acetonitrila
Modo de eluição	Isocrático 30%
Vasão do eluente	0,1 mL/min
Temperatura da coluna	30°C
Temperatura do amostrador	25°C
Volume de injeção	10 µL
Parâmetros do espectrômetro de massas	
Polarização	ESI +
Voltagem do spray	5000 V
Temperatura do vaporizador	350 °C
Temperatura do capilar de transferência de íons	250 °C

4.6.2 Validação de método

Para validação de métodos foram utilizados os parâmetros e níveis recomendados pela ANVISA, na Resolução n° 899 de 2003, e pelo INMETRO, no documento DOQCGCRE-

008, de 2011. Os parâmetros determinados foram: linearidade, seletividade, precisão, exatidão, limite de quantificação (LQ) e o limite de detecção (LD).

4.7 Ensaios de degradação com esferas de TiO₂/Alumina

Os ensaios de degradação do Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio utilizando a fotocatalise com esferas de TiO₂/Alumina foram desenvolvidos a fim de se avaliar a influência dos parâmetros: pH, condutividade, potencial redox, tempo e degradação dos mesmos em água. Nos ensaios para construção das cinéticas de degradação dessa substância, o reator será operado em regime batelada (Figura 11). Desta forma, foi empregada uma alta dosagem do contaminante na água de estudo. O Brasil ainda não regulamentou um valor máximo aceitável para o líquido iônico Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio em corpos hídricos, mas como são extremamente estáveis podem se tornar um poluente persistente no meio ambiente (SILVA, 2004). Com isto, este ensaio, se procedeu com o preparo da água de estudo, e como o Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio é pouco solúvel em água, foi dissolvido inicialmente 50 mg de Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio em 500 mL de metanol para uma dissolução completa do produto, produzindo uma solução estoque com concentração de 100 mg/L em metanol. Em seguida, foram preparados 2 L de água de estudo, para isto, foram utilizados 20 mL da solução estoque. Esta diluição indica uma concentração teórica do princípio ativo de 1 mg/L. No decorrer da cinética de degradação, a concentração do contaminante foi avaliada por CL-EM. Os parâmetros pH, condutividade e potencial redox foram monitorados com as amostras sendo coletadas no tanque de equalização do reator.

4.8 Teste de recuperação das esferas

Depois de serem empregadas nos testes de degradação no reator, as esferas utilizadas foram submetidas à secagem, calcinação, e então serão empregadas novamente no processo de tratamento em que será reavaliada a eficiência de degradação do meio reacional, permitindo verificar a capacidade de reuso das esferas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As etapas iniciais da fase experimental foram voltadas para a produção das esferas e realização de alguns testes para avaliar o desgaste das esferas após o uso. Alguns parâmetros, como viscosidade e proporção de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ foram avaliados na otimização do processo de produção das esferas. Em relação ao teste de desgaste das esferas, foi avaliado como o pH e a solubilidade influenciam na perda de massa da esfera durante o uso.

5.1 Produção e caracterização das esferas

O método desenvolvido, para suporte do catalizador inorgânico, possibilitou a obtenção de esferas compósitas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$. As esferas obtidas, após a etapa de gotejamento e coagulação, apresentaram diâmetro médio de 3,2 mm. Após a etapa de secagem, em que a água livre é evaporada, o diâmetro foi reduzido para 2,5 mm, chegando a aproximadamente 2 mm após a calcinação, no qual a água combinada é removida. Verificou-se que 25 mL da solução de gotejamento possibilita a obtenção de cerca de 200 esferas, que são conduzidas para secagem em placas de petri de 9 cm. A Figura 12 apresenta as imagens das esferas obtidas após a conformação e calcinação.

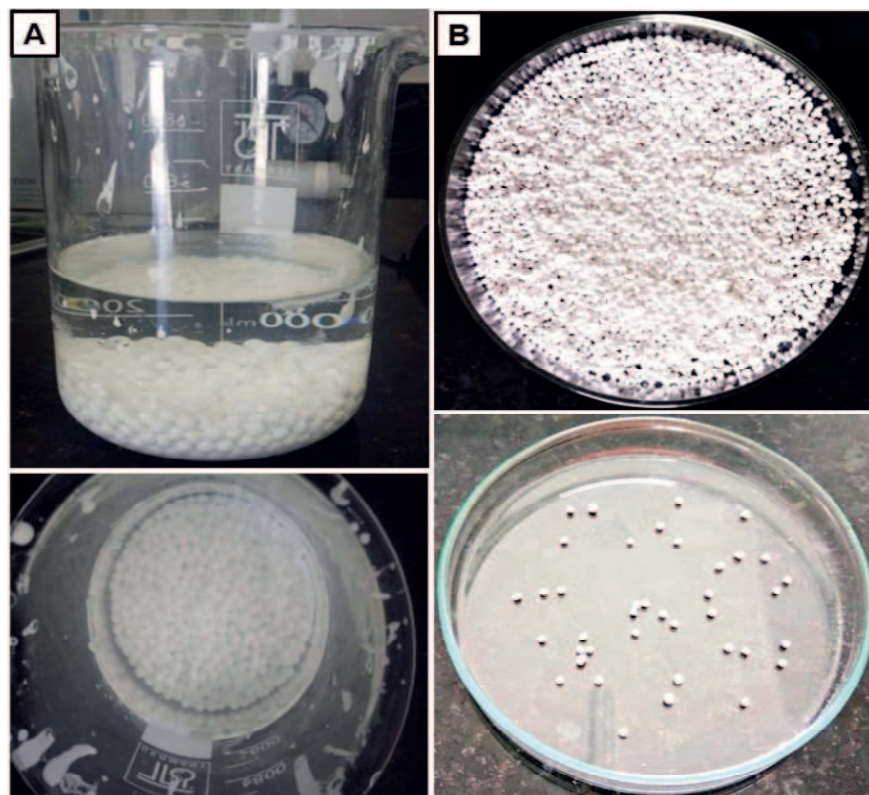


Figura 12. Esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ após a conformação imagem (A) e calcinação imagem (B).

A massa e o volume médio das esferas foram calculados a partir de 200 esferas selecionadas aleatoriamente, que foram pesadas e medidas individualmente. Os valores médios obtidos para massa e volume da esfera foram 0,0093 g e 4,1888 mm³ respectivamente.

Durante o preparo da solução precursora, diferentes proporções da solução viscosa foram adicionadas, até que a mistura obtida possibilitasse uma viscosidade ótima para o gotejamento. As medidas de viscosidade foram feitas em temperatura ambiente através de um Viscosímetro Rotativo Microprocessado - Modelo Q860M21 da marca QUIMIS®. Verificou-se que em baixa viscosidade, a colisão entre a gota formada e a superfície da solução de amortecimento geravam partículas achatadas, com formatos de discos. Já em valores elevados de viscosidade, o baixo escoamento produziu um fio de fluido entre a ponta do capilar gotejador e a superfície da solução de amortecimento, que coagulavam permanecendo no formato de fio. Após vários testes foi observada a consistência ótima para a solução de gotejamento, no qual se verificou que na viscosidade de 513 cP foram obtidas as melhores conformações esféricas.

