

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução
aquosa empregando TiO_2 suportado**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Daniel Frederico Buth

Porto Alegre
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução
aquosa empregando TiO_2 suportado**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Daniel Frederico Buth

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Área de concentração: Cinética, Reatores e
Catálise

**Porto Alegre
2009**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado*, elaborada por *Daniel Frederico Buth*, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Agradecimentos

A conclusão de mais essa etapa em minha vida teve a contribuição de muitas pessoas, a todos quero deixar os meus mais sinceros agradecimentos.

Primeiramente quero agradecer a Deus por me guiar e sempre colocar as pessoas certas no meu caminho.

Ao meu orientador, professor Celso Camilo Moro e a minha co-orientadora, professora Marla Azário Lansarin, que sempre me apoiaram, ensinaram e ofereceram seu tempo para me orientar com muita competência e paciência durante todas as etapas do curso.

Aos amigos do Departamento, em especial aos colegas do LARET que me auxiliaram em minha pesquisa (Tiago, Danielle, Milena). Ao funcionário Fernando Schunck, técnico do LATEQ, que sempre me auxiliou fornecendo os reagentes e materiais necessários.

A todos os meus familiares que me fizeram companhia nos dois anos de estadia em Porto Alegre. Em especial aos meus Tios Ildo e Sandra Gasparetto, seus filhos Daniele e Rodrigo, por me acolherem em seu apartamento e fornecerem o apoio fundamental para levar meus estudos adiante. Ao Tio Galo, Tia Irene, Guto, Leonardo e a Nona pelos finais de semana de churrasco e descontração.

A minha namorada Renata pela compreensão e paciência durante o período que ficamos longe. Esse período demonstrou o quanto nosso amor é grande e duradouro.

Aos meus pais, que nunca mediram esforço para ajudar e dar a estrutura familiar necessária para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

A todos, o meu MUITO OBRIGADO.

Resumo

No presente trabalho foi realizado o estudo da degradação fotocatalítica da tetraciclina, um antibiótico de uso comum que, por suas características, pode representar uma ampla gama de medicamentos. Os experimentos ocorreram em dois tipos de reatores: batelada e contínuo. O catalisador foi o TiO_2 (P-25 Degussa), utilizado no meio reacional de dois modos: em suspensão e suportado sobre uma placa de vidro. Como fonte de radiação foram utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio e lâmpadas de luz negra. A determinação da concentração de tetraciclina nas amostras foi realizada por espectrometria UV-vis. Foram executados, ainda, experimentos com adição de H_2O_2 à mistura reacional.

A adsorção do medicamento na superfície catalítica foi influenciada pelas condições operacionais do processo. A quantidade máxima de tetraciclina adsorvida foi de $46,5 \text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1}$ ($T=20^\circ\text{C}$ e pH inicial = 8,0). O tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção apresentado foi de cerca de 28 minutos.

Nas condições operacionais estudadas, não foi verificada a ocorrência de fotólise no meio reacional, podendo-se afirmar que nos experimentos realizados sem a presença de H_2O_2 , a degradação do antibiótico foi realizada através dos mecanismos da fotocatalise heterogênea.

Todas as reações de degradação da tetraciclina realizadas no sistema em batelada podem ser modeladas satisfatoriamente como sendo de pseudoprimeira ordem, com baixos valores para energia de ativação. Na faixa estudada, observou-se que os incrementos da temperatura, assim como elevados valores do pH inicial do meio, favorecem o aumento da constante da taxa.

As reações realizadas com a adição de peróxido de hidrogênio na concentração de 3% forneceram uma constante da taxa 2,6 vezes maior quando que a encontrada para o processo fotocatalítico operado nas mesmas condições, além de promover o desaparecimento de 68,6% da tetraciclina inicial do meio após o período de 60 minutos.

O catalisador suportado apresentou atividade fotocatalítica significativa durante um período de 22 horas. Após o processo de regeneração, o mesmo apresentou taxas menores do que as alcançadas para o catalisador virgem e também sofreu uma desativação mais rápida com o passar do tempo de operação.

Os testes realizados em um sistema contínuo de fotodegradação, com reciclo total em um reator tipo labirinto demonstraram que esse sistema operou sob controle da transferência de massa. A maior taxa de degradação foi alcançada na vazão de 3 L min^{-1} , com o desaparecimento de cerca de 81% da concentração inicial do fármaco.

Abstract

In this work we performed a study of the photocatalytic degradation of tetracycline, a commonly used antibiotic that, due to its characteristics, can represent a wide range of drugs. The experiments took place in two types of reactor: batch and continuous. The catalyst was TiO_2 (P-25 Degussa), employed in the reaction medium in two manners: in suspension and supported on a glass plate. Mercury vapor UV lamps were used as radiation sources. The concentration of tetracycline in the samples was determined by UV-Vis spectrometry. Experiments with the addition of H_2O_2 to the reaction mixture were also performed.

Drug adsorption on the catalytic surface was influenced by the operational conditions of the process. The highest amount of tetracycline adsorbed was of $46.5 \text{ mg gcat}^{-1}$ ($T=20^\circ\text{C}$ and initial $\text{pH} = 8.0$). The time necessary for achieving the presented adsorption-desorption equilibrium was of approximately 28 minutes.

No photolysis was verified in the reaction medium for the operational conditions studied, which makes possible affirm that the antibiotic degradation took place through mechanisms of heterogeneous photocatalysis in the experiments carried out without presence of H_2O_2 .

All the tetracycline degradation reactions performed in the batch reactor could be satisfactorily modeled as pseudo-first order, with low values of activation energy. It was observed that, for the studied range, both the temperature increments and the higher initial pH values favored the increase of the reactions rate constant.

The reactions performed with the addition of hydrogen peroxide (3%) led to a rate constant 2.6 times higher than the one found for the photocatalytic process performed on the same conditions, besides promoting the disappearance of 68.6% of the initial tetracycline in the medium after a 60 minutes period.

The glass-supported catalyst presented a significant photocatalytic activity for a period of 22 hours. After the regeneration process, the same catalyst presented lower rates than the fresh catalyst, and also suffered a faster deactivation as the operation progressed.

The tests carried out in a continuous system of photodegradation with complete recycling in a labyrinth-type reactor showed that this system operated under mass transfer control. The higher degradation rate was achieved in a flow rate of 3 L min^{-1} in which approximately 81% of the initial drug concentration was degraded.

Sumário

Introdução	01
Objetivos.....	02
Estrutura da dissertação.....	03
Revisão Bibliográfica.....	04
2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	04
2.2 Fotocatálise heterogênea.....	07
2.3 Componentes do sistema fotocatalítico	12
2.3.1 Reatores fotocatalíticos.....	12
2.3.2 Catalisador.....	14
2.3.3 Fontes de radiação	16
2.4 Variáveis importantes do processo.....	16
2.4.1 Intensidade de luz	17
2.4.2 Temperatura de operação	18
2.4.3 pH do meio reacional.....	18
2.4.4 Vazão	19
2.4.5 Concentração do catalisador	19
2.4.6 Concentração inicial dos poluentes orgânicos	19
2.4.7 Presença de contaminantes iônicos.....	20
2.4.8 Adição de aceptores de elétrons	20
2.4.9 Forma do reator	22
2.5 Fotodegradação catalítica de medicamentos.....	22
2.6 Tetraciclina	24
2.6.1 Fotodegradação da tetraciclina.....	25
Materiais e Métodos	28
3.1 Reagentes.....	28
3.2 Preparo de soluções.....	28
3.3 Análises espectrofotométricas	28
3.3.1 Espectro de absorção molecular da solução de tetraciclina	28
3.3.2 Medidas espectrofotométricas.....	29
3.3.3 Curvas de calibração.....	29
3.4 Sistema fotocatalítico com TiO ₂ em suspensão	29
3.4.1 Tratamento das amostras.....	31
3.5 Método de impregnação do TiO ₂	31
3.5.1 Suporte e pré- tratamento.....	31
3.5.2 Método de impregnação do catalisador no suporte	32
3.6 Sistema fotocatalítico com TiO ₂ suportado	32
3.7 Experimentos cinéticos de fotólise.....	34
3.8 Cinética de degradação da tetraciclina em TiO ₂ suportado.....	34
3.8.1 Avaliação da adsorção da tetraciclina.....	34
3.8.2 Avaliação da energia de ativação	34
3.8.3 Avaliação da concentração inicial na atividade fotocatalítica	34
3.8.4 Avaliação do pH inicial na atividade fotocatalítica.....	34
3.8.5 Avaliação da temperatura e pH inicial na atividade fotocatalítica.....	35
3.8.6 Efeito da adição de aceptores de elétrons	35

3.9 Ensaio de degradação total.....	35
3.10 Avaliação da desativação do catalisador	36
3.10.1 Regeneração do catalisador.....	37
3.11 Experimentos de degradação em um reator contínuo	37
Resultados e Discussões	40
4.1 Testes espectrofotométricos preliminares e fotólise	40
4.2 Cinética de degradação da tetraciclina	44
4.2.1 Modelo Cinético	44
4.2.2 Estudo da fotodegradação com TiO ₂ em suspensão.....	44
4.2.3 Estudo da fotodegradação com TiO ₂ suportado.....	46
4.2.3.1 Análise da adsorção de tetraciclina na superfície catalítica	46
4.2.3.2 Energia de ativação	49
4.2.3.3 Efeito da concentração inicial	50
4.2.3.4 Influência do pH inicial do meio e temperatura de operação.....	52
4.2.3.5 Efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	55
4.2.3.6 Ensaio de degradação total	59
4.3 Estudo da desativação do TiO ₂ imobilizado	61
4.4 Fotodegradação da tetraciclina em um reator com fluxo contínuo.....	65
4.4.1 Preparação e modelagem do reator labirinto.....	65
4.4.2 Cinética de degradação da tetraciclina no reator labirinto.....	68
Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	74
Referências Bibliográficas	76

Lista de figuras

Figura 2.1: Mecanismo simplificado para fotoativação de um semicondutor (TiO ₂).	08
Figura 2.2: Exemplo de fotoreator com catalisador suportado em cilindro de vidro.....	13
Figura 2.3: Níveis energéticos dos diferentes tipos de catalisadores (DAVIS <i>et al.</i> , 1989).	14
Figura 2.4: Principais estruturas cristalinas do TiO ₂ : (a) anatase; (b) rutilo (CANDAL, BILMES e BLESA, 2001).	16
Figura 2.5: Velocidade de reação versus intensidade luminosa (GALVEZ <i>et al.</i> , 2001).17	
Figura 2.6: Estrutura química da tetraciclina (C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ ; PM 444,435 g/mol).....	24
Figura 3.1: Esquema de uma reação típica de fotocatalise de tetraciclina com catalisador em suspensão.	30
Figura 3.2: Esquema de uma reação típica de fotocatalise de tetraciclina com catalisador suportado.....	33
Figura 3.3: Sistema fotocatalítico com reciclo utilizado nos testes de desativação.	36
Figura 3.4: Montagem do reator labirinto.....	38
Figura 3.5: Vista Superior do reator labirinto.	39
Figura 4.1: Espectro de absorção de uma solução de tetraciclina 50 ppm em pH=4.	40
Figura 4.2: D Espectro de absorção de uma solução de tetraciclina 50 ppm em pH=10.41	
Figura 4.3: Leitura da absorbância da solução de tetraciclina em dois diferentes comprimentos de onda (357nm e 276 nm).	42
Figura 4.4: Curva de calibração espectrofotométrica para a tetraciclina.....	42
Figura 4.5: Variação da concentração de tetraciclina devido à fotólise	43
Figura 4.6: Distribuição espectral de energia para as lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão (Fonte: Catálogo Técnico PHILIPS).....	43
Figura 4.7: Tempo de adsorção da tetraciclina na superfície do TiO ₂ (Condições experimentais: T=20 °C; pH=8,0; Co=30 ppm).....	47
Figura 4.8: Adsorção de tetraciclina sobre a superfície de TiO ₂ em diferentes níveis de pH inicial do meio e temperatura (Concentração inicial = 30 mg L ⁻¹).	48
Figura 4.9: Adsorção de tetraciclina sobre a superfície de TiO ₂ em diferentes concentrações iniciais (pH=8,0 e temperatura = 30°C).	49
Figura 4.10: Retas correspondentes a linearização da equação de Arrhenius para os valores experimentais obtidos na fotodegradação da tetraciclina em diferentes pHs iniciais do meio	50
Figura 4.11: Efeito da concentração inicial sobre a fotodegradação da tetraciclina (pH=8,0 e temperatura =30°C).	51
Figura 4.12: Efeito do pH inicial do meio sobre a fotodegradação da tetraciclina (C ₀ =30 ppm e temperatura =30°C).	53
Figura 4.13: Determinação da constante da taxa experimental de degradação de tetraciclina para diferentes níveis de temperatura e pH inicial do meio (Concentração inicial de tetracíclica: Co= 30 ppm).	54
Figura 4.14: Efeito da adição de H ₂ O ₂ sobre a fotodegradação de tetraciclina (Co= 30 ppm; pH inicial = 8,0; T = 30 °C).	56
Figura 4.15: Decaimento da concentração de tetraciclina para diferentes tipos de reações – (i) oxidação por H ₂ O ₂ ; (ii) H ₂ O ₂ /UV; (iii) fotocatalise + H ₂ O ₂ . (Condições operacionais: T = 30°C; pH inicial = 8,0; Co = 30 ppm).	57
Figura 4.16: Decaimento da concentração de tetraciclina (Condições operacionais: T = 30°C; pH inicial = 8,0; Co = 30 ppm; *3% de H ₂ O ₂).....	60

Figura 4.17: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação do TiO ₂ imobilizado (Condições operacionais: T = 30°C; pH inicial = 8,0; Co = 30 ppm).	62
Figura 4.18: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação do TiO ₂ imobilizado e regenerado (Condições operacionais: T = 30°C; pH inicial = 8,0; Co = 30 ppm).	63
Figura 4.19: Constante da taxa em função do tempo acumulado de reação.....	64
Figura 4.20: Reator labirinto (SILVA, 2007).....	66
Figura 4.21: Reator labirinto com solução e borbulhamento de ar (SILVA, 2007)	67
Figura 4.22: Decaimento da concentração de tetraciclina nos experimentos realizados no reator labirinto (Condições operacionais: pH inicial = 8,0; C _o = 30 mg L ⁻¹).	69

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Potencial de oxidação de alguns compostos em água á 25°C.(DOMÈNEC <i>et al.</i> ,2001)	05
Tabela 2.2: Sistemas típicos de POAs. (Adaptado de HUAG <i>et al.</i> , 1993).....	05
Tabela 2.3: Processos oxidativos avançados aplicados à degradação de fármacos. (Adaptado de NOGUEIRA <i>et al.</i> , 2008)	06
Tabela 4.1: Resultados dos experimentos fotocatalíticos com diferentes concentrações de TiO ₂ em suspensão (C ₀ = 50 mg L ⁻¹ ; pH inicial do meio, 4,00).....	45
Tabela 4.2: Energia de ativação obtida experimentalmente.....	50
Tabela 4.3: Comparação dos resultados cinéticos obtidos entre a fotocatalise convencional e a fotocatalise com adição de H ₂ O ₂	57
Tabela 4.4: Concentração hidrogeniônica inicial para os experimentos fotocatalíticos com adição de H ₂ O ₂	58
Tabela 4.5: Velocidades médias experimentais obtidas nos experimentos de degradação total	60
Tabela 4.6: Constante aparente da taxa e perda da atividade catalítica em função do tempo de reação.....	63
Tabela 4.7: Dimensões das placas e massa de catalisador depositada após 3 impregnações.	66
Tabela 4.8: Ordem cronológica dos experimentos realizados no reator labirinto para três vazões distintas.....	68
Tabela 4.9: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de 3,0 L min ⁻¹ (Experimento 1 - C ₀ = 30 mg L ⁻¹ ; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; θ=1,3 min).....	69
Tabela 4.10: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de 3,0 L min ⁻¹ (Experimento 4 - C ₀ = 30 mg L ⁻¹ ; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; θ=1,3 min).	70
Tabela 4.11: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de 2,0 L min ⁻¹ (Experimento 2 - C ₀ = 30 mg L ⁻¹ ; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; θ=1,95 min).....	70
Tabela 4.12: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de 2,0 L min ⁻¹ (Experimento 5 - C ₀ = 30 mg L ⁻¹ ; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; θ=1,95 min).	71
Tabela 4.13: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de 1,0 L min ⁻¹ (Experimento 3 - C ₀ = 30 mg L ⁻¹ ; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; θ=3,9 min).....	71
Tabela 4.14: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de 1,0 L min ⁻¹ (Experimento 6 - C ₀ = 30 mg L ⁻¹ ; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; θ=3,9 min).	72
Tabela 4.15: Resumo dos dados obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto (C ₀ = 30 mg L ⁻¹ ; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; θ=3,9 min)	72

Capítulo 1

Introdução

A crescente produção de medicamentos assim como o seu consumo exagerado pelos seres humanos (automedicação) está servindo para agravar um dos maiores problemas da sociedade moderna: a contaminação do meio ambiente. As drogas ingeridas não são totalmente metabolizadas no corpo humano sendo excretadas através da urina e das fezes para os esgotos domésticos, tendo como destino final rios e lagos. Descartes sem o devido tratamento dos resíduos das indústrias farmacêuticas também servem para agravar esse problema.

Moléculas de fármacos quando depositadas em rios e lagos não são totalmente metabolizadas, fazendo com que esses resíduos permaneçam nos meios naturais por muitos anos, podendo voltar a ter contato com os seres humanos, através do consumo de águas tratadas. Um exemplo desse problema é a detecção do ácido clofíbrico, um medicamento utilizado para o controle de lipídios no sangue, em águas ambientais 21 anos após ser retirado do mercado (BUSER *et al.*, 1998). Substâncias deste tipo podem ser encontradas no meio ambiente em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , ainda são biologicamente ativas, podendo afetar principalmente as funções do sistema endócrino e provocar diversas doenças em seres humanos e animais (BILA e DEZOTTI, 2007), além de modificar e comprometer o equilíbrio natural dos sistemas aquáticos. Por esse motivo esses poluentes são chamadas de desreguladores endócrinos (DE) e, além de medicamentos, substâncias sintéticas (pesticidas, policlorados, alquilfenóis, entre outras) e naturais (estrogênios naturais e fitoestrogênios) também se enquadram nesse grupo.

As técnicas empregadas atualmente nas estações de tratamento de esgoto (ETE) e estações de tratamento de água (ETA) se mostram ineficazes para a remoção total destas substâncias. A análise de águas tratadas, provenientes de estações de tratamento municipais na Alemanha, mostra concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ de antibióticos, hormônios, agentes antimicrobianos e esteróides (HIRSCH *et al.*, 1999; STUMPF *et al.*, 1999). No Brasil, assim como em diversos países subdesenvolvidos, existe uma expectativa maior de aparecimento de moléculas orgânicas complexas nas águas naturais, por consequência de sistemas públicos de coleta de esgoto deficitários.

Para solucionar esse problema é necessário o desenvolvimento e avaliação de novos processos de tratamento de águas que envolvam a remoção ou destruição dessas substâncias. Uma das alternativas disponíveis, com grande potencial de aplicabilidade para contornar os problemas ambientais provenientes da poluição causada por esses compostos, são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tais como O_3/H_2O_2 , fotocatalise com TiO_2 , H_2O_2/UV , assim como a ozonização. Outros tratamentos que despertam interesse são a cloração, filtração com carvão ativado. Além de processos tecnológicos com membranas de nanofiltração (NF) e de osmose reversa (OR). Do ponto de vista econômico, a maioria desses processos só pode competir com processos tradicionais, em circunstâncias favoráveis. Assim, a junção de duas ou mais tecnologias pode favorecer o aumento do rendimento e da aplicabilidade desses processos (MOLINARI *et al.*, 2006).

Os POAs vêm atraindo maior atenção, por terem maior sustentabilidade a longo prazo (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Estes se baseiam na formação de um agente altamente oxidante e não-seletivo (radical hidroxila, $^{\circ}OH$), que reage com as mais diversas moléculas, degradando-as em CO_2 e H_2O e compostos inorgânicos (BISPO JÚNIOR, 2005). Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada nas últimas três décadas, para sua aplicação na descontaminação de águas ambientais.

O catalisador mais utilizado para o estudo e desenvolvimento dos processos fotocatalíticos heterogêneos é o dióxido de titânio (TiO_2). Este tem a propriedade de atuar simultaneamente como agente oxidante e agente redutor, aumentando o rendimento global do processo. A forma alotrópica do TiO_2 mais importante para o uso na fotocatalise é chamada de anatase, e suas propriedades mais desejáveis são a alta área superficial, alta densidade de sítios ativos, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo, fotoestabilidade além de ser biológica e quimicamente inerte (SILVA, 2007).

A forma mais comum de utilização da fotocatalise é com TiO_2 em suspensão. A vantagem principal desse processo é a homogeneização do meio reacional, promovendo uma elevada área de contato do catalisador com as moléculas alvos. Porém, ao final do processo, o catalisador precisa ser separado dos produtos degradados, e dessa maneira, um processo adicional de separação deve ser agregado ao processo. Por consequência, a aplicação em grande escala desse processo pode se tornar inviável economicamente.

Alternativamente, a aplicação de técnicas de imobilização do catalisador em suportes, pode apresentar a solução para o desenvolvimento de processos fotocatalíticos mais econômicos e simples. Com o catalisador imobilizado no meio reacional, a necessidade de um tratamento adicional ao final do processo é descartada, e processos contínuos podem ser mais facilmente estudados e otimizados. A regeneração do catalisador também pode ser realizada de maneira mais estável, aumentando a vida útil do semicondutor.

Objetivos

O principal objetivo desse trabalho é o estudo das variáveis operacionais mais relevantes para a degradação fotocatalítica da tetraciclina. Para tal avaliou-se a influência da temperatura, pH inicial do meio, concentração inicial do antibiótico e adição de peróxido de

hidrogênio (H_2O_2). Primeiramente foram realizados experimentos em um reator tipo *slurry* com o TiO_2 em suspensão. Na sequência, novos testes fotocatalíticos foram realizados no mesmo reator, porém com o TiO_2 impregnado em suportes de vidro. Por último, foi avaliada a degradação do antibiótico em um sistema contínuo com recirculação total.

Estrutura da dissertação

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma:

- no capítulo 2 encontra-se uma revisão bibliográfica dos princípios gerais dos POAs, com relevância maior aos processos de fotocatalise heterogênea em meio aquoso, assim como os principais componentes fotocatalíticos e variáveis mais relevantes do processo. Também apresenta uma ampla revisão sobre a fotodegradação de medicamentos, com ênfase na degradação da tetraciclina;

- o capítulo 3 descreve com todos os detalhes as metodologias, materiais e equipamentos utilizados nos experimentos realizados;

- no capítulo 4 são apresentados todos os resultados obtidos, juntamente com a discussão dos detalhes envolvidos.

- no capítulo 5 é apresentada a conclusão final sobre o trabalho e sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) englobam todos os processos que utilizam o radical livre hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$) como agente oxidante para o tratamentos de efluentes. De uma maneira geral, apesar da diferença existente entre esses processos, todos apresentam uma seletividade muito baixa, degradando uma enorme quantidade de moléculas orgânicas distintas, sendo essa uma das principais vantagens de sua utilização no tratamento de efluentes (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Outra vantagem que demonstra a aplicabilidade dessa tecnologia é a eficiência da degradação das moléculas, que são destruídas ao invés de serem removidas para outra fase. Isso ocorre por que o radical hidroxila tem um alto potencial redox ($E^{\circ}=2,8\text{ V}$), menor apenas que o do flúor (Tabela 2.1), e reage com as diversas classes de compostos, reduzindo-os a compostos menos severos ou até CO_2 , água e íons minerais.

As reações que ocorrem após a formação do radical hidroxila, podem seguir dois mecanismos distintos: adição eletrofílica (Equação 2.1), abstração de hidrogênio (Equação 2.2) ou transferência de elétrons, além da geração de outros agentes oxidativos de menor atividade redox (ANDREOZZI *et al.*, 1999).



Nas equações acima, “Ar” representa um composto aromático, e “R” representa um composto orgânico de cadeia aberta e “R^o” o composto oxidado.

Tabela 2.1: Potencial de oxidação de alguns compostos em água á 25°C. (DOMÈNEC *et al.*,2001)

Espécie Oxidante	Potencial Redox (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (°OH)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Íon permanganato (MnO ⁴⁺)	1,68
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,57
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo(Br ₂)	1,09
Iodo (I ₂)	0,54

Tabela 2.2: Sistemas típicos de POAs. (Adaptado de HUAG *et al.*, 1993)

Sistemas homogêneos	Com irradiação
	UV (Fotólise)
	UV/Vácuo (Vácuo Ultravioleta)
	O ₃ /UV (Ozonação Fotolítica)
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fe ³⁺)/UV (Fotofenton)
	Sem irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Reagente de Fenton)
	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ (Fenton like)
Sistemas heterogêneos	Com irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV (Fotocatálise)
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem irradiação
	Eletro-fenton

Os diferentes caminhos para a geração do radical hidroxila nos diferentes POAs permitem a escolha adequada para o processo, tomando como base a situação/efluente (ANDREOZZI *et al.*, 1999). A Tabela 2.2 apresenta uma lista de POAs com maior potencial de aplicação e de estudo. Alguns destes processos já estão disponíveis comercialmente, como

o reagente de Fenton, combinações entre $O_3/H_2O_2/UV$ e fotocatalise heterogênea, enquanto os demais estão sendo avaliados em escala piloto e em laboratórios.

A Tabela 2.3 mostra os POAs aplicados na degradação de diversos resíduos de fármacos.

Tabela 2.3: Processos oxidativos avançados aplicados à degradação de fármacos. (Adaptado de NOGUEIRA *et al.*, 2008)

Fármaco	POA
Amoxicilina	O_3 Fe^{3+} , $FeO_x/H_2O_2/UV$, solar
Carbamazepina	O_3 , O_3/UV , H_2O_2/UV O_3/H_2O_2 H_2O_2/UV
Diazepam	O_3 , O_3/UV , H_2O_2/UV O_3/H_2O_2
Diclofenaco	TiO_2/UV $Fe^{2+}/H_2O_2/solar$ $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ Fe^{2+}/H_2O_2 O_3 , O_3/UV , H_2O_2/UV O_3 , O_3/H_2O_2 H_2O_2/UV
Dipirona	$TiO_2/solar$ $Fe^{2+}/H_2O_2/solar$
Iopromida	O_3 O_3/H_2O_2 , O_3/UV
Paracetamol	O_3 , H_2O_2/UV Fe^{3+} , $FeO_x/H_2O_2/UV$, solar
Ranitidina	TiO_2/UV Fe^{2+}/H_2O_2
Tetraciclina	TiO_2/UV Fe^{3+} , $FeO_x/H_2O_2/UV$, solar

Os processos que utilizam catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, pois apresentam mais de uma fase no meio reacional, enquanto os demais são chamados de homogêneos.

Algumas das principais vantagens dos POAs são:

- muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- podem ser usados em conjunto com outros processos de pré e pós tratamentos;

- consomem menos energia, diminuindo custos de operação;
- possibilitam tratamento *in situ*;
- têm forte poder oxidante, com elevadas taxas de reação (mineralizam o poluente rapidamente);
- quando usada com cargas de oxidante suficiente, mineralizam totalmente o contaminante sem formar subprodutos;
- geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada.

2.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea teve sua gênese em 1972, no trabalho pioneiro de FUJISHIMA e HONDA, que realizaram um estudo de oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando como produtos hidrogênio e oxigênio. Desde então, muitos estudos foram e estão sendo realizados para elucidar e desenvolver esse processo.

O termo fotocatalise (fotoquímica + catálise) pode ser definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. Esse processo utiliza fótons para desencadear reações catalisadas por sólidos semicondutores (DEZOTTI, 2003).

O mecanismo geral que rege esse processo ainda causa divergências entre os pesquisadores, e por isso ainda não está completamente definido.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3) através de um fóton de luz natural ou artificial. Os semicondutores disponíveis para processos de fotocatalise heterogênea devem apresentar bandas de absorção no UV próximo (320-400 nm), o que permite o uso de luz solar como agente fornecedor de fótons. A reação fotoativada se inicia com a separação de cargas no semicondutor pela excitação luminosa, num processo denominado fotocatalisado (PERA-TITUS *et al.*, 2004), ou através da injeção de elétrons em um semicondutor por uma molécula excitada por luz visível, processo dito fotoassistido (ZHAO *et al.*, 1998). A etapa seguinte é a formação do radical, que atacará as moléculas orgânicas complexas, utilizando seu grande potencial de oxidação, ou ainda, pode ocorrer a oxidação/redução direta dessas moléculas através de cargas positivas e negativas que estão sobre a superfície do semicondutor. Nessas reações, o semicondutor atua como um catalisador, que quando ativado pela radiação luminosa, absorve fótons com energia maior ou igual a diferença entre as energias das bandas de valência e de condução deste material ($E_g = 3,2$ eV para o TiO_2) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Desta maneira há uma passagem de elétrons da banda de valência (bv) para banda de condução (bc) do semicondutor, gerando lacunas positivas na banda de valência deste sólido.

