

IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM DIFERENTES MATERIAIS SUPORTE PARA O EMPREGO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**Shalimar S. Borges^a, Leandro P. S. Xavier^b, Adilson C. da Silva^b e Sérgio F. de Aquino^{b,*}**^aDepartamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Universitário S/N, Morro do Cruzeiro, 35400-000 Ouro Preto – MG, Brasil^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Universitário S/N, Morro do Cruzeiro, 35400-000 Ouro Preto – MG, Brasil

Recebido em 27/01/2016; aceito em 28/03/2016; publicado na web em 10/06/2016

IMMOBILIZED TITANIUM DIOXIDE (TiO₂) IN DIFFERENT SUPPORT MATERIALS TO USE IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS. The technological bottleneck for the application of heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide (TiO₂) is the retention and reuse of the catalyst, which brings opportunities for studying techniques for its immobilization on solid supports. The main objective of this paper was to test different methods to effectively immobilize TiO₂ on granular activated carbon (GAC), crushed ceramic material (CCM) and zeolite (ZEO) in order to use the catalyst for sulfamethoxazole (SMX) removal from aqueous solutions. For this, three TiO₂ immobilization methods (1-immersion of the support in TiO₂ slurry; 2-covering by sol-gel synthesis using titanium isopropoxide; 3- impregnating the support with white wall paint doped with TiO₂) were tested and the resulting catalyst were characterized and evaluated for SMX removal. The results showed that GAC was the best support and that its immersion in a 50% (w/v) TiO₂ suspension was the best immobilization method. Photodegradation assays with such catalyst carried out with 10 mg.L⁻¹ of the antibiotic sulfamethoxazole (SMX) led to 90% of removal of this pharmaceutical after 3.5 hours, which was ~38% higher than the UV photolysis at the same contact time.

Keywords: pharmaceuticals, catalyst immobilization, titanium dioxide, heterogeneous photocatalysis, granular activated carbon.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve um aumento significativo, em todo o mundo, no consumo de medicamentos de diversas classes como antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, drogas contraceptivas e outras e, conseqüentemente, a preocupação da comunidade científica com a presença de fármacos no meio ambiente tem se tornado cada vez maior.^{1,2} Isso porque os efeitos à saúde humana provocada pela ingestão de água contendo fármacos, ainda que não estejam completamente elucidados, podem incluir desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e distúrbios endócrinos.³

A presença de fármacos em águas superficiais é um risco real uma vez que o processo de clarificação - coagulação, floculação, sedimentação e filtração - utilizada na maioria das estações de tratamento de água (ETA) não é eficaz na sua remoção de águas contaminadas.⁴ Além disso, sabe-se que o uso de cloro na etapa de desinfecção pode levar à formação de compostos organoclorados, cuja toxicidade pode ser maior do que os seus precursores.⁵ Assim novas alternativas para tratamento destes compostos precisam ser investigadas.

Uma opção para complementar o sistema convencional de tratamento de água seria a utilização de processos oxidativos avançados (POA), que envolvem a geração e consumo de uma espécie altamente oxidante e não seletiva como os radicais hidroxila (*OH). Tais radicais tem a capacidade de oxidar substâncias dissolvidas ou dispersas, reduzindo assim a concentração de diversos contaminantes em fase aquosa. Uma maneira de gerar radicais hidroxila é por meios fotoquímicos com radiação ultravioleta (UV) em combinação com um semicondutor sendo o mais utilizado dióxido de titânio (TiO₂), no processo conhecido como fotocatalise heterogênea.

A maioria dos estudos utilizando TiO₂ 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 TiO₂ da água tratada, uma vez que, sua forma comercial assemelha-se a um talco fino de baixa velocidade de sedimentação.^{6,7}

Uma das alternativas para evitar a perda do fotocatalisador é a sua utilização na forma immobilizada, e diferentes materiais têm sido testados para esta finalidade: carvão ativado granular, aço inoxidável, quartzo, vidro, materiais cerâmicos, zeólitas, polímeros, dentre outros.⁸⁻¹⁰ Embora haja diversas técnicas para imobilizar o fotocatalisador sobre o suporte, na maioria dos casos, tem-se usado ligação térmica e métodos de recobrimento por sol-gel.¹¹⁻¹³ Ainda que diversos fatores influenciem diretamente a efetividade da imobilização, a rugosidade do suporte e a característica da suspensão são considerados os mais relevantes.¹⁴

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.¹⁵ Logo, materiais adsorventes como sílica, óxido de alumínio, zeólitas, carvão ativado e outros materiais mesoporosos vêm sendo testados para a imobilização do TiO₂.¹⁶

O emprego de TiO₂ immobilizado para a remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de soluções aquosas já foi reportado na literatura, mas a maioria dos poucos estudos realizados empregou métodos onerosos de imobilização, com baixa probabilidade de serem aplicados em estações de tratamento de água (ETA) em escala plena, ou materiais de elevada densidade. Como exemplos cita-se a

*e-mail: sergio@iceb.ufop.br

degradação de estradiol com TiO_2 imobilizado em uma liga Ti-6Al-4V, que resultou em 98% de remoção após 3h e 30 min de contato¹⁷ e o estudo em que o TiO_2 foi imobilizado em aparas de Al visando a remoção de diclofenaco (DCF), bezafibrato (BZF) e etinilestradiol (EE2) de águas contaminadas.¹⁸ Neste estudo observou-se que apesar de a imobilização em aparas de Al proporcionar boa retenção do catalisador no reator, as eficiências de degradação dos fármacos foram pequenas (BZF 15%; DCF 8%, EE2 < 1%), devido ao fato de a maior parte da radiação incidente ser bloqueada pelo material suporte, que configurava um leito fixo no fotorreator. Pelo exposto, faz-se necessário pesquisar suportes porosos, de baixo custo e pouco densos, de forma que a retenção do TiO_2 seja efetiva e se permita fluidizar o catalisador suportado, garantindo assim boa mistura com baixo consumo de energia.¹⁹

A revisão da literatura nesse tema mostra ainda que a maioria dos estudos publicados emprega elevada densidade de potência nominal como, por exemplo, 500W/L²⁰ ou até mesmo de 1500W/L,²¹ o que implicaria em elevado custo de implantação (número elevado de lâmpadas) e operacional (gasto energia elétrica e reposição de lâmpadas) do sistema de tratamento. Dessa forma, faz-se necessário ainda pesquisar configurações de fotorreatores adequadas e de baixo consumo energético, de forma a aumentar a relação custo-benefício e a viabilidade econômica/energética do processo fotocatalítico

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar três métodos de imobilização e três materiais suportes de baixo custo para a produção de TiO_2 suportado com vistas à sua utilização na remoção fotocatalítica do antibiótico sulfametoxazol de soluções aquosas em fotorreatores de mistura completa.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparo dos catalisadores

Neste trabalho foram testados três meios suportes de baixa densidade e/ou baixo custo: carvão ativado granular (CAG), zeólita (ZEO) e material cerâmico triturado (MCT). O CAG e a ZEO foram adquiridos, respectivamente, das empresas Carbosolution® e Cubos®, ao passo que o MCT foi obtido a partir de telha cerâmica a qual foi triturada de forma a adequar sua granulometria para os ensaios.