Tal procedimento foi semelhante ao descrito por Silva (2010), que testou diferentes proporções de solução de quitosana e Al(OH)₃, obtendo uma viscosidade ideal de 1173 cP para a melhor conformações.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) das esferas

A imobilização do TiO₂ suportado em alumina foi eficiente no teste realizado, ela é representada nas análises de MEV (Figuras 13A, 13B e 13C) que mostram imagens ampliadas (200x, 500x e 1000x) da estrutura das esferas, onde foi possível observar uma leve segregação da alumina e do titânio, isso pode ser visto na diferença de cores em alguns pontos da imagem. Já para o EDS (Figura 13D), os picos característicos de oxigênio, alumínio e titânio encontrados indicam que a imobilização foi eficaz. Borges (2016), obteve resultados semelhantes ao avaliar três métodos de imobilização e três materiais suportes de baixo custo para a produção de TiO₂ suportado para utilização na remoção fotocatalítica do antibiótico sulfametoxazol.

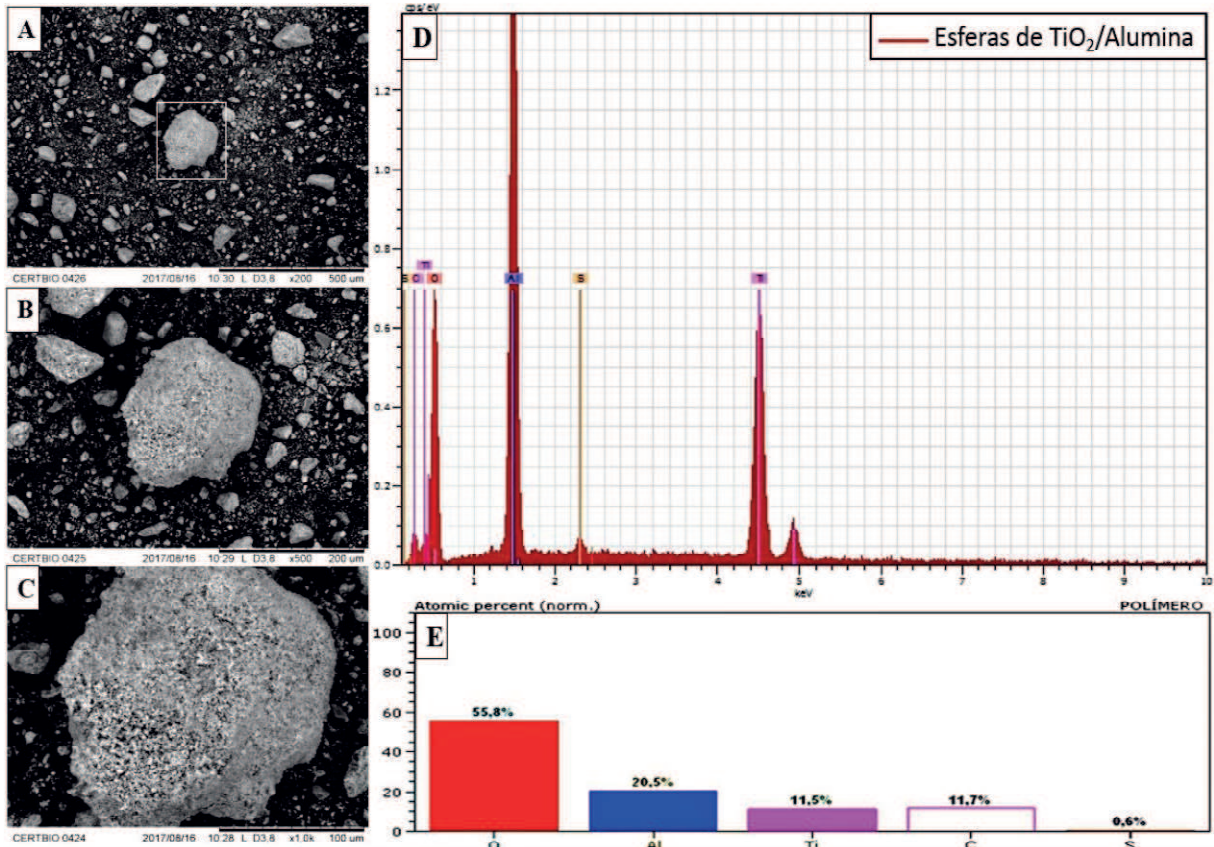


Figura 13. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) imagens (A, B e C) e Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) imagens (D e E) das esferas TiO₂/Alumina.

Já na Figura 13E, mostra que a porcentagem atômica de Oxigênio, Alumínio e Titânio representam 55,8%, 20,5% e 11,5% respectivamente da composição das esferas. Tais valores, indicam que a proporção teórica (5:2:1) de Oxigênio, Alumínio e Titânio foi mantida, uma vez que, três moléculas de Oxigênio se ligam a duas de Alumínio, enquanto as outras duas moléculas de Oxigênio se juntam a outra de Titânio. A presença de carbono e alguns traços de enxofre estão relacionados aos resíduos da síntese, que permaneceram mesmo após a calcinação. Tais resultados são semelhantes aos obtidos por (OLIVEIRA et al., 2017), que desenvolveu um método de imobilização de partículas de TiO₂ em uma tela de nylon comercial, a partir de uma solução sol-gel como aderente.

5.1.2 Difratometria de Raios X (DRX) das esferas

Com essa análise foi possível interpretar o difratograma e visualizar as fases cristalinas presentes no material. A fase anatase é uma das três formas minerais do TiO₂, a qual, é encontrada em formato de pequenos cristais bastante desenvolvidos e isolados. Quando ocorre a elevação da temperatura, a anatase transforma-se em rutilo de maneira irreversível, dessa forma pode-se observar as duas fases em um único material, pois quando se eleva a

temperatura as fases entram em transição, mas esta, pode variar devido a vários fatores, como a deformação estrutural, tamanho das partículas e por atmosfera de calcinação (SANSIVIERO e FARIA, 2015). Neris (2014), diz que a atividade fotocatalítica de um catalizador depende de alguns fatores como a estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros. A Figuras 14 apresenta os resultados de Difractometria de Raios X para a amostra das esferas $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$.

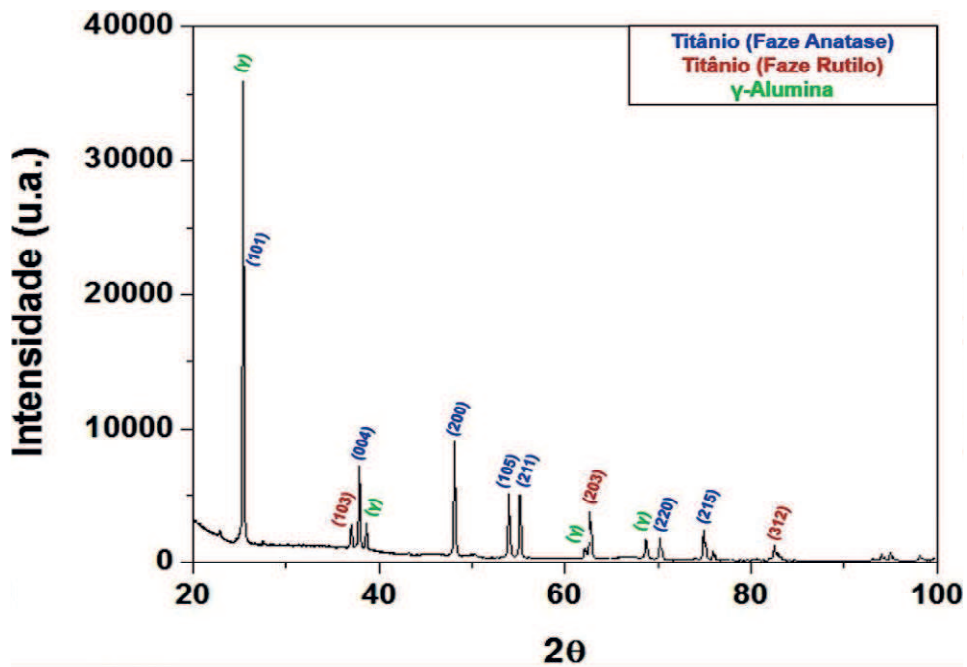


Figura 14. DRX das esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$.