As cargas geradas (e^-_{bc} e h^+_{bv}) formam sítios oxidantes e redutores, e a efetividade de todo o sistema reacional está diretamente ligada com as possíveis recombinações entre elas. Um possível caminho é a reação com doadores ou aceptores de elétrons adsorvidos na superfície do catalisador ou presentes na interface sólido-líquido (dupla camada elétrica). Outro mecanismo possível é a recombinação dessas espécies, dissipando a energia absorvida e, nesse caso, o consumo de elétrons por uma espécie aceptora é necessário para o balanço de cargas no processo. (MAZZARINO E PICCININI, 1999; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

As reações de separação e recombinação das cargas são representadas pelas equações 2.3 e 2.4, respectivamente. (ALMQUIST e BISWAS, 2001; HERRMANN, 1999).



A Figura 2.1 ilustra um esquema de excitação de um semiconductor fotoativado pela presença de radiação (FERREIRA, 2005).

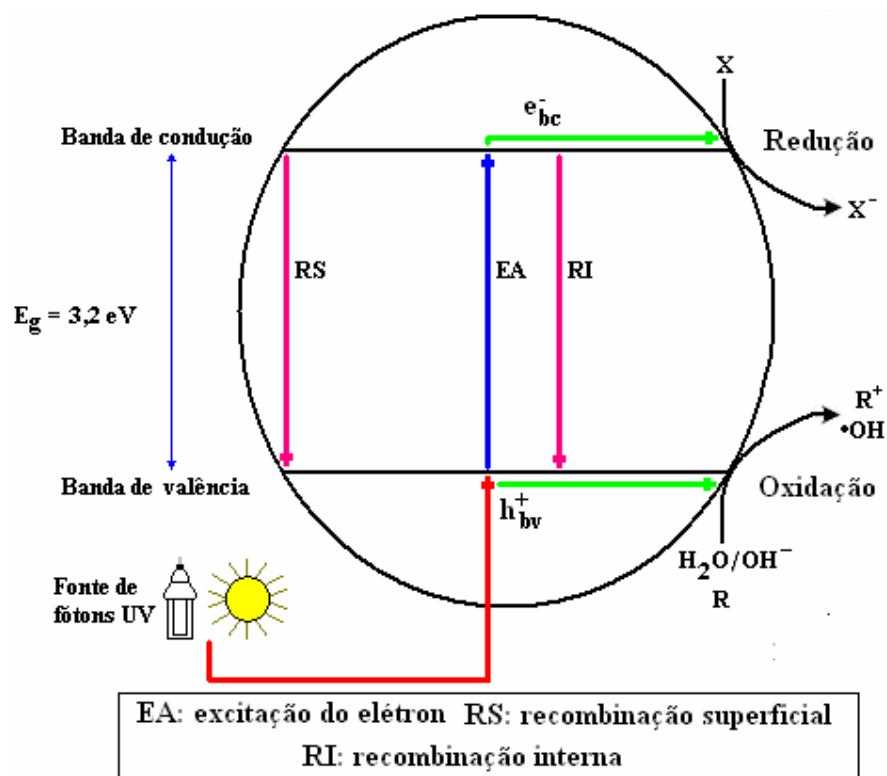


Figura 2.1: Mecanismo simplificado para fotoativação de um semiconductor (TiO_2).

Se no momento após ocorrer a fotoativação na superfície catalítica, a recombinação de cargas for evitada, a reação pode seguir dois mecanismos distintos, chamados de fotocatalise direta e fotocatalise indireta.

A fotocatalise direta ocorre quando a degradação da espécie orgânica ocorre na superfície do catalisador ocasionada pelas cargas ali presentes. Já o mecanismo indireto, ocorre quando essa degradação é realizada através do radical hidroxila, formado na superfície catalítica.

Ainda não é possível se precisar quais as condições do substrato e do meio reacional que favorecem um ou outro mecanismo. A hipótese mais provável é que ocorre uma integração entre os dois mecanismos, com um deles prevalecendo sobre o outro (CHEN *et al.*, 1999). Caso haja uma grande concentração das moléculas orgânicas sobre a superfície do catalisador, temos um favorecimento ao mecanismo via reação direta na superfície catalítica (PERA –TITUS *et al.*, 2004).

Para a fotocatalise heterogênea direta sugerem-se dois mecanismos pelos quais a degradação dos poluentes ocorre, Langmuir-Hinshelwood e Eley-Riedel (SERPONE e EMELINE, 2002).

No mecanismo de Langmuir-Hinshelwood a cinética de degradação fotocatalítica é descrita pela seguinte equação:

$$r = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (2.5)$$

Onde:

r é a taxa de oxidação fotocatalítica;

k é a constante da taxa;

K é a constante de adsorção;

C é a concentração do substrato orgânico.

Nesse mecanismo a vacância é aprisionada por uma molécula orgânica adsorvida sobre o catalisador (MO_{ads}), ficando em um estado excitado (MO_{ads}^+). Segundo esse modelo, o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção dessa molécula está representado na equação 2.6. Já na equação 2.7 vemos o mecanismo de captura da vacância pela molécula adsorvida e o seu excitação.



Quando da ocorrência desse estado excitado, a molécula orgânica pode sofrer uma neutralização por um elétron advindo da banda de valência do semiconductor, reduzindo a eficiência do processo, ou pode sofrer uma reação química fazendo com que essa molécula se degrade em produtos mais simples, restaurando o catalisador ao seu estado inicial. Essas etapas estão relacionadas nas equações 2.8 e 2.9.



O mecanismo de Eley-Rideal se diferencia do anterior, por presumir que as vacâncias são aprisionadas por defeitos da superfície da partícula do catalisador (DSC), conforme equacionado em 2.10.



Esse mecanismo ocorre quando no processo ainda não tenha ocorrido uma adsorção preliminar das moléculas orgânicas no catalisador.

O decaimento do estado excitado do defeito superficial pode seguir qualquer uma das etapas mostradas nas equações 2.11, 2.12 e 2.13.

Na equação 2.11 ocorre a restauração do defeito superficial através da neutralização da vacância por um elétron livre da banda de condução, liberando energia na forma de calor.



A equação 2.12 representa uma reação de decaimento térmico de primeira ordem, onde a carga positiva se desprende do defeito superficial do catalisador devido ao aumento da temperatura. Na equação 2.13 esse decaimento é de segunda ordem, pois o despreendimento foi ocasionado por uma excitação foto induzida.

Os defeitos que permanecem em seu estado excitado (DSC^+) participam do processo de degradação das substâncias orgânicas, através da quimissorção descrita na equação 2.14.



Após esse processo, a degradação pode ocorrer de duas maneiras distintas. Na primeira ocorre o consumo da carga positiva, restaurando o defeito superficial ao seu estado anterior conforme prescrito na equação 2.15. A segunda é catalisada em relação aos fótons,

uma vez que o defeito superficial permanece carregado positivamente (equação 2.16), e nesse caso, o aproveitamento quântico pode assumir valores superiores a unidade, já que um fóton pode ser o agente catalisador para mais de uma reação.



Na fotocatalise indireta, obtém-se um grande grau de degradação dos compostos orgânicos, pois conta com o grande poder de oxidação dos radicais $^{\circ}\text{OH}$. Os mecanismos vigentes apresentam uma complexa rede de reações que demonstram a disponibilidade desses radicais de modo indireto, ao invés do ataque direto da vacância. As equações a seguir, são adaptadas de vários trabalhos publicados (PERA-TITUS *et al.*, 2004; WONG e CHU, 2003; MINERO, 1999; SOARES, 2005; ZHAO *et al.*, 1998)

As equações principais do mecanismo da fotocatalise heterogênea são apresentadas a seguir.



A equação 2.17 mostra o mecanismo de formação do radical anion superóxido (O_2^-), através da reação entre uma molécula de oxigênio adsorvido e de um elétron que foi promovido para a banda de condução do catalisador. Essa reação remove os elétrons do catalisador, impedindo a reação de recombinação indesejada.

A equação 2.18 indica o equilíbrio dissociativo da água. Na equação 2.19, o radical hidroxila é formado pela oxidação do íon pela vacância que se encontra na banda de valência do semicondutor h^+_{bv} .

O mecanismo de oxidação indireta dos contaminantes predomina sobre o direto devido à alta concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, o que gera um número maior de radicais hidroxilas no meio reacional.

Algumas estratégias podem ser adotadas para aumentar a eficiência do processo fotocatalítico e tornar o processo mais vantajoso e aplicável. A correta escolha do sistema catalisador/irradiação é uma boa forma de se minimizar a recombinação e favorecer as reações mais desejadas. A separação efetiva das cargas fotogeradas pode ser conseguida por meio de deposição de metais na superfície do semicondutor. Essa presença altera as propriedades elétricas do catalisador, e com isso podem-se criar novas interfaces do tipo metal-semicondutor.

Um dos inconvenientes da utilização operacional prática da fotocatalise heterogênea contempla a dificuldade de penetração dos fótons provenientes da irradiação no meio reacional e também na separação no final do processo do catalisador envolvido, pois este geralmente esta na forma de finas suspensões, o que adiciona ao processo mais uma operação unitária de separação do semiconductor.

Uma boa alternativa visando melhorar o processo global é o uso de fotocatalisadores suportados, sendo essa uma forma de se separar as reações aniônicas e catiônicas, e assim, reduzir drasticamente as recombinações e aumentar a degradabilidade dos compostos orgânicos. Também serve para evitar tratamentos adicionais como a separação do catalisador após o período reativo, o que também favorece um tratamento de regeneração do catalisador de forma mais fácil e simples diminuindo custos no processo.

2.3 Componentes do sistema fotocatalítico

Um sistema fotocatalítico é composto pelo reator, catalisador, fonte de irradiação e solução com resíduo a ser degradado. A seguir será discutido sobre cada componente separadamente.

2.3.1 *Reatores fotocatalíticos*

Para uma boa eficiência do processo fotocatalítico, a configuração do reator é de suma importância. Um desafio chave para o sistema ter aplicabilidade industrial, está no fato de propiciar o desenvolvimento de reatores que garantam uma distribuição de luz em toda a superfície do reator e conseguir elevadas áreas superficiais para o catalisador (MUKHERJEE e RAY, 1999).

A distribuição da irradiação da luz é determinada através de fatores como: tipo de lâmpada, geometria do sistema reator-lâmpada, propriedades óticas do meio, natureza das paredes do reator, além do posicionamento apropriado das fontes de irradiação, de modo a maximizar a ativação das partículas do catalisador (ALEXIADIS e MAZZARINO, 2005; PAREEK, 2005).

A configuração do catalisador dentro do reator, em suspensão ou imobilizado, também é um fator crucial ao desenvolvimento de um processo viável. O uso de catalisadores em suspensão no meio catalítico melhora a eficiência do processo, pois diminui consideravelmente as limitações quanto à transferência de massa, além de propiciar uma melhor área catalítica superficial exposta à radiação. Porém, este sistema não apresenta viabilidade industrial, pela necessidade de remoção do catalisador e conseqüentemente, aumento dos custos do sistema. Por outro lado, para experimentos laboratoriais este sistema é muito utilizado, principalmente para a obtenção de dados cinéticos (SAWAGE *et al.*, 2003). Vale ressaltar que a concentração das partículas do catalisador no meio não pode ultrapassar um limite ótimo, acima do qual pode causar turbidez à solução e com isso ocasionar o bloqueio da radiação para as partículas afastadas da superfície (TSENG e HUANG, 1990).

O uso de catalisadores suportados apresenta por sua vez algumas vantagens. Não necessita ser recuperado ao final do processo, além de se poder otimizar sua atividade de acordo com o suporte. A queda de pressão pela formação de um leito fixo e a desativação catalítica pelo acúmulo de impurezas pode ser apontada como um efeito negativo.

Quando se deseja utilizar um catalisador suportado alguns cuidados devem ser tomados visando garantir uma velocidade adequada da solução dentro do reator, de modo que o tempo de residência seja ótimo e o mesmo para todas as moléculas. Uma vez que nesse sistema a área superficial é muito menor que no caso de suspensões, o suporte deve ser totalmente inerte e deve propiciar uma boa aderência do catalisador. Nesse processo, também se deve manter de forma adequada a atividade do catalisador, mesmo depois de haver o processamento de grandes volumes.

Existem diversas técnicas que podem ser aplicadas para a aderência do catalisador ao suporte. A nebulização ou pirólise são algumas delas, e servem para diversos substratos como: silicone, sílica, aço inoxidável, vidros, metais, fibra de vidro, sílica-gel, membranas cerâmicas, dentre outros (GAO *et al.*, 1992; POZZO *et al.*, 1997; TUNESI e ANDERSON, 1991).

O catalisador também pode estar na forma de pelets, originando assim vários tipos de reatores, como empacotados, de leito fluidizado, de filme fino, entre outros (YAMAZAKI *et al.*, 2001; CHANG *et al.*, 2000).

A Figura 2.2 apresenta uma foto de um reator heterogêneo onde o fotocatalisador (TiO_2) está suportado dentro do reator.



Figura 2.2: Exemplo de fotoreator com catalisador suportado em cilindro de vidro

Em SOARES (2005), podem ser encontradas diferentes concepções de reatores imobilizados ou em suspensão compilados em forma de tabelas.

Outras formas de classificar um reator fotocatalítico são através do tipo de iluminação utilizado e da posição da fonte de luz. Reatores artificialmente iluminados usam radiação UV como fonte, enquanto alguns reatores que utilizam a luz solar são chamados de reatores solares. Quanto à posição da fonte de luz, temos os reatores tipo submerso, onde a lâmpada fica localizada dentro do reator, e os modelos tipo externo, onde a lâmpada fica na parte externa do reator.

2.3.2 Catalisador

Os catalisadores em geral podem ser classificados quanto a sua condutividade elétrica em três tipos distintos: os condutores apresentam níveis de energia contínuos não havendo separação entre a bv e a bc ; Os semicondutores são os catalisadores que apresentam uma descontinuidade de energia entre as bandas, porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, gerando um par elétron/lacuna, conforme já foi visto anteriormente; Já nos catalisadores não condutores, a característica principal é a existência de uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo muito difícil a promoção eletrônica. A Figura 2.3 exemplifica esquematicamente a diferença entre os três tipos de catalisadores.

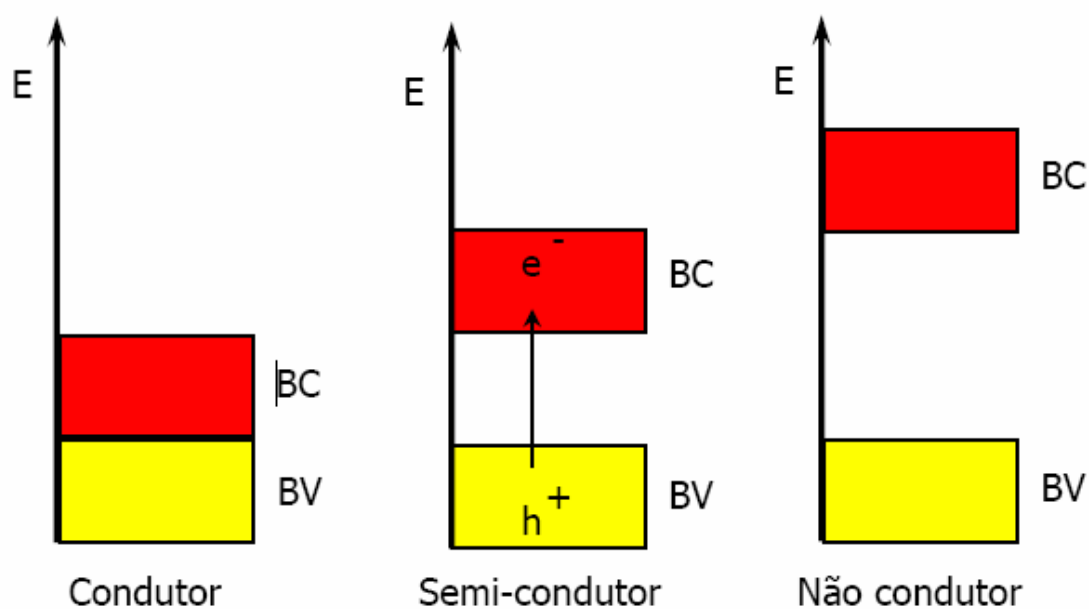


Figura 2.3: Níveis energéticos dos diferentes tipos de catalisadores (DAVIS *et al.*, 1989).

Para aplicações na fotocatalise, um catalisador deve ser do tipo semicondutor, apresentando assim a capacidade de promoção de elétrons. Essa promoção deve ser realizada através da energia fornecida por um fóton, para ocorrer a ativação do catalisador. Os semicondutores são materiais cristalinos sólidos, cuja condutividade elétrica situa-se entre a de um material condutor e isolante. Exemplos disso são os óxidos e sulfetos, como por exemplo: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , WO_3 , $\alpha-Fe_2O_3$, CdS , ZnS , SiO_2 , dentre outros (GOGATE e

PRANDIT, 2004; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; TANAKA e HISANAGA, 1994; MIHAYLOV *et al.*, 1993).

Um catalisador deve apresentar algumas características importantes, como elevada área superficial, distribuição uniforme de poros, geometria esférica, e ausência de porosidade interna.

Entre todos os catalisadores citados, as inúmeras pesquisas já realizadas apontam para o dióxido de titânio (TiO_2) como o de maior rendimento e aplicabilidade para os processos de fotocatalise heterogênea. O seu poder de degradação de poluentes em meio aquoso ocorre devido a sua alta estabilidade química e poder de oxidação. Outras características apresentadas e que favorecem fortemente ao processo são: sua natureza não tóxica; insolubilidade em água; baixo custo; alta resistência química (corrosão) e mecânica; possibilidade de imobilização; alta atividade catalítica e possibilidade de ativação por luz solar.

Estudos o apontam também como o mais vantajoso quando se deseja tratar processos de grande escala e para tratamento de efluentes (PIRKANNIEMI e SILLAMPÄÄ, 2002; TOPALOV *et al.*, 2000). Além da aplicação em fotocatalise, o dióxido de titânio também é utilizado em outros processos tecnológicos como degradação de cianotoxinas e inativação de bactérias (KU e JUNG, 2001; SENOGLES *et al.*, 2001).

De acordo com a sua estrutura cristalina, o TiO_2 pode se apresentar em três formas alotrópicas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (romboédrica). A forma anatase é a que apresenta melhor desempenho para a formação do radical $^{\circ}\text{OH}$, e isso se deve ao fato das demais configurações não conseguirem adsorver o oxigênio, levando assim a uma elevada taxa de recombinação dos elétrons com a vacância. A Figura 2.4 apresenta as estruturas das duas principais geometrias cristalinas do dióxido de titânio.

A forma anatase é formada em temperaturas menores que 600°C , favorecendo a formação de partículas com grande área superficial e grande densidade de sítios ativos.

Conforme visto, a energia “band gap” é a energia entre as duas regiões (banda de condução e banda de valência), que se caracteriza como sendo a energia mínima necessária para promover um elétron de uma banda de menor para outra de maior energia. Essa energia na forma anatase (3,23 eV, 384 nm) é maior que a da forma rutilo (3,02 eV, 411 nm). Isso contribui significativamente para que a recombinação elétron/vacância ocorra com maior frequência e probabilidade na forma rutilo, e pode ser esta a principal desvantagem da atividade fotocatalítica desta para a forma anatase.

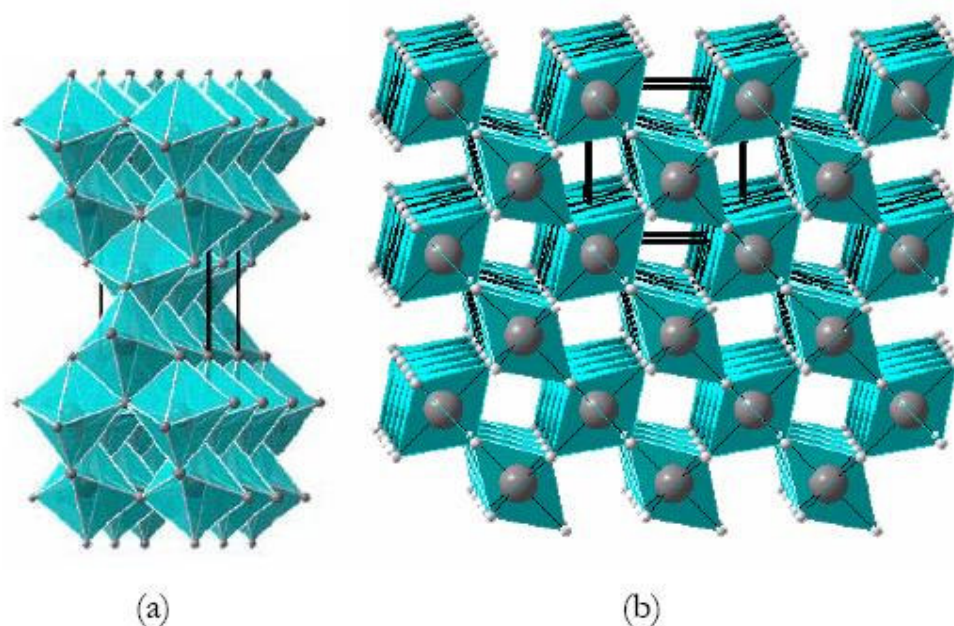


Figura 2.4: Principais estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase; (b) rutilo (CANDAL, BILMES e BLESÁ, 2001).

Algumas estratégias podem ser utilizadas para melhorar a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio, principalmente, fazendo modificações na superfície específica da partícula e com o uso da dopagem com íons metálicos e substâncias capazes de transferir carga ao semicondutor (CANDAL, *et al.*, 2001).

2.3.3 Fontes de radiação

A escolha da correta fonte de radiação para o processo de fotocatalise heterogênea, envolve a energia necessária para a ativação do semicondutor. Essa pode ser realizada por luz solar ou artificial, como lâmpadas UV, de halogênio ou fluorescente dentre outras. Assim, a escolha deve ser baseada no catalisador a ser usado, pois é este que vai absorver o fóton com a energia superior a de “band gap”, resultando na promoção do elétron da bv para a bc . Para que ocorra o processo no caso da utilização do TiO_2 como semicondutor, a energia deve ser superior a 3,2 eV o que corresponde a um comprimento de onda menor que 386 nm que é a energia de “band gap” entre as bandas de valência e condução. Dentre as muitas opções, a lâmpada de luz negra é muito utilizada, pois apresenta emissões próximas de 380 nm, ideal para a excitação do TiO_2 e que produz pouco aquecimento da solução irradiada (OBEE e SATVAPAL, 1998; O’SHEA *et al.*, 1997). Outras lâmpadas também utilizadas com estudos publicados são as lâmpadas UV e UV-A (REYES *et al.*, 2006) e lâmpadas de mercúrio (MOLINARI *et al.*, 2006), todos utilizando dióxido de titânio como catalisador.

2.4 Variáveis importantes do processo

Nesta seção será discutida, conforme as bases bibliográficas da literatura, as principais variáveis significativas do processo fotocatalítico, como intensidade de luz, temperatura de

operação, pH do meio reacional, vazão, concentração inicial do catalisador e do contaminante, presença de contaminantes iônicos, uso de oxidantes auxiliares ao processo e forma do reator.

2.4.1 Intensidade de luz

A intensidade de luz é um fator fundamental para o processo de fotocatalise uma vez que determina a formação do par elétron-vacância. De uma forma geral, o aumento da intensidade acarreta um aumento das taxas de fotodegradação. Para baixas intensidades um comportamento linear é observado, porém esse comportamento não prevalece para intensidades maiores, e a taxa de degradação passa a ser proporcional à raiz quadrada da intensidade da luz, conforme a Figura 2.5 (VINCZE e KEMP, 1995; HERRMANN, 1999). Isto indica uma limitação causada pela recombinação dos pares elétron/lacuna, uma vez que as reações químicas são lentas e sob intensidades luminosas elevadas não capturam os elétrons na *bc* e não ocupam as lacunas na mesma velocidade em que esses são gerados. A intensidade da luz a partir da qual a taxa de degradação diminui depende do sistema redox que está sendo estudado. Para reações de fotocatalise heterogênea a dependência da constante cinética com a intensidade de radiação é apresentada como uma relação não linear na forma:

$$k \propto (I)^p \quad (2.20)$$

Valores típicos de p variam de 0,5 a 1. Para luz de baixa intensidade, p é igual a um, enquanto para altas intensidades, p tende ao valor de 0,5 (OLLIS, SERPONE e PELIZZETTI, 1991; HERRMANN, 2005).

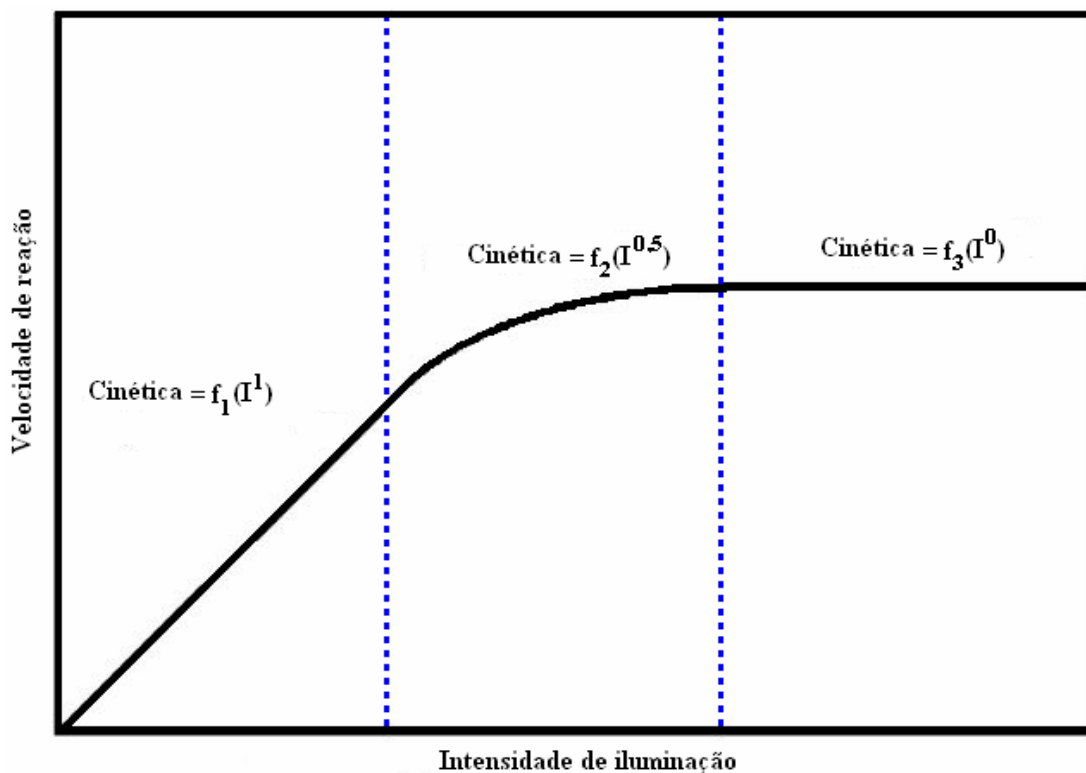


Figura 2.5: Velocidade de reação versus intensidade luminosa (GALVEZ *et al.*, 2001)

2.4.2 Temperatura de operação

Para reações de fotodegradação, o parâmetro temperatura não influencia significativamente o processo. Esse princípio é típico para reações iniciadas por absorção de fótons (GALVEZ *et al.*, 2001; FOX e DULAY, 1993). Devido à ativação fotônica, os sistemas fotocatalíticos não necessitam de um aquecimento, pois a energia de ativação é muito pequena. Apesar da energia de ativação ser ligeiramente afetada pela temperatura, a reação redox consecutiva pode ser bastante influenciada pela mesma, afetando tanto a frequência de colisão das moléculas quanto o equilíbrio de adsorção (WENHUA *et al.*, 2000). A temperatura ideal para um processo de fotocatalise está entre 20 e 80°C, sendo esse o motivo de tornar o processo economicamente atraente.