Todos os materiais utilizados como suporte do TiO_2 foram classificados com peneiras de 10 e 5 mesh; logo os materiais possuíam entre 2 e 4 mm de diâmetro, esta seleção foi realizada afim de se padronizar os materiais. Em seguida cada material suporte foi submetido a três métodos de imobilização, detalhados a seguir.

Método 1- Imobilização por imersão dos suportes em suspensão de TiO_2

Neste método de imobilização foi feita a imersão de cada um dos três suportes em suspensão aquosa contendo TiO_2 . Para tanto preparou-se uma suspensão com concentração de 50% (m/v) de TiO_2 que foi utilizada no recobrimento do suporte até formar uma camada considerada satisfatória, ou seja, até que todo o material estivesse completamente recoberto (análise visual). Em seguida, o material foi levado para secagem em estufa a 115 °C por 45 min para a remoção de água e, em seguida, o material (suporte+catalisador) foi novamente calcinado a 450 °C por 2 h, com um gradiente de aquecimento de 0,7 °C min⁻¹, para fixação térmica do TiO_2 sobre o suporte.

Após o processo de calcinação, aguardou-se o resfriamento do material em dessecador à vácuo para sua posterior classificação em peneira de 10 mesh. Como esta peneira tem aberturas menores que àquela adotada para classificar o material suporte (5 mesh), tal procedimento permitia separar o suporte (CAG, ZEO ou MCT) do excesso de TiO_2 eventualmente desprendido.

Para se determinar a massa de TiO_2 imobilizada as amostras do meio suporte eram pesadas antes do recobrimento, descontando-se os valores da perda por calcinação (PPC), conforme detalhado no tópico “Ensaio de Erosibilidade e de Perda por Calcinação”. Após o processo de imobilização realizava-se nova pesagem do material, de forma que a diferença entre as massas aferidas representava a massa de TiO_2 efetivamente imobilizada sobre cada suporte.

Método 2- Imobilização pelo método sol-gel

Para a imobilização do TiO_2 pelo processo sol-gel foi utilizado isopropóxido de titânio, que permite a formação de uma resina de titanato sobre o meio suporte que finalmente leva à formação de dióxido de titânio após calcinação do polímero. Para tanto pesou-se 39,71 g de ácido cítrico que foi dissolvido em 500 mL de água destilada a 70 °C e, em seguida, adicionou-se à esta solução 18,8mL de isopropóxido de titânio (97% Sigma Aldrich) em pequenas porções. Após a sua dissolução, adicionou-se 26,5 g de etilenoglicol para promover a polimerização. Essa mistura ficou sob agitação à temperatura de 90 °C durante 30 minutos. Em seguida, mergulharam-se os meios suportes na suspensão polimérica e repetiu-se o mesmo procedimento de fixação, ou seja, calcinação a 450 °C por 2 h, conforme descrito no item anterior.

Método 3- Imobilização por imersão dos suportes em tinta dopada com TiO_2

Por fim, testou-se a imobilização do catalisador sobre os suportes pelo seu recobrimento com tinta comercial branca dopada com TiO_2 . Assim, procedeu-se de forma similar à descrita no método 1, substituindo-se a suspensão aquosa de TiO_2 pela tinta branca. Cabe ressaltar que a tinta branca já possui em sua composição o TiO_2 , contudo na forma alotrópica conhecida como rutilo. Como a fase fotoativa é a anatase, a dopagem da tinta com o TiO_2 adquirido da Sigma-Aldrich se fez necessária sendo utilizada a proporção de 50% m v⁻¹. Após a imobilização uma parte do material foi calcinada (método 3A) enquanto outra parte foi separada para utilização sem calcinação (método 3B) nos subseqüentes ensaios de fotodegradação. Isso permitiu comparar a influência do tratamento térmico/oxidativo, e conseqüente exposição do TiO_2 na superfície do suporte, na eficiência de degradação do SMX.

Os materiais imobilizados pelos métodos descritos anteriormente, além de peneirados, passaram por outro pré-tratamento antes de serem utilizados nos ensaios de fotodegradação. Tal pré-tratamento consistiu na lavagem dos materiais para remoção do TiO_2 fracamente aderido à superfície dos suportes, minimizando assim o seu desprendimento durante os ensaios de fotodegradação. Posteriormente os materiais eram levados a estufa a 100 °C por 24 h para secarem.

Caracterização dos catalisadores e materiais precursores

Os catalisadores obtidos e os materiais precursores foram caracterizados por meio de ensaios de difração de raios X (DRX); determinação da área superficial e porosidade (BET); determinação do ponto de carga zero (PCZ) e análises termogravimétricas (TGA/DTG). Para as análises de DRX utilizou-se um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, sendo que as varreduras foram feitas entre 7-70° (2-theta) com velocidade do goniômetro de 2° por minuto. Já as medidas de área superficial e porosidade das amostras foram realizadas em equipamento NOVA 1000, marca Quantachrome, que utiliza o princípio da adsorção de um gás (Nitrogênio) na superfície do sólido, por meio do modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), e este foi realizado da mesma forma para as amostras de meio suporte. A determinação da densidade das amostras foi determinada em um picnômetro a gás Hélio, marca

Quantachrome, obtida a partir da diferença de pressão quando uma quantidade conhecida de gás, sob pressão, flui de um volume conhecido e calibrado para o porta amostra contendo o material em pó. As amostras (~10 g) foram desgaseificadas a 150 °C, por 2 horas. Assim foram obtidos parâmetros de superfície específica e porosidade, para valores progressivos de pressão relativa no intervalo de 0,05 a 1,00. A área superficial específica dos materiais foi obtida por meio da determinação da quantidade de gás necessária para formar uma monocamada completa na superfície do sólido.

A determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) do TiO₂ foi realizada com três porções de água destilada A, B, C que tiveram seu pH inicial ajustado para os valores 3, 6 e 11, respectivamente.²² Para ajuste de pH utilizaram-se soluções de ácido nítrico e hidróxido de sódio 0,1 M. De cada uma dessas soluções (A, B e C) foram retiradas 7 alíquotas de 20 mL, e a cada uma destas alíquotas foram adicionadas quantidades diferentes de TiO₂. As porcentagens em massa de TiO₂ usadas foram 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 7,0 e 10,0% (m/v), resultando em 7 erlenmeyers para cada pH. Em seguida os 21 erlenmeyers foram levados à incubadora Shaker para agitação constante a 200 rpm por 24 hs a 25 °C para que se alcançasse o pH de equilíbrio, o qual foi medido ao final do experimento para cada erlenmeyer. De posse dos resultados, traçaram-se curvas de pH versus percentagem em massa de TiO₂, possibilitando a determinação gráfica do PCZ.