Analisando o difratograma das esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ sintetizadas e calcinadas, inicialmente observa-se na Figura 14, em que a temperatura de calcinação foi de 700°C , que duas fases cristalinas de interesse foram caracterizadas para o TiO_2 , no qual foram identificadas pelas fases anatase de forma majoritária e rutilo de forma minoritária, indexadas as cartas cristalográfica JCPDS de nº 00-021-1272. Essas duas fases juntas apresentam características interessantes segundo pesquisadores, o que faz com eles investiguem suas funções em aplicações fotocatalíticas. Segundo Costa (2006), quando se obtém uma fase com uma proporção de anatase juntamente com a rutilo, faz com que este material possua melhor resultado para operações fotocatalíticas. A fase Anatase é formada a temperaturas de cerca de 450°C , enquanto a fase Rutilo é formada a temperaturas mais altas até cerca 1000°C (CASTAÑEDAL, 2002). Além do Titânio, foi possível identificar também uma fase para Alumina. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que possui características catalíticas ideais para atuar no suporte do TiO_2 , como elevada área superficial e boa porosidade. A predominância da fase γ é explicada, pois as aluminas que apresentam atividade catalítica ocorrem em uma faixa de temperatura de 400-

800°C (CHORKENDORFF, 2003; SILVA, 2010). Desta forma, foi possível observar que tanto o TiO_2 quanto a Al_2O_3 estão presentes nas esferas.

5.1.3 Avaliação do desgaste e efeito do pH nas esferas

As esferas foram submetidas a um teste para avaliação da perda de massa, em meio aquoso e sob agitação, em diferentes valores de pH. Para isso, 0,5 g de esferas foram dispostos em tubos falcon contendo 50 ml de água destilada. Foram testados os valores de pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 para água destilada. Para equalização do meio reacional empregou-se homogeneizador de soluções por inversão, modelo HM01 da marca Kacil a 25 rpm com rotação de 360° em torno do eixo horizontal. Após as 08 horas, as amostras foram secas, calcinadas e novamente pesadas. Na Figura 15 são apresentados os valores da massa final dividida pela massa inicial das esferas em função do pH.

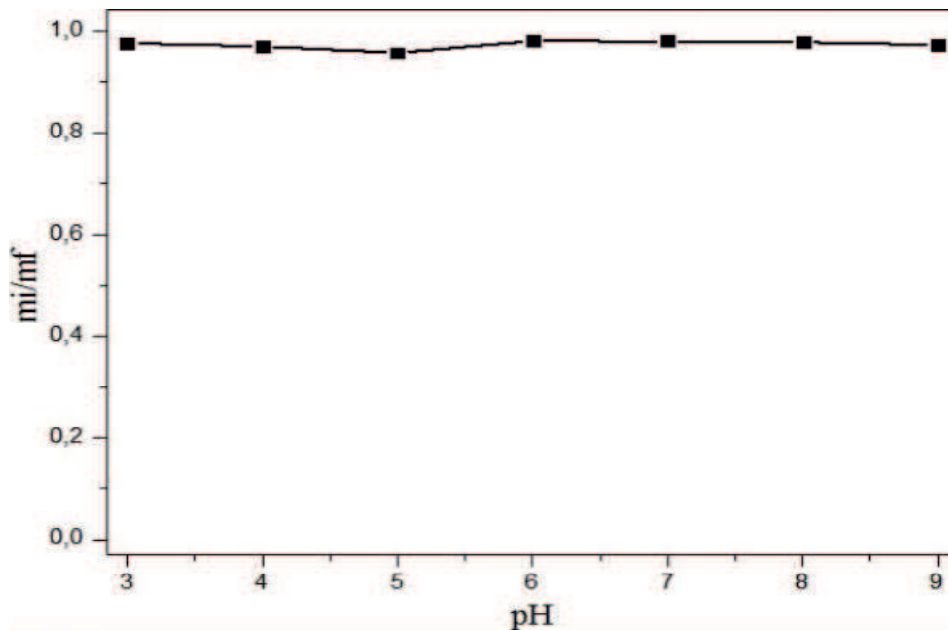


Figura 15. Valores de mi/mf em função do pH.

Foi observado que a maior perda de massa ocorreu no pH 5, em que foi encontrado o menor valor de mf/mi (0,96). A menor solubilização da esfera ocorreu entre os valores de pH 6 e 7 onde a perda de massa foi de apenas 2%. A solubilização das esferas no meio reacional promoveu alterações nos valores de pH, indicando que esta perda de massa pode estar relacionada com o deslocamento do equilíbrio iônico no meio reacional, que é alcançado sob condições de neutralidade (pH próximo de 7). A menor perda de massa ocorreu entre o pH 6 e 7, evidenciando que uma menor massa é solubilizada próximo ao pH neutro. Constatou-se

ainda, que houve uma variação do pH final em relação ao inicial, como observado na Figura 16.

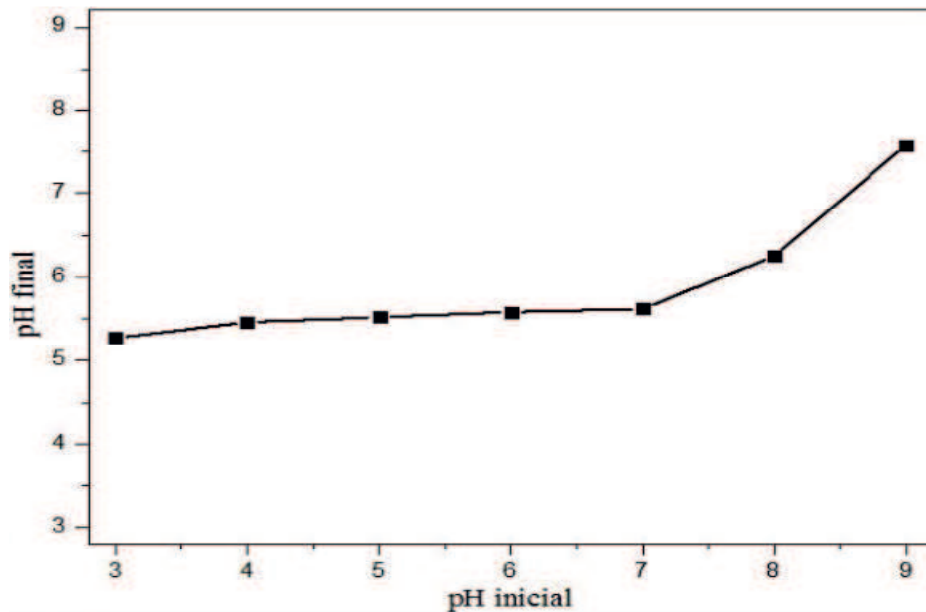


Figura 16. Valores de pH inicial em função do pH final de cada solução.