Quando a temperatura fica abaixo de 20°C, a taxa global da reação decai significativamente, com um acréscimo na energia de ativação. Isso ocorre pela maior dificuldade de dessorção dos produtos e intermediários, tornando essa etapa como limitante do processo. De modo contrário, em temperaturas maiores de 80°C, ocorre uma dificuldade de adsorção dos reagentes (processo altamente exotérmico), e esta etapa assume o papel de limitante do processo (HERRMANN, GHILLARD e PICHAT, 1993).

Mesmo com uma larga faixa de operação, o processo de fotocatalise deve ter um controle rigoroso da temperatura, uma vez que a recombinação dos pares e^-/h^+ , libera calor, assim como as reações de oxidação envolvidas na degradação do efluente. Para realizar esse controle, sugere-se o uso de trocadores de calor embutidos ao reator, de modo que um fluido de resfriamento seja usado para retirar o calor em excesso do meio reacional (MOLINARI *et al.*, 2006; GOGATE e PANDIT, 2004).

2.4.3 pH do meio reacional

Um processo oxidativo pode sofrer complexas alterações em função do pH por uma série de motivos: afetando as propriedades superficiais do semicondutor incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência (MILLS *et al.*, 1993). Também, por causar alterações na interface catalisador/líquido, há modificações dos potenciais redox e das propriedades de adsorção e dessorção do semicondutor. Em muitos casos, o pH é o fator determinante sobre a taxa de degradação de um processo (HOFSTADLER *et al.*, 1994).

O fator determinante da carga elétrica de uma superfície sólida em solução aquosa é o Ponto de Carga Zero, ou ZPC (Zero Point Charge). Para pH menores que o ZPC a superfície apresenta cargas positivas e para valores maiores constata-se cargas negativas. Quando o pH estiver no valor do ZPC, a superfície catalítica estará na neutralidade.

O catalisador comercial de dióxido de titânio P-25 (Degussa) apresenta um ZPC de 6,8 (KONSTANTINOOU e ALBANIS, 2004).

Além de modificar as propriedades superficiais do catalisador e a forma química do composto a ser degradado, o pH também interfere na tendência de floculação do catalisador (GALVEZ *et al*, 2001).

2.4.4 Vazão

A vazão está relacionada com o processo de fotocatalise juntamente com o tempo de residência das moléculas do poluente. A vazão deve ser estabelecida em função do tempo que a substância a ser degradada necessita permanecer dentro do reator, de modo que essa seja adsorvida na superfície do catalisador, sofra o processo degradativo e os seus produtos sejam desorvidos no meio. Assim, para cada caso em estudo deve-se ser realizados testes para otimização desse parâmetro.

Em muitos casos, no tratamento de efluentes, o aumento da vazão provoca uma turbulência na superfície catalítica, melhorando o contato dos reagentes com o semiconductor, aumentando a eficiência do reator. Esse fenômeno é observado quando há limitações à transferência de massa no processo (NOGUEIRA e JARDIM, 1996).

2.4.5 Concentração do catalisador

Segundo estudos, as taxas iniciais de degradação fotocatalítica são diretamente proporcionais à quantidade de catalisador até certo valor limite, pois nesse ponto é onde ocorre a máxima quantidade de catalisador para o qual todas as partículas tenham acesso a energia advinda dos fótons (HERRMANN, 1999). O catalisador quando em excesso no meio reacional, bloqueia a radiação para partículas catalíticas que estão abaixo da superfície do fluido, tornando-as inativas, pois não serão ativadas pela luz da fonte luminosa.

Assim, um fator importante para o projeto e dimensionamento de um reator fotocatalítico é a determinação da correta concentração de catalisador no meio, evitando assim o desperdício de área superficial, e consequentemente tornando o processo menos custoso.

2.4.6 Concentração inicial dos poluentes orgânicos

Essa variável está presente no processo interferindo no comportamento de saturação das moléculas orgânicas poluentes nas superfícies das partículas catalíticas. Assim, obtem-se um aumento da taxa de degradação à medida em que se aumenta a concentração inicial dos poluentes. Esse crescimento ocorre até um certo ponto ótimo, a partir do qual a taxa de degradação se torna independente da concentração inicial da carga a ser degradada, ocorrendo uma mudança na ordem da reação, que era de primeira ordem e decai para a ordem zero (OLLIS, 1991).

Na literatura encontramos que a cinética de degradação de substâncias orgânicas segue um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood cuja taxa de reação cai proporcionalmente com as frações de superfície coberta pelo substrato e pelo acceptor de elétrons (HOFFMANN, 1995).

Em geral para soluções diluídas ($< 10^{-3}$ mol L⁻¹) a reação apresenta uma cinética aparente de primeira ordem, enquanto que para soluções concentradas ($> 5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) a taxa da reação é máxima e de ordem zero (HERRMANN, 2005).

Para a obtenção de uma taxa de degradação máxima, a concentração inicial de contaminantes deve ser otimizada antes do tratamento fotocatalítico, e na medida do possível recorrer a diluições para a obtenção desses valores.

2.4.7 Presença de contaminantes iônicos

Determinadas substâncias iônicas quando presentes no meio reacional podem interferir na eficiência global do processo, tanto de forma a acelerar a taxa de degradação quanto na inibição desta.

Na grande maioria dos casos estudados, os íons afetam o desempenho da reação através da adsorção dos mesmos no catalisador, tomando a vaga do poluente, através de reações destes com o radical hidroxila formado ou mesmo por meio da absorção da radiação UV, fazendo com que o processo tenha perdas energéticas.

A presença de espécies iônicas em efluentes industriais e sanitários a serem tratados é uma realidade a ser considerada. A presença de ânions cloretos, sulfatos, carbonatos, bicarbonatos, percloratos, persulfatos e nitratos em sistemas fotocatalíticos são muito comuns e precisam ser levadas em consideração no processo.

Muitos ânions comuns sejam orgânicos ou inorgânicos, formados durante a fotocatalise de poluentes orgânicos, influenciam na coagulação do TiO₂. Essa ação afeta de forma negativa ao processo em geral, pois causa a perda de área superficial catalítica (O'SHEA, PERNAS e SAIERS, 1999).

2.4.8 Adição de aceptores de elétrons

Conforme sua definição, um acceptor de elétrons é qualquer substância que pode receber elétrons em uma reação química, ou seja, um composto que tenha um potencial oxidante.

A adição de um acceptor de elétrons no meio reacional durante a fotocatalise heterogênea é de fundamental importância para aumentar o rendimento do processo degradativo. Sua função principal é de captar o elétron que foi promovido para a banda de condução, e assim evitar o seu retorno para a banda de valência.

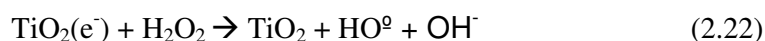
Diversos estudos foram realizados na última década, com o objetivo fixo de investigar e encontrar soluções para evitar a recombinação de elétrons promovidos para a banda de valência do catalisador. Dentre essas diversas técnicas aplicadas estão a adição de métodos eletroquímicos (YU, LIN e KWOK, 1997), modificações na superfície do catalisador (MAKAROVA e RAJH, 2000), e por fim a adição de um elemento externo acceptor de elétrons (ZALAZAR *et al.*, 2008; WONG e CHO, 2003; CORNISH, LAWTON e

ROBERTSON, 2000; DIONYSIOU *et al.*, 2004; PEÑUELA e BARCELÓ, 2000; PUMA e YUE, 1999; CHEN, DOONG e LEI, 1998; DILLERT e FORNEFETT, 1996). Todas demonstram resultados animadores, ressaltando que a adição de compostos aceptores de elétrons pode ser considerada a técnica mais econômica e simples de melhorar o rendimento global do processo.

As substâncias mais utilizadas que apresentam esse poder oxidante altamente desejável nas reações fotocatalíticas são os peróxidos inorgânicos, peroximonossulfatos e peroxidissulfatos, todos melhores aceptores de elétrons que o oxigênio molecular (O_2). A vantagem do oxigênio, é que o mesmo pode ser fornecido ao sistema, apenas com o auxílio de um elemento que bombeia o ar atmosférico para o seio da reação na superfície catalítica. Já os demais aditivos, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), apresentam um potencial oxidante muito superior, favorecendo fortemente o aumento da taxa de degradação, pois além de atuar na captura dos elétrons recém promovidos, podem oxidar diretamente as moléculas orgânicas. Assim, temos como resultado no sistema, tempos de residências bem menores, e conseqüentemente a permissão para o tratamento de uma maior quantidade de efluentes, ou a operação em reatores de volumes reduzidos. O fator negativo de se utilizar essas substâncias se concentra no fato de acrescentar um maior gasto ao processo, podendo torná-lo inviável economicamente.

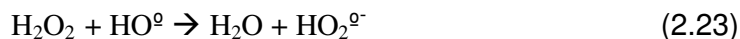
Essas substâncias também devem satisfazer alguns critérios como se dissociar em produtos inofensivos ao meio. Estudos apontam que a utilização desses auxiliares pode aumentar a taxa de fotodecomposição de pesticidas em pelo menos 5 vezes, provando a sua importância no processo global (MALATO *et al.*, 1998).

Dentre os compostos oxidantes já estudados, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é a escolha mais viável, em termos práticos, para auxiliar na taxa de degradação de compostos orgânicos quando na companhia de dióxido de titânio (MILLS *et al.*, 1993). A literatura aconselha a adição de pequenas doses desses compostos, pois assim se obtém um aumento na taxa de degradação dos poluentes. Primeiramente, o fator principal que acelera a degradação consiste na geração direta dos radicais hidroxilas pela fotólise do H_2O_2 . A adição do peróxido também favorece o aumento da taxa por promover uma melhor aceitação do elétron quando comparado com o oxigênio e outros compostos com essas características. São inúmeras as variáveis que podem interferir na concentração ótima do peróxido no meio e estudos devem ser realizados para cada caso de degradação das diversas moléculas orgânicas poluentes. O mecanismo dessas reações está desenvolvido nas equações abaixo relacionadas (WONG e CHO, 2003).



Em alta dosagem, no entanto, o excesso de moléculas de peróxido atua de maneira negativa, promovendo uma diminuição na taxa de reação, pois promove a eliminação dos valiosos radicais hidroxilas do meio, diminuindo o poder de oxidação do processo como um

todo. As equações propostas para esses casos são apresentadas a seguir (WONG e CHO, 2003).



2.4.9 Forma do reator

A escolha da forma do reator para o processo de fotocatalise é de suma importância, pois nele estão envolvidos inúmeros parâmetros que conferem o rendimento do processo. De acordo com a geometria, distribuição de luz, tipo de fluxo, dentre outros, é que teremos um balanço global que dará a viabilidade do sistema.

Há em estudo uma grande variedade de reatores fotoquímicos. Em experimentos laboratoriais a utilização de reatores em batelada de mistura completa é a opção mais utilizada, entretanto, existem outros tipos como na forma espiral em torno de uma fonte luminosa (MATTHEWS, 1987), reatores cilíndricos empacotados (BORGARELLO et al., 1986), reatores de labirinto (SILVA, 2007), dentre outros.

2.5 Fotodegradação catalítica de medicamentos

Os medicamentos surgiram com o propósito de prevenção e curas de doenças, de modo a prolongar a vida dos seres humanos na terra. Em tempos primórdios, nossos ancestrais utilizavam substâncias vegetais e animais para combater os males que os atingiam. Com o avanço tecnológico, aprendeu-se a produzir e utilizar várias drogas, como antibióticos de origem microbiana além de muitos medicamentos sintetizados que são indispensáveis para o controle e prevenção de doenças e epidemias.

Em dados atuais, no Brasil, segundo a Federação Brasileira da Indústria Farmacêutica (FEBRAFARMA), em 2006 o mercado farmacêutico brasileiro consumiu mais de 400 bilhões de unidades de medicamentos. Além das drogas para uso em favor da saúde humana, se enquadram nesse grupo ainda, os pesticidas, herbicidas e os demais produtos utilizados com fins veterinários.

Conforme já visto, grande parte dessas substâncias não são biodegradáveis no meio ambiente, e o acúmulo de fármacos em águas ambientais está se tornando um problema preocupante para órgãos públicos e pesquisadores.

Plantas de tratamento de águas convencionais não são eficientes para a retirada desses compostos das águas tratadas, sendo assim, milhões de pessoas podem estar consumindo águas potencialmente tóxicas ao seu organismo. Testes de água para consumo humano atualmente realizados em sistemas públicos de países europeus, nos Estados Unidos e na Austrália, revelam que podem existir mais de 7 mil produtos farmacêuticos, tais como,

analgésicos, antibióticos, esteróides, hormônios, pesticidas, herbicidas, dentre outros (KANIOU *et al.*, 2005).

A ocorrência dos diversos medicamentos em águas naturais é de grande interesse também, pois os efeitos potenciais aos seres humanos e aos sistemas aquáticos ainda não são compreensíveis claramente, mais é um consenso que essa interação ocorre de forma negativa (KOLPIN *et al.*, 2002).

Por se tratar de uma tecnologia recente, muitos estudos estão sendo realizados nessa área, para tornar a fotocatalise heterogênea um sistema aplicável para o tratamento de águas. Esses esforços têm como objetivo principal a inativação e/ou eliminação desta classe de compostos das águas residuais. A seguir serão apresentados alguns desses trabalhos.

MOLINARI *et al.* (2006) realizou um estudo fotodegradativo de diferentes fármacos, utilizando um sistema híbrido que consistia de um fotoreator com partículas de dióxido de titânio policristalinas em meio aquoso juntamente com um sistema de membranas seletivas aos produtos e intermediários da reação. Foram realizados experimentos em diferentes pHs, concentração inicial de fármacos e pressão de operação de modo a se distinguir o valor ótimo destes parâmetros. Os resultados demonstraram que a fotodegradação dos fármacos foi realizada com sucesso, seguindo uma cinética de pseudoprimeira ordem. A utilização de um fotoreator em conjunto com um sistema de membranas se apresentou de bom rendimento, podendo-se trabalhar assim com operações contínuas de degradação, o que seria o ideal para uma planta de tratamento de águas. De acordo com os resultados, os fatores principais que estão envolvidos no desempenho global do fotoreator são: (i) a adsorção das drogas nas partículas do semicondutor; (ii) degradação da droga na ausência de membrana; (iii) a rejeição da membrana que variava de acordo com a pressão de operação do sistema; (iv) efeito sinérgico ocorrido entre a membrana e o fotoreator. Um problema apresentado nesse sistema foi a baixa retenção dos fármacos na membrana durante o processo fotocatalítico, e um estudo adicional deve ser realizado para que o processo tenha uma otimização no seu rendimento.

AUGUGLIARO *et al.* (2005) também apresentou um estudo com um sistema híbrido para degradação de um antibiótico comum, a lincomicina. Com a utilização de um fotoreator solar com partículas de TiO_2 em suspensão. Constatou-se que a presença da membrana no sistema permitiu uma operação contínua com a separação do catalisador e dos poluentes dos produtos da degradação. Índices elevados de retenção e de degradação foram encontrados indicando que o sistema possui grande potencial para aplicabilidade de um modo mais amplo.

MANSILA *et al.* (2007) obteve elevada atividade fotocatalítica para a degradação da flumequina (antibiótico comum) em solução aquosa. O dióxido de titânio nesse caso foi revestido em cilindros de vidros sinterizados, costurados em um reator anular. Os resultados demonstraram que esse sistema apresenta atividade fotocatalítica comparável ao sistema com os fotocatalisadores em suspensão. Uma degradação de 55 e 80% foi encontrada após 20 minutos de irradiação em uma solução com 18 ppm do medicamento em luz negra (360 nm) e uma lâmpada germicida (254 nm) respectivamente. O ganho nesse sistema seria a não

necessidade de separação do fotocatalisador no final do processo, tornando o processo com custos menores de operação.

KANIOU *et al.* (2005) realizou o estudo de oxidação da sulfametazina em solução aquosa, utilizando diferentes semicondutores (TiO_2 e ZnO). Os resultados apresentaram uma taxa de velocidade de pseudoprimeira ordem seguindo o modelo de Langmuir-Hinshelwood. A adição de peróxido de hidrogênio ao meio reacional se fez eficiente quando o semicondutor utilizado era o dióxido de titânio, fazendo com que a taxa da reação aumentasse significativamente. Já para os testes realizados com esse oxidante adicional para o fotocatalisador ZnO , demonstrou uma queda de rendimento do sistema. De acordo com os autores, o uso do TiO_2 e a possibilidade de ativá-lo com luz solar ou UV-A combinadas ao método apresentado no estudo oferece soluções práticas e economicamente razoáveis para o processamento deste tipo de poluentes.

2.6 Tetraciclina

As tetraciclinas fazem parte de um grande grupo de antibióticos sintetizados naturalmente através da fermentação de determinados fungos ou mesmo obtida por processos semi-sintéticos. O primeiro antibiótico descoberto dessa família foi a aureomicina, obtida em 1948 a partir de culturas do *Streptomyces aureofaciens* (DUGGAR, 1948). As tetraciclinas livres são substâncias anfóteras cristalinas de baixa solubilidade. Quando disponíveis na forma de cloridratos são mais solúveis. Estas soluções são ácidas e bastante estáveis (TAVARES, 1986).

Seu uso característico é para o controle de diversas infecções como úlceras causadas por bactérias, e também é muito utilizada para o controle da acne. Possui diversos nomes comerciais como Sumycin, Terramycin, Tetracycl, e Panmycin. Sua estrutura está apresentada na Figura 2.6. Essas substâncias por se apresentarem eficazes contra diversos microorganismos são utilizadas de modo indiscriminado.

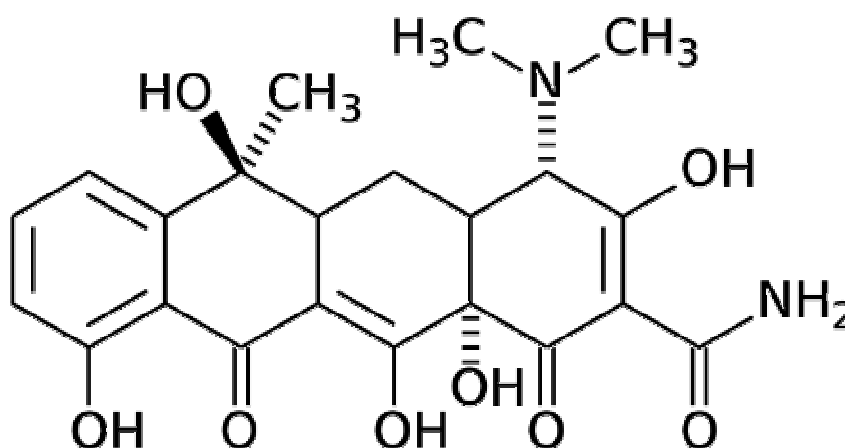


Figura 2.6: Estrutura química da tetraciclina ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$; PM 444,435 g/mol).

Esses medicamentos são administrados via oral, e a absorção pelo trato gastrointestinal é irregular. A absorção da TC varia de 60-80% sendo o restante eliminado pelas fezes e urina.

Essas substâncias também são frequentemente utilizadas na medicina veterinária, na nutrição animal e em aditivos alimentares destinados ao uso pecuário.

Devido ao fato de na sua estrutura química existir um grande número de possíveis locais de ligação, as tetraciclinas em solução formam com grande facilidade, complexos metálicos. Como tal, nos fluidos biológicos, o seu mecanismo de ação é fortemente dependente da presença de íons metálicos (SACHAN *et al.*, 1980).

2.6.1 Fotodegradação da tetraciclina

A seguir serão apresentados os principais trabalhos de fotodegradação da tetraciclina encontrados na literatura.

REYES *et al.*, (2006) realizou um estudo de degradação da tetraciclina em suspensões aquosas de dióxido de titânio com três diferentes fontes de radiação a fim de comparação: lâmpada UV ($\lambda > 254$ nm), um dispositivo solar (lâmpadas usadas geralmente para fins cosméticos, $\lambda = 300-400$ nm) e uma lâmpada de UV-A (luz negra, $\lambda = 365$ nm). A lâmpada UV possui emissões dentro das regiões UV e UV-A, realçando a reação fotocatalítica. Segundo os autores, a tetraciclina foi escolhida, pois ela apresenta um comportamento típico modelo, e assim como os efeitos das diferentes fontes de irradiação, também foi variada, durante os experimentos, a concentração do catalisador no meio reacional.

A tetraciclina apresentou baixa degradação quando iluminada sem a presença de TiO_2 indicando a sua resistência fotoquímica. Durante as atividades de estudo, observou-se que o equilíbrio de adsorção da droga ao catalisador foi conseguido em cerca de 30 minutos e, além disso, nenhuma adsorção adicional foi observada.

A conclusão geral do estudo demonstrou uma degradação eficaz da tetraciclina por dióxido de titânio, usando tipos diferentes de radiações de fontes claras e com pequenas quantidades de catalisador (0,5 g/L). Perto de 50% da concentração inicial de tetraciclina foram degradadas no meio reacional após 10, 20 e 120 minutos quando as fontes de irradiação usadas foram a lâmpada UV, o dispositivo solar e uma lâmpada de UV-A, respectivamente.

A atividade antibacteriana também foi testada, com um microorganismo selecionado, e apresentou inibições drásticas quando esses foram expostos às soluções de tetraciclina nos períodos de irradiação com um excesso de fotocatalisador no meio.

Consequentemente, os autores afirmam que a fotocatalise heterogênea com TiO_2 emerge como uma maneira praticável de inativação de antibióticos, e esse sistema pode ser utilizado como um pré-tratamento adicional e incorporado aos sistemas biológicos já consolidados.

DI PAOLA *et al.* (2004) realizaram um estudo sobre a fotodegradação da tetraciclina em meio aquoso irradiado por luz UV ($\lambda = 300$ nm). Dois sistemas foram testados: a fotodegradação homogênea (sem a presença do fotocatalisador TiO_2) e a fotocatalise heterogênea (com a presença do semicondutor).

O resultado apresentado para o sistema homogêneo, revelou uma fotodegradação muito lenta e parcial. Um desaparecimento de apenas 10% do número de carbonos orgânicos totais foi alcançado nesses experimentos, constatando um nível de degradação parcial da molécula de tetraciclina, que era degradada a subprodutos similares a sua estrutura. Segundo os autores, a ausência de um mecanismo capaz de abrir os anéis aromáticos da tetraciclina foram os fatores determinantes para a sua não degradação a água e gás carbônico. Esses experimentos foram realizados para várias concentrações iniciais do antibiótico e todos os resultados obtidos revelaram a mesma tendência para esse processo de fotólise.

Já para o sistema heterogêneo, os autores conseguiram uma rápida e total degradação das moléculas de tetraciclina em produtos simples como água e gás carbônico, concluindo que a presença do dióxido de titânio é indispensável para o alto rendimento do processo. O fator principal apontado para o crescimento da taxa de degradação nesse caso é a formação dos radicais hidroxilas na superfície catalítica, que por serem muito reativos atacam o anel aromático do antibiótico, e conseqüentemente, os produtos intermediários dessa reação vão sendo degradados a compostos inorgânicos bem menos complexos e poluentes. A reação heterogênea apresentou uma cinética de pseudoprimeira ordem, conforme já era previsto pela literatura. Comparando os sistemas homogêneos e heterogêneos, os autores constataram que as taxas iniciais da reação para o sistema com TiO_2 como fotocatalisador foram 4-5 vezes mais altas do que as obtidas com a fotólise.

Como conclusão geral o autor e seus colaboradores afirmaram que o processo de fotocatalise heterogênea utilizando um semicondutor como assistente ao processo poderia ser aplicado para a degradação de muitos produtos farmacêuticos que não são totalmente eliminados pelos tratamentos biológicos atuais.

ADDAMO *et al.* (2004) realizaram um estudo sobre a remoção de drogas em soluções aquosas, utilizando a fotodegradação como instrumento. Entre as drogas utilizadas para os experimentos, estava a tetraciclina. O objetivo do estudo também foi a comparação do rendimento e qualidade da fotoreação para sistemas homogêneos e heterogêneos. Os resultados demonstraram que para os experimentos realizados apenas na presença de oxigênio, não houve nenhum tipo de degradação das drogas. Uma pequena redução na concentração dos fármacos foi constatada quando da presença do catalisador no meio, sem a presença de fonte luminosa, e essa variação foi o resultado da adsorção das moléculas poluentes na superfície catalítica que ocorria de maneira pouco estável e reversível.

Para os outros testes homogêneos realizados com as três substâncias farmacológicas - tetraciclina, ranitidina e lincomicina - percebeu-se uma fotólise moderada de 70% de desaparecimento em 5 horas para as duas primeiras, e isto ocorreu pela sobreposição parcial das faixas de absorção dessas moléculas sobre os picos da emissão da lâmpada. Os resultados

para a lincomicina não foram satisfatórios, pois essa não possui nenhuma absorção significativa na escala de emissão da fonte de luminosa.

Os testes heterogêneos desse estudo revelaram valores ótimos de degradação de aproximadamente 98% em um período de 2 horas. A presença do catalisador no sistema gerou dados experimentais que se adaptaram ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood com constantes cinéticas de pseudoprimeira ordem. Foram utilizados durante os experimentos, dois catalisadores de dióxido de titânio distintos, o primeiro tipo de nome comercial Degussa P25 e o segundo fornecido pela Merck. Para a degradação da tetraciclina, o catalisador Merck apresentou uma conversão de aproximadamente 100% num período de 5 horas, enquanto que o TiO_2 do tipo Degussa P25 chegou apenas a 50% de rendimento, portanto os resultados práticos desse estudo foram feitos de acordo com os dados obtidos utilizando o semicondutor que apresentou uma melhor atividade catalítica.

O estudo ainda relatou que a fotodegradação heterogênea pode ser aplicada com sucesso para degradação dos três fármacos utilizados quando estes estiverem em soluções de águas residuais.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Esse capítulo é dedicado à descrição da metodologia e dos meios materiais utilizados, com o objetivo de permitir uma compreensão e a reprodução dos experimentos realizados.

Todos os ensaios foram realizados nas dependências do Laboratório de Reatores (LARET), localizado no Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1 Reagentes

Foram empregados, principalmente, os seguintes reagentes:

- tetraciclina em pó fornecido pela Medicallis;
- dióxido de titânio (TiO₂) P25, produzido pela Degussa, com tamanho de partícula 30 nm e área superficial de 50 m²g⁻¹, com uma relação das estruturas cristalinas anatase:rutilo de 70:30;
- peróxido de hidrogênio fornecido pela Dinâmica, com teor de H₂O₂ entre 29,0 -32%.

3.2 Preparo de soluções

As soluções de tetraciclina utilizadas foram preparadas em balão volumétrico de 1000 mL conforme a concentração desejada (10, 20 e 30 mg L⁻¹) utilizando como solvente água destilada e deionizada. As soluções foram bem homogeneizadas de forma a solubilizar todo o reagente. O pH foi ajustado, quando necessário, usando soluções diluídas de hidróxido de sódio, com o auxílio de um pHmetro da marca Marte, modelo MB-10.

3.3 Análises espectrofotométricas

3.3.1 Espectro de absorção molecular da solução de tetraciclina

Uma solução de tetraciclina de 50 mg L^{-1} foi submetida a uma varredura em um espectrofotômetro de duplo feixe do modelo Carry 300® para a obtenção de um espectro de absorbância molecular. A faixa de varredura se estendeu de 190 a 900 nm. Foram realizadas duas leituras, a primeira em pH natural (pH=4) da solução e a segunda em pH 10.

Dois picos foram encontrados na varredura em pH natural, 276 e 357 nm, sendo esse último o escolhido para as análises por apresentar resultados mais reprodutíveis. A varredura em pH 10 apresentou picos de absorção nos comprimentos de onda 267 nm e 379 nm.

Em todas as leituras realizadas no espectrofotômetro foram utilizadas cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

3.3.2 Medidas espectrofotométricas

As medidas de absorbância das soluções e das amostras retiradas do reator foram realizadas em um espectrofotômetro UV-1600 Pró-Análise. Antes de todas as medidas, o equipamento era calibrado com uma amostra apenas com água deionizada. As leituras foram realizadas num comprimento de onda de 357 nm. Todas as amostras eram retiradas do reator (aproximadamente 3 mL), analisadas no equipamento, e após, reinseridas no sistema reacional.

3.3.3 Curva de calibração

Para a quantificação da concentração de tetraciclina nas amostras coletadas nos experimentos, foi montada uma curva de trabalho que relacionou a concentração do antibiótico com a sua absorbância nos comprimentos de onda de máxima absorbância (276 nm e 357 nm).