As análises termogravimétricas (TGA/DTG) foram realizadas em um equipamento SDT2960 Simultaneous, no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFOP. Para tanto foram utilizados cerca de 7 mg de amostra de cada meio suporte em cadinho de alumina. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 450 °C com taxa de 7 °C por minuto em atmosfera oxidante, e foram mantidas na temperatura informada por 2h. Esse tipo de análise mede a variação da massa da amostra em função da temperatura, sendo que a curva resultante fornece informações quanto à estabilidade térmica da amostra.

Ensaio de erosibilidade e de perda por calcinação (PPC)

Para esse ensaio avaliou-se a perda de massa por calcinação (PPC) de diferentes massas do suporte que foram submetidas, após pesagem inicial (que incluía a umidade natural dos suportes), à calcinação em mufla na temperatura de 450 °C, por 2 horas, com um gradiente de aquecimento de 0,7 °C min⁻¹. Após a calcinação, o material foi levado ao dessecador a vácuo por 15 min antes de ser novamente pesado. A diferença entre a pesagem inicial e final representa a PPC, que foi utilizada para estimar a massa de TiO₂ efetivamente aderida a cada meio suporte.

A fim de se determinar a perda de massa do fotocatalisador por erosão durante os ensaios de fotodegradação, realizaram-se testes em dois equipamentos JarTest (Nova Ética, modelo 218-6 LDB) idênticos, nos quais se ajustou a rotação das pás à 200 rpm, sendo os jarros preenchidos com 2 L de água destilada. Os meios suportes (CAG, ZEO e MCT) contendo o TiO₂ imobilizado foram então adicionados aos jarros após pesagem inicial. No total foram utilizados 12 jarros, de forma que para cada material foram testadas todas as condições de imobilização (métodos 1, 2, 3A e 3B).

Os jarros ficaram sob agitação durante 90 min, durante o qual foram coletadas 7 amostras nos intervalos de 0, 5, 10, 15, 35, 60 e 90 min. As alíquotas foram coletadas com o JarTest ligado e analisadas em turbidímetro da marca Hack modelo 2100 Q para se avaliar a turbidez gerada pela massa de TiO₂ erodida do material suporte. Ao sair do jarrest a amostra de água contendo o material em suspensão passava por uma peneira cuja abertura permitia a retenção do material suporte deixando passar o TiO₂ erodido. Ao final do teste recolheram-se os materiais de cada jarro e os mesmos foram secos em estufa por

24h para, em seguida, realizar a sua pesagem e determinar gravimetricamente o desprendimento do TiO₂ imobilizado.

Ensaio de fotodegradação

Todos os ensaios de avaliação da capacidade fotocatalítica dos materiais produzidos foram realizados nos equipamentos JarTest descritos anteriormente, que simulam bem reatores de mistura completa. O equipamento foi adaptado com jarros de vidro octagonais com capacidade de 2 L e lâmpadas UV-C (PL-S de 9W, da Philips, 85-90% da radiação emitida a 254 nm), resultando em densidade nominal de potência de 4,5 W/L. A agitação foi mantida em 450 rpm durante todo o tempo de ensaio (530 min), sendo os jarros mantidos à temperatura ambiente. Nas primeiras 2h mantiveram-se as lâmpadas desligadas a fim de se observar apenas a adsorção do fármaco pelo meio suporte. As amostras foram coletadas a cada 30 minutos, durante 530 min, foram analisadas em espectrofotômetro HP 8453 UV-Visible System a fim de se avaliar a fotodegradação do microcontaminante alvo.

Os testes de fotodegradação empregaram soluções do antibiótico sulfametoxazol (SMX) preparadas em água destilada com concentração inicial teórica de 10 mg L⁻¹. Embora essa concentração seja mais elevada do que aquela encontrada no ambiente, ela se fez necessária para permitir a detecção espectrofotométrica de tal contaminante. Para tanto foi necessário determinar inicialmente o comprimento de onda de máxima absorbância do SMX, o que foi feito pelo método de varredura (190 a 1100 nm) no espectrofotômetro HP 8453 UV-Visible System com as amostras filtradas. Após este ensaio o meio suporte foi coletado, seco em estufa e macerado. Em seguida tal material foi utilizado para análise de raios X por reflectância total, TX-RF, em espectrômetro S2 PicoFox (Bruker), que permitiu quantificar a porcentagem de TiO₂ impregnada por kg de meio suporte.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do fotocatalisador (TiO₂) e meios suportes

Ao se analisar os difratogramas de Raios-X do TiO₂, Figura 1, pode-se afirmar que não houve mudança na distribuição de fases do catalisador de anatase para rutilo após o processo de imobilização. Dessa forma, as propriedades do material imobilizado devem ser as mesmas do material em pó; logo, seria esperado que não houvesse perda de eficiência de remoção (devido à redução de fotoatividade) ao utilizar-se o material imobilizado em relação ao suspenso devido à eventual conversão de uma forma cristalina (anatase) em outra (rutilo ou brookita).

Na amostra de tinta não foi possível notar a fase cristalina anatase, apenas a fase rutilo que é fotoestável. Já no método de imobilização com isopropóxido de titânio pode se observar que há a presença das duas fases cristalinas, porém pode-se notar que a fase anatase, fase de maior atividade fotocatalítica, comparada aos outros métodos apresenta um pico de menor intensidade. Como será visto posteriormente a eficiência de fotodegradação com o catalisador obtido por esse método não foi tão boa quanto para os outros.

De acordo com a Tabela 1 o processo de imobilização de TiO₂ levou à redução da área superficial do material suporte, e que o CAG possui a maior área superficial, mesmo após a imobilização de TiO₂ pelos três métodos testados, quando comparados aos outros materiais suportes (MCT e ZEO). Isso tende a facilitar a remoção de poluentes da fase aquosa pelos processos conjugados de adsorção e fotodegradação. Além disso, uma maior área superficial favorece a imobilização de mais fotocatalisador na superfície do suporte, contribuindo assim para a fotodegradação do poluente alvo. Como nem toda a superfície