Essa variação deve-se provavelmente ao fato de que as esferas, quando expostas a valores de pH ácidos e neutros, deslocam do equilíbrio iônico pela solubilização de massa, ajustando o pH em torno de 5,5. Contudo, em valores de pH acima de 7, a capacidade de acidificação do meio reacional é menos eficaz. Estes fatos evidenciam que as esferas possuem caráter anfótero, agindo como alcalinizante entre pH 3 e 5, e como acidificante entre pH 5 e 9.

5.2 Análises em CL-EM

O procedimento de protonação realizado nos padrões utilizados na curva de calibração permitiu a obtenção de um pico com razão m/z de 111. Este foi o pico com maior abundância relativa, e os outros picos detectados, em função da baixa abundância, podem ser caracterizados como ruído na linha de base. A razão m/z obtida indica que a molécula de Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio perdeu um cloreto, pois a massa inicial de 146 diminuiu para 111, sendo esse o íon filho com melhor abundância relativa.

Seletividade

A varredura de massa é o resultado da aplicação de um único campo dipolar suplementar nos eletrodos-tampa (direção axial-z) do “Ion Trap”, e de um aumento linear da voltagem de radiofrequência. À medida que a voltagem aumenta, as frequências seculares dos íons aumentam e as trajetórias iônicas se tornam instáveis sucessivamente na ordem crescente

de suas razões m/z. O principal modo de varredura utilizado neste trabalho é o Select Ion Monitoring (SIM). Quando se utiliza o modo de Monitoramento do íon selecionado, os íons são previamente selecionados pelo operador conforme seu tempo de retenção, a fim de analisar apenas o que lhe interessa, tornando o método altamente seletivo.

Neste sentido, a determinação do parâmetro seletividade em sistemas analíticos com espectrômetro de massas é desnecessária, uma vez que, cada analito possui uma razão massa/carga característica. Desta forma, componentes diferentes, mesmo que parecidos, não são detectados como um mesmo componente por um espectrômetro de massas.

Linearidade

Para esta curva de calibração, cada padrão de concentração foi submetido a seis leituras, e os pontos da curva representam a média das seis injeções. A Figura 17 apresenta a curva obtida para o Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio [EMIM][Cl] em CL-EM.

Foi obtido um coeficiente de correlação linear 0,9979 para a Eq. 9.

$$y = 558,07x + 66736 \quad \text{Equação 9}$$

De acordo com ANVISA na Resolução nº 833 de 2003, o valor mínimo requerido para uma linearidade confiável é de 0,99. Desta forma, a curva de calibração obtida está em conformidade com as exigências da ANVISA.

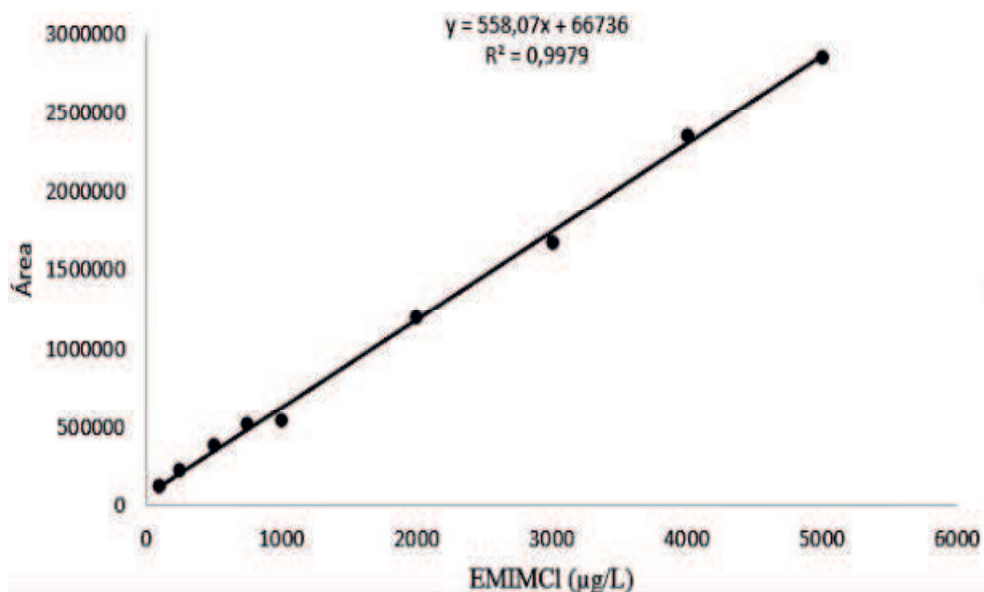


Figura 17. Curva de calibração para [EMIM][Cl] em CL-EM.

Precisão

Para a obtenção desse parâmetro procedeu-se com o método da repetitividade (precisão intra-corrída). Foram realizadas seis injeções para cada concentração. O coeficiente de variação é a razão entre o desvio padrão e a média. Os valores de cada injeção, a média das injeções, o desvio padrão para cada concentração e o coeficiente de variação são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de concentração, área, média das injeções, desvio padrão e coeficiente de variação utilizados na análise da precisão em CL-EM.

Conc. (µg/L)	Área						Média	Desvio Padrão	CV%
	1º	2º	3º	4º	5º	6º			
100	118695	124489	121403	129842	118748	121089	122378	4231,41	3,46
250	214604	216820	218218	211967	239726	237764	223183	12254,06	5,49
500	340911	432298	349484	365380	426603	361840	379419	39768,27	10,48
750	482642	504898	501743	581907	505781	517416	515731	34319,05	6,65
1000	508602	504883	566741	581856	558861	545980	544487	31485,57	5,78
2000	1188560	1226730	1214729	1191615	1181847	1181847	1197555	18739,06	1,56
3000	1640444	1678118	1656208	1676605	1665111	1713685	1671695	24853,02	1,49
4000	2171168	2369483	2334485	2343152	2429419	2477691	2354233	105026,5	4,46
5000	2882789	2864304	2898499	2809123	2857358	2822891	2855827	34316,50	1,20

É observado que o valor de CV% obtido pela Eq. 10 a seguir, em cada ponto da reta, obedeceu ao limite de 20% recomendado pela Resolução n° 833 de 2003 da ANVISA. O valor médio de CV é de 4,17%, que também está conforme as recomendações desta resolução.

$$CV\% = \frac{DP}{CMd} \times 100\%$$

Equação 10

Exatidão

A exatidão é a relação entre a concentração média experimental e a concentração teórica. As concentrações adotadas para o cálculo da exatidão foram 100, 2000 e 5000 µg/L. As amostras para esta análise foram preparadas através do método de fortificação, em que os padrões foram preparados pela a adição de Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio em água mineral. A Tabela 6 apresenta os valores de concentração teórica, concentração experimental e dos valores da exatidão.