Uma solução de tetraciclina 50 mg L^{-1} foi utilizada para o preparo de soluções diluídas nas concentrações de 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 24, 30 mg L^{-1} .

3.4 Sistema fotocatalítico com TiO_2 em suspensão

A câmara de irradiação onde foram realizados os experimentos fotocatalíticos com catalisador em suspensão é ilustrada na Figura 3.1.

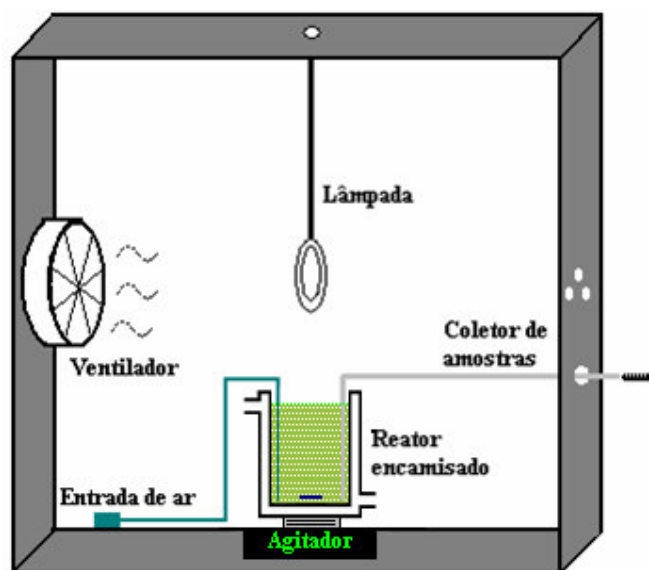


Figura 3.1: Esquema de uma reação típica de fotocatalise de tetraciclina com catalisador em suspensão.

A câmara de irradiação consistiu em uma caixa de madeira, revestida internamente com papel alumínio para impedir o vazamento de radiação ultravioleta para fora do sistema (ambiente exterior). Em seu interior colocou-se um ventilador para promover um arrefecimento da lâmpada e evitar que houvesse um superaquecimento na solução dentro do reator. A lâmpada utilizada foi de vapor de mercúrio HPL-N 125 W da marca Philips modificada. A lâmpada teve seu bulbo externo cortado e lavado para que fosse possível retirar a camada de fósforo impregnada em seu interior, a qual promove a filtragem da radiação ultravioleta. Após esse procedimento o bulbo foi novamente aderido à lâmpada. A lâmpada foi colocada no interior da câmara interligada por um suporte de modo a variar a distância entre ela e o nível do líquido dentro do reator. Isso teve por objetivo manter constante a radiação em todos os experimentos, já que com o uso a lâmpada perde potência, sendo assim necessário variar as distâncias para fixar esse parâmetro.

O reator utilizado foi do tipo batelada, de vidro Pyrex, medindo 13 cm de altura e 10 cm de diâmetro, com volume útil de 1000 mL, encamisado e isolado externamente com papel alumínio. Um pequeno compressor de 15 W foi utilizado para promover uma vazão constante de ar ao meio reativo, visando fornecer a quantidade necessária de oxigênio.

A temperatura do meio reacional foi mantida constante através do uso de água que era recirculada pela camisa do reator por um banho termostático (Thermo Scientific, modelo HAAKE DC30 W46). As amostras foram coletadas do meio reacional por um sistema seringa-catéter nos intervalos de tempo determinados.

Os experimentos típicos de fotocatalise com TiO_2 em suspensão foram executados seguindo uma série de etapas.

Primeiramente ligava-se a lâmpada medindo a sua radiação com um radiômetro (Cole-Parmer Séries 9811) disposto no mesmo nível em que a solução de tetraciclina iria alcançar. Esse procedimento foi necessário para que fosse possível manter esse parâmetro constante em todos os experimentos ($3,30 \text{ mW cm}^{-2}$). Após, a lâmpada era desligada e o reator era incrementado com o sistema de aeração, coletor de amostra e barra magnética. Em seguida era adicionado 900 mL da solução de tetraciclina na concentração de 50 mg L^{-1} . Na sequência ligava-se o agitador (marca Fisaton) e o compressor. Com a solução no interior do reator, adiciona-se ao meio a quantidade de catalisador previamente pesada, nas concentrações estudadas ($0,3; 0,5; 0,6; 0,8 \text{ g L}^{-1}$). Nesse instante, a câmara fotocatalítica era fechada e o cronômetro disparado, iniciando o tempo de adsorção (sem radiação), que foi fixado em 1 hora. Após esse período, era retirada do reator a primeira amostra, e na continuação, o mesmo era coberto com papel alumínio e a lâmpada ligada. Passado o tempo de estabilização de 5 minutos, a cobertura era retirada, iniciando-se assim a reação fotocatalítica. Amostras subsequentes eram retiradas nos tempos de 10, 20, 40 e 60 minutos. Todas as amostras após serem coletadas eram submetidas a um pós-tratamento conforme descrito no item 3.4.1, visando separar o TiO_2 da solução de tetraciclina, para assim realizar as leituras das concentrações no espectrofotômetro. Todas as amostras para cada intervalo de tempo foram centrifugadas e lidas em triplicata. Ao final da reação, o volume da solução no reator foi de aproximadamente 800 mL.

As demais condições operacionais mantidas constantes nesses experimentos foram de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH inicial 4,0. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

3.4.1 Tratamento das amostras

As amostras retiradas do reator eram condicionadas em 3 tubos com cerca de 7 mL de solução em cada e centrifugadas em uma centrífuga marca Centribio, modelo TDL80-2B durante 20 minutos na velocidade de 4000 rpm. Em seguida, para cada tubo, retirava-se 3 mL do sobrenadante com uma micropipeta (marca Digipet, 100-1000 μL). A esse conteúdo era adicionado mais 5 mL de água destilada e deionizada, e essa nova solução era novamente centrifugada durante 20 minutos a 4000 rpm. Após esse período, retirava-se 3 mL do sobrenadante, que era levado a análise no espectrofotômetro.

3.5 Método de impregnação do TiO_2

3.5.1 Suporte e pré- tratamento

Foram utilizadas placas de vidro comum como suporte para o catalisador, com dimensões de $4,5 \times 4,5 \text{ cm}$. As placas foram jateadas com partículas de vidro na superfície, para que fosse possível ter uma melhor rugosidade, facilitando a impregnação do catalisador.

Todas as placas utilizadas nos experimentos foram submetidas a um pré-tratamento, de forma a garantir uma limpeza total de sua superfície. Inicialmente as placas foram lavadas em água corrente com detergente neutro. Após as mesmas foram tratadas em uma solução básica de $\text{NaOH } 4 \text{ mol L}^{-1}$ durante 24 horas em um recipiente plástico. Imediatamente após a retirada das placas dessa solução, estas foram lavadas com água corrente e sabão. Na sequência foram mergulhadas em uma solução de $\text{HCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$ (recipiente de vidro) durante um período de 2

horas. Finalizando a etapa de limpeza, as placas foram enxaguadas com água deionizada em abundância e secas na estufa a 60 °C. Depois de resfriadas, as placas eram pesadas e postas à disposição para uso.

3.5.2 Método de impregnação do catalisador no suporte

A metodologia utilizada para a impregnação do dióxido de titânio na superfície do suporte foi a da suspensão, descrita por RODRIGUES 2008.

Primeiramente foi realizado o preparo de uma suspensão de TiO₂ em água deionizada na concentração de 20 g L⁻¹ (100 mL). Em seguida essa suspensão foi homogeneizada por meio de agitação magnética durante 30 minutos.

Após a total homogeneização do catalisador pelo período estabelecido, essa solução foi adicionada a um recipiente de polietileno onde as placas estavam dispostas com a parte rugosa para cima e assim mantida em repouso por 30 minutos de modo a decantar o dióxido de titânio na superfície do suporte de vidro. Em seguida, com o auxílio de uma espátula, as placas eram retiradas da solução e colocadas sobre uma placa plana para que o catalisador ficasse bem distribuído na superfície rugosa do vidro. A solução de TiO₂ restante no recipiente era colocada em um béquer e novamente agitada para ser utilizada nas impregnações posteriores. Em seguida as placas eram colocadas na estufa (60°C) para secagem, durante 20 minutos e depois calcinadas na mufla a 450 °C durante 30 minutos. Após o término desse período as placas foram resfriadas lentamente, evitando choques térmicos que poderiam causar trincas na estrutura do suporte. Finalizando o processo, as placas foram lavadas com água deionizada de modo a retirar toda a porção de catalisador que não ficou aderida ao suporte.

Esse processo foi repetido mais duas vezes, de modo a se atingir 3 impregnações sucessivas de TiO₂ na superfície da placa. Após as placas ficarem prontas, foram novamente pesadas em uma balança analítica, de modo a se verificar a quantidade de catalisador que ficou aderida na superfície do vidro. Assim como também após cada reação, era realizada a pesagem das placas de modo a verificar se houve perda de catalisador durante o processo reativo.

3.6 Sistema fotocatalítico com TiO₂ suportado

A câmara de irradiação onde foram realizados os experimentos fotocatalíticos com catalisador suportado é ilustrada na Figura 3.2.

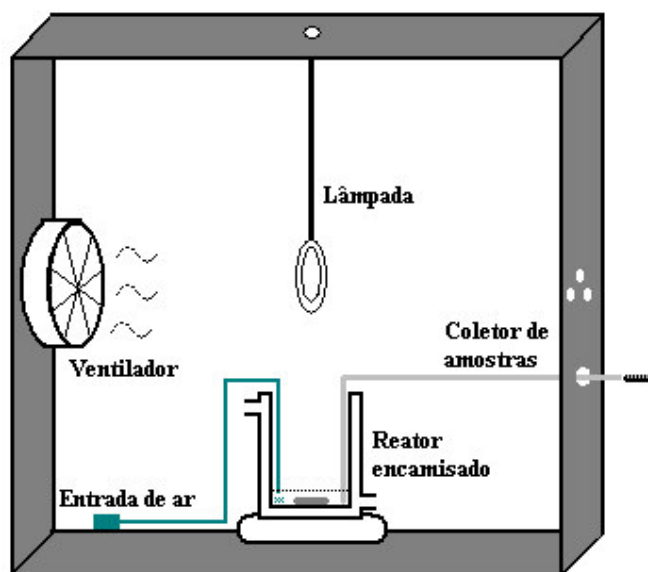


Figura 3.2: Esquema de uma reação típica de fotocatalise de tetraciclina com catalisador suportado.

As características dos materiais utilizados estão citadas no item 3.4. Nesse caso, como não há agitação do meio reacional através de um agitador, a solução foi mantida homogênea através do compressor de ar, que servia também para promover a aeração do sistema reacional.

Os experimentos típicos de fotocatalise com TiO_2 suportado foram executados seguindo uma série de etapas a seguir descritas.

Primeiramente ligava-se a lâmpada medindo a sua radiação com um radiômetro (Cole-Parmer Séries 9811) disposto no interior do reator. Esse procedimento foi necessário para que fosse possível manter esse parâmetro constante em todos os experimentos ($4,50 \text{ mW cm}^{-2}$). Depois de executada essa medida, desligava-se a lâmpada e colocava-se a placa no interior do reator. Após era adicionado 100 mL da solução de tetraciclina, de modo a manter um filme de solução de aproximadamente 1 cm sobre a superfície da placa impregnada com TiO_2 . Com o compressor ligado promovendo a aeração do meio, o sistema era deixado durante 40 minutos, para que fosse possível ocorrer à adsorção do antibiótico na superfície do catalisador. Passado esse período chamado de escuro, era coletada a primeira amostra. Nesse momento, a superfície do reator era protegida por papel alumínio, e a lâmpada era ligada. Após o tempo de aquecimento da lâmpada que era de aproximadamente 5 minutos, o papel alumínio era retirado, e contava-se o tempo de reação. Amostras eram retiradas do reator em intervalos de 10 min, até o tempo final de 60 min. Ao final da reação, media-se o pH final do meio. A placa era lavada com água destilada e depois de seca, era pesada com o objetivo de se verificar a perda de massa do catalisador.

Para o estudo de adsorção, uma amostra da solução inicial de tetraciclina de cada experimento era analisada no espectrofotômetro e comparada com a amostra realizada após o tempo de escuro.

3.7 Experimentos cinéticos de fotólise

Para o estudo dos efeitos da fotólise no meio reacional, foram realizados experimentos conforme descrito no item anterior, sem a utilização do catalisador suportado. As condições operacionais desenvolvidas nesses testes foram de: concentração inicial de 30 mg L⁻¹, temperatura de 30°C, pH inicial do meio de 4,0. Os experimentos foram realizados em triplicata, com tempos de coleta de amostras de -40 (escuro), 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min.

3.8 Cinética de degradação da tetraciclina em TiO₂ suportado

3.8.1 Avaliação da adsorção da tetraciclina

Com o objetivo de analisar as condições operacionais que influenciam na adsorção da tetraciclina no catalisador durante o período de escuro das reações (período que compreende a fase sem irradiação pela lâmpada, correspondente ao tempo de -40 a 0 min), foram realizados experimentos com variação nos parâmetros de temperatura e pH inicial do meio. Os níveis de temperatura foram de 20, 30 e 40°C, e os níveis de pH inicial do meio analisados foram de 4,0; 6,0 e 8,0. A quantidade de tetraciclina adsorvida no catalisador “ Q_{ads} ” foi calculada de acordo com a quantidade de dióxido de titânio impregnada na placa, gerando valores na ordem de miligrama de tetraciclina por grama de catalisador.

3.8.2 Avaliação da energia de ativação

Para o cálculo da energia de ativação do processo fotocatalítico, foram utilizados os dados relativos aos experimentos com variação de temperatura e pH inicial do meio. Os níveis de temperatura foram de 20, 30 e 40 °C, e os níveis de pH inicial do meio analisados foram de 4,0; 6,0 e 8,0.

3.8.3 Avaliação da concentração inicial na atividade fotocatalítica

Para analisar a influência da concentração inicial da tetraciclina na atividade fotocatalítica, foram realizados experimentos variando esse parâmetro aos níveis de 10, 20 e 30 mg L⁻¹. A temperatura foi mantida constante em 30°C e o pH inicial do meio em 8,0.

Os experimentos foram realizados em duplicata e o intervalo de coleta das amostras foi de -40, 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min.

3.8.4 Avaliação do pH inicial na atividade fotocatalítica

Testes fotodegradativos com diferentes níveis iniciais de pH foram realizados em duplicata de forma a analisar a influência desse parâmetro na atividade. Mantendo a temperatura constante em 30°C e a concentração inicial de 30 mg L⁻¹, variou-se o pH inicial nos valores de 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0. As amostras foram tomadas nos tempos de -40, 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min.

3.8.5 Avaliação da temperatura e pH inicial na atividade fotocatalítica

Para avaliar a influência da temperatura e do pH inicial do meio na degradação da tetraciclina, com o objetivo de encontrar os valores ótimos para a constante da taxa de reação, foram realizados experimentos em duplicata com os seguintes níveis desses parâmetros;

- temperatura : 20, 30 e 40 °C;
- pH do meio : 4,0; 6,0 e 8,0.

A concentração inicial do meio foi mantida constante em 30 mg L⁻¹ e os intervalos para coleta de amostras foram de -40, 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min.

3.8.6 Efeito da adição de aceptores de elétrons

A fim de promover um aumento da atividade fotocatalítica nas reações, foram realizados experimentos com a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no meio reacional. Diferentes quantidades de peróxido foram adicionadas no meio reacional imediatamente antes de se iniciar o período de escuro. As porcentagens utilizadas desse acceptor de elétrons foram de 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 % (v/v). As condições operacionais constantes desse experimento foram: temperatura de 30°C; pH inicial de 8,0; concentração inicial da tetraciclina de 30 mg L⁻¹ e irradiação da lâmpada de 4,50 mW cm⁻². Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Para realizar uma avaliação mais específica, foram realizados testes adicionais no nível de 3% de H₂O₂. Primeiramente foi avaliada apenas a degradação pela ação do acceptor de elétrons (sem radiação e sem catalisador) mantendo as demais condições experimentais igualmente constantes.

Outros testes realizados levaram em conta apenas a degradação por fotólise mais degradação pela ação do acceptor de elétrons. As condições operacionais foram mantidas constantes conforme já relatado, sendo a única diferença, a ausência do catalisador suportado no meio reacional.

Nesses experimentos as amostras foram colhidas nos mesmos intervalos de tempo dos processos já relatados.

Com o auxílio de um pHmetro, o pH inicial do meio foi monitorado conforme havia a adição do peróxido ao meio. Essa medida foi realizada, dada a mudança drástica que a adição desse composto causava no meio reacional.

3.9 Ensaio de degradação total

Apos a obtenção dos parâmetros ótimos que maximizaram a degradação da tetraciclina em um reator em batelada com catalisador suportado, foram realizados dois ensaios com

degradação total do medicamento no meio reativo, a fim de se verificar qual o tempo necessário para que isso ocorra.

Os experimentos foram realizados conforme o item 3.6, sendo o processo finalizado apenas quando a concentração de tetraciclina na solução reativa decaísse até um nível mínimo de detecção do espectrofotômetro.

Primeiramente, realizou-se o teste com uma solução a pH 8,0, temperatura de 30 °C e concentração inicial de 30 mg L⁻¹.

O segundo teste de degradação total foi realizado nas mesmas condições que o anterior, porém com a adição de 3% de peróxido de hidrogênio na solução reagente.

O tempo de coleta de amostras foi de -40 (devido ao tempo de escuro), 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 minutos, e assim sucessivamente até que toda a tetraciclina fosse degradada.

3.10 Avaliação da desativação do catalisador

Para avaliar o tempo de vida útil do catalisador suportado, foram realizados testes de desativação catalítica. Nesse estudo, montou-se um novo aparato experimental auxiliar, que pode ser visualizado na Figura 3.3, desenvolvido e operado por RODRIGUES (2007).

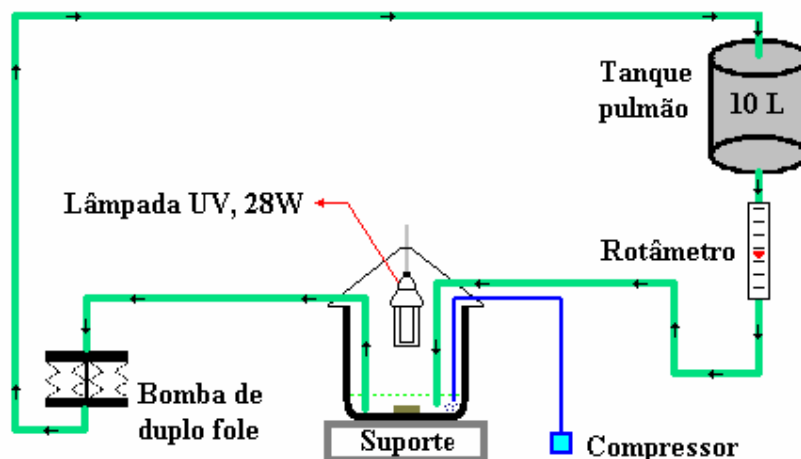


Figura 3.3: Sistema fotocatalítico com reciclo utilizado nos testes de desativação.

Esquemáticamente, esse aparato consiste em um reator de 1000 mL, irradiado por uma lâmpada de luz negra da marca Ecolume de 28 W envolvido por um protetor para não deixar vaziar irradiação para o exterior. Um tanque pulmão de 10 litros foi utilizado para fornecer a solução a ser bombeada para o processo de modo a não haver uma variação na concentração do medicamento durante a reação. A solução foi recirculada no reator com o auxílio de uma bomba de duplo fole marca BDF600 (vazão máxima de 600 mL min⁻¹), sendo a vazão da solução medida por meio de um rotâmetro. O nível de líquido dentro do reator foi mantido

sempre constante em 1 cm, para que não houvesse variação da irradiação na superfície do catalisador suportado. O meio foi aerado constantemente por um compressor já descrito anteriormente. Uma solução de 8 litros de tetraciclina com concentração de 30 mg L^{-1} , com pH igual a 8,0 foi utilizada. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, variando de 18 a 23°C durante todos os testes. Conforme os ensaios se alongavam por um período maior que 24 horas, eram realizadas as trocas da solução circulante no tanque, de modo a não ocasionar uma diminuição da concentração de tetraciclina no sistema. O fluxo da solução contendo o antibiótico foi mantido constante em 150 mL min^{-1} . A irradiação da lâmpada foi mantida constante em todos os experimentos realizados nesse aparato com reciclo em $0,900 \text{ mW cm}^{-2}$.

As reações para o teste de desativação se iniciaram com um experimento conforme descrito no item 3.6 para obtenção da constante da taxa inicial (reação padrão - 1 hora). Após, a placa foi lavada em água destilada, e colocada na estufa a 50°C para secar. Na sequência, após ser esfriada à temperatura ambiente, a placa foi submetida ao sistema com reciclo durante 2 horas (reação reciclo). Em seguida após esse período a mesma foi novamente lavada em água destilada e seca na estufa. Logo após isso a placa foi encaminhada para uma nova reação padrão. Esse procedimento foi repetido, até que a constante da taxa calculada durante o final dos testes padrão chegasse a menos de 50% da inicial. O tempo acumulado se caracterizou como a soma de horas de todas as reações, para que se pudesse saber o tempo de vida útil em que a placa permanece com uma atividade significativa.

3.10.1 Regeneração do catalisador

Conforme pode ser percebido, com o avanço do tempo de utilização do catalisador suportado, este começa a acumular intermediários da reação na sua superfície, ocasionando uma deposição sobre os sítios ativos do dióxido de titânio. Dessa maneira, a taxa da reação vai decaindo conforme as sucessivas reações.

Para contornar essa situação, após o final dos experimentos de desativação, a placa foi submetida a uma calcinação na mufla a 450°C por um período de 30 minutos, com o objetivo de retirar qualquer molécula orgânica na superfície catalítica, liberando os sítios ativos para novas reações.

Após esse tratamento térmico, foi realizada uma nova sequência de reações padrão e reações com reciclo para avaliar novamente a desativação do catalisador.

3.11 Experimentos de degradação em um reator contínuo

Objetivando a aplicação da fotocatalise heterogênea de medicamentos em um sistema contínuo, foram realizados testes em um reator tipo labirinto trabalhando em regime permanente desenvolvido por SILVA (2007).

O reator foi construído de vidro comum, com dimensões de 0,6 m de comprimento, 0,36 m de largura e 0,10 m de altura. Em seu interior foram colocadas divisórias de vidro fixadas com cola de silicone, formando canaletas por onde se passou a solução de tetraciclina.

Na entrada e na saída do reator foram fixados suportes para mangueiras, que ligadas a uma bomba centrífuga VISOGRAF 27W (capacidade de bombeamento de 25 L min^{-1}) e um rotâmetro CANAUT modelo 440 (com vazões de 65 a 650 L h^{-1}), que faziam a solução circular, gerando um fluxo contínuo dentro do reator. No sistema também havia válvulas auxiliares modelo MIPEL DN15, que serviam para o controle da vazão da solução.

O catalisador foi imobilizado sobre 26 placas de vidro jateadas, sendo 23 placas com as dimensões de $0,034 \text{ m} \times 0,175 \text{ m}$, duas placas com medidas de $0,072 \text{ m} \times 0,175 \text{ m}$ e uma placa de $0,034 \text{ m} \times 0,150 \text{ m}$. O método de impregnação do TiO_2 utilizado foi o mesmo descrito no item 3.5.

A irradiação era fornecida ao sistema por treze lâmpadas ECOLUMÉ de 10W de potência, com diâmetro de $0,024 \text{ m}$, comprimento de $0,325 \text{ m}$.

Esse reator foi colocado dentro de uma câmara de madeira, com dois ventiladores para promover um resfriamento do meio reativo.

Nas laterais das paredes internas do reator, foram coladas mangueiras com diâmetro externo de 4 mm , as quais foram furadas para fornecer aeração ao meio reacional através de um compressor que fornecia ar comprimido a uma pressão de 1 bar . As Figuras 3.4 e 3.5 mostram o esquema do reator adaptado de SILVA (2007).

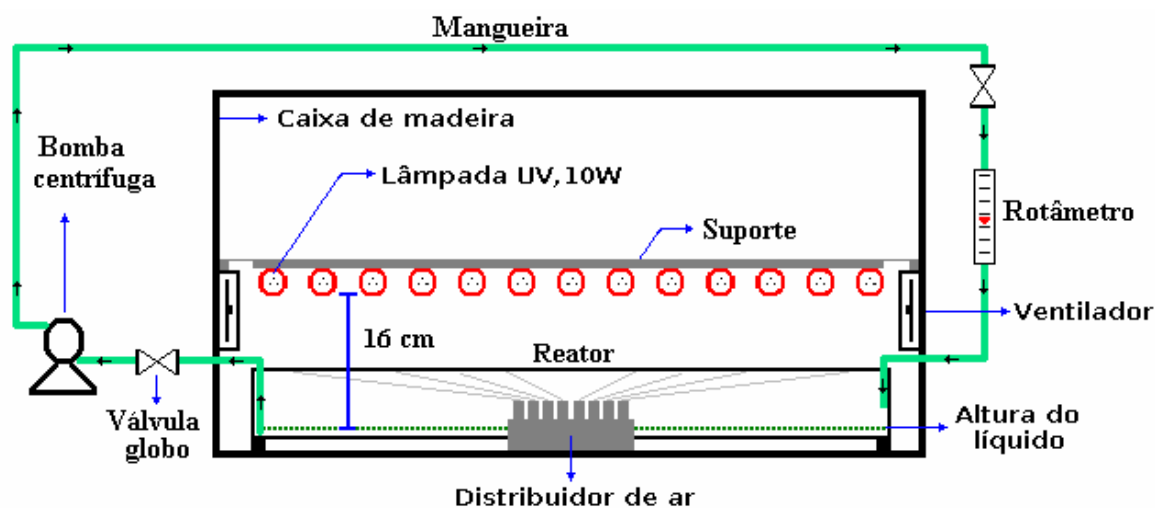


Figura 3.4: Montagem do reator labirinto

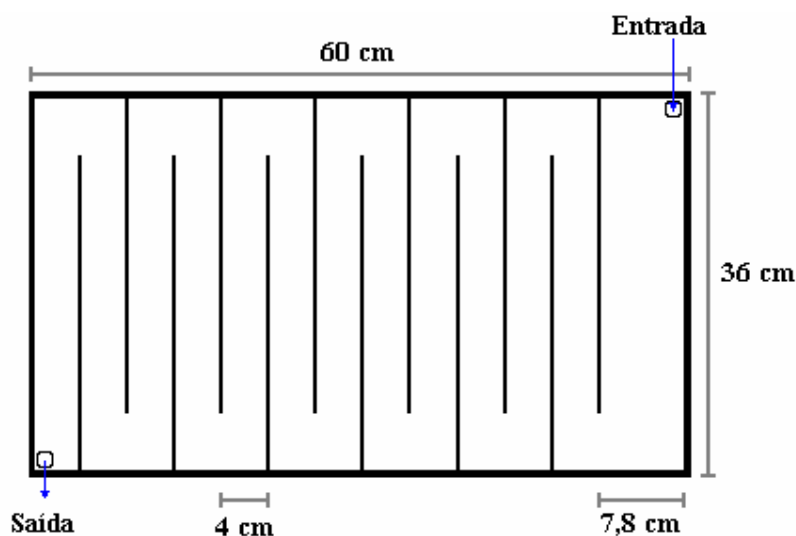


Figura 3.5: Vista Superior do reator labirinto.

Para a medição da irradiação das lâmpadas, foi utilizado um radiômetro Cole Palmer modelo 9811-50. O sensor do aparelho foi posicionado ao centro do reator e após as lâmpadas foram ligadas e, assim, executada a medida desse parâmetro juntamente com o tempo de estabilização.

Para se iniciar a operação do reator, adicionou-se 3,9 litros de tetraciclina na concentração de 30 mg L^{-1} em todo o sistema (reator + mangueiras). Iniciou-se a aeração do sistema. Na sequência a bomba foi acionada e a circulação do líquido no reator iniciada de acordo com a vazão desejada. Para manter uma camada de líquido sobre as placas de 1 cm, o reator sofreu uma pequena inclinação, de forma também a ter líquido suficiente na saída do reator para não entrar ar na bomba. Após todo esse procedimento, o cronômetro foi disparado para iniciar o período durante 60 minutos. Durante essa etapa, a superfície do catalisador ficou totalmente encoberta por uma capa de proteção, pois aos 30 minutos depois do início do escuro, as lâmpadas foram ligadas para serem aquecidas e estarem prontas ao se iniciar o processo de degradação.