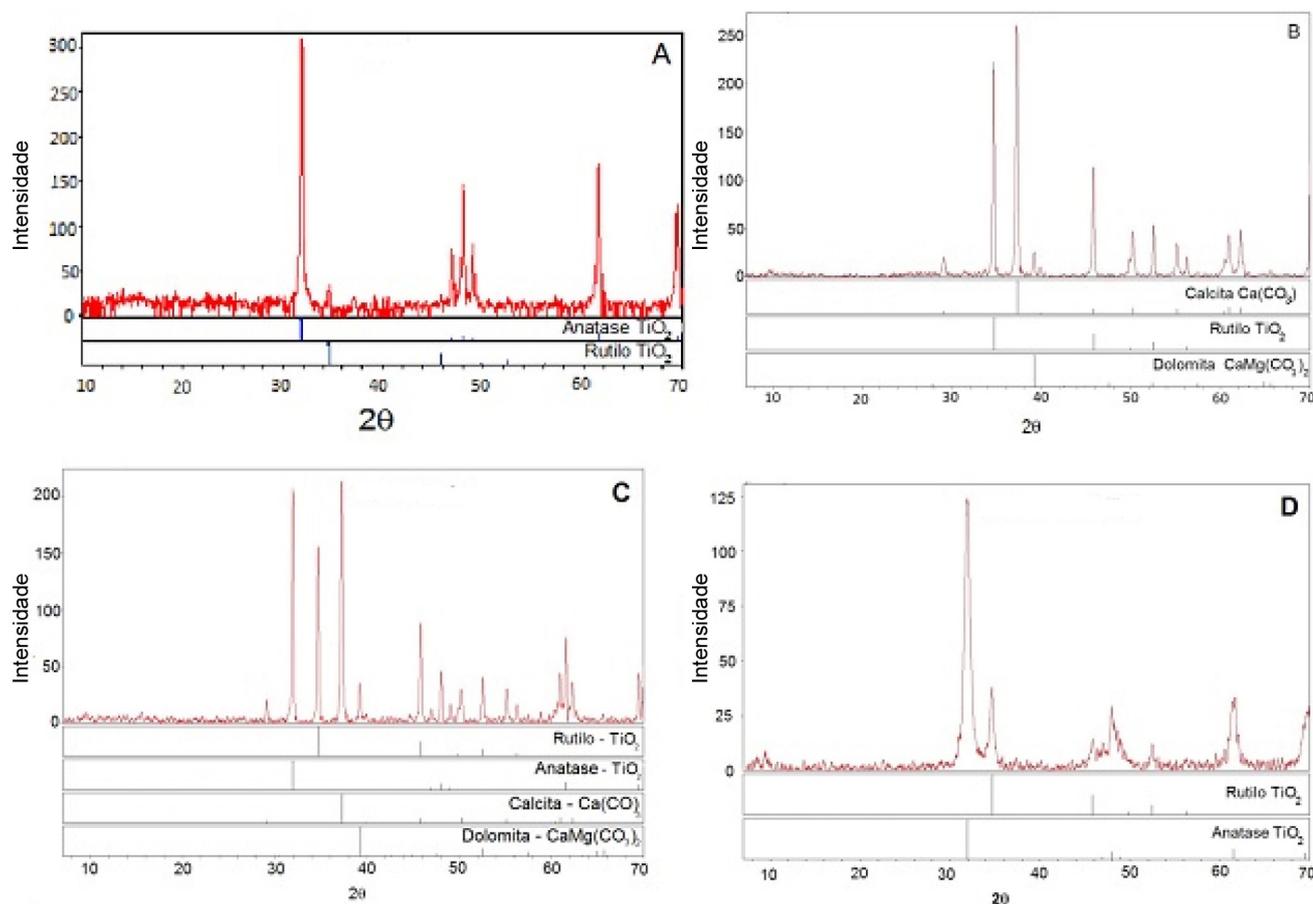


Figura 1. Difratoograma de raios-X de amostras de TiO_2 (A), tinta sem dopar (B), tinta dopada com TiO_2 (C) e isopropóxido de Ti (D)

do meio suporte foi recoberta pelo fotocatalisador logo houve adsorção de SMX pelo meio suporte bem como sua fotodegradação nos sítios recobertos pelo TiO_2 impregnado.

Tabela 1. Área superficial (m^2/g) dos meios suportes *in natura* e após a imobilização de TiO_2 pelos métodos testados

Área superficial (m^2/g)	Método 1	Método 2	Método 3A	Controle*
CAG	603,84	562,10	619,25	834,44
MCT	5,59	12,54	7,07	11,37
ZEO	16,14	18,50	8,86	17,13

*Refere-se aos meios suportes *in natura*, ou seja, sem TiO_2 na sua superfície.

Os ensaios de determinação do PCZ resultaram em um valor de convergência igual a 7,46 (Figura 2). Isso sugere que em valores de pH superiores a 7,46 o catalisador terá carga superficial líquida negativa, apresentando carga positiva em valores menores que o PCZ. Dessa forma, no pH da solução utilizada nos testes de fotodegradação (6,5 a 7,0) o catalisador teria maior afinidade por moléculas com carga negativa, e isso seria uma força motriz para a aproximação do SMX ($\text{pK}_{a1} = 1,6$ e $\text{pK}_{a2} = 5,7$) junto à superfície do catalisador onde são gerados os radicais hidroxila o que, em tese, poderia favorecer o processo de degradação.

A análise termogravimétrica dos materiais suporte *in natura* e recobertos com TiO_2 foi feita para avaliar a perda de massa durante o processo de queima para a fixação do TiO_2 . Analisando as curvas apresentadas na Figura 3, referentes às análises térmicas dos meios suportes, é possível perceber que as maiores perdas de massa foram

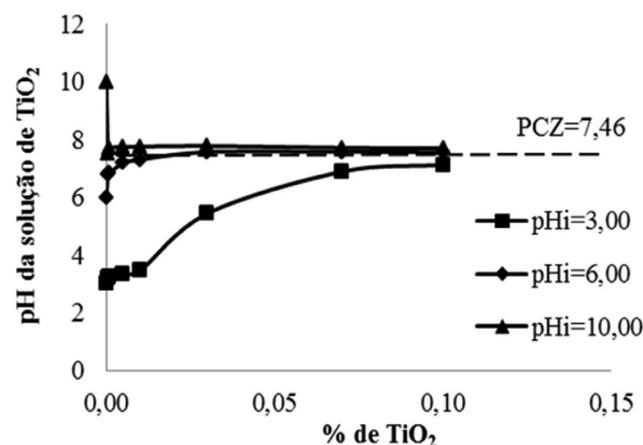


Figura 2. Determinação gráfica do ponto de carga zero (PCZ) do TiO_2

observadas nos materiais preparados com a tinta dopada com TiO_2 (método 3), exceto para o material cerâmico (MCT) em que se observou maior perda de massa na imobilização com isopropóxido (método 2), o que pode ter ocorrido devido a oxidação de residual da resina de titânio na superfície de tal material. Já para o CAG *in natura* observa-se uma perda de aproximadamente 15% entre a temperatura de 0 a 50 °C que pode ser atribuída ao CO_2 adsorvido. Para os demais métodos não foram observadas perdas de massas significativas nessa faixa de temperatura. Para o meio suporte ZEO imobilizado pelo método 2 pode-se dizer que houve dois eventos de perda de massa sendo o primeiro possivelmente atribuído a liberação de moléculas de água das cavidades das zeólita e o

segundo devido a perda de hidroxilas estruturais em temperaturas entre 200 e 450 °C.²³