Tabela 6. Valores de concentração teórica, concentração experimental e exatidão.

Concentração Teórica (µg/L)	Concentração Experimental (µg/L)	Exatidão (Recuperação)
100	97,10	97,10
100	104,26	104,26
100	95,04	95,04
	Média	98,80
2000	2005,52	100,28
2000	2040,32	102,02
2000	2066,44	103,32
	Média	101,87
5000	5027,90	100,56
5000	4992,54	99,85
5000	4968,02	99,36
	Média	99,92

De acordo com a Resolução nº 833 de maio de 2003 da ANVISA, o valor da exatidão deve acompanhar os resultados determinados através do método. A exatidão calculada como recuperação não deve ser inferior a 85% nem superior a 120%. Os valores obtidos atende as exigências da resolução, apresentando exatidão média de 100,2%.

Limite de Detecção e Quantificação

Para o método empregado recomenda-se a construção de, no mínimo, três curvas de calibração com concentrações próximas ao possível limite de detecção do método (Tabela 7).

Tabela 7. Valores de concentrações de área para o cálculo do limite de detecção.

Conc. (µg/L)	100	250	500	Coef. Linear
Área 1	121592	215712	386605	52977
Área 2	125623	215093	357432	68812
Área 3	119918	238745	394222	58509

O limite de detecção é três vezes a razão entre o desvio padrão (DP) dos coeficientes lineares e o coeficiente angular (CA) da curva de calibração (Eq. 11). O desvio padrão entre os coeficientes lineares da Tabela 17 é 8036,40. O Coeficiente angular obtido pela curva de calibração da Figura 16 é 558,07.

$$LD = \frac{DP}{CA} \times 3 \quad \text{Equação 11}$$

$$LD = \frac{8036,40}{558,07} \times 3$$

$$LD = 43,20 \mu\text{g/L}$$

Desta forma, 43,20 µg/L é a menor quantidade detectável de Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio para este método. Os dados empregados para determinação do limite de quantificação são os mesmos utilizados para limite de detecção, que equivale a dez vezes a razão entre o desvio padrão dos coeficientes lineares e o coeficiente angular da curva de calibração (Eq. 12).

$$LD = \frac{DP}{Coef.Ang} \times 10 \quad \text{Equação 12}$$

$$LQ = \frac{8036,40}{558,07} \times 10$$

$$LQ = 144,00 \mu\text{g/L}$$

Observa-se então, que 144,00 $\mu\text{g/L}$ correspondem à quantidade mínima de Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio que pode ser quantificado por este método.

5.3 Ensaio de degradação

Para o estudo das cinéticas de degradação foi utilizado o Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio [EMIM][Cl] utilizado como intermediário no processamento da celulose e que se descartado de forma descontrolada pode se tornar um poluente persistente no meio ambiente. Esses ensaios foram realizados, considerando os experimentos com fotocatalise heterogênea utilizando esferas de TiO_2 /Alumina, nos quais foram monitorados os parâmetros pH, condutividade, potencial redox e concentração do analito. Esses ensaios serviram para verificar e comprovar a eficácia das esferas como catalisador heterogêneo.

5.3.2 Teste de degradação do [EMIM][Cl] utilizando esferas de TiO_2 /Alumina

Para a cinética de degradação do Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio [EMIM][Cl], os parâmetros pH, condutividade, potencial redox e concentração foram monitorados no testes de fotocatalise heterogênea com esferas de TiO_2 /Alumina. A concentração inicial do [EMIM][Cl] foi fixada em 1 mg/L para 2 L da água de estudo, com 20 g de esferas de TiO_2 /Alumina. A Figura 19 a seguir apresenta as cinéticas de degradação de [EMIM][Cl] monitoradas por CL-EM. Cada amostra coletada para análise, foram analisadas seis vezes e cada ponto da curva representa a média das seis repetições.

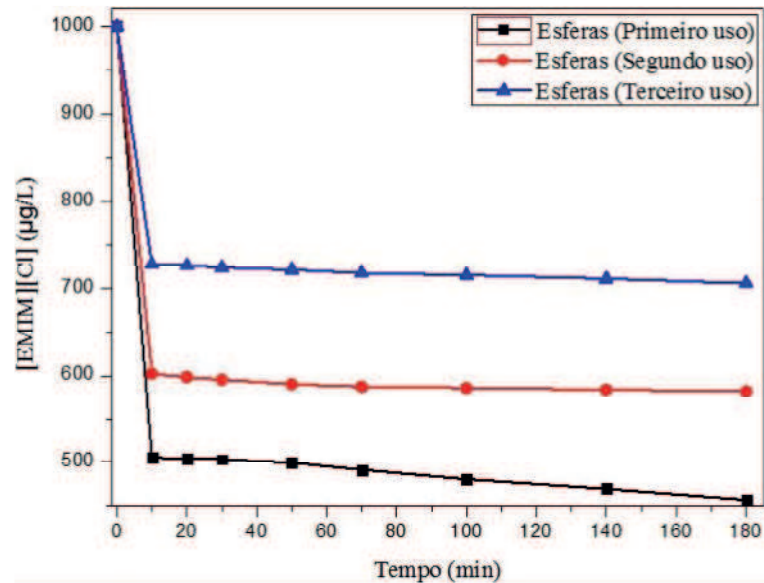


Figura 18. Cinéticas de degradação de [EMIM][Cl] com esferas $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ utilizadas uma, duas e três vezes.

Foram obtidas degradações de 52,84%, 41,83% e 29,48% de [EMIM][Cl] durante 180 minutos. As esferas foram utilizadas 3 vezes, afim de se verificar não só a sua capacidade de degradação, mas também o seu reuso. Desta forma, foi possível observar que o reuso das mesmas ocorrem de fato, mesmo que suas propriedades fotocatalíticas diminuam um pouco. A eficiência no processo de degradação pode aumentar consideravelmente, já que não houve otimização das melhores condições de degradação. Observou-se também que, a reação de oxidação é processada mais rapidamente nos 10 minutos iniciais da reação, no qual, ocorre o maior decaimento de [EMIM][Cl]. Nas etapas iniciais, ocorre a quebra das ligações mais fracas das moléculas. Já para etapas seguintes o decaimento da degradação mostra a quebra de cadeias mais resistentes a oxidação.

O pH foi outro parâmetro monitorado durante a degradação do [EMIM][Cl], este tem grande importância nas reações de oxidação. O pH inicial foi ajustado em 6,5 na água de estudo, primeiro porque a maioria dos valores de pH das águas naturais oscila entre 6,5 e 8,5. E segundo, porque em valores de pH entre 6 e 7 as esferas tiveram melhores resultados, como observado no teste da Figura 16, cuja perda de massa foi menor nessa faixa de pH. A Figura 20 apresenta os valores de pH no decorrer do tempo das cinéticas de degradação.