Foram realizados 6 experimentos nesse reator, sendo dois em cada vazão. Os níveis de fluxo estudados foram de 1, 2 e 3 L min^{-1} . As amostras foram retiradas nos tempos de -60, 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos e analisadas no espectrofotômetro. Após cada ensaio, as placas foram calcinadas na mufla a 450°C para serem regeneradas e utilizadas no teste posterior.

Os experimentos foram realizados em duplicata variando-se a vazão, seguindo a sequência descrita a seguir: RA(1 L min^{-1}); RB(2 L min^{-1}); RC(3 L min^{-1}); RD(3 L min^{-1}); RE(2 L min^{-1}); RF(1 L min^{-1}). Esse parâmetro foi definido como variável, para que se pudesse realizar um estudo sobre a influência da transferência de massa na constante da taxa. As demais condições operacionais foram mantidas constantes em $\text{pH}=8,0$, temperatura ambiente (18°C a 23°C) e irradiação das lâmpadas em $0,900 \text{ mW cm}^{-2}$.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Testes espectrofotométricos preliminares e fotólise

A fotólise é definida como a decomposição ou dissociação de compostos químicos causada pela absorção de radiação. Sabe-se que essas energias são dependentes do comprimento de onda (λ), e por isso deve-se verificar a faixa de absorção molecular da tetraciclina. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam o espectro de absorção molecular em uma faixa entre 200 e 500 nm, sendo ambas realizadas em uma solução de 50 ppm de tetraciclina com pH=4,0 e pH=10,0 respectivamente.

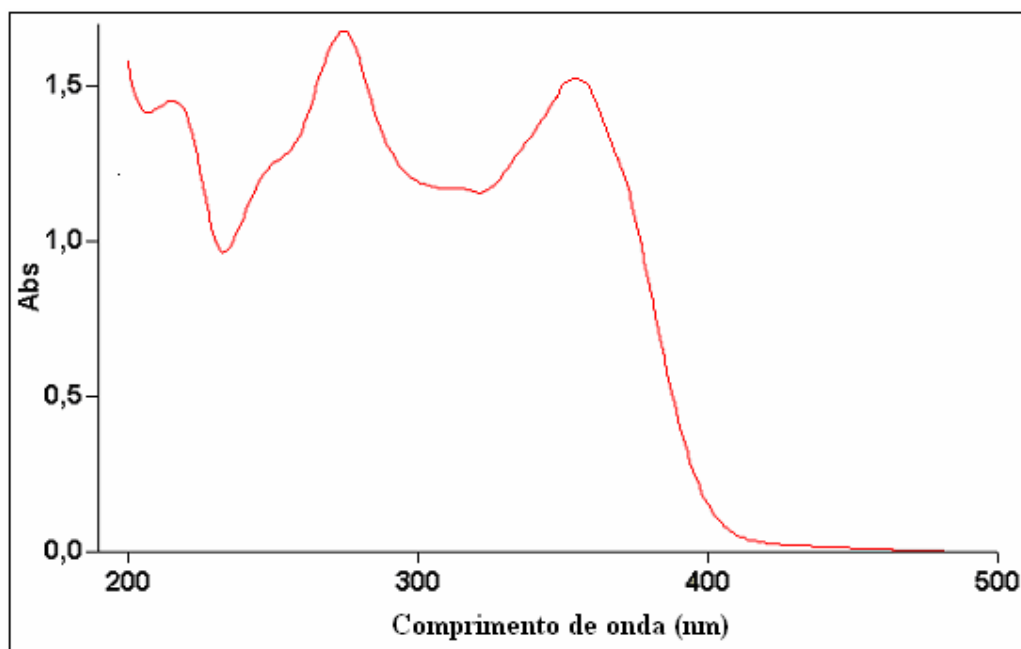


Figura 4.1: Espectro de absorção de uma solução de tetraciclina 50 ppm em pH=4

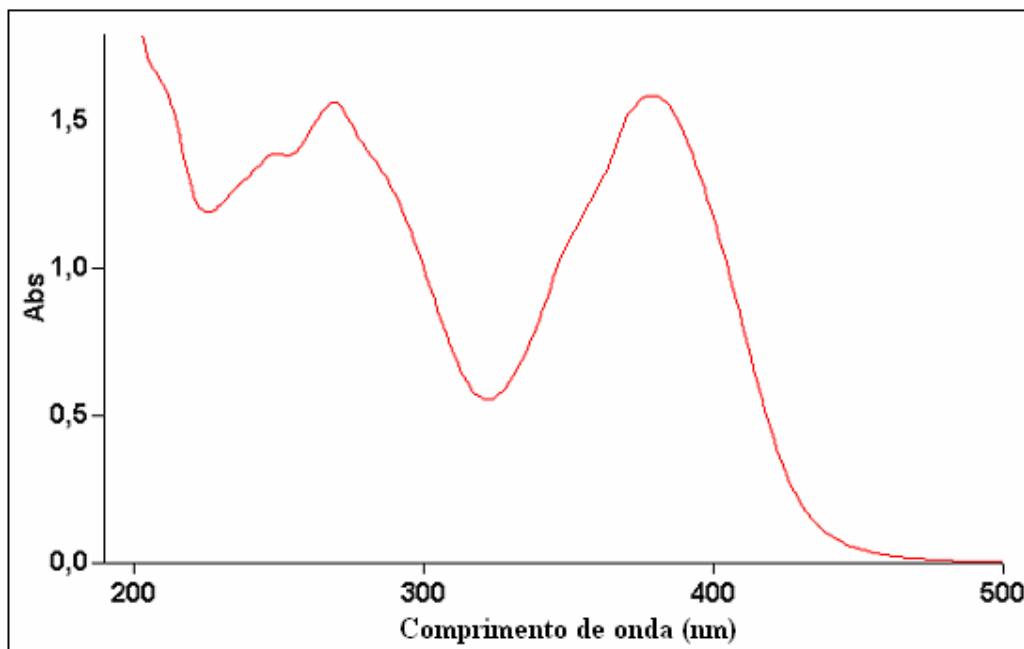


Figura 4.2: Espectro de absorção de uma solução de tetraciclina 50 ppm em pH=10

O espectro apresentado na Figura 4.1 mostra que tetraciclina quando em pH igual a 4 apresenta dois picos de absorção bem definidos, nos comprimentos de onda de 276 (região UVC, com características germicidas) e 357 nm (região UVA).

Na Figura 4.2 tem-se o espectro de absorção da solução de tetraciclina em pH igual a 10. Conforme pode ser visualizado, há uma mudança nos picos de absorção da solução quando comparado com a Figura 4.1. Isso ocorre pois a tetraciclina, quando em solução alcalina (pH acima de 8,5), sofre uma modificação na sua estrutura, transformando-se em uma molécula chamada de iso-tetraciclina. Essa solução apresenta picos de 267 nm e 379 nm. Essa mudança na estrutura das moléculas da solução foi perceptível visualmente no seu preparo, pois a coloração que era de um tom verde fraco para uma solução de tetraciclina com pH igual a 4, variou bruscamente para uma coloração de verde “forte” quando em condições alcalinas, em pH acima de 8,5.

Esse estudo teve uma grande importância, pois um dos parâmetros estudados foi a variação inicial do pH inicial do meio. Assim, para conseguir realizar uma análise espectrofotométrica em condições iguais em todos os experimentos, foi necessário analisar esses fatores referentes à solução de tetraciclina, e os resultados e comentários serão discutidos nos próximos tópicos.

Para determinar as concentrações das amostras dos experimentos, foram feitos testes iniciais no espectrofotômetro a fim de definir o comprimento de onda que apresentasse os resultados mais exatos. A Figura 4.3 apresenta os resultados obtidos.

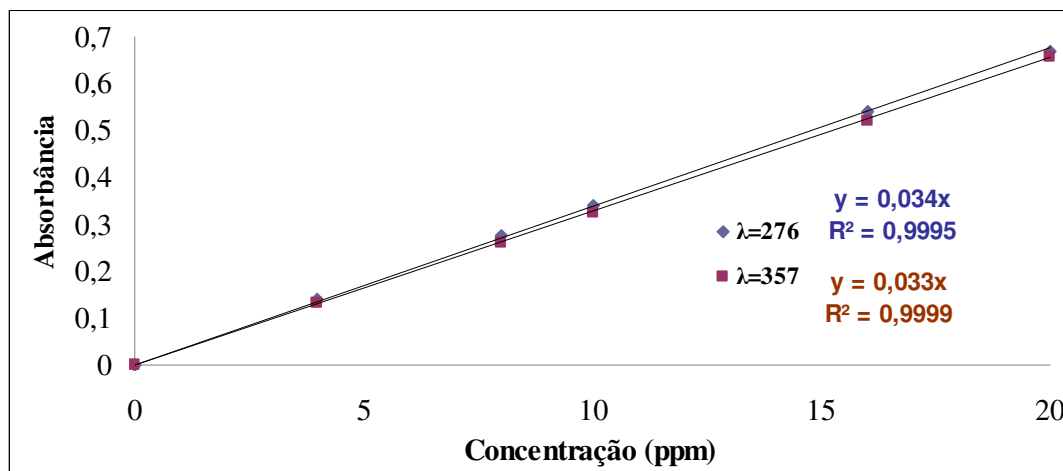


Figura 4.3: Leitura da absorvância da solução de tetraciclina em dois diferentes comprimentos de onda (357nm e 276 nm).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.3, as retas tiveram correlações muito próximas de 1. Assim, para evitarmos a interferência do TiO_2 nas leituras, o comprimento de onda escolhida para realizar as leituras no espectrofotômetro foi de 357 nm.

Escolhido o comprimento de onda, o passo seguinte foi a determinação da curva padrão de tetraciclina, de modo a quantificar a concentração das amostras pela absorvância apresentada no espectrofotômetro. Os resultados estão apresentados na Figura 4.4.

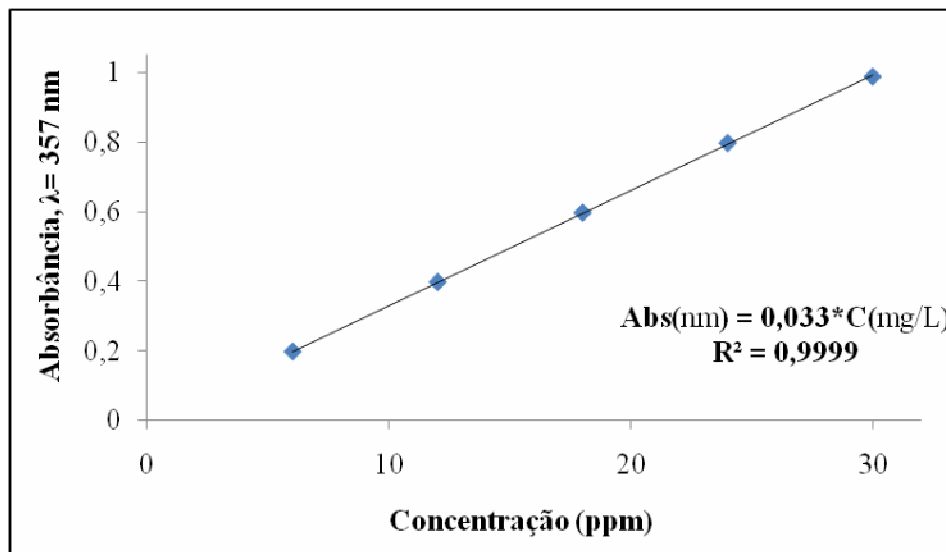


Figura 4.4: Curva de calibração espectrofotométrica para a tetraciclina.

A figura acima indica que, no intervalo de concentrações de 0 a 30 ppm, obtém-se uma equação da reta com uma correlação muito próxima de 1, indicando que essa equação pode ser utilizada para quantificar a concentração da tetraciclina, dentro dos limites de concentração estabelecidos.

Com os testes iniciais realizados, foi efetuado o estudo da fotólise, conforme já descrito no item 3.7. Os resultados estão apresentados na Figura 4.5.

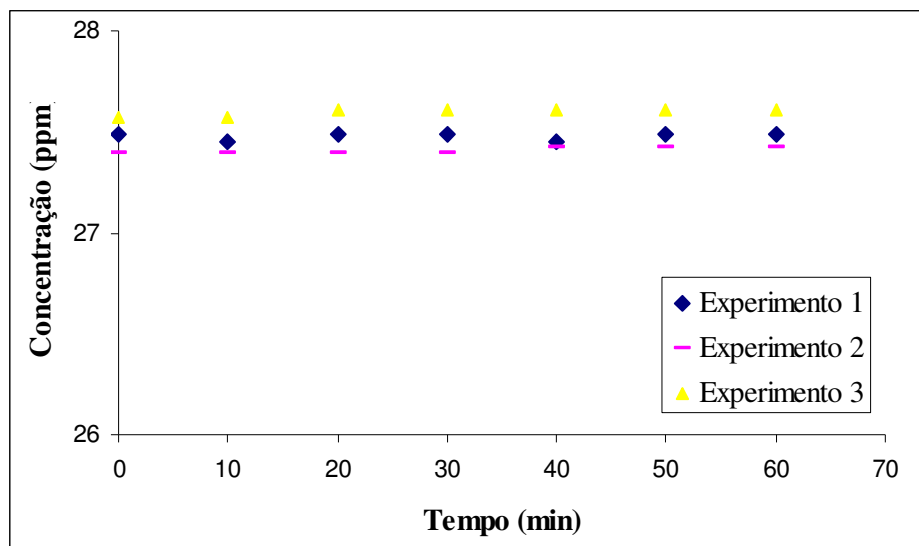


Figura 4.5: Variação da concentração de tetraciclina devido à fotólise.

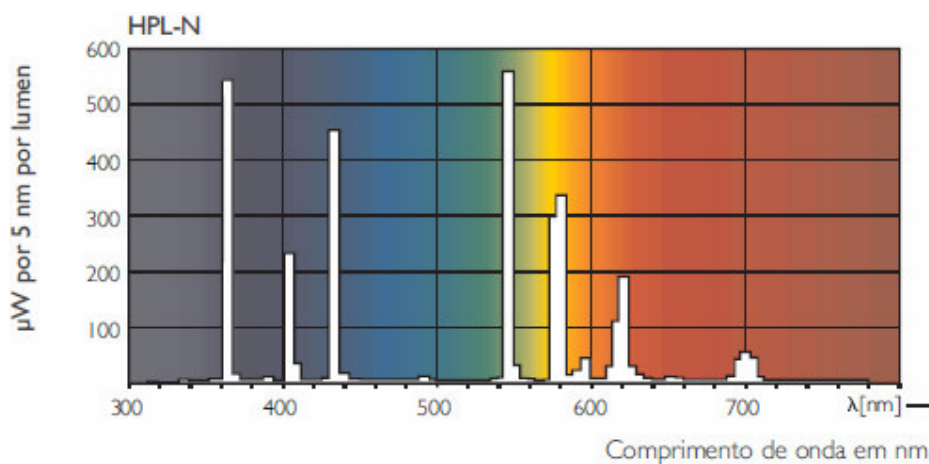


Figura 4.6: Distribuição espectral de energia para as lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão (Fonte: Catálogo Técnico PHILIPS)

Os resultados apresentados na Figura 4.5 demonstram que após 60 minutos de reação, não há redução na concentração de tetraciclina no meio reativo. Assim, pode-se concluir que, nas condições operacionais estudadas, não ocorre a degradação por fotólise direta no meio. Conforme indica a Figura 4.1, a tetraciclina apresenta dois picos de absorção bem definidos, de 276 e 357 nm e, de acordo com o catálogo do fabricante da lâmpada utilizada, esta emite radiação UV em, torno de 360nm, o pode ser visto na Figura 4.6. Porém, conforme mostram os experimentos, as moléculas de tetraciclina em solução não se decompõe ao absorver esta radiação.

4.2 Cinética de degradação da tetraciclina

Nos próximos itens será descrito o modelo adotado para análise dos resultados fotodegradativos, assim como os resultados obtidos pela variação dos principais parâmetros que interferem no meio reacional, promovendo ainda a discussão dos valores ótimos visando maximizar a degradação do fármaco.

4.2.1 Modelo Cinético

A cinética de degradação das reações fotocatalíticas seguem o modelo de Langmuir-Hinshelwood, com a taxa de desaparecimento sendo função da concentração do fármaco, conforme mostrado na equação 2.5.

Na fotodegradação realizada com soluções diluídas, o termo KC na equação 2.5 se torna insignificante e a cinética se torna de pseudoprimeira ordem, como demonstrado na equação 4.1 (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2003).

$$-\frac{dC}{dt} = kKC_A = k_{ap}C_A \quad (4.1)$$

Integrando a equação acima, obtem-se a equação 4.2.

$$\ln\left(\frac{C_{i0}}{C_i}\right) = kKt = k_{ap}t \quad (4.2)$$

A variável utilizada para a avaliação da degradação da tetraciclina foi a velocidade específica da reação de pseudoprimeira ordem k_{ap} (min^{-1}). Seu valor numérico foi obtido pelo coeficiente angular da reta do gráfico de $\ln(C_0/C)$ versus tempo. A validade desse método é constatada pela verificação das correlações apresentadas pelas retas.

4.2.2 Estudo da fotodegradação com TiO_2 em suspensão

Os experimentos fotocatalíticos com catalisador em suspensão foram realizados conforme metodologia descrita no item 3.4 e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados dos experimentos fotocatalíticos com diferentes concentrações de TiO₂ em suspensão (C₀ = 50 mg L⁻¹; pH inicial do meio, 4,00).

Experimentos A (0,3 g L ⁻¹)				Experimentos B (0,5 g L ⁻¹)			
Exp. A1	Abs, λ = 357 nm			Exp. B1	Abs, λ = 357 nm		
Tempo (min)	c1	c2	c3	Tempo (min)	c1	c2	c3
-60	0,645	0,649	0,642	-60	0,630	0,630	0,632
0	0,647	0,656	0,648	0	0,608	0,605	0,607
10	0,533	0,534	0,535	10	0,519	0,501	0,508
20	0,485	0,485	0,483	20	0,450	0,448	0,451
40	0,393	0,396	0,396	40	0,316	0,317	0,314
60	0,325	0,324	0,324	60	0,250	0,249	0,249
$k = 0,0122 \text{ min}^{-1}, R^2 = 0,9667$				$k = 0,0153 \text{ min}^{-1}, R^2 = 0,9942$			
Exp. A2	Abs, λ = 357 nm			Exp. B2	Abs, λ = 357 nm		
Tempo (min)	c1	c2	c3	Tempo (min)	c1	c2	c3
-60	0,633	0,632	0,629	-60	0,628	0,627	0,628
0	0,637	0,638	0,635	0	0,613	0,629	0,631
10	0,541	0,537	0,548	10	0,486	0,492	0,486
20	0,478	0,479	0,479	20	0,405	0,413	0,407
40	0,394	0,392	0,391	40	0,327	0,326	0,329
60	0,330	0,331	0,330	60	0,252	0,253	0,252
$k = 0,0116 \text{ min}^{-1}, R^2 = 0,9744$				$k = 0,0160 \text{ min}^{-1}, R^2 = 0,9565$			
Experimentos C (0,6 g L ⁻¹)				Experimentos D (0,8 g L ⁻¹)			
Exp. C1	Abs, λ = 357 nm			Exp. D1	Abs, λ = 357 nm		
Tempo (min)	c1	c2	c3	Tempo (min)	c1	c2	c3
-60	0,647	0,647	0,646	-60	0,650	0,651	0,650
0	0,631	0,638	0,638	0	0,655	0,654	0,661
10	0,470	0,486	0,458	10	0,482	0,487	0,492
20	0,415	0,416	0,412	20	0,448	0,443	0,449
40	0,315	0,312	0,316	40	0,334	0,336	0,332
60	0,239	0,239	0,239	60	0,249	0,249	0,252
$k = 0,0173 \text{ min}^{-1}, R^2 = 0,9533$				$k = 0,0168 \text{ min}^{-1}, R^2 = 0,9608$			
Exp. C2	Abs, λ = 357 nm			Exp. D2	Abs, λ = 357 nm		
Tempo (min)	c1	c2	c3	Tempo (min)	c1	c2	c3
-60	0,637	0,638	0,635	-60	0,642	0,643	0,639
0	0,628	0,625	0,632	0	0,617	0,627	0,621
10	0,467	0,475	0,480	10	0,474	0,481	0,477
20	0,434	0,428	0,428	20	0,414	0,409	0,414
40	0,322	0,319	0,333	40	0,323	0,319	0,321
60	0,236	0,235	0,237	60	0,241	0,243	0,245
$k = 0,0168 \text{ min}^{-1}, R^2 = 0,9718$				$k = 0,0164 \text{ min}^{-1}, R^2 = 0,9639$			

k : Constante da taxa calculada pela média das concentrações obtidas (c1, c2, c3)

Os resultados obtidos nesses experimentos não tiveram uma reprodutibilidade confiável, pois os valores obtidos para experimentos idênticos tiveram uma grande discrepância entre si. O fator determinante que impossibilitou a leitura correta das concentrações, foi a presença de TiO₂ nas amostras após as duas centrifugações. Por esse catalisador também apresentar absorvância no comprimento de onda utilizado para a leitura no espectrofotômetro, os valores observados sempre eram maiores que as concentrações reais das amostras. Desta maneira, mesmo com todo o cuidado experimental, observou-se que a

purificação completa das amostras não poderia ser alcançada com a utilização dos equipamentos de separação disponíveis no laboratório. Assim, com os resultados experimentais apresentando variações significativas, não foi possível tirar conclusões confiáveis sobre os experimentos com o TiO_2 em suspensão.

Processos fotocatalíticos que operam com catalisador em suspensão, adicionam mais uma etapa ao processo de tratamento. A separação da solução fotocatalisada e do catalisador ao final do processo aumentam os custos operacionais. Se o processo de separação não for altamente eficiente, partículas do catalisador deverão ser esgotadas juntamente com o efluente, não sendo mais possível recuperar essa massa perdida.

Para contornar esse problema, foram realizados testes com TiO_2 suportado em placas de vidro, que além de facilitar o processo experimental, pois evitam a etapa de centrifugação das amostras, podem gerar ganhos econômicos, facilitando a reativação do catalisador. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos nos itens subsequentes.

4.2.3 Estudo da fotodegradação com TiO_2 suportado

4.2.3.1 Análise da adsorção de tetraciclina na superfície catalítica

A adsorção se consolida como a primeira etapa do processo fotocatalítico. É o processo que ocorre durante o chamado “tempo de escuro”, pois nesse período não há adição de radiação UV no sistema. Esse tempo é necessário para que se alcance o equilíbrio de adsorção na superfície do catalisador.

É importante ressaltar que a adsorção é um fenômeno de grande relevância para o processo fotocatalítico, interferindo diretamente na velocidade de degradação das moléculas poluentes. A princípio, os compostos que são adsorvidos sobre o catalisador doam seus elétrons para a banda de condução do semicondutor quando irradiados por fótons, sofrendo assim a sua desintegração em moléculas menores.

Num primeiro momento, ensaios de adsorção foram realizados para a determinação do tempo necessário para atingir o equilíbrio entre adsorção-dessorção da tetraciclina na superfície do dióxido de titânio, conforme descrito no item 3.8.1. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.7.

A análise da Figura 4.7 mostra que a adsorção da tetraciclina ocorre no período de até 30 minutos. Após esse tempo, a concentração de tetraciclina no meio reacional permanece constante, indicando que o equilíbrio de adsorção-dessorção já foi atingido.

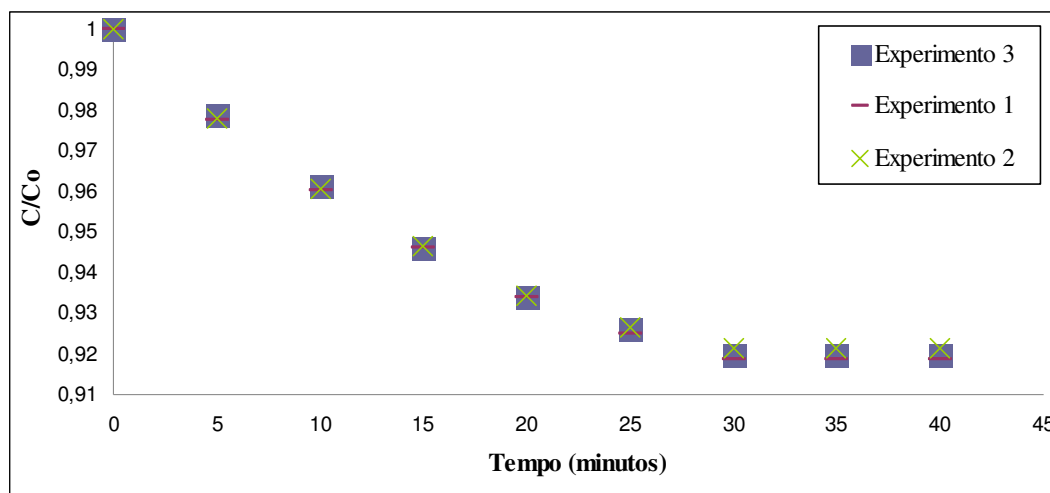


Figura 4.7: Tempo de adsorção da tetraciclina na superfície do TiO_2 (Condições experimentais: $T=20\text{ }^\circ\text{C}$; $pH=8,0$; $C_0=30\text{ ppm}$).

O tempo de adsorção foi analisado de outra maneira: medindo a variação do pH do meio durante o tempo de escuro, equivalente ao tempo de adsorção. Conforme foi percebido durante os experimentos, o pH do meio reacional varia somente durante essa fase que antecede a reação. Assim, nos três experimentos realizados, o pH do meio foi acompanhado com o auxílio de um pHmetro. Os resultados mostraram que num período de 28 minutos após o contato catalisador-solução poluente juntamente com a aeração, foi atingido um determinado pH, que, após esse momento se tornou invariável até o final da reação. Os valores de pH final medidos nos experimentos 1, 2 e 3 apresentados na Figura 4.7 foram próximos de 6,80. Através desse estudo, determinou-se o tempo de escuro para os experimentos, que foi fixado em 40 minutos, garantindo assim com segurança que o equilíbrio adsorção-dessorção fosse atingido em todos os testes. Deste modo, foi possível ter certeza que ao iniciar a reação, com o acionamento da lâmpada, o desaparecimento do antibiótico do meio reacional seria somente pela fotocatalise. A concentração de equilíbrio encontrada após o tempo de escuro foi utilizada como sendo a concentração inicial para o estudo da cinética das reações.

A quantidade de tetraciclina adsorvida no catalisador " Q_{ads} " nos diferentes níveis de pH e temperatura estão apresentados na Figura 4.8. Os valores de Q_{ads} apresentados são médias obtidas a partir dos experimentos realizados sob as mesmas condições operacionais, e estão quantificados em miligramas de tetraciclina por grama de TiO_2 impregnado no suporte de vidro.

Dos resultados demonstrados na Figura 4.8, ve-se que a temperatura afeta a quantidade de tetraciclina adsorvida de maneira inversa. Isso ocorre devido ao fato de as forças químicas e eletrostáticas, responsáveis pela atração dos substratos até a superfície do catalisador (ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, van der Waals, entre outras) possuírem baixa energia de ligação e, portanto, com o aumento de temperatura ocorre a ruptura dessas ligações, resultando numa diminuição do número de moléculas adsorvidas.

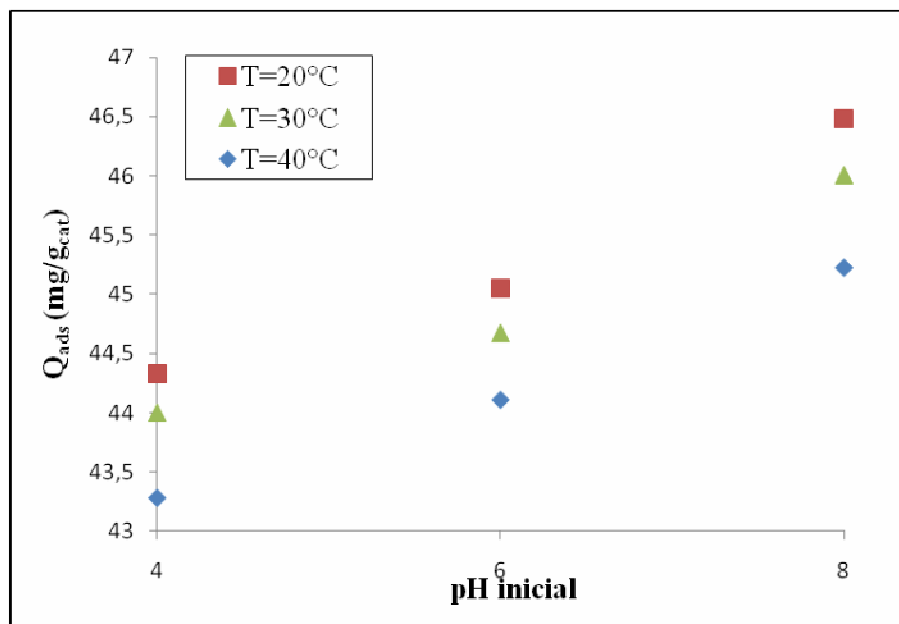


Figura 4.8: Adsorção de tetraciclina sobre a superfície de TiO_2 em diferentes níveis de pH inicial do meio e temperatura (Concentração inicial = 30 mg L^{-1}).