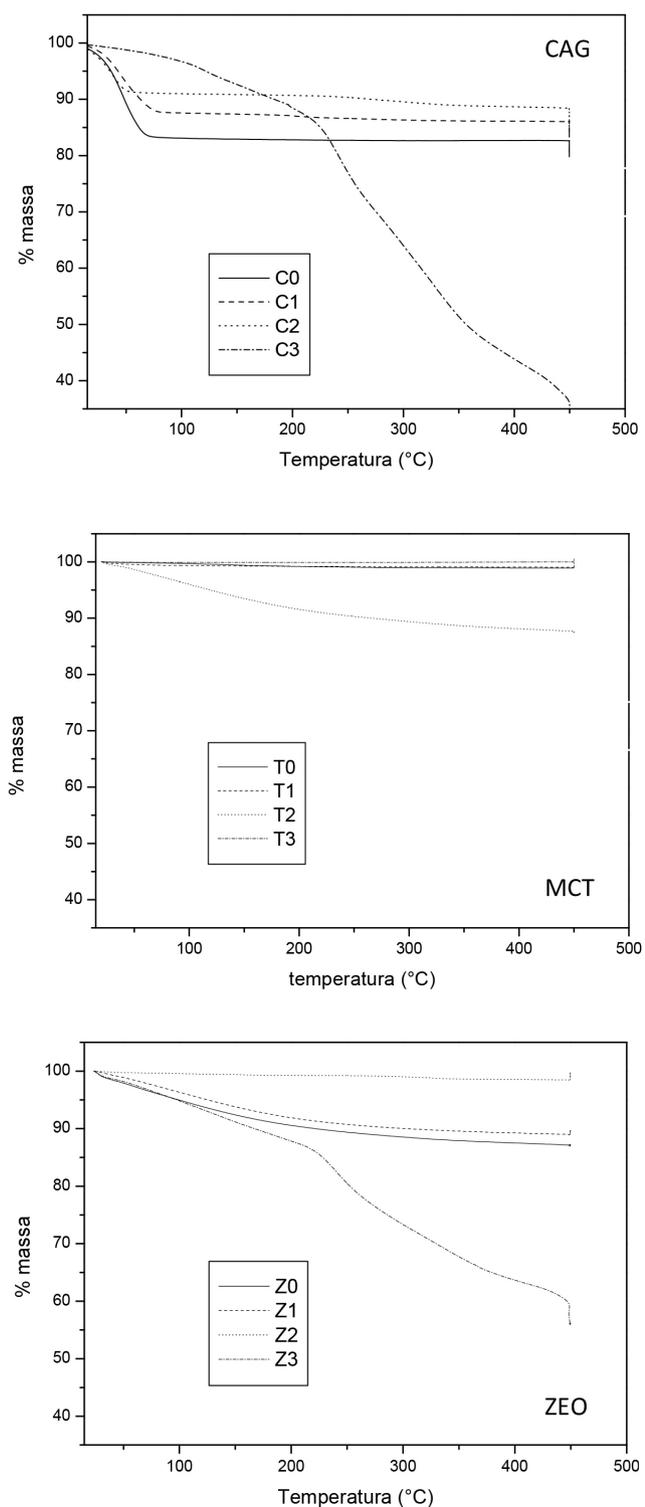


Figura 3. Análise térmica (7 °C min⁻¹ em O₂) dos meios suportes ZEO, CAG e MCT contendo TiO₂ imobilizado conforme os diferentes métodos (1, 2 e 3), e meio suporte *in natura* (0)

Após os ensaios de caracterização do catalisador suportado determinaram-se os percentuais de perda de massa por calcinação (PPC) dos suportes testados com intuito de estimar a massa de TiO₂ efetivamente imobilizada em cada meio suporte, uma vez que esta determinação também é feita por método gravimétrico. Os resultados

da perda por calcinação (PPC) para os meios suportes *in natura* (sem TiO₂ imobilizado) são apresentados na Tabela 2 e corroboram os dados apresentados na Figura 3 referentes aos suportes *in natura*.

Tabela 2. Resultados de perda por calcinação (450 °C por 2h) dos meios suportes

Material	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (%)
CAG	16,7017	14,9170	10,7
ZEO	32,4655	29,5354	9,03
MCT	28,5271	28,3527	0,61

Nota-se que os materiais CAG e ZEO tiveram maior perda de massa o que é coerente com sua composição, sendo o primeiro um material predominantemente orgânico e o segundo, embora seja um aluminossilicato, também apresentou perda de massa devido à desidratação e reações de desidroxilação. Já para o MCT pode-se dizer que a perda de massa é desprezível, o que é coerente com o fato desse material ter sofrido calcinação durante sua fabricação. Embora as condições de armazenamento e a umidade do ar possam ter contribuído para a absorção de água e aumento de massa do MCT, os resultados apresentados indicam que essa foi desprezível.

A estimativa de massa de TiO₂ imobilizado foi feita para cada meio suporte e método de imobilização considerando a massa dos materiais *in natura* (controle) e após o processo de recobrimento, descontando-se apropriadamente a perda de massa por calcinação. Conforme pode-se observar (Tabela 3), para apenas um material não foi possível estimar a massa de TiO₂ imobilizada.

A partir da Tabela 3 pode-se concluir que o método de imobilização mais eficiente foi método 1 (suspensão de TiO₂) para todos os meios suportes. Além disso, pode-se concluir que o método 3A (dopagem de tinta seguido de calcinação) não foi adequado uma vez que resulta em baixa fixação de TiO₂ (< 7%), o que provavelmente comprometeria a atividade fotocatalítica do material obtido.

De acordo com os dados da Tabela 3 o CAG pode ser considerado o melhor material suporte, provavelmente por ser mais poroso e possuir maior área superficial. Além disso, este é o material suporte mais leve dentre os testados, logo o gasto de energia para fluidização ou expansão do meio suporte também seria menor. No método de recobrimento sol-gel observa-se que a massa de TiO₂ imobilizada foi muito pequena para os materiais ZEO e MCT. Para o CAG o balanço de massa foi negativo, provavelmente devido à grande perda de massa na calcinação da resina, o que inviabilizou a determinação da massa de TiO₂ efetivamente imobilizada.

Foram realizadas análise por microscopia eletrônica (MEV) para todos os materiais obtidos a partir de meios suportes e técnica de imobilizações diferentes, porém, como os resultados foram bem semelhantes de um material para o outro, optou-se por apresentar apenas as micrografias do CAG (Figura 4), que foi o material escolhido para os ensaios de fotodegradação.

Conforme mostra a Figura 4-B, a imobilização por meio da suspensão de TiO₂ (método 1) resulta em um recobrimento no qual o TiO₂ apresenta-se bem disperso sobre a superfície, isto é, não está sinterizado, o que resultaria na formação de grânulos maiores. A análise química confirmou a presença de TiO₂ sobre o material imobilizado pelo método 1. De fato, o TiO₂ é proveniente do recobrimento, já que a análise química da Figura 4-A indica que não houve picos referentes ao TiO₂ no CAG *in natura*. Esta figura permite, ainda, a observação dos poros do material, os quais podem, por um lado, adsorver os contaminantes e, por outro, contribuir para a melhor fixação do catalisador, além de proporcionar maior área catalítica.