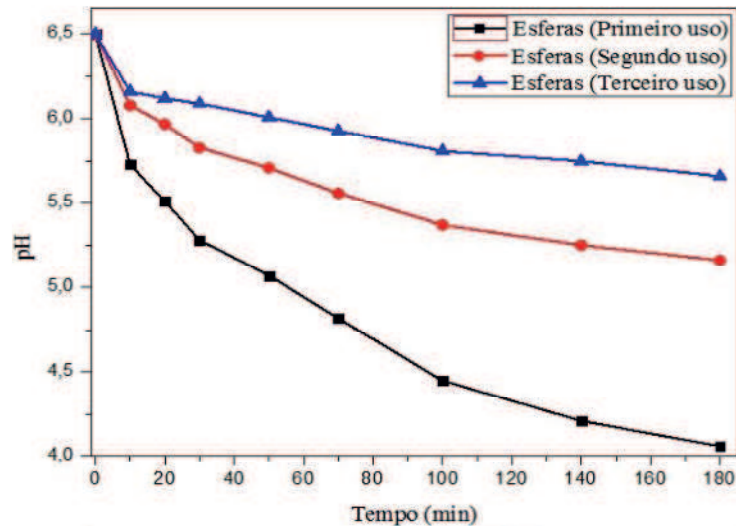


Figura 19. Valores de pH nas reações de degradação de [EMIM][Cl] com esferas $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ utilizadas uma, duas e três vezes.

Observou-se que nos primeiros 10 minutos ocorreu um maior decaimento nos valores de pH, isso está relacionado a uma maior degradação de [EMIM][Cl] nesse tempo. Tendo em vista, que conforme a concentração de [EMIM][Cl] decaía o pH também diminuía. O menor valor de pH foi de 4,06 para as esferas utilizadas uma única vez, já para as esferas utilizadas duas e três vezes os menores valores foram de 5,16 e 5,66 respectivamente. Estudos mostram também que, o pH está diretamente relacionado com o potencial redox, que também foi monitorado durante o teste de degradação. Este também é um importante indicador para as reações de oxidação, uma vez que, ele indica a tendência de reação redox do meio. Na Figura 21 estão apresentados os valores de potencial redox monitorados ao longo dos experimentos de degradação. Cada ponto da curva representa a média de seis repetições.

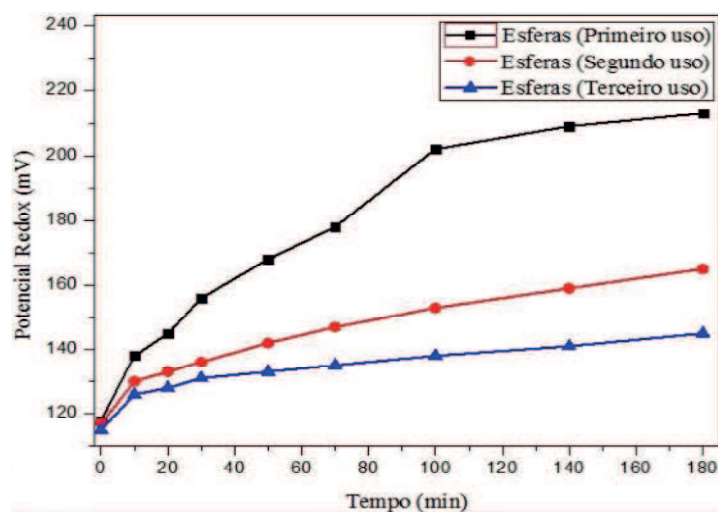


Figura 20. Valores de potencial redox nas reações de degradação de [EMIM][Cl] com esferas $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ utilizadas uma, duas e três vezes.

Os potenciais redox iniciais das águas de estudo foram de 118, 117 e 115 mV respectivamente como podemos observar na Figura 21. Sousa (2010) e Ramos (2017) descrevem que, quanto maior o potencial redox no meio reacional, maior será a capacidade deste meio para a oxidação da matéria orgânica. Observou-se também que, à medida que o pH diminuía o potencial redox aumentava, esse comportamento é explicado pois o potencial redox é calculado de acordo com a equação de Nernst, ocorrendo uma variação do potencial à medida que o pH também varia, pois o pH é um fator no cálculo do potencial redox como descrito por Jardim (2014).

Para uma melhor compreensão das reações de oxidação, a condutividade foi outro parâmetro monitorado. Ela é importante pois mede a capacidade que a água tem de transmitir corrente elétrica e está diretamente relacionada à concentração de espécies iônicas dissolvidas, principalmente inorgânicas. Desta forma, como a oxidação promove a transformação da matéria orgânica em matéria inorgânica, a variação desse parâmetro nos forneceu bons indícios na cinética de degradação. Na Figura 22 estão apresentados os valores de condutividade monitorados ao longo dos experimentos de degradação. Cada ponto da curva representa a média de seis repetições.

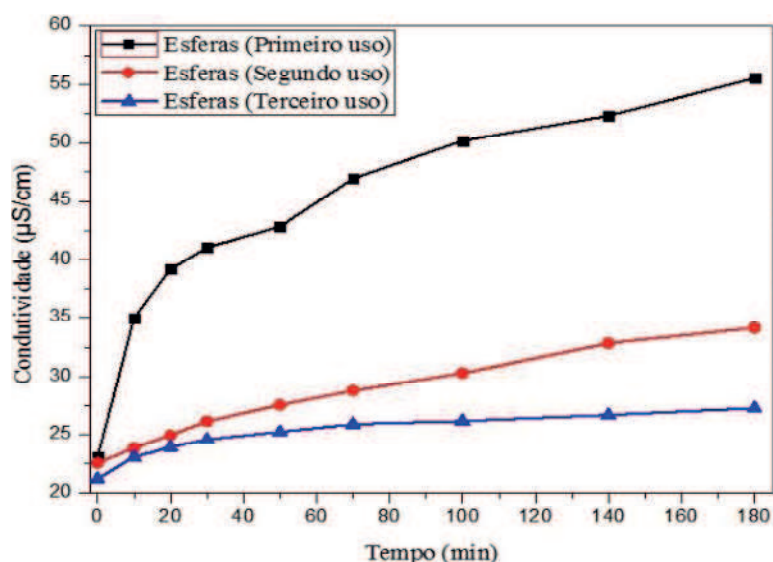


Figura 21. Valores de condutividade nas reações de degradação de [EMIM][Cl] com esferas TiO₂/Alumina utilizadas uma, duas e três vezes.

Foi observado que a condutividade aumentou ao longo do tempo em todos os pontos da curva. O maior valor de condutividade foi no tempo de 180 minutos chegando ao valor de 55,52 µS/cm. A medida que as esferas eram reutilizadas a condutividade diminuía, isso ocorre porque a eficiência fotocatalítica das esferas foi menor e assim, a oxidação da matéria

orgânica em matéria inorgânica também diminuiu. Esse parâmetro também ajuda a mostrar o comportamento das esferas após a reutilização, mostrando que as mesmas se bem otimizadas poderão ter bom potencial de reuso.

5.4 Teste de recuperação das esferas

Para o teste de recuperação, as esferas utilizadas foram submetidas à secagem, calcinação, e então foram empregadas novamente no processo de degradação do Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio. Verificou-se que após o primeiro uso as esferas perderam cerca de 0,8% da sua massa. Após o segundo e o terceiro uso, elas perderam 1 e 1,2% das suas massas respectivamente. Isso explica a diminuição da eficiência das esferas como catalisador, pois durante a degradação, foi observado que, após o primeiro uso a eficiência de degradação foi 20,84% e 44,21% menor após o segundo e terceiro uso respectivamente. Mesmo assim, o reuso das esferas é possível, pois mesmo após o seu terceiro uso as mesmas ainda conseguiram degradar uma porcentagem relevante do contaminante, mesmo sem testes para otimização das melhores condições de degradação.