O pH inicial do meio também atua de maneira considerável no mecanismo da adsorção no período de pré-reação. A maior quantidade adsorvida foi encontrada quando o pH inicial foi de 8,0. Esse comportamento ocorre devido à natureza química (afinidade) do catalisador e da tetraciclina, assunto esse que será discutido nos próximos tópicos.

A adsorção máxima do poluente no período de escuro foi na média dos experimentos realizados nas condições ótimas ($T=20^\circ\text{C}$ e pH inicial de 8,0), de $46,5 \text{ mg g}^{-1}$, o que representa uma adsorção de 8,46% da quantidade inicial.

Alguns trabalhos publicados relatam que a quantidade de matéria orgânica adsorvida também é influenciada pela concentração inicial da mesma. Quando a concentração inicial do poluente for aumentada de forma gradativa haverá um aumento da adsorção desse poluente no catalisador. Porém acima de uma quantidade ótima, a adsorção pode se tornar tão elevada que pode interferir no processo fotocatalítico posterior, pois os fótons gerados podem não conseguir atingir a superfície catalítica, por causa do bloqueio promovido pela substância orgânica. (FAISAL *et al*, 2007, NEPPOLIAN *et al*, 2002, PERA-TITUS *et al.*, 2004, QAMAR *et al*, 2006 e TEIXEIRA E JARDIN, 2004).

A Figura 4.9 apresenta a quantidade de tetraciclina adsorvida para diferentes concentrações iniciais do antibiótico. Pode ser visualizado claramente, que esse parâmetro experimental interfere de maneira decisiva na quantidade de moléculas orgânicas adsorvidas. Quanto maior a concentração no meio, maior será a difusão das moléculas do meio da solução para a superfície do catalisador. Quando o equilíbrio de adsorção-dessorção for atingido, o coeficiente de difusão será nulo, não havendo mais mudanças na concentração da solução poluente em solução, atingindo assim a estabilidade, estando o sistema apto para o início da fotocatalise.

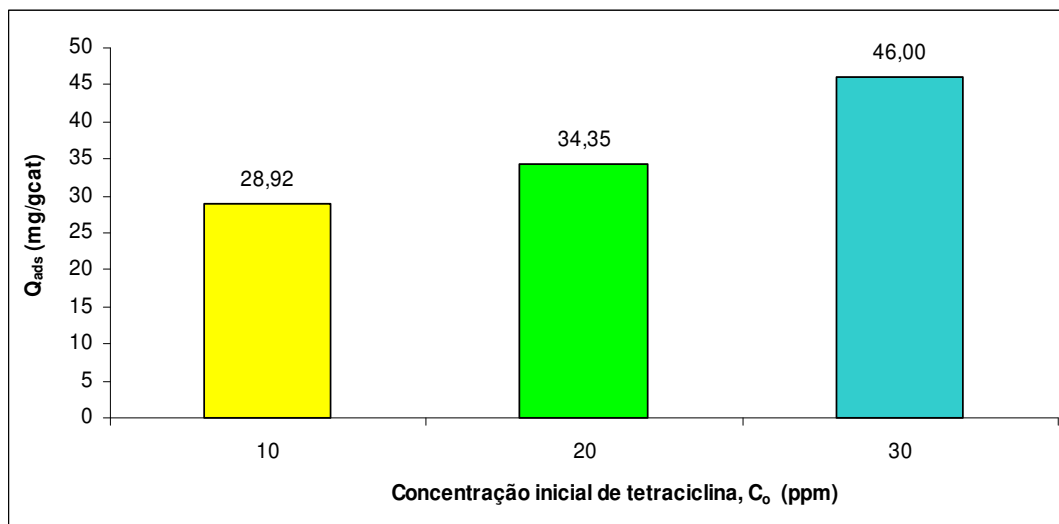


Figura 4.9: Adsorção de tetraciclina sobre a superfície de TiO₂ em diferentes concentrações iniciais (pH=8,0 e temperatura = 30°C).

4.2.3.2 Energia de ativação

Para determinar a energia de ativação correspondente as reações de degradação da tetraciclina, foram utilizados os dados obtidos nas reações de variação de temperatura e pH inicial do meio.

O cálculo da energia de ativação é realizado experimentalmente pela lei de Arrhenius, definida pela equação 4.3.

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.3)$$

onde A é uma constante denominada de fator de frequência ou fator pré-exponencial.

Aplicando logaritmo em ambos os lados da equação 4.3 obtém-se a equação de uma reta, indicada na equação 4.4.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (4.4)$$

Traçando o gráfico de ln(k) versus 1/T, obtém-se o coeficiente angular da reta, que será utilizado para o cálculo da energia de ativação.

A Figura 4.10 apresenta os resultados obtidos para o cálculo da energia de ativação para a degradação da tetraciclina.

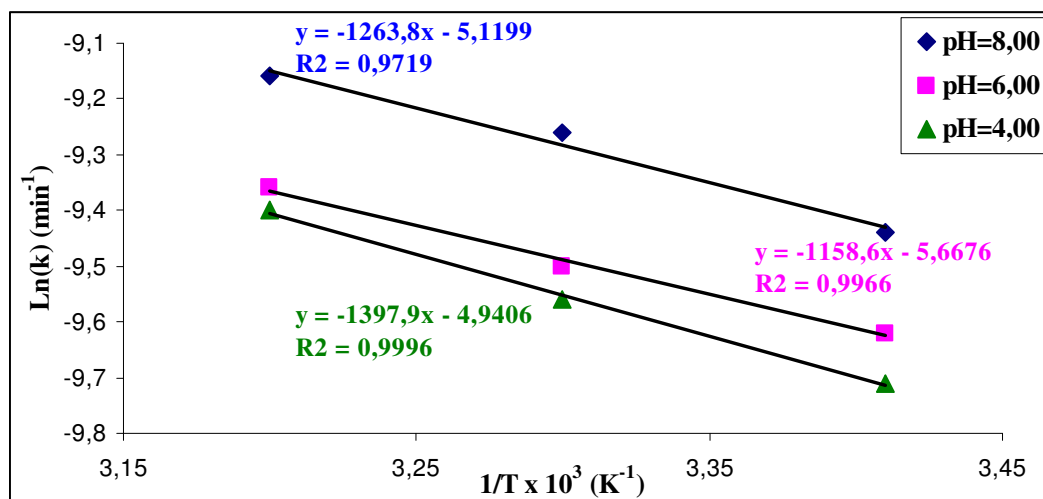


Figura 4.10: Retas correspondentes a linearização da equação de Arrhenius para os valores experimentais obtidos na fotodegradação da tetraciclina em diferente pH inicial do meio.

A partir dos resultados obtidos na Figura 4.10, calculou-se a energia de ativação (Tabela 4.2.)

Tabela 4.2: Energia de ativação determinada experimentalmente.

pH inicial do meio	4,00	6,00	8,00
Energia de Ativação (kJ mol ⁻¹)	11,62	9,63	10,50

Os valores experimentais encontrados estão de acordo com os encontrados para processos de fotocatalise heterogênea (BRITO e RANGEL, 2008; FONSECA et al, 2003; GOGATE e PANDIT, 2004; HERRMANN,1999; SOUZA, 2004).

4.2.3.3 Efeito da concentração inicial

A influência da concentração inicial de tetraciclina na degradação fotocatalítica foi avaliada. Os resultados são apresentados na Figura 4.11.

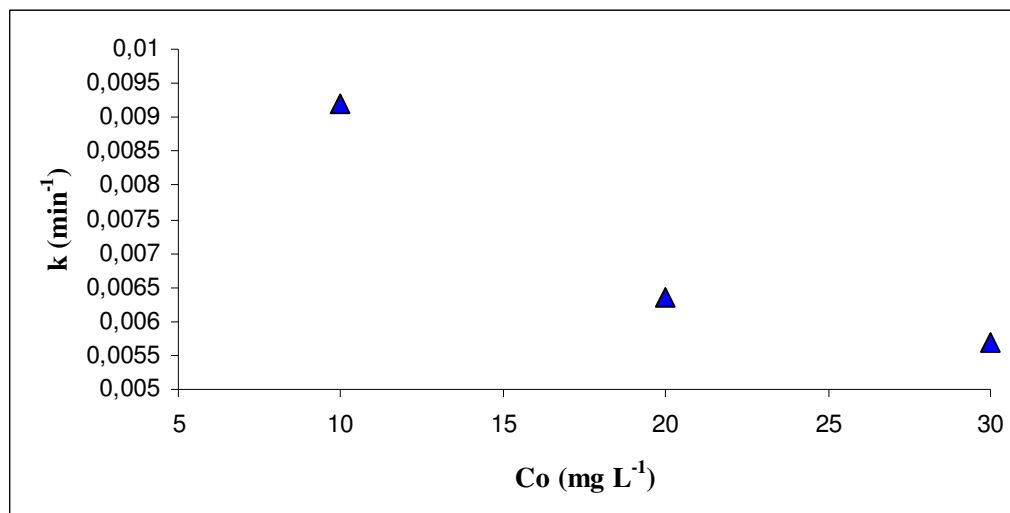


Figura 4.11: Efeito da concentração inicial sobre a fotodegradação da tetraciclina (pH=8,0 e temperatura =30°C).

Conforme pode ser visto, quanto menor for a concentração inicial de tetraciclina no meio reacional, maior será a taxa de degradação. Resultados similares foram apresentados para a degradação de outros compostos orgânicos (CHEN e RAY, 1998; PEIRÓ et al., 2001; TAFFAREL, 2007; VIDAL et al., 1994). Uma das justificativas apresentadas é decorrente do número fixo de sítios ativos na superfície do TiO₂: quando em baixas concentrações do poluente, um maior número de moléculas de água é adsorvido nos sítios ativos do catalisador, produzindo um número maior de radicais hidroxilas, favorecendo o caminho da degradação indireta das moléculas do fármaco, gerando um aumento significativo no processo fotocatalítico global.

O aumento da concentração inicial no processo também pode ocasionar outras consequências capazes de diminuir a fotodegradação do poluente. Quando em concentrações elevadas, o excesso de moléculas na superfície do catalisador tende a bloquear de maneira significativa a superfície do TiO₂, impedindo que a luz incidente atinja os sítios ativos, diminuindo assim a eficiência da fotodegradação dos compostos orgânicos, além de perda energética no processo. Um número maior de moléculas adsorvidas também pode gerar uma oxidação “incompleta” na superfície catalítica, gerando moléculas de menor peso molecular, que promovem uma polimerização em cadeia sobre o dióxido de titânio (fouling), desativando parcelas significativas do catalisador e afetando os processos subsequentes como novas absorções de luz, aproximação de outras moléculas, etc.

Em termos percentuais, o rendimento da degradação, com o desaparecimento do fármaco foi cerca de 52, 38 e 34% para as concentrações iniciais de 10, 20 e 30 mg L⁻¹ respectivamente, após uma hora de reação, nas condições operacionais estabelecidas.

4.2.3.4 Influência do pH inicial do meio e temperatura de operação

O pH inicial do meio é um parâmetro de análise complexo, pois está fortemente relacionado com o estado de ionização da superfície catalítica. Conforme HOUAS *et al*, 2001, as seguintes equações representam esse mecanismo:



Quando a solução em contato com o catalisador estiver em um meio com pH abaixo do ponto isoelétrico, que para o TiO_2 é de 6,8, haverá na superfície do TiO_2 uma predominância de cargas positivas, de acordo com a Equação 4.5. Ao contrário, em meio com pH maior que 6,8 a superfície estará carregada negativamente, fato demonstrado pela Equação 4.6. Esse aspecto então se torna fundamental para as interações entre o semicondutor e a molécula-alvo a ser adsorvida. Se o poluente quando em solução tiver a predominância de cargas contrárias às estabelecidas na superfície do catalisador, a adsorção será favorecida, de outro modo, haverá repulsão entre as moléculas orgânicas e os sítios ativos, diminuindo o rendimento adsorptivo.

A influência do pH inicial do meio sobre a degradação fotocatalítica da tetraciclina foi avaliada experimentalmente, e os resultados, com os valores das constantes cinéticas aparentes da reação, são visualizadas na Figura 4.12. Observou-se que a taxa de reação é altamente influenciada pelo pH inicial do meio reacional, principalmente em condições básicas. O maior valor da constante específica foi encontrado para o pH inicial de 10,0, e seu valor numérico é praticamente o dobro do apresentado pelo experimento em que o pH inicial foi de 8,0.

Segundo CHEN e LIN (1998), a tetraciclina apresenta um caráter anfótero, com um ponto isoelétrico entre 4 e 6. Deste modo, esta molécula existe na forma catiônica em valores de pH mais ácidos, na forma aniônica em valores de pH mais alcalinos, e na forma dipolar a um pH próximo ao ponto isoelétrico. Dessa maneira, pode-se supor que a tetraciclina sofreu uma maior degradação em pH mais básico pelo mecanismo da fotocatalise indireta, ou seja, com a ocorrência de formação dos radicais na superfície catalítica para posterior ataque às moléculas do fármaco. De uma maneira simplificada, tanto em meio ácido como básico, as cargas da superfície catalítica e das moléculas de tetraciclina apresentam o mesmo sinal, de forma a se supor que ocorra uma repulsão no processo, favorecendo assim a adsorção de outras substâncias no catalisador, como por exemplo, íons hidróxidos. Conforme os resultados encontrados nos experimentos durante o período de adsorção, há mais afinidade entre a molécula do fármaco e o catalisador em meio básico, favorecendo assim que uma maior quantidade de moléculas de tetraciclina estejam adsorvidas ou mais próximas da superfície do catalisador. Assim, também é compreensível que com um número maior de hidroxilas no meio, quando o pH for elevado, haverá uma maior adsorção desses, gerando uma taxa elevada de radicais durante o processo fotoinduzido, promovendo uma maior degradação global no sistema.

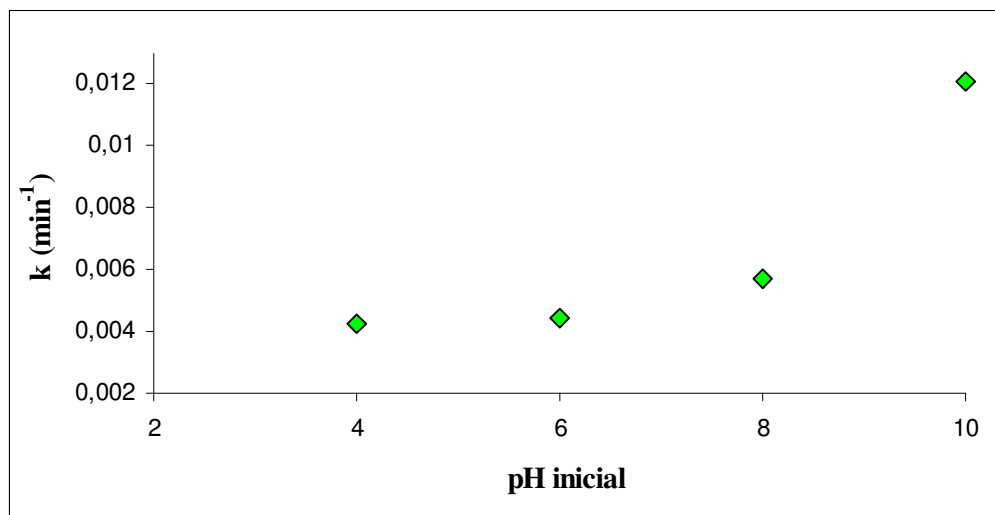


Figura 4.12: Efeito do pH inicial do meio sobre a fotodegradação da tetraciclina ($C_0=30$ ppm e temperatura $=30^\circ\text{C}$).

Conforme já discutido, durante os procedimentos experimentais, foi constatado que o pH do meio reacional só variou durante o tempo de adsorção (escuro), sendo que em todos os experimentos, o pH inicial sempre foi maior que o pH final, indicando que, conforme ocorria a adsorção do fármaco na superfície catalítica, o meio se tornava mais ácido, provavelmente, pela captura paralela de hidroxilas.

Para a realização dos experimentos cujo valor do pH inicial do meio foi de 10,0, houve uma complicação. A leitura no espectrofotômetro da solução padrão (30 mg L^{-1} , $\text{pH}=10$) no comprimento de onda de 357 nm apresentou uma absorbância de cerca de 0,100 unidades abaixo das demais medidas realizadas em outras soluções padrões, cujos pHs variavam de 4-8. Porém, após o tempo de adsorção de 40 minutos, o pH do meio reacional baixou para 7,7 permanecendo invariável nesse valor até o final da reação. Isso ocorreu, conforme já descrito no item 4.1, pela mudança na estrutura da tetraciclina que em condições básicas se transforma em iso-tetraciclina, o que fez com que a análise espectrofotométrica no mesmo comprimento de onda dos demais experimentos sofresse essa discrepância. Porém, como para se calcular o valor da constante da taxa (k), é utilizado o valor da concentração inicial após o equilíbrio de adsorção-dessorção, pode-se aplicar a mesma modelagem matemática a esse experimento. Mas para um estudo da quantidade de fármaco adsorvida durante o escuro, não se pode chegar a um valor confiável.

Para um estudo mais amplo, foram realizados experimentos com variações independentes de temperatura e pH inicial do meio. A Figura 4.13 mostra os resultados experimentais obtidos.

Graficamente, pode ser visto que os pontos experimentais que apresentam uma maior inclinação foram os obtidos para os valores maiores de temperatura e pH inicial do meio. Raciocínio análogo pode ser feito para as condições que apresentaram uma menor inclinação da reta (menor valor de k) cujas condições foram as de menores valores dos dois parâmetros avaliados nesses experimentos.

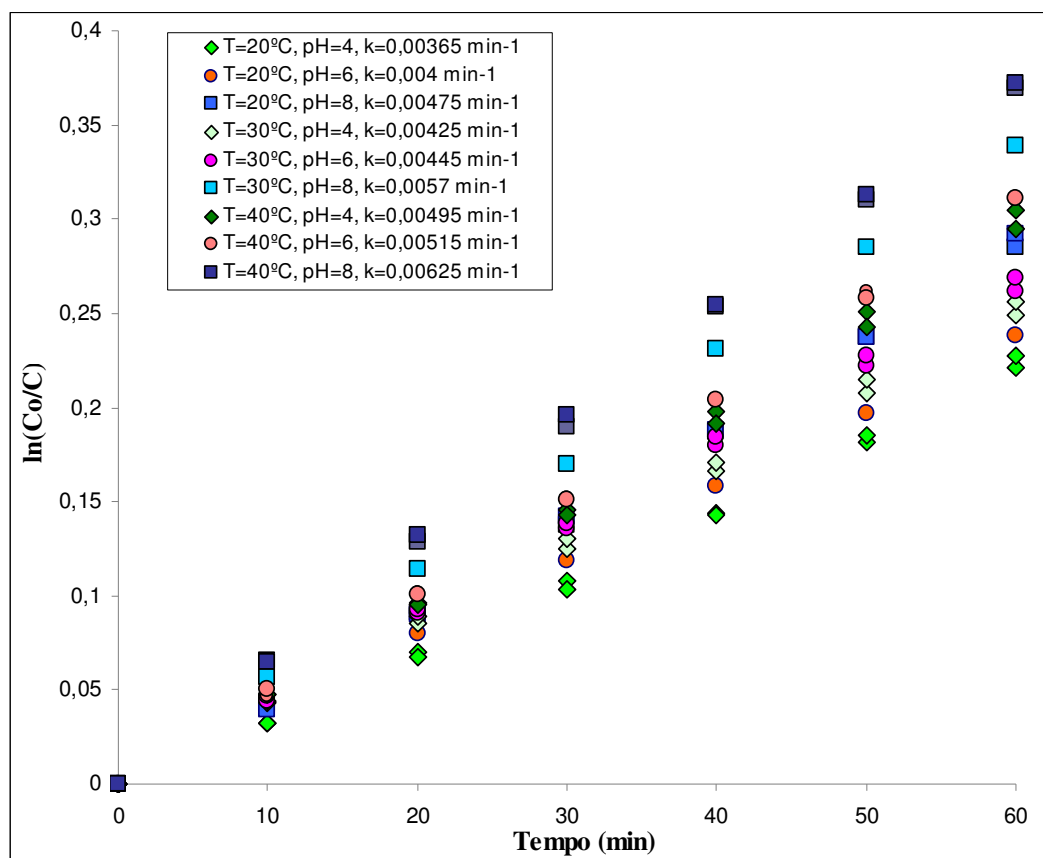


Figura 4.13: Determinação da constante da taxa experimental de degradação de tetraciclina para diferentes níveis de temperatura e pH inicial do meio (Concentração inicial de tetracíclica: $C_0 = 30$ ppm).

Nos experimentos realizados na temperatura de 40 °C e pH inicial do meio de 8,0, constatou-se o desaparecimento de aproximadamente 37% da concentração inicial de tetraciclina na solução final do reator, considerando nessa proporção a massa adsorvida no catalisador ao término da reação somada a degradação executada. Já para os experimentos realizados à 20°C e pH inicial de 4,0 o valor apresentado foi inferior (27%). Os demais experimentos apresentaram porcentagens intermediárias a estas.

Com o aumento da temperatura no sistema há, como já foi discutido, uma menor quantidade de moléculas adsorvidas no catalisador. Porém, a taxa de degradação segue um ritmo contrário, ocasionando aumento no desaparecimento da tetraciclina. Um dos princípios que levam a essa relação, é a facilidade de dessorção das moléculas dos produtos da degradação em temperaturas maiores. Assim, mesmo com uma menor adsorção inicial, com o passar do tempo, os sítios ativos vão sendo liberados mais rapidamente em altas temperaturas, abrindo “vagas” para novas moléculas serem aderidas e reagirem. Em temperaturas menores, apesar de as moléculas serem adsorvidas com maior facilidade, a sua pouca mobilidade gera uma dessorção mais lenta dos produtos, ocasionando um problema de transferência de massa na superfície do catalisador, havendo uma menor degradação nessas condições. Também é previsível que, com uma menor adsorção inicial da tetraciclina, maior número de moléculas de água serão adsorvidas, formando

maior número de radicais na reação, favorecendo novamente ao sistema de fotocatalise indireta, que eleva o rendimento do processo.

A temperatura ótima para processos fotocatalisados está entre 20 e 80°C, sendo consideravelmente menor do que em um processo de catálise heterogênea convencional (GOGATE e PANDIT, 2004; HERMANN, 1999). Abaixo de 20 °C, a dessorção se torna a etapa limitante do processo, já em temperaturas maiores que 80°C, a adsorção dos compostos é prejudicada, podendo tornar-se a etapa limitante.

É importante ressaltar que para um processo fotocatalítico ser altamente eficiente, deve haver rigoroso controle na temperatura de operação, devendo a mesma ser mantida em um intervalo otimizado. Esse controle deve ser efetuado uma vez que a recombinação dos pares e^-/h^+ , libera calor, assim como as reações de oxidação envolvidas na degradação do fármaco. Caso seja necessário, um sistema adicional de controle de temperatura deve ser projetado para melhorar o processo.

4.2.3.5 Efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

A eficiência dos processos fotocatalíticos pode ser aumentada utilizando combinações com outras tecnologias de oxidação avançada. A fotocatalise pode ser associada a outros processos que utilizam um componente adicional, como um acceptor de elétrons na solução (ex. H_2O_2). A implementação dessas combinações de tecnologias vai depender de uma análise econômica do processo global, como custos de eletricidade, custos de insumos adicionais, etc.

Como em reações fotocatalíticas há um desperdício de energia devido às recombinações elétron-vacância, a adição de um componente ao meio, com características oxidantes, pode promover a captura do elétron, evitando assim que esse retorne a banda de valência na superfície catalítica.

Para investigar o efeito de um acceptor de elétrons no processo, foram realizados experimentos com diferentes concentrações de H_2O_2 . O rendimento global foi analisado através da constante da taxa da reação, e os resultados estão apresentados na Figura 4.14.

Conforme pode ser observado, no intervalo de 1 a 3% (m/m) de peróxido de hidrogênio adicionado ao meio, a constante da taxa é crescente, seguindo a tendência de aumentar o rendimento global quando em maiores concentrações de H_2O_2 .

A melhoria da taxa nessas condições ocorre pelos motivos a seguir expostos. Primeiramente, o efeito da fotólise direta do H_2O_2 pela luz ultravioleta, gerando radicais hidroxilas, que irão atacar as moléculas-alvo de tetraciclina, conforme denota a Equação 2.21. Segundo CHU e CHOY (2002), este mecanismo auxiliar é o principal responsável pelo acréscimo na taxa de degradação nos processos que utilizam peróxido de hidrogênio. Outros mecanismos propostos, com menores contribuições para o aumento da taxa, sugerem que o H_2O_2 é um composto que tem melhor aceitação pelo elétron liberado durante o processo de excitação

luminosa que ocorre nas bandas do TiO_2 (2.22), ou seja, atua de melhor maneira impedindo a recombinação de cargas no catalisador quando comparado com o oxigênio (ILIS *et al.*, 1998). Nos experimentos realizados no presente trabalho houve a manutenção de aeração no meio, ou seja, as moléculas de oxigênio também tiveram atuação no mecanismo de captura do elétron, não sendo possível afirmar o quanto de impedimento da recombinação foi realizado pelo peróxido.

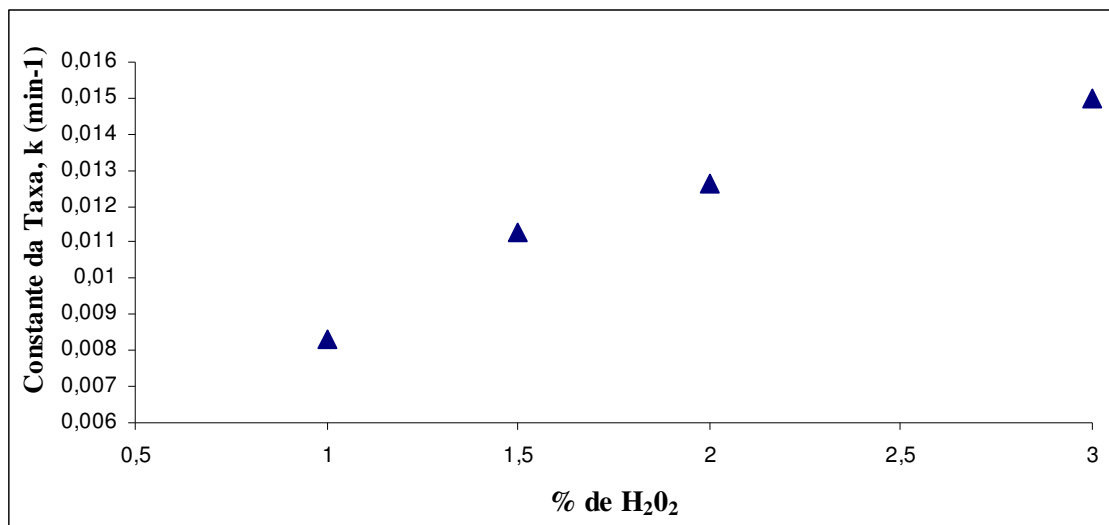


Figura 4.14: Efeito da adição de H_2O_2 sobre a fotodegradação de tetraciclina ($\text{Co} = 30$ ppm; pH inicial = 8,0; $T = 30$ °C).

Vários estudos publicados comprovam que baixas concentrações de peróxido de hidrogênio contribuem de maneira significativa para o aumento da taxa de degradação de compostos orgânicos (PUMA e YUE, 1999; TAFFAREL, 2007; WONG e CHU, 2003; ZALASAR *et al.*, 2008). Além disso, esses trabalhos comprovaram a existência de uma concentração ótima de H_2O_2 para alavancar a taxa. Qualquer aumento da dosagem após esse valor fará com que a velocidade reacional decresça lentamente. Este efeito decorre do excesso de moléculas de H_2O_2 sobre a superfície do catalisador que irão consumir alguns valiosos radicais hidroxilas (formados durante a fotorreação), convertendo-os no radical hidroperoxila, que é uma molécula de menor poder oxidante. Esse novo radical formado pode novamente capturar um radical hidroxila, diminuindo assim a capacidade total de oxidação do sistema. Essas reações podem ser visualizadas nas equações 2.23 e 2.24.