Tabela 3. Estimativa da massa de TiO₂ imobilizada em cada suporte em função do método de imobilização utilizado

Condição Experimental	Massa inicial do suporte calcinado (M _i) (g)	Massa final (M _f +TiO ₂) (g)	Massa de TiO ₂ imobilizado (g)	% m/m
CAG Método 1	18,59	24,00	7,40	44,6%
CAG Método 2	17,71	12,69	-3,12	ND
CAG Método 3A	17,04	15,38	0,16	1,1%
CAG Método 3B	19,33	23,02	5,76	33,4%
ZEO Método 1	31,70	35,44	6,61	22,9%
ZEO Método 2	31,15	28,64	0,30	1,1%
ZEO Método 3A	32,13	31,03	1,80	6,2%
ZEO Método 3B	32,60	35,71	6,05	20,4%
MCT Método 1	23,39	30,33	7,09	30,5%
MCT Método 2	24,23	26,41	2,32	9,7%
MCT Método 3A	28,69	28,90	0,38	1,3%
MCT Método 3B	23,81	27,19	3,53	14,9%

Já a Figura 4-C mostrou que a imobilização pelo método 2 (sol-gel) proporciona um recobrimento heterogêneo do suporte, em que o TiO₂ apresenta-se distribuído de maneira não uniforme, uma vez que ele se agrupa em grandes aglomerados sobre o suporte. Além disso, foi possível identificar o pico do TiO₂ com intensidade expressiva, tal qual observada na imobilização em suspensão, indicando a efetiva imobilização do TiO₂ pela síntese do mesmo diretamente sobre a superfície do meio suporte. Quanto à imobilização utilizando-se a tinta dopada com TiO₂, observou-se duas situações distintas. No caso em que o material não foi calcinado após a imobilização (Figura 4-E), ainda que tenha sido adicionado TiO₂ à tinta, o método de imobilização não foi favorável, uma vez que a tinta, devido à sua composição, pode ter mascarado a presença do TiO₂. Em outras palavras, ao invés de o TiO₂ estar na superfície do meio suporte, ele ficou coberto pela resina da tinta e isso possivelmente inibiria a atividade fotocatalítica do mesmo. Já no caso da imobilização com tinta seguida de calcinação, (Figura 4-D), observaram-se a presença de TiO₂ na superfície do suporte.

Os resultados de MEV-EDS não são conclusivos quanto à vantagem da utilização de um ou outro método de imobilização, pois na maioria dos casos houve presença do TiO₂ na superfície do material suporte, mas permitem inferir que se o método de imobilização for o método 3 é necessário calcinar o material suporte antes da sua utilização para garantir que o TiO₂ esteja exposto na sua superfície. Para determinação do melhor método de imobilização, procederam-se aos ensaios preliminares de degradação e testes de erosibilidade do material, de forma a verificar a resistência do mesmo às condições de ensaio, conforme se discutirá posteriormente.

Ensaio de Erosibilidade

Os resultados obtidos nos ensaios de erosibilidade, em que foram monitorados os valores de turbidez gerada pelos materiais em meio aquoso são apresentados na Figura 5. A turbidez no meio aquoso aumenta com o tempo devido à perda de TiO₂ e é justamente isso que deve ser evitado tendo em vista os aspectos econômicos (perda contínua do catalisador) e técnicos (redução da eficiência de fotodegradação pelo bloqueio da radiação incidente).

Os resultados apresentados mostram que além do método de suspensão ter sido o que mais fixou TiO₂, foi também o que levou às maiores taxas de erosão (Figura 5-A). Já os materiais imobilizados pelo método 2 apresentaram baixa turbidez porém ao se analisar a quantidade de massa imobilizada no suporte (Tabela 3) pode-se

inferir que havia pouco catalisador na superfície dos materiais, o que provavelmente levaria a pequenas eficiências de remoção por fotodegradação. Já para os materiais imobilizados com tinta sem posterior calcinação (método 3B) obteve-se uma imobilização de TiO₂ mais significativa do que a do método 3A. A calcinação da tinta leva à queima da resina o que expõe o TiO₂ na superfície e resultou na segunda maior perda de catalisador por erosão (Figura 5). Por outro lado, o método 3B resultou nas menores percentagens de fotocatalisador perdido, ou seja, baixa taxa de erosão, mas o TiO₂ estava encapsulado pela resina e indisponível para a fotocatalise.

Os resultados apresentados na Figura 5 indicam que, para a maioria dos materiais, a turbidez é gerada logo no início do ensaio, sendo que depois se estabiliza, indicando que a perda de TiO₂ não é contínua. Isso sugere que numa situação real haveria um desprendimento inicial do excesso de catalisador imobilizado e que, depois de atingido o equilíbrio, as perdas seriam minimizadas. A Tabela 4 apresenta as porcentagens de TiO₂ perdidas ao final do ensaio de erosibilidade. Observa-se que a determinação não foi possível em alguns casos, devido à perda de material durante os ensaios.

Os resultados apresentados na Figura 5 e na Tabela 3 mostram que é necessário um pré-tratamento dos suportes para remover o excesso de TiO₂ sobre o mesmo, permitindo assim a recuperação e reutilização do catalisador erodido. Tal pré-tratamento seria simples e consistiria na exposição do material às condições operacionais de agitação e posterior recuperação do suporte e secagem do mesmo. Dessa forma o TiO₂ desprendido na água poderia ser recuperado e utilizado para fazer nova imobilização de meios suportes.

Ensaio de Fotodegradação

Foram realizados ensaios de fotodegradação do fármaco SMX para avaliar a atividade fotocatalítica do CAG-TiO₂ obtido com os diferentes métodos de imobilização testados. A Figura 6 apresenta os resultados da fotodegradação em batelada no ensaio que durou 530 min. Percebe-se que a imobilização utilizando tinta sem calcinar (método 3B) foi a que proporcionou menor porcentagem de remoção, aproximadamente igual aquela obtida apenas por fotólise direta (UV). Essa remoção foi menor inclusive do que a que ocorre com CAG *in natura*, condição em que predomina a adsorção. Tais resultados indicam que o TiO₂ não estava disponível para a fotocatalise e que o recobrimento do CAG com tinta diminuiu sua capacidade de adsorção. Por outro lado, a calcinação da tinta expõe o TiO₂ e favorece a