6 CONCLUSÕES

A obtenção das esferas de TiO_2 /Alumina foram preparadas usando a quitosana como molde. O método por geração de gotas usado para a obtenção das esferas mostrou-se eficiente, e nos permitiu concluir:

- A viscosidade da solução precursora, concentração da solução viscosa, composição da solução coagulante e proporção dos precursores foram requisitos de grande importância na formação das esferas. O controle desses parâmetros permitiu obter esferas com valores de massas e volumes bastante próximos.
- As esferas quando submetidas a uma variação do pH em solução, por um longo período de tempo, apresentaram perdas de massa relativamente baixas. Esse teste, forneceu bons indícios sobre a possibilidade do reuso das esferas.
- As análises de MEV, EDS e DRX foram bastante úteis para a caracterização das esferas, uma vez, que os picos característicos do dióxido de titânio e da alumina foram facilmente encontrados.
- Foi possível concluir também que o método usado para imobilizar o TiO_2 mostrou-se eficiente, visto que foi possível a degradação fotocatalítica do Cloreto de 1-Etil-3-Metilimidazólio [EMIM][Cl], obtendo degradações de até 52,84%, mesmo sem ter sido estudadas as melhores condições de degradação. A possibilidade de reuso das esferas mostrou-se bastante promissor, pois mesmo após serem reutilizadas duas vezes após o primeiro ciclo, mantiveram as suas atividades fotocatalíticas.

Ensaio futuros poderiam ser realizados utilizando diferentes concentrações iniciais do TiO_2 na solução precursora, estudos sobre a cinética das reações nas esferas, bem como o estudo da degradação de outros compostos orgânicos.

REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Resolução RE n° 899 de 29/05/2003, Brasília (DF), 2003.

BAHNEMANN, D.; HENGLEIN, A.; LILIE, J.; SPANHEL, L. Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO₂. **J. Phys. Chem.**, v. 88, n. 4, p. 709-711, 1984.

BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C.; AQUINO, S. F. Imobilização de Dióxido de Titânio em Diferentes Materiais Suporte para o Emprego em Fotocatálise Heterogênea. **Química Nova**, v. 39, n. 7, p. 836-844, 2016.

BRITO, N. N.; PATERNIANI, J. E. **Fotocatálise de Percolado de Aterro Sanitário Tratado por Filtração Lenta**. 130 f. Tese (Doutorado Engenharia Agrícola), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.

CANDAL, R. J.; BILMES, S. A.; BLESÁ, M. A. **Semicondutores con actividad fotocatalítica. In: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea**. Cap.4, p.79-101, 2001.

CASTAÑEDAL.; ALONS, J. C.; ORTIZ, A.; ANDRADE, E.; SANIGER, J. RAÑUELOS, M. Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films Materials. **Chemistry and Physics**, v. 77, p. 938-944, 2002.

CORDEIRO, A. C. S. Inativação por oxidação fotocatalítica de escherichia coli e pseudomonasp, **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 689-694, 2004.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica 52**, Campina Grande, v. 52, n. 324, p. 255-259, 2006.

CRISTINO, A. L. S.; COSTA, L. P.; EGUES, S. M. S.; CARDOSO, J. C. Preparo de esferas de quitosana contendo TiO₂. **34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Florianópolis-SC, 2011.

DANIEL, L. A. (coordenador). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001.

DAVIS, A. P., HUANG, C. P., Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Sci. Technol.**, v. 21, p. 455-464, 1989.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e Foto-fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.

FAN, H.; LI, G.; YANG, F.; YANG, L.; ZHANG, S. **Photodegradation of cellulose under UV light catalysed by TiO₂**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. V. 86, p. 1107-1112, 2011.

FERREIRA, I. V. L., Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. 160f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2005.

FIESER, L. F.; FIESER, M. **Steroids**. New York: VNR, p. 628, 1959.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, v. 13, p. 361- 377, 1993.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Documento orientativo**, DOQCGCRE-008. 35 p, 2011.

ISECKE, B. G. **Degradação de Etinilestradiol por meio de Fotocatálise Heterogênea EeRadiação UV**. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente), Universidade Federal de Goiás, Goiás-GO, 2015.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (E_h) em matrizes ambientais. *Quím. Nova*, v. 37, n. 7, p. 1233-1235, 2014.

LEITE, M. S. C. F. M. **Desenvolvimento e Otimização de uma Metodologia Analítica para a Determinação de α - e β -Amanitina em urina humana por LC-MS/MS**. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química), Faculdade de Ciências Tecnológicas da Universidade de Coimbra, Coimbra-POR, 2011.

MENDES, A. S. R. **Implementação e Validação de Métodos Analíticos**. Disponível em: <<http://www3.uma.pt/valimed/livro%202004/artigo6-AR.pdf>>, 2011.

MIHAYLOV, B. V.; HENDRIX, J. L.; NELSON, J. H. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 72, p. 173-177, 1993.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes – Currentstatus and prospects. **Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.**, v. 50, n. 2, p. 59–80, 2001.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169-189, 2012.

NASCIMENTO, E. A.; CHANG, R.; PILÓ-VELOSO, D.; MORAIS, S. A. L. Analysis of a Brazilian green propolis from *Baccharis dracunculifolia* by HPLC-APCI-MS and GC-MS. **Braz J. Pharmacogn.**, v. 18, n. 4, p. 549-556, 2008.

NASCIMENTO, R. F.; DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; LIMA, M. B. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 160-163, 2008.

NERIS, A. D. M. Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado. 2018. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós - Graduação em Química da Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa, 2014.

OLIVEIRA, D. M.; CORDEIRO, P. H. Y.; MELO, J. R.; ENZWEILER, H.; SOUZA, M.; FERNANDES, N. R. C. Análise de parâmetros na impregnação de Dióxido de Titânio comercial em tela de nylon para fotodegradação de corante. In: Encontro Internacional de Produção Científica, 24., 2017, Maringá. *Anais X EPCC...* Maringá: Centro Universitário de Maringá, p. 1-10, 2017.

PALKAR, V. R. Efflbkancy of Pd impregnated sol-gel den'ved gamma-alumina porous spheres as catalyst. **Springer-Verlag**. 2001.

PALKAR, V. R. Sol-gel derived nanostructured gamma-alumina porous spheres as an adsorbent in liquid chromatography. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 3, p. 369-374, 1999.

PEDROZA, A. M.; MOSQUEDA, R.; ALONSO-VANTE, N.; RODRIGUEZ-VAZQUEZ, R. Sequential treatment via *Trametes versicolor* and UV/TiO₂/RuxSey to reduce contaminants in waste water resulting from the bleaching process during paper production. **Chemosphere**, v. 67, p. 793–801, 2007.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, n. 3-4, p. 281-305, 1997.

PEREZ, M. Â. F. Validação de Métodos Analíticos: Como fazer? Por que ela é importante?. **CETEA - Centro de Tecnologia de Embalagem**, v. 22, n. 3, p. 1-9, 2010.

PORTELA, R.; SANCHEZ, B.; CORONADO, J. M.; CANDAL, R.; SUAREZ, S. Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal. **Catalysis Today**, v. 129, p. 223–230, 2007.

RAJENDRAN, M.; BHATTACHARYA, A. K. A process for the production of sub-micron to millimetre sized thermal/y stable [alpha]-alumina spheres. **Materials Science and Engineering B**, v. 60, n. 3, p. 217-222, 1999.

RAMOS, R. O., Degradação de Poluentes Orgânicos Persistentes por Processos Oxidativos Avançados. 2018. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), PPGCTA – Universidade Estadual da Paraíba, 2017.

RAZAK, S.; NAWI, M.A.; HAITHAM, K. **Fabrication, characterization and application of a reusable immobilized TiO₂-PANI photocatalyst plate for the removal of reactive red 4 dye**. *Applied Surface Science*. v. 319, p. 90–98, 2014.

SALAZAR, R. F. S.; IZÁIO FILHO, H. J. Aplicação de processo oxidativo avançado baseado em fotocatalise heterogênea (TiO₂/UVsolar) para o pré-tratamento de afluente lácteo. **Augm_Domus**, v. 1, p. 27-44, 2009.

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** **56**, v. 56, p. 162–167, 2010.

SANSIVIERO, M. T. C.; FARIA, D. L. A. INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NO NANOCOMPÓSITO FOTOCATALISADOR ZnO/TiO₂. **Química Nova**, v. 38, p. 55-59, 2015.

SHANG, J.; CHAI, M.; ZHU, Y. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light. **Environmental Science & Technology**, v.37, p. 4494-4499, 2003.

SILVA, J. N. Esferas de Alumina funcionalizadas com nanopartículas de Ouro e Prata obtidos a partir do biopolímero Quitosana. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Pernambuco, Recife-PE, 2010.

SILVA, L. P. Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. 2018. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2007.

SOUSA, F. S., Preparação de óxidos de zinco e avaliação da atividade fotocatalítica na degradação de azul de bromofenol. 2018. 49 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), PPGCTA – Universidade Estadual da Paraíba, 2010.

SOUZA, B. M. **Avaliação de Processos Oxidativos Avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo.** 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

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.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environ. Res.**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

SUWANCHAWALIT, C.; PATIL, A. J.; KUMAR, R. K.; WONGNAWA, S.; MANN, S. Fabrication of ice-templated macroporous TiO₂-chitosan scaffolds for photocatalytic applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 8478-8483, 2009.

TANAKA, K.; HISANAGA, T. Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide. **Sol. Energy**, v. 52, n. 5, p. 447-450, 1994.

TEA, Y. K.; LEE, Y-H. A study of photocatalysis of TiO₂ coated onto chitosan beads and activated carbon. **Res. Chem. Intermed.**, v. 31, n. 4-6, p. 343-358, 2005.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. Processos Oxidativos Avançados. **Conceitos teóricos**. Caderno Temático, v. 3, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L. Degradação de btxs via Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

TORRES, C. F., **Imobilização de TiO₂ P-25 em esferas de quitosana para uso em fotocatalise heterogênea**. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2013.

WANG, S.; HUANG, W.; FANG, G.; ZHANG, Y.; QIAO, H. "Analysis of Steroidal Estrogen Residues in Food and Environmental Samples". **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 88, n. 1, p. 1-25, 2008.

WATTS, R. J.; KONG, S.; ORR, M. P.; MILLER, G. C.; HENRY, B. E. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. **Water Research**, v. 29, n. 1, p. 95-100, 1995.

YANG, D.; LI, J.; JIANG, Z.; LU, L.; CHEN, X. Chitosan/ TiO₂ nanocomposite pervaporation membranes for ethanol dehydration. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 3130-3137, 2009.

ANEXOS

Ensaio de degradação do Biftalato de Potássio utilizando esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$

No ensaio com as esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ para a degradação do Biftalato de Potássio foi utilizado um reator do tipo tanque composto por uma câmara de madeira com volume de $0,39 \text{ m}^3$, sendo $0,65 \text{ m}$ de altura, 1 m de comprimento e $0,60 \text{ m}$ de largura. Esta câmara possui três lâmpadas germicidas acopladas (tipo FL T8 de 15 W cada, que emitem radiação UV no comprimento de onda de 254 nm). Uma mesa agitadora da Tecnal TE-141 foi usada no interior da câmara com o objetivo de homogeneizar as esferas do catalisador e manter o meio reacional oxigenado. O pH da água de estudo foi ajustado para $6,5$ e a concentração do Biftalato de Potássio para 30 mg/L . Também foram utilizadas diferentes concentrações de esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ ($10, 20, 30, 40$ e 50 g/L) para os tempos de $20, 40$ e 60 minutos.

O volume de água de estudo tratado foi de 50 ml , sendo o mesmo colocado em placas de Petri abertas, dispostas sob a mesa agitadora. A distância entre as lâmpadas e as placas foi de 10 cm . Para cada tempo da cinética de degradação foi preparada uma placa com o meio reacional, e no momento da coleta, a placa foi retirada do interior da câmara, e a água tratada passou por uma peneira para retirada das esferas, e então seguiu para análises de COT utilizando um analisador de Carbono Orgânico Total por química úmida e UV, modelo Multi N/C UV HS da ANALYTIC JENA. A análise de COT, permitiu avaliar a oxidação da matéria orgânica, através da Fotocatálise Heterogênea. A Figura 22 apresenta a cinética de degradação de COT do Biftalato do Potássio utilizando diferentes concentrações de esferas com radiação.

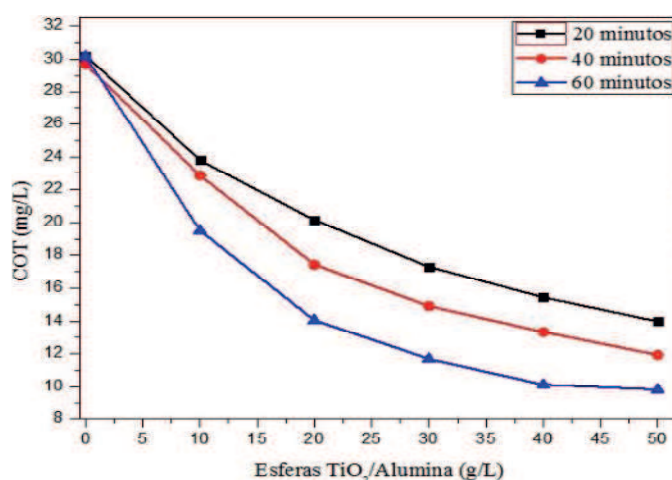


Figura 22. Cinética de degradação do COT de Biftalato de Potássio utilizando diferentes concentrações de esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$ com e sem radiação.

Foi obtida degradação máxima de COT de 67,27% como observada na Figura 22. A variação da quantidade do catalisador e do tempo, foram importantes para uma melhor compreensão do comportamento das esferas. Foi possível observar também que, a radiação teve influência na degradação do Biftalato de Potássio, mostrando que a ativação do TiO_2 presente na superfície das esferas de fato ocorreu na presença de radiação UV. Pois quando submetido apenas a radiação sem a presença de esferas e nos mesmo tempos, a concentração de Biftalato de Potássio se manteve constante.