No presente estudo, não foi possível verificar a quantidade ótima de H_2O_2 no meio, pois no intervalo estudado, o maior grau de desaparecimento da tetraciclina (68,6%) foi encontrado na maior quantidade adicionada (3%).

A fim de comparar o ganho global do processo com o incremento do peróxido de hidrogênio, foram comparadas as reações fotocatalíticas realizadas nas mesmas condições, e os valores cinéticos estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Comparação dos resultados cinéticos obtidos entre a fotocatalise convencional e a fotocatalise com adição de H₂O₂.

Reação	Constante da taxa, k (min ⁻¹)	% degradação
Fotocatalise	0,0057	34,0
Fotocatalise + H ₂ O ₂ *	0,0150	68,6

Condições operacionais: T = 30°C; pH inicial = 8,0; Co = 30 ppm.

*Adição de 3% de H₂O₂

A Tabela 4.3 mostra que a adição de H₂O₂ no processo aumentou a velocidade da reação em cerca de 2,6 vezes, conferindo uma degradação adicional de 34,6%, ou seja, promovendo o dobro de desaparecimento da tetraciclina no meio reacional.

Visando um estudo mais aprofundado, foram realizados experimentos adicionais com quantidades de 3% de H₂O₂ no meio reacional. Foi avaliada a capacidade oxidativa do H₂O₂ quando adicionado à solução de tetraciclina na ausência de catalisador e radiação UV.

Outro experimento consistiu na utilização de peróxido na presença de radiação (H₂O₂/UV) sem a presença do TiO₂. Os resultados estão apresentados na Figura 4.15.

As porcentagens de degradação da tetraciclina para os experimentos realizados foram de 29,9% (redução por H₂O₂), 60,6% (H₂O₂/UV) e como já descrito anteriormente, de 68,6% para fotocatalise conjunta com peróxido de hidrogênio.

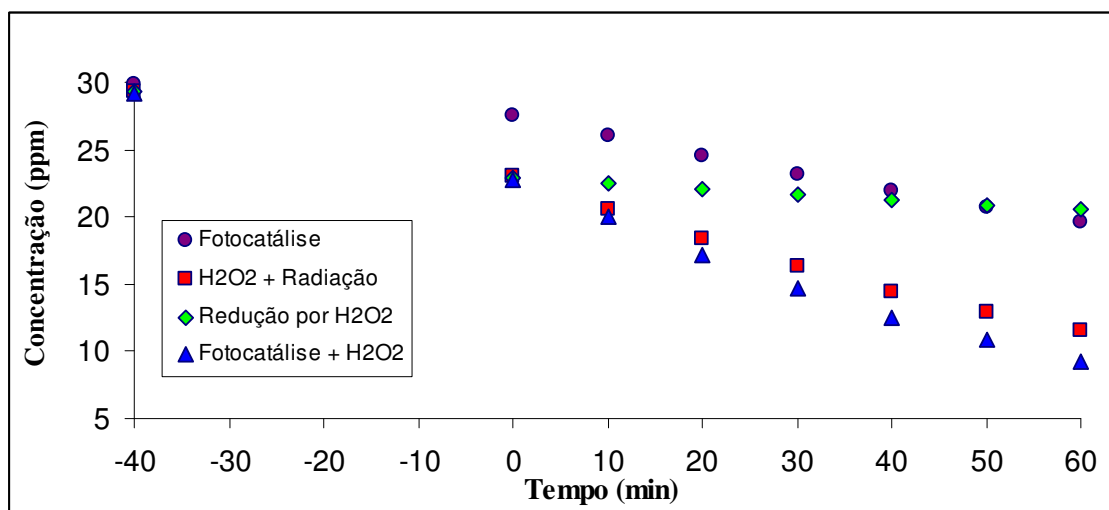


Figura 4.15: Decaimento da concentração de tetraciclina para diferentes tipos de reações – (i) oxidação por H₂O₂; (ii) H₂O₂/UV; (iii) fotocatalise + H₂O₂. (Condições operacionais: T = 30°C; pH inicial = 8,0; Co = 30 ppm).

O peróxido de hidrogênio possui um potencial de redução em meio aquoso de 1,77 V, valor abaixo do potencial do radical hidroxila que é de 2,8 V. Desta maneira, os resultados obtidos

para a degradação da tetraciclina, quando somente o H_2O_2 é utilizado, estão de acordo com os conceitos estudados, pois o desaparecimento da tetraciclina foi muito abaixo dos realizados para os outros processos, que geram radicais hidroxilas no meio. As equações que relacionam os mecanismos de atuação do peróxido quando em solução aquosa para degradar a tetraciclina estão apresentadas abaixo.



A degradação da tetraciclina utilizando o agente oxidante mais a radiação UV teve resultados próximos do processo que adicionou a fotocatalise. Numa comparação global, pode-se afirmar que o incremento na degradação total final da fotocatalise heterogênea ao processo experimentado foi de 8%. Porém, cabe ressaltar que quando o catalisador é adicionado ao processo, a degradação pelo mecanismo fotocatalítico heterogêneo deve ser bem superior a esse valor, pois o peróxido também irá interagir com os sítios ativos formando radicais hidroxilas por esse processo e não somente pela absorção da radiação UV. Importante salientar que o rendimento do sistema H_2O_2 /UV pode ser aumentado com a utilização de lâmpadas específicas que emitam uma quantidade de radiação maior nos comprimentos de onda menores que 254 nm, pois é nessa faixa que o H_2O_2 apresenta seu espectro de absorção, com pico máximo de absorbância em 220 nm (TAFFAREL, 2007).

Segundo WONG E CHU (2003) o pH inicial do meio após a adição da quantidade de peróxido também interfere no processo híbrido realizado. É relatado que o valor ótimo desse parâmetro deve ser encontrado para cada molécula alvo que se deseja fotodegradar. Em condições de pH inicial menores que o pH ótimo, há uma diminuição dos íons hidroxilas o que provavelmente reduz a formação dos radicais hidroxilas no meio. No entanto, em um meio alcalino o H_2O_2 se torna instável, se decompondo rapidamente em água e oxigênio mesmo na presença da luz (CHU, 2001).

A Tabela 4.4 mostra a variação do pH inicial do meio nos experimentos fotocatalíticos realizados com o auxílio de H_2O_2 .

Tabela 4.4: Concentração hidrogeniônica inicial para os experimentos fotocatalíticos com adição de H_2O_2 .

% de H_2O_2	1,0	1,5	2,0	3,0
pH inicial	8,00	8,00	8,00	8,00
pH inicial após adição de H_2O_2	5,33	4,72	4,44	4,1

Como pode ser visto, o peróxido de hidrogênio agiu fortemente na variação do pH inicial do meio. Em condições normais de fotocatalise, foi visto que quanto maior a basicidade do meio,

maior a constante da taxa. Porém, com a adição do H_2O_2 nas reações, a constante da taxa tem um grande aumento.

Provavelmente não há formação apreciável de radicais hidroxilas no meio pelo mecanismo de adsorção de hidroxilas, que estão em concentrações muito maiores em meios alcalinos. Dessa maneira, a única forma para que haja aumento na velocidade é o fornecimento de radicais hidroxilas pelo peróxido de hidrogênio em número superior ao processo fotocatalítico normal. Pelos dados cinéticos obtidos nesses experimentos, pode-se concluir que o H_2O_2 é um excelente composto acceptor de elétrons, e também possui um grande potencial para se decompor em radicais (com absorção de luz UV, por fotocatalise ou por ambos os processos simultaneamente), que promovem a degradação indireta dos poluentes.

Alguns fatores negativos devem ser analisados para a escolha da inserção do H_2O_2 nas reações fotocatalisadas para esta ter potencial econômico. Além do custo desse composto, a principal limitação é em função de não ser possível utilizar a radiação solar para executar a degradação.

O principal ponto positivo, além do grande aumento da velocidade e quantidade degradada, é a melhor limpeza constatada na superfície do catalisador no final do processo. Nas reações com o auxílio do H_2O_2 não há formação aparente de “fouling” no TiO_2 e paredes do reator, fato que é comum quando a reação ocorre somente por fotocatalise heterogênea. Dessa maneira pode-se diminuir o número de limpezas posteriores no catalisador, aumentando a sua vida útil. Por não ser o objetivo encontrar a concentração ótima de peróxido a ser adicionado para a máxima taxa de fotodegradação, não foram realizados experimentos com concentrações acima de 3%.

4.2.3.6 Ensaio de degradação total

Foram realizados dois ensaios fotocatalíticos visando à obtenção do tempo necessário para a degradação total da tetraciclina no meio reacional. Os experimentos foram realizados nas condições descritas no item 3.9.

A Figura 4.16 apresenta os resultados experimentais obtidos. A menor concentração perceptível considerada nesses experimentos foi de 2,30 ppm (limite de detecção inferior do espectrofotômetro).

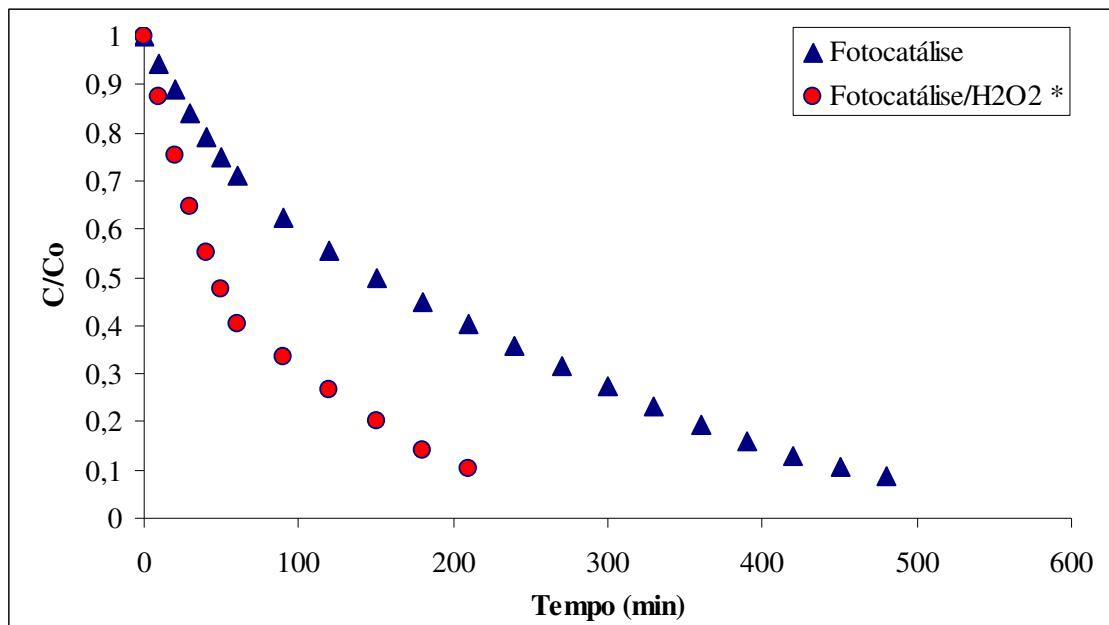


Figura 4.16: Decaimento da concentração de tetraciclina (Condições operacionais: T = 30°C; pH inicial = 8,0; C₀ = 30 ppm; *3% de H₂O₂).

A degradação total da tetraciclina para o sistema fotocatalítico convencional ocorreu em cerca de 8 horas. Já o sistema agregado (fotocatálise/H₂O₂) forneceu uma degradação muito mais rápida, num período de apenas 3,5 horas.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores das velocidades médias obtidas nos períodos de adsorção e reação dos experimentos realizados.

Tabela 4.5: Velocidades médias experimentais obtidas nos experimentos de degradação total.

Sistema catalítico	Fotocatálise	Fotocatálise/H ₂ O ₂
v adsorção (mg min ⁻¹)	0,0538	0,1621
v reação (mg min ⁻¹)	0,0516	0,098
v global (mg min ⁻¹)	0,0517	0,1082

v: velocidade média

De acordo com os dados inseridos na Tabela 4.5, pode ser visto que as velocidades médias de adsorção e fotorreação são maiores no sistema conjunto. No período de adsorção do sistema fotocatalítico/H₂O₂ já ocorre a degradação da tetraciclina, ocasionada pelo poder oxidante do peróxido. Globalmente, a velocidade média obtida no experimento com peróxido foi duas vezes maior, demonstrando claramente o maior ganho de rendimento e rapidez na degradação da tetraciclina.

Durante o tempo de adsorção nos experimentos com fotocatalise/ H_2O_2 , foi observado a ocorrência da degradação da tetraciclina, pois a velocidade média de desaparecimento do fármaco nessas condições é três vezes maior quando comparado ao teste de fotocatalise convencional. O poder de oxidação do peróxido de hidrogênio quando em solução explica esse fato.

Ao final das reações, o TiO_2 impregnado na placa utilizada para o experimento de fotocatalise estava todo envolvido por uma camada de compostos intermediários de coloração verde escura. Este fato não ocorreu na placa utilizada no sistema agregado. Isso indica que o peróxido, além de auxiliar no desaparecimento do fármaco, promove degradação mais completa, ou seja, em moléculas de menor peso molecular como, provavelmente, CO_2 e H_2O . Essas moléculas são desorvidas facilmente, evitando problemas de transferência de massa na superfície catalítica, e assim não se acumulam de maneira perceptível nos sítios ativos. Dessa maneira, a reação tem sua velocidade aumentada, além de também aumentar a vida útil do catalisador.

Para a degradação de tetraciclina, a utilização da fotocatalise heterogênea com o auxílio de um forte oxidante como o peróxido de hidrogênio, gera maior desaparecimento do fármaco em menor período de tempo. Esse conhecimento pode ser fundamental para aumentar a eficiência da fotocatalise e torná-la competitiva diante de outras tecnologias para tratamento de efluentes com compostos orgânicos de difícil biodegradabilidade.

4.3 Estudo da desativação do TiO_2 imobilizado

Este estudo foi realizado visando analisar o tempo de vida útil do dióxido de titânio imobilizado sobre a placa de vidro. Para isso utilizou-se a metodologia descrita no item 3.10. As reações chamadas de “padrão” foram realizadas durante 1 hora nas condições pré-determinadas ($T = 30^\circ C$; pH inicial = 8,0; $Co = 30$ ppm). As reações chamadas de “reciclo” duraram um período de 2 horas nas condições especificadas (Temperatura ambiente; pH inicial = 8,0; $Co = 30$ ppm).

Segundo RODRIGUES (2008), quanto maior a massa de catalisador depositada sobre o suporte de vidro, maior será o tempo de vida útil dessa placa, uma vez que, massa maior leva mais tempo para desativar. A placa escolhida para os testes continha 0,0540 g de TiO_2 imobilizado.

Para analisar a desativação do catalisador, foi realizado o acompanhamento da constante da taxa para cada reação, pois essa é diretamente dependente da atividade do TiO_2 .

Primeiramente foram realizadas reações com o catalisador até que o mesmo perdesse metade de sua atividade catalítica inicial. Após esse período, foi executado um tratamento na placa (calcinação à $450^\circ C$) visando a sua regeneração. Em seguida foram efetuadas reações complementares para a obtenção de novos dados experimentais.

Os resultados das reações (padrões) são apresentados nas figuras 4.17 e 4.18, e são equivalentes às reações realizadas sobre o catalisador virgem e regenerado respectivamente.

Os resultados cinéticos obtidos indicam que em função do tempo, a atividade fotocatalítica do catalisador vai sofrendo um decréscimo. Para a placa impregnada virgem, a perda de 50% da atividade catalítica se deu em aproximadamente 22 horas. Já para os testes realizados na placa regenerada, esse tempo foi de 16 horas.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados do decaimento da atividade relativa em função do tempo de reação e a constante aparente de taxa (k) que depende da atividade relativa do catalisador. A atividade relativa tem comportamento semelhante para as duas bateladas de experimentos realizados. Nas primeiras horas de reação, a queda na atividade ocorre bruscamente (aproximadamente 20%). Com o passar do tempo, a diminuição da atividade se torna mais branda, e essa queda apresenta valores próximos de 2%.

A Figura 4.19 demonstra a variação da velocidade específica da taxa em função do tempo acumulado nas reações sobre a placa virgem e regenerada.

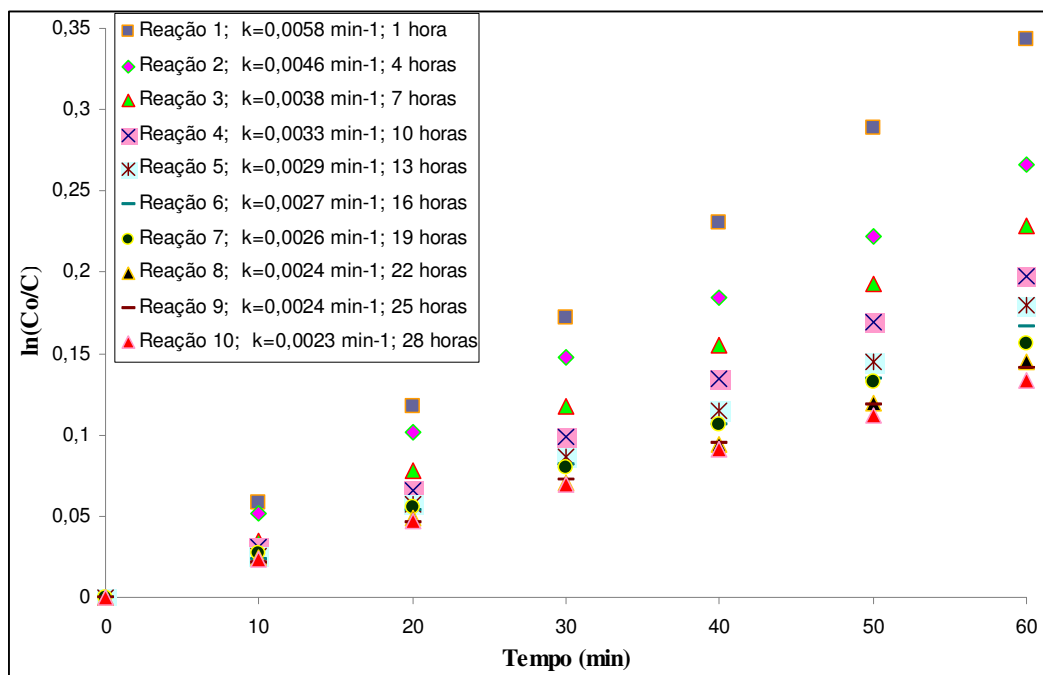


Figura 4.17: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação do TiO_2 imobilizado (Condições operacionais: $T = 30^\circ\text{C}$; pH inicial = 8,0; $C_o = 30$ ppm).

Experimentalmente foi notado que após a regeneração da placa, esta não apresentou a mesma atividade fotocatalítica inicial, reduzida em, aproximadamente, 4%. Além disso, o decaimento inicial na atividade do fotocatalisador virgem foi relativamente menor que o encontrado para o semicondutor regenerado.

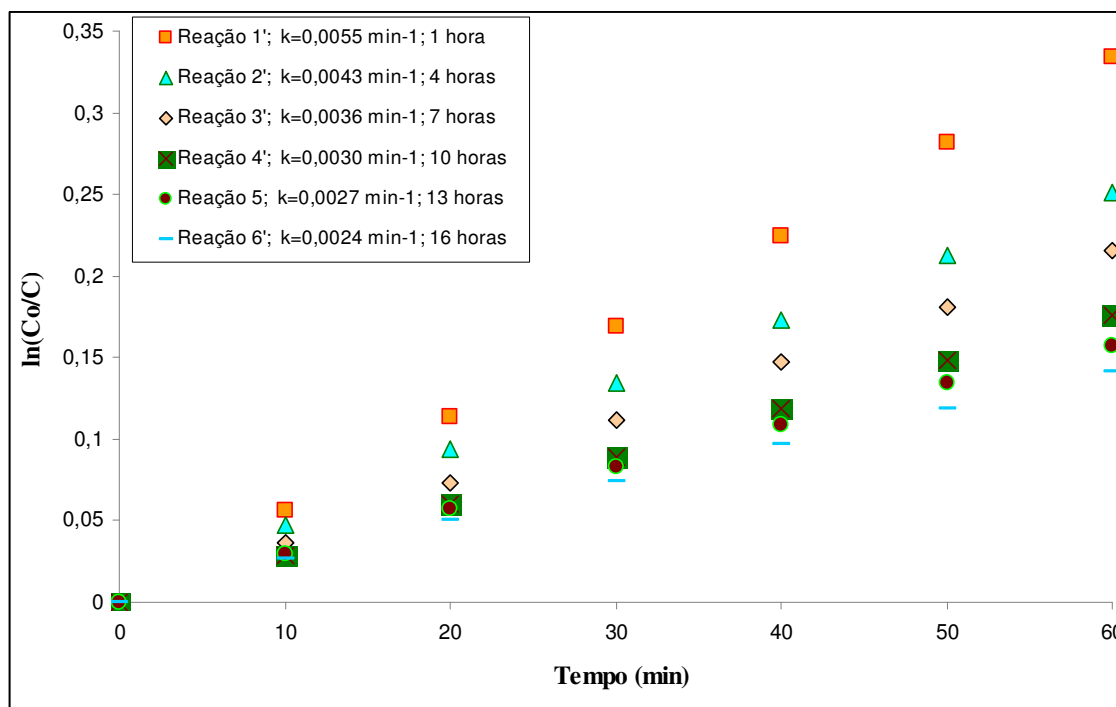


Figura 4.18: Determinação da constante aparente de taxa de reação obtida em diferentes tempos de reação no estudo da desativação do TiO₂ imobilizado e regenerado (Condições operacionais: T = 30°C; pH inicial = 8,0; Co = 30 ppm).

Tabela 4.6: Constante aparente da taxa e perda da atividade catalítica em função do tempo de reação.

Tempo de reação (horas)	Placa virgem k (min ⁻¹)	A _r (%)	Placa Regenerada k (min ⁻¹)	A _r (%)	A _{rG} (%)
1	0,0057	100,0	0,0055	100,0	96,5
4	0,0046	80,7	0,0043	78,2	75,4
7	0,0038	66,7	0,0036	65,4	63,2
10	0,0033	57,9	0,0030	54,5	52,6
13	0,0029	50,9	0,0027	49,1	47,4
16	0,0027	47,4	0,0024	43,6	42,1
19	0,0026	45,6			
22	0,0024	42,1			
25	0,0024	42,1			
28	0,0023	40,4			

A_r: Atividade relativa calculada por corrida de desativação.

A_{rG}: Atividade relativa global (calculada em função da taxa inicial).

A massa total da placa não teve variação significativa durante os experimentos realizados; sendo assim, a quantidade de catalisador impregnado foi constante em todos os testes. Desta maneira, o decaimento catalítico sofrido pela placa foi ocasionado exclusivamente pela ação dos mecanismos de desativação. Conclui-se também que a adsorção da tetraciclina na superfície do catalisador provocou um ganho de massa abaixo do limite de detecção.

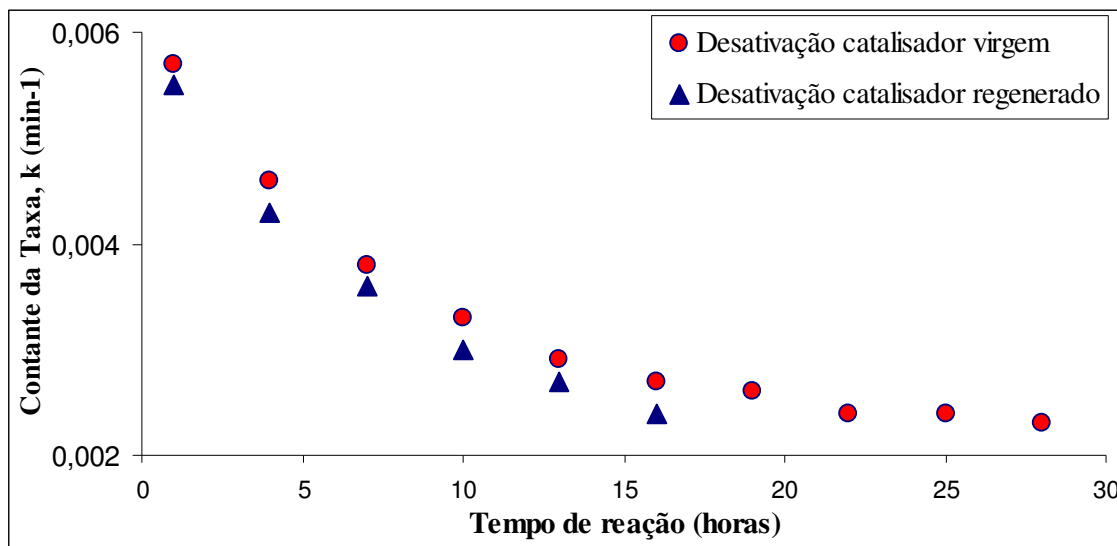


Figura 4.19: Constante da taxa em função do tempo acumulado de reação.

Segundo FOGLER (2002), a desativação de catalisadores pode ser ocasionada por diversos mecanismos: envelhecimento ou sinterização, entupimento ou formação de coque e por envenenamento. O envelhecimento ou sinterização ocorre quando há perda de área superficial ativa causada pela diminuição do tamanho ou fechamento dos poros no interior da partícula do catalisador. A aglomeração de cristais e o crescimento de partículas metálicas depositadas sobre o suporte também contribuem para aumentar o problema. Já o entupimento é ocasionado pela deposição de resíduos orgânicos ou impurezas dos reagentes sobre o catalisador, bloqueando totalmente a transferência de massa entre o seio da reação e a superfície ativa do catalisador. Por fim, a desativação por envenenamento decorre da formação de ligações extremamente estáveis entre o catalisador e algumas substâncias presentes ou formadas no meio reacional. A consequência direta desse tipo de desativação é a diminuição da quantidade de sítios ativos disponíveis para o processo catalítico.

De acordo com resultados experimentais já discutidos e a verificação visual das transformações ocorridas na placa durante os ensaios, pode-se concluir que há um conjunto de mecanismos que atuaram para promover a perda da atividade fotocatalítica. Ao longo do período agregado de 28 horas de uso da placa virgem para a fotocatalise da tetraciclina, foi verificado que sua coloração inicial (branca) sofria mudanças, migrando para tons mais carregados (verde escuro). Intermediários formados durante a degradação parcial da tetraciclina, e que não foram desorvidos de maneira satisfatória, ficaram aderidos à superfície catalítica, modificando a coloração do TiO₂. Essas substâncias atuam de maneira direta na desativação do catalisador, e assim bloqueando a passagem de novas moléculas. Esse tipo de desativação é sempre proporcional ao tempo acumulado de uso do catalisador, pois o depósito desses complexos também aumenta na medida que vão se realizando sucessivas reações.

A regeneração da placa, que foi calcinada a 450°C, teve como objetivo principal a eliminação das moléculas adsorvidas e acumuladas sobre o catalisador. Porém, conforme já

foi discutido, esse tratamento também atuou de maneira negativa sobre a atividade fotocatalítica. Na primeira reação padrão, realizada com a placa virgem, a quantidade de tetraciclina adsorvida ao catalisador foi de 45,97 mg/g_{cat}. Após a regeneração, a quantidade adsorvida diminuiu para 45,45 mg/g_{cat}. Como a massa de catalisador impregnado permaneceu constante, pode-se concluir que houve perda de sítios ativos no dióxido de titânio. A alta temperatura na qual a placa foi submetida pode ter modificado a estrutura cristalina de alguns poros do catalisador, fazendo com que eles perdessem sua atividade reativa. Por fim, o tratamento térmico também pode ter feito com que algumas moléculas orgânicas ficassem fortemente ligadas aos sítios ativos, provocando o envenenamento de algumas áreas ativas do catalisador.

A desativação do catalisador virgem se deu de maneira mais gradual. Após a calcinação, de acordo com os resultados obtidos, o catalisador perdeu sua atividade de maneira mais rápida. Assim pode-se concluir que o uso do tratamento térmico para a regeneração do catalisador ocasiona uma melhora na atividade catalítica para níveis próximos do inicial, porém faz com que o catalisador sofra um grau maior de desativação nas reações seguintes. É provável que depois de sucessivas calcinações, a placa tenha uma perda significativa da atividade, não servindo mais para as reações fotocatalisadas.

4.4 Fotodegradação da tetraciclina em um reator com fluxo contínuo

Para concorrer com as demais tecnologias existentes para tratamento de efluentes, os processos de fotocatalise heterogênea necessitam apresentar uma alta eficiência em sistemas contínuos. Visando analisar o potencial de aplicação da fotocatalise heterogênea nesses sistemas, foram realizados experimentos de degradação da tetraciclina em um reator do tipo labirinto com reciclo total, dimensionado, construído e operado por SILVA (2007).

4.4.1 Preparação e modelagem do reator labirinto

Os dados relativos à construção e características do reator utilizado estão descritas no item 3.11.

Primeiramente foi realizada a imobilização do TiO₂ nas placas de vidro do reator labirinto pelo método da suspensão. A Tabela 4.7 mostra a dimensão de cada placa e a massa de catalisador impregnada

Tabela 4.7: Dimensões das placas e massa de catalisador depositada após 3 impregnações.

Placa	Largura (m)	Comprimento (m)	TiO ₂ impregnado (g)
1	0,072	0,175	0,4972
2	0,072	0,175	0,4764
3	0,034	0,175	0,1847
4	0,034	0,175	0,1865
5	0,034	0,175	0,1689
6	0,034	0,175	0,1938
7	0,034	0,175	0,1799
8	0,034	0,175	0,1739
9	0,034	0,175	0,1710
10	0,034	0,175	0,1990
11	0,034	0,175	0,1725
12	0,034	0,175	0,1247
13	0,034	0,175	0,1351
14	0,034	0,175	0,1449
15	0,034	0,175	0,1551
16	0,034	0,175	0,1796
17	0,034	0,175	0,1652
18	0,034	0,175	0,1652
19	0,034	0,175	0,1579
20	0,034	0,175	0,1492
21	0,034	0,175	0,1725
22	0,034	0,175	0,1949
23	0,034	0,175	0,1786
24	0,034	0,175	0,1506
25	0,034	0,175	0,1571
26	0,034	0,150	0,1071

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram o reator labirinto montado e com as placas impregnadas com o TiO₂ em seu interior.

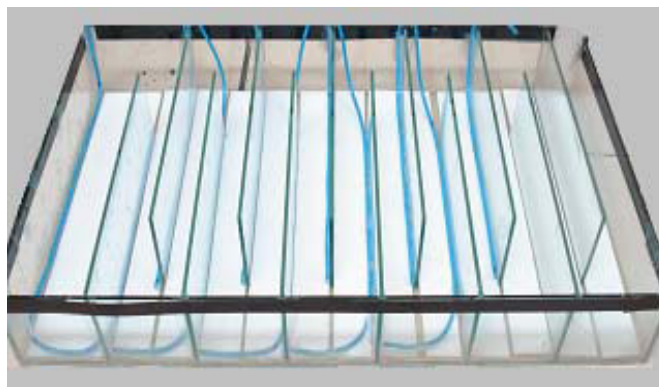
**Figura 4.20:** Reator labirinto (SILVA, 2007)



Figura 4.21: Reator labirinto com solução e borbulhamento de ar (SILVA, 2007)

SILVA (2007) realizou uma análise da Distribuição do Tempo de Residência (DTR) no Reator Labirinto. A DTR foi determinada através de um teste de traçador com injeção tipo pulso a vazão de $1,5 \text{ L min}^{-1}$. A pesquisadora concluiu que o reator labirinto apresenta uma macromistura intermediária, entre aquela típica para um reator contínuo de tanque agitado (CSTR) e aquela típica para um reator tubular de escoamento “*plug flow*” (PFR). Todo o procedimento e cálculos realizados para a determinação da DTR foram realizados para apenas uma passagem do volume reacional pelo reator. Sendo o sistema de operação contínuo, a mistura reacional passava várias vezes pelo reator. Como os acessórios que promoviam a recirculação no sistema não eram submetidos à radiação UV, a autora considerou que a concentração na saída do reator, após um ciclo, era a mesma para a entrada do ciclo seguinte. Dessa maneira o reator utilizado pode ser modelado como uma série de reatores labirinto submetidos a condições e parâmetros idênticos.

As formulações utilizadas para a análise da conversão de reações de primeira ordem em sistemas com séries de reatores PFR e CSTR estão descritas nas Equações 4.9 e 4.10 respectivamente. Essas equações são válidas para operações isotérmicas e sem variação da massa específica da mistura reacional (SILVA, 2007).

$$\tau_{sistPFR} = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_{A_f}) \quad (4.9)$$

onde k é a constante cinética em min^{-1} , $\tau_{sistPFR}$ é o tempo espacial da série de PFRs e X_{A_f} a conversão alcançada pelo reagente na saída da série.

$$\tau_{sistCSTR} = \frac{j}{k} \left[\left(\frac{C_{A_0}}{C_{A_j}} \right)^{1/j} - 1 \right] \quad (4.10)$$

onde τ_{sisCSTR} é o tempo espacial do sistema de CSTRs em série, em min, k é a constante cinética em min^{-1} , j é o número de CSTRs presentes na série, C_{A0} representa a concentração inicial (do primeiro reator) e C_{Aj} representa a concentração no j -ésimo reator.

4.4.2 Cinética de degradação da tetraciclina no reator labirinto

Foram realizados 6 experimentos de fotocatalise no reator labirinto, cada um com 4,5 horas (1 hora de adsorção + 3,5 horas de reação). A concentração inicial da solução de tetraciclina foi de 30 mg L^{-1} com pH 8,0. A irradiação incidente no reator, medida por um radiômetro, foi de $0,925 \text{ mW cm}^{-2}$. O volume reacional foi definido como sendo de 3,9 L, pois desta maneira o nível da solução sobre a placa permaneceu aproximadamente igual a 1 cm, altura tomada como padrão em todos os experimentos realizados. Para facilitar o escoamento da solução no interior do reator, foi estabelecido um desnível de aproximadamente 1,5 cm entre a entrada e a saída da solução no reator.

Para evitar que a desativação da placa interferisse de maneira significativa na determinação das constantes cinéticas foi definido que, a partir da primeira reação, todas as placas seriam submetidas à calcinação ($450 \text{ }^\circ\text{C}$), promovendo uma reativação do catalisador, visando chegar a valores próximos do rendimento catalítico inicial (placas virgens). Também visando melhor comparar os resultados, definiu-se que a sequência de experimentos nas diferentes vazões estudadas foi a apresentada na Tabela 4.8

Tabela 4.8: Ordem cronológica dos experimentos realizados no reator labirinto para três vazões distintas.

Experimento	Vazão (L min^{-1})
1	3,0
2	2,0
3	1,0
4	3,0
5	2,0
6	1,0

O decaimento da concentração de tetraciclina com o tempo são apresentados na Figura 4.22.

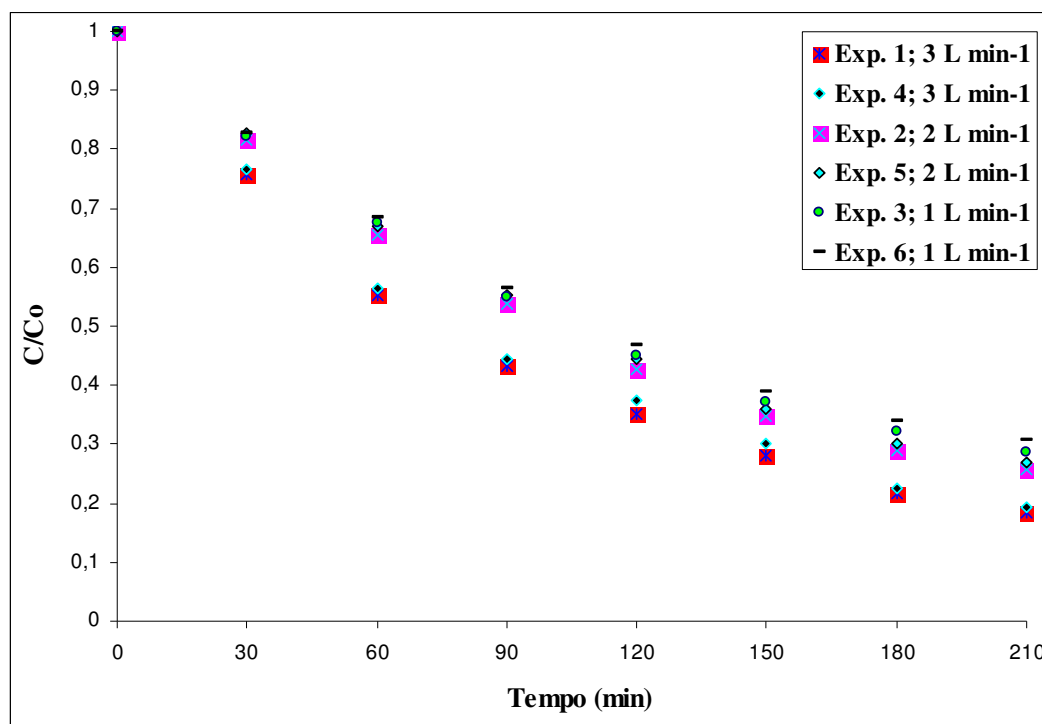


Figura 4.22: Decaimento da concentração de tetraciclina nos experimentos realizados no reator labirinto (Condições operacionais: pH inicial = 8,0; $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$).

Os dados obtidos experimentalmente e os calculados através dos modelos discutidos para cada reação são apresentados nas Tabelas 4.9 a 4.14 e os resultados estão reunidos na Tabela 4.15. Nessas tabelas, x representa a conversão de tetraciclina e θ o tempo de residência da mistura reacional no reator, por ciclo.

Tabela 4.9: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de $3,0 \text{ L min}^{-1}$ (Experimento 1 - $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; $\theta = 1,3 \text{ min}$).

Tempo (min)	x (%)	nº de ciclos	$k_{PFR} (\text{min}^{-1})$	$k_{CSTR} (\text{min}^{-1})$
30	0,244	23,08	0,0093	0,0094
60	0,448	46,15	0,0099	0,0100
90	0,569	69,24	0,0093	0,0094
120	0,648	92,31	0,0087	0,0087
150	0,718	115,38	0,0084	0,0085
180	0,785	138,46	0,0085	0,0086
210	0,816	161,54	0,0080	0,0081
k médio (min^{-1})			0,0090	0,0090
k médio (min^{-1})			0,0090	

Tabela 4.10: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de $3,0 \text{ L min}^{-1}$ (Experimento 4 - $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; $\theta=1,3 \text{ min}$).

Tempo (min)	x (%)	n° de passes	$k_{PFR} (\text{min}^{-1})$	$k_{CSTR} (\text{min}^{-1})$
30	0,235	23,08	0,0089	0,0090
60	0,435	46,15	0,0095	0,0093
90	0,554	69,24	0,0090	0,0090
120	0,626	92,31	0,0082	0,00825
150	0,699	115,38	0,0080	0,0080
180	0,774	138,46	0,0083	0,0083
210	0,807	161,54	0,0078	0,0079
k médio (min^{-1})			0,0086	0,0086
k médio (min^{-1})			0,0086	

Tabela 4.11: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ (Experimento 2 - $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; $\theta=1,95 \text{ min}$).

Tempo (min)	x (%)	n° de passes	$k_{PFR} (\text{min}^{-1})$	$k_{CSTR} (\text{min}^{-1})$
30	0,185	15,38	0,0068	0,0069
60	0,344	30,77	0,0070	0,0070
90	0,461	46,15	0,0069	0,0069
120	0,573	61,54	0,0071	0,0071
150	0,653	76,92	0,0070	0,0071
180	0,709	92,31	0,0069	0,0069
210	0,743	107,69	0,0065	0,0065
k médio (min^{-1})			0,0069	0,0069
k médio (min^{-1})			0,0069	

Tabela 4.12: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ (Experimento 5 - $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; $\theta=1,95 \text{ min}$).

Tempo (min)	x (%)	n° de passes	$k_{\text{PFR}} (\text{min}^{-1})$	$k_{\text{CSTR}} (\text{min}^{-1})$
30	0,172	15,38	0,0063	0,0063
60	0,330	30,77	0,0067	0,0067
90	0,446	46,15	0,0066	0,0067
120	0,557	61,54	0,0068	0,0068
150	0,640	76,92	0,0068	0,0069
180	0,700	92,31	0,0067	0,0067
210	0,731	107,69	0,0063	0,0063
k médio (min^{-1})			0,0066	0,0066
k médio (min^{-1})			0,0066	

Tabela 4.13: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ (Experimento 3 - $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; $\theta=3,9 \text{ min}$).

Tempo (min)	x (%)	n° de passes	$k_{\text{PFR}} (\text{min}^{-1})$	$k_{\text{CSTR}} (\text{min}^{-1})$
30	0,179	7,69	0,0066	0,0066
60	0,324	15,38	0,0065	0,0066
90	0,449	23,08	0,0066	0,0067
120	0,549	30,77	0,0066	0,0067
150	0,628	38,46	0,0066	0,0067
180	0,679	46,15	0,0063	0,0064
210	0,714	53,85	0,0060	0,0060
k médio (min^{-1})			0,0065	0,0065
k médio (min^{-1})			0,0065	

Tabela 4.14: Dados cinéticos obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto com vazão volumétrica de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ (Experimento 6 - $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; $\theta=3,9 \text{ min}$).

Tempo (min)	x (%)	n° de passes	$k_{\text{PFR}} (\text{min}^{-1})$	$k_{\text{CSTR}} (\text{min}^{-1})$
30	0,174	7,69	0,0064	0,0064
60	0,317	15,38	0,0063	0,0064
90	0,437	23,08	0,006	0,0065
120	0,533	30,77	0,006	0,0064
150	0,610	38,46	0,0063	0,0064
180	0,661	46,15	0,0060	0,0061
210	0,694	53,85	0,0056	0,0057
k médio (min^{-1})			0,0062	0,0063
k médio (min^{-1})			0,0062	

Tabela 4.15: Resumo dos dados obtidos na degradação de tetraciclina no reator labirinto ($C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 8,0; Volume reacional = 3,9 L; $\theta=3,9 \text{ min}$).

Núm do Exp	Taxa vol (L min^{-1})	$k_{\text{médio}} (\text{min}^{-1})$	x (%) em 210 min	MÉDIA DOS EXPERIMENTOS
1	3	0,0090	0,816	0,008742
4	3	0,0086	0,807	
2	2	0,0069	0,743	0,006757
5	2	0,0066	0,731	
3	1	0,0065	0,714	0,006366
6	1	0,0062	0,694	

Em todos os experimentos observou-se que as constantes cinéticas decorrentes dos modelos para reatores em serie do tipo PFR e CSTR foram muito próximas. Por se tratar de reações de pseudoprimeira ordem, esses resultados já eram esperados.

As diferenças observadas entre as constantes cinéticas decorrentes de experimentos realizados sob a mesma vazão, revelam a ocorrência de desativação do catalisador: consistentemente a segunda via dos experimentos apresenta constantes cinéticas e conversões no tempo 210 min menores que a primeira. Isso já era previsto, pois conforme já discutido no item 4.3 deste capítulo, mesmo com o tratamento térmico, o catalisador não consegue restabelecer a sua atividade catalítica inicial.

Os valores encontrados revelam também, que a vazão de operação é um parâmetro que interfere fortemente no rendimento catalítico do reator labirinto. Observando-se a quinta coluna da Tabela 4.15, é possível concluir que quanto maior a taxa volumétrica, maior a

Nas reações de catálise heterogênea, a velocidade da reação é sempre limitada pela etapa mais lenta do processo. Em baixas vazões volumétricas, o escoamento da solução sobre a superfície do catalisador forma uma camada limite, que dificulta a transferência de massa entre o seio do fluido e os sítios ativos. Nessas condições, a etapa de difusão atua como limitante da taxa da reação. Já nos casos em que as vazões de operação são mais elevadas, a espessura da camada limite diminui, chegando a um ponto em que a etapa limitante do processo catalítico passa a ser a de reação propriamente dita.

De acordo com os experimentos realizados, foi possível concluir que houve influência da transferência de massa externa à partícula durante os experimentos. No entanto, as características do reator não tornaram possível fazer experimentos em taxas volumétricas superiores.

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

No presente trabalho estudou-se a degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa, utilizando como catalisador o dióxido de titânio (TiO_2). Foram testados dois sistemas operacionais. Primeiramente foram realizados experimentos em um reator “*slurry*” (sistema batelada) com o catalisador em suspensão e impregnado em um suporte. Na sequência, um sistema contínuo foi operado através de um reator labirinto com reciclo total. A partir dos dados experimentais, pode-se concluir o que segue.

- Nas condições operacionais estudadas, não foi verificada a ocorrência de fotólise no meio reacional. Desde modo, pode-se afirmar que em todos os experimentos realizados sem a presença de H_2O_2 , a degradação do antibiótico foi realizada através dos mecanismos da fotocatalise heterogênea.
- Sistemas reacionais fotocatalíticos operados com o catalisador em suspensão podem gerar maiores taxas de degradação do fármaco, porém a separação do catalisador ao final do processo se torna muito trabalhosa e na maioria das vezes, não é satisfatória, pois muitas partículas finas do catalisador permanecem na solução final.
- A utilização do catalisador suportado de forma geral trouxe um enorme ganho ao processo. Apesar de fornecer menores taxas de reação quando comparado com os valores obtidos nos experimentos com o catalisador em suspensão, a imobilização do TiO_2 promoveu a obtenção de resultados mais confiáveis e reprodutíveis. A praticidade operacional, a possibilidade de regeneração do semiconductor, a utilização deste sistema em operações contínuas, entre outros fatores positivos abrem o caminho para o desenvolvimento tecnológico da fotocatalise, podendo expandi-la para plantas em larga escala.
- A adsorção do medicamento na superfície catalítica é influenciada pelas condições operacionais do processo. Temperaturas inferiores e meios reacionais com condições básicas favorecem as interações entre as moléculas do antibiótico e a superfície catalítica. O tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção apresentado foi de cerca de 28 minutos.
- A energia de ativação para as reações estudadas apresentou valores relativamente baixos, sendo assim, pode-se concluir que mesmo em baixas temperaturas, a taxa de reação apresentada pode ser favorável para um bom rendimento fotocatalítico.

- Todas as reações de degradação da tetraciclina realizadas no sistema em batelada podem ser modeladas satisfatoriamente como sendo de pseudoprimeira ordem.
- A concentração inicial do medicamento no meio reacional influencia fortemente no valor da constante da taxa de reação. Quanto menor a quantidade inicial da tetraciclina em solução, maiores foram as taxas alcançadas. O principal fator determinante desse resultado é o favorecimento do mecanismo de fotocatalise indireto.
- Na faixa estudada, observou-se que o aumento da temperatura, assim como elevados valores do pH inicial do meio, favorecem o aumento da constante da taxa. As reações realizadas com a utilização do peróxido de hidrogênio geraram taxas mais elevadas, comprovando que esse acceptor de elétrons pode ajudar significativamente no desenvolvimento de um processo fotocatalítico para a degradação da tetraciclina.
- O catalisador suportado apresentou atividade fotocatalítica significativa durante um período de 25 horas. Após o processo de regeneração, o mesmo apresentou taxas menores do que as alcançadas para o catalisador virgem, e também sofreu uma desativação mais rápida com o passar do tempo de operação. O principal fator determinante para a perda de atividade do TiO_2 com o tempo foi a deposição de intermediários da degradação de tetraciclina na superfície catalítica. A calcinação da placa recuperou parcialmente a atividade do catalisador.
- A degradação da tetraciclina em um reator tipo labirinto operando com reciclo total apresentou resultados satisfatórios. Concluiu-se que o parâmetro experimental a ser otimizado no sistema utilizado é a vazão da solução do antibiótico.

Para a continuidade deste trabalho, apresenta-se as seguintes sugestões:

- realização de estudos visando a determinação dos intermediários formados durante o processo de fotodegradação da tetraciclina;
- realização de experimentos para avaliar as condições operacionais que otimizem ao máximo o processo de degradação da tetraciclina;
- desenvolvimento de metodologias capazes de separar por completo o catalisador do efluente tratado, para que operações com o TiO_2 em suspensão sejam melhores estudadas;
- utilização de efluente real da indústria farmacêutica para comprovar a aplicabilidade da fotocatalise nas condições estudadas, assim como realizar um estudo degradativo na faixa de concentração encontrada nas águas naturais.

Referências Bibliográficas

- ADDAMO, M.; DI PAOLA, A.; AUGUGLIANO, V.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. **Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 35, p. 765-774, 2005.
- ALEXIADIS, A.; MAZZARINO, I. **Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors.** *Chemical Engineering and Processing*, v. 44, p. 453-459, 2005.
- 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.
- AUGUGLIARO, V.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MALATO-RODRÍGUEZ, S.; MALDONADO, I.; MARCÌ, G.; MOLINARI, R.; PALMISANO, L. **Degradation of lincomycin in aqueous medium: Coupling of solar photocatalysis and membrane separation.** *Solar Energy*, v. 79, p. 402-408, 2005.
- BILA, D.M.; DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente.** *Química Nova*, v. 30, p. 651-666, 2007.
- BISPO JÚNIOR, N.J. de O. **Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 88 p., 2005.
- BORGARELLO, E.; SERPONE, N.; BARBENI, M.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. **Putting photocatalysis to work.** *Chim. Ind.*, v. 68 (10), p. 53-58, 1986.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. **Advanced Oxidation Process of phenolic compounds in industrial wastewater.** *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

- BUSER, H.R.; MULLER, M.D.; THEOBALD, N. **Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea.** *Environmental Science And Technology*, v. 32, p. 188-192, 1998.
- CANDAL, R.J.; BILMES, S.A.; BLESA, M.A. **Semicondutores con actividad fotocatalítica.** In: *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea*. Cap. 4, p. 79-101, 2001.
- CANDAL, R.J.; RODRÍGUEZ, J.; CÓLON, G.; GELOVER, S.; SANTOS, E.V.; GONZÁLEZ, A.J.; BLESA, M.A. **Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis.** In: *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea*. Cap.7, p. 143-63, 2001.
- CHANG, H.T.; WU, N.M.; ZHU, F. **A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst.** *Water Research*, v. 34, n° 2, p. 407-416, 2000.
- CHEN, D.; RAY, A.K. **Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension.** *Water Research*, v. 32, n° 11, p. 3223-3234, 1998.
- CHEN, J.; OLLIS, D.F.; RULKENS, E.H.; BRUNING, H. **Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part II: photocatalytic mechanisms.** *Water Research*, v. 33, n° 3, p. 669-76, 1999.
- CHEN, T.F.; DOONG, R.A.; LEI, W.G. **Photocatalytic degradation of parathion in aqueous TiO₂ dispersion: the effect of hydrogen peroxide and light intensity.** *Water Sci. Technol.*, v. 37, p. 187-194, 1998.
- CHU, W. **Modeling the Quantum Yields of Herbicide 2,4-D Decay in UV/H₂O₂ Process.** *Chemosphere*, v. 44(5), p. 935-941, 2001.
- CHU, W.; CHOY W.K. **The mechanisms of rate enhancing and quenching of trichloroethene photodecay in the presence of sensitizer and hydrogen sources.** *Water Research*, v. 36, p. 2525-2532, 2002.
- CORNISH, B.J.P.A.; LAWTON, L.A.; ROBERTSON, P.K.J. **Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide.** *Applied Catalysis B, Environmental*, v. 25, p. 59-67, 2000.
- DAVIS, A.P.; HUANG, C.P. **Removal of phenols from water by photocatalytic oxidation process.** *Water Sci. Technol.*, v. 21, p. 455-464, 1989.
- DEZZOTTI, M. **Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos.** *Apostila*. Rio de Janeiro: PEQ/COPPE/UFRJ, 2003.

- DILLERT, R.; FORNEFETT, I.; SIEBERS, U.; BAHNEMANN, D. **Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide.** *Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, v. 94, p. 231-136, 1996.
- DI PAOLA, A.; ADDAMO, M.; AUGUGLIANO, V.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. **Photolytic and TiO₂-assisted photodegradation of aqueous solutions of tetracycline.** *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 13, n° 11b, p. 1275-1280, 2004.
- DIONYSIOU, D.D.; SUIDAN, M.T.; BEKOU, E.; BAUDIN, I.; LAÎNÉ, J.M. **Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 50, p. 259-269, 2004.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. **Processos avançados de oxidação para la eminação de contaminantes.** In: BLESA, M. A. *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea*, La Plata: Digital Graf., 2001.
- DUGGAR, B. M. **Aureomycin, a product of the continuing search for new antibiotics.** *Annals of the New York Academy of Science*, v. 51, p. 177-181, 1948.
- FAISAL, M.; TARIQ, A. M.; MUNEERS, M. **Photocatalysed degradation of two selected dyes in UVirradiated aqueous suspensions of titania.** *Dyes and Pigments*, v. 72, p. 233-239, 2007.
- FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 3ª ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2002.
- FONSECA, F. S.; SILVA, D.C.; MIRANDA, J.A.; MACHADO, A.E.H.; OLIVEIRA, L.; SATTTLER, C.; RUGGEIRO, R. **Degradacao fotocatalitica de residuos orgânicos em um efluente industrial.** II Encontro sobre Aplicacoes Ambientais de Processos Oxidativos Avancados, The Royal Palm Plaza Hotel, Campinas, SP, Brazil, 2003.
- FOX, M. A.; DULAY, M. T. **Heterogeneous Photocatalysis.** *Chemical Reviews*, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** *Nature*, v. 238, p. 37-38, 1972.
- GÁLVEZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M.; GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de águas por fotocátalisis heterogênea: estado del arte.** In:

- Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Ed. Miguel A. Blesa. Cap. 3, p. 51-76, 2001.
- GAO, Y.M.; SHEN, H.S.; DWIGHT, K.; WOLD A. **Preparation and photocatalytic properties of titanium (IV) oxide films.** *Materials Research Bulletin.*, v. 27, p. 1023-1030, 1992.
- GOGATE, P.; PANDIT, A. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.
- HERRMANN, J.M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. **Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for water treatment.** *Catalysis Today*, v. 17, p. 7-20, 1993.
- HERRMANN, J.M. **Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129, 1999.
- HERRMANN, J.M. **Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications.** *Topics in Catalysis*, v. 34, p. 49-65, 2005.
- HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. **Occurrence of antibiotics in the aquatic environment.** *The Science of the Total Environment*, v. 225, p. 109-118, 1999.
- HOFFMANN, M.; MARTINS, S.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. **Environmental applications of semiconductor photocatalysis.** *Chemical Reviews*, v. 95(1), p. 69-96, 1995.
- HOFSTADLER, K.; BAUER, R.; NOVALIC, S.; HELSLER, G. **New reactor design photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomioneralization of 4-chlorophenol.** *Environmental Science And Technology*, v. 28(4), p. 670-674, 1994.
- HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. **Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.** *Applied Catalysis. B, Environmental*, v. 31, p.145-157, 2001.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.** *Waste Management*, v. 13, p. 361-377, 1993.
- ILISZ, I.; FOGLEIN, K.; DOMBI, A. **The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 135, p. 55-61, 1998.

- KANIOU, S.; PITARAKIS, K.; BARLAGIANNI, I.; POULIOS, I. **Photocatalytic oxidation of sulfamethazine.** *Chemosphere*, v. 60, p. 372-380, 2005.
- KOLPIN, D.W.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; THURMAN, E.M.; ZAUGG, S.D.; BARBER, L.B.; BUXTON, H.T. **Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance.** *Environmental Science & Technology*, v. 36, p. 1202-1211, 2002.
- KONSTANTINOUL.; ALBANIS, T. **TiO₂-Assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, p. 1-14, 2004.
- KU, Y.; JUNG, I.L. **Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with presence of titanium dioxide.** *Water Research*, v. 35, p. 135-142, 2001.
- MAKAROVA, O. V.; RAJH, T.; THURNAUER, M. C.; KEMME, P.A.; CROPEK, D. **Surface modification of TiO₂ nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene.** *Environmental Science & Technology*, v. 34 (22), p. 4797-803, 2000.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; BRAUN, B.; MALDONADO, M.I. **Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 17(4), p. 347-56, 1998.
- MANSILLA, H.D.; MORA, S.; PINCHEIRA, C.; MONDACA, M.A.; MARCATO, P.D.; DURÁN, N.; FREER, J. **New photocatalytic reactor with TiO₂ coating on sintered glass cylinders.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 76, p. 56-62, 2007.
- MATTHEWS, R.W. **Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase.** *Solar Energy*, v. 38, p. 405-413, 1987.
- MAZZARINO