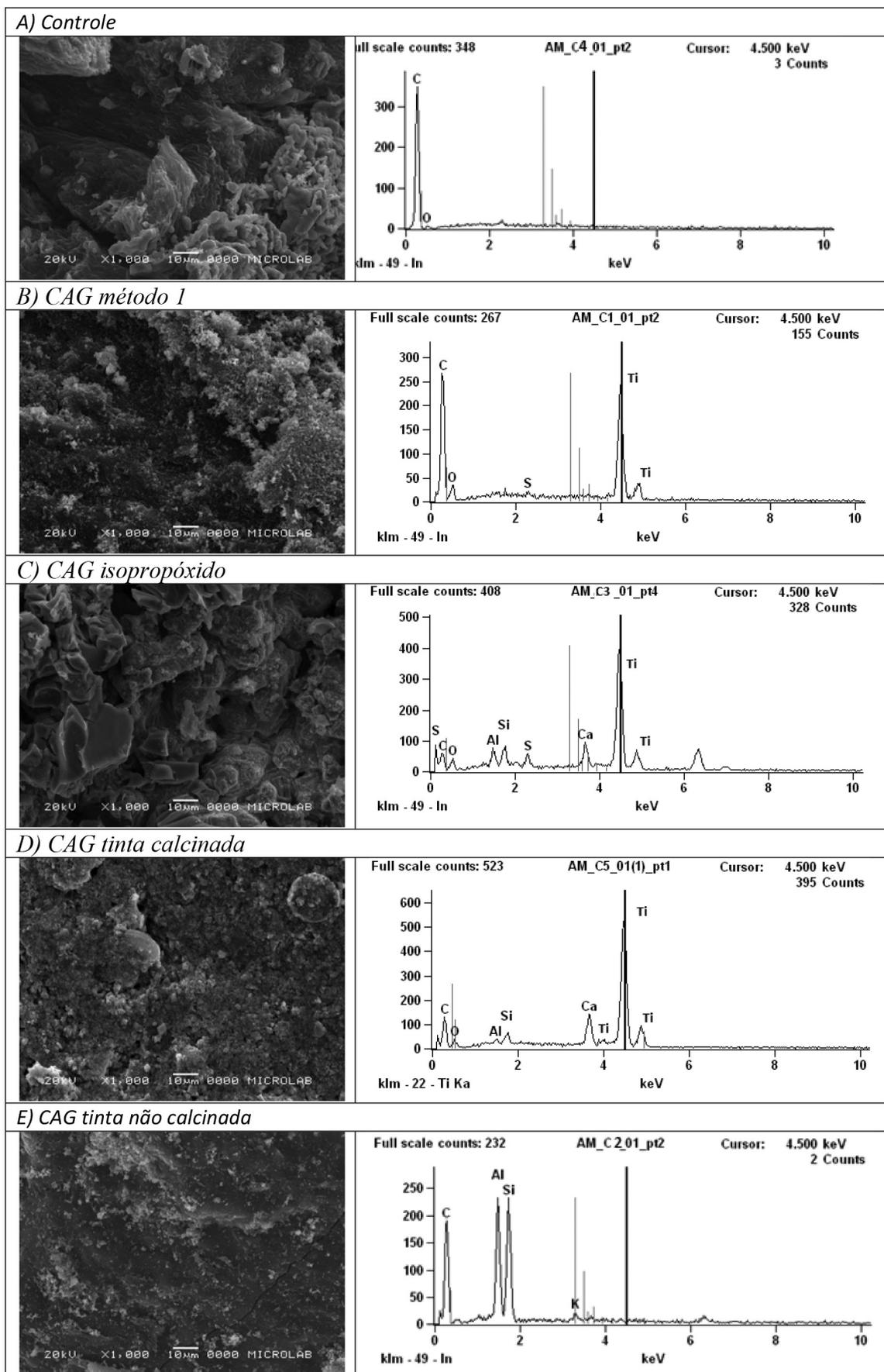


Figura 4. Micrografia e análise química dos diferentes materiais: A) Controle, B) CAG método 1, C) CAG isopropóxido, D) CAG tinta calcinada, E) CAG tinta não calcinada

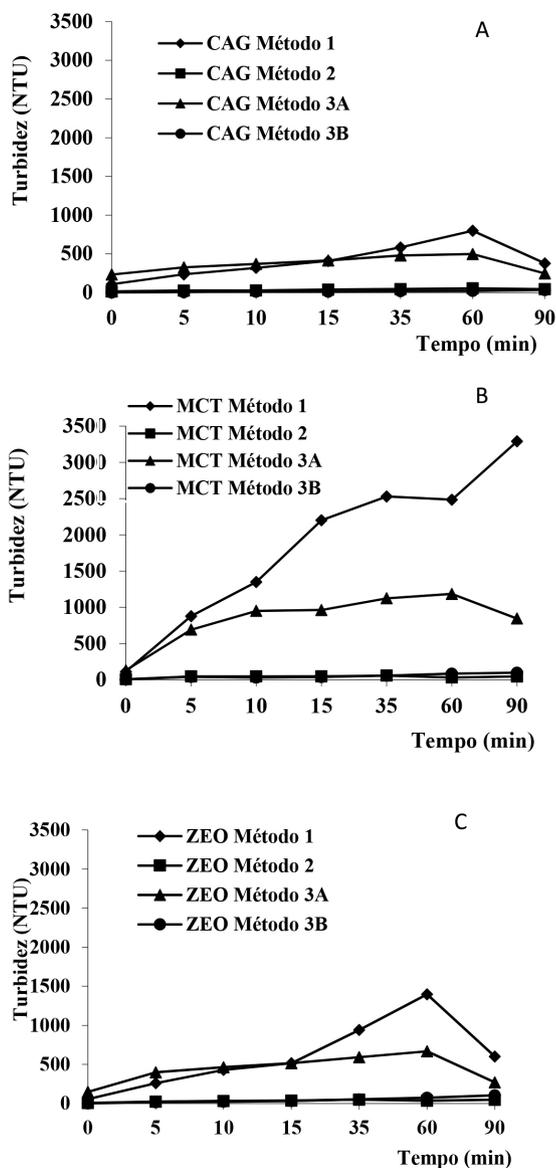


Figura 5. Turbidez gerada em meio aquoso pelo emprego dos materiais recobertos com TiO_2 pelos diferentes métodos nos meios suportes: A) CAG, B) MCT e C) ZEO

fotodegradação de SMX, mas por outro lado aumenta a erosibilidade do catalisador, como visto anteriormente.

A Figura 6 mostra que o uso de TiO_2 imobilizado no CAG pelo método 1 (suspensão) resultou na maior degradação de SMX quando comparado aos outros métodos de imobilização. A remoção com tal material atingiu 90% após 3 h e 30 min de tratamento, tendo sido completa após um tempo de contato de 5 h e 30 min.

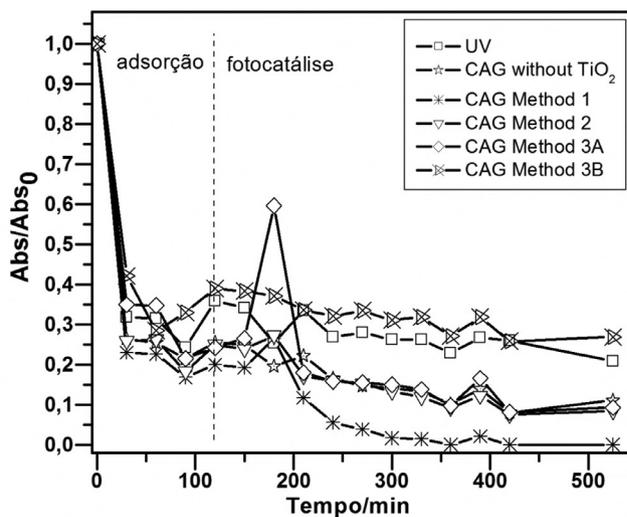


Figura 6. Variação temporal da concentração de SMX (10 mg/L) nos ensaios fotocatalíticos usando CAG como suporte para a imobilização de TiO_2 . No período de adsorção não foi aplicada radiação ultravioleta.

Embora alguns métodos de imobilização tenham resultado em eficiências menores, ou iguais àquela obtida apenas por fotólise direta, as eficiências foram todas superiores a 60%, provavelmente devido à elevada adsorção inicial do fármaco no CAG. Vale ressaltar que um experimento com alimentação contínua levaria à saturação do CAG caso não houvesse a fotodegradação concomitante para regenerar os sítios de adsorção. Dessa forma o uso de CAG- TiO_2 conjugaria os processos de adsorção, o que facilitaria a proximidade do poluente e as partículas de TiO_2 imobilizadas; com a fotodegradação do poluente adsorvido, que seria levada à cabo pelos radicais hidroxila gerados na superfície do catalisador irradiado. Isso levaria à mineralização ou mudança estrutural do poluente, o que poderia contribuir para a sua desorção e regeneração dos sítios de adsorção.

Tabela 4. Estimativa da perda de TiO_2 dos materiais suporte durante os ensaios de erosibilidade

Condição experimental	Massa inicial (suporte + TiO_2)	Massa final	Massa TiO_2 inicial	Massa de TiO_2 final	% TiO_2 perdido
CAG método 1	4,06	3,61	1,81	1,36	24,7
CAG método 2	4,11	4,18	-0,81	-----	----
CAG método 3A	4,04	3,82	0,04	-----	----
CAG método 3B	4,14	4,05	0,89	0,79	10,8
MCT método 1	4,62	4,28	1,41	1,06	24,8
MCT método 2	4,45	4,38	0,43	0,36	16,7
MCT método 3A	4,45	4,21	0,06	-----	----
MCT método 3B	4,14	4,19	0,59	0,64	7,9
ZEO método 1	4,05	3,22	0,93	0,10	89,5
ZEO método 2	4,12	4,08	0,04	0,01	87,8
ZEO método 3A	4,04	3,68	0,25	-----	----
ZEO método 3B	4,24	4,18	0,59	0,53	9,9

CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou três métodos de imobilização e três materiais suportes (zeólita - ZEO, material cerâmico triturado - MCT e carvão ativado granular - CAG) de baixo custo para a produção de TiO_2 suportado com vistas à sua utilização na remoção fotocatalítica do antibiótico sulfametoxazol. O método de imobilização via sol-gel (método 2) resultou em baixa fixação de TiO_2 (1 a 10% m v^{-1}) em todos os materiais testados como suporte, e produção de material com TiO_2 disperso de forma heterogênea na superfície do suporte. Os melhores métodos de imobilização foram a imersão em suspensão aquosa de TiO_2 (método 1) seguida da imersão em tinta dopada com anatase (método 3). Tais métodos produziram materiais contendo de 15 a 45 g $\text{TiO}_2/100$ g suporte, que exibiram baixa erosibilidade (exceto método 3A) nos ensaios de mistura completa. Embora a imobilização do CAG pelo método 3B tenha levado à boa fixação de TiO_2 e na menor erosibilidade, os ensaios de degradação do fármaco SMX indicaram menor eficiência fotocatalítica. O CAG- TiO_2 produzido pelo método 1 foi considerado o melhor material tendo em vista que seu uso em fotorreatores de mistura completa levou à remoção de 90% do fármaco SMX em 3h e 30 min de contato, e remoção total após 5h e 30 min. O melhor desempenho deste catalisador foi provavelmente devido à sua maior porosidade e área superficial. Além disso, o CAG é o suporte mais leve dentre os testados, logo o gasto de energia para fluidização ou expansão do leito catalítico também seria menor, conferindo adicional vantagem a este material.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pela concessão das bolsas de produtividade em pesquisa, mestrado e iniciação científica, respectivamente.

REFERÊNCIAS

1. Lee, H. B.; Peart, T. E.; Svoboda, M. L.; *J. Chromatogr. A*. **2005**, *1094*, 122.
2. Feitosa, R. S.; Sodré, F. F.; Maldaner, A. O.; *Quim. Nova*. **2013**, *36*, 291.
3. Kümerer, K.; *J. Antimicrob. Chemother.* **2004**, *54*, 311.
4. USEPA, U. S. E. P. A.; *Disruptor Chemicals Using Drinking Water Removal of Endocrine Disruptor*. **2001**, 27.
5. Pereira, R. O.; Carminato, V. M.; Vieira, E. M.; Daniel, L. A.; *Eng Sanit Ambiental* **2013**, *18*, 215.
6. Lepore, G. P.; Persaud, L.; Langford, C. H.; *J. Photochem. Photobiol., A*. **1996**, *98*, 103.
7. Stroyuk, A. L.; *Theor. Exp. Chem.* **2015**, *51*, 183.
8. Kumazawa, H.; Inoue, M.; Kasuya, T. Beer, L.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3237.
9. Jiménez-Tototzintle, M.; Oller, I.; Hernández-Ramírez, A.; Malato, S.; Maldonado, M. I.; *Chem. Eng. J.* **2015**, *273*, 205.
10. Zhang, Q.; Wang, J. J.; Lin, C.-F.; Jing, Y. H.; Chang, C.-T.; *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *30*, 162.
11. Kumara, G. R. R. A.; Sultanbawa, F. M.; Perera, V. P. S.; Kottegoda, I. R. M.; Tennakone, K.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **1999**, *58*, 167.
12. Yurdakal, S.; Augugliaro, V.; Sanz, J.; Soria, J.; Sobrados, I.; Torralvo, M. J.; *J. Catal.* **2014**, *309*, 97.
13. Su, C.; Hong, B. Y.; Tseng, C. M.; *Catal. Today*. **2004**, *96*, 119.
14. Pozzo, R. L.; Baltanfis, M. A.; Cassano, A. E.; *Catal. Today*. **1997**, *39*, 219.
15. Saleiro, G. T.; Cardoso, S. L.; Toledo, R.; Holanda, J. N. F.; *Cerâmica*. **2010**, *56*, 162.
16. Silva, L. P.; *Dissertação de mestrado*. Universidade de São Paulo, Brasil, 2007.
17. Coleman, H. M.; Eggins, B. R.; Byrne, J. A.; Palmer, F. L.; King, E. *Appl. Catal., B*. **2000**, *24*, 3.
18. Xavier, L. P. S.; *XIX SEIC da Universidade Federal de Ouro Preto*. Ouro Preto, Brasil, 2011. Disponível em http://www.seic.ufop.br/anais/exibir_trabalho/1915 Acessado em Janeiro 2016.
19. Rao, K. V. S.; Subrahmanyam, M.; Boule, P.; *Appl. Catal., B*. **2004**, *49*, 239.
20. Sirtori, C.; Altvater, P. K.; Freitas, A. M.; Peralta-Zamora, P. G. *J. Hazard. Mater. B*. **2006**, *129*, 110.
21. Abellán, M. N.; Giménez, J.; Esplugas, S.; *Catal. Today*. **2009**, *144*, 131.
22. Valdés, H.; Sánchez-Polo, M.; Rívere-Utrilla, J.; Zaror, C. A.; *Langmuir*. **2002**, *18*, 2111.
23. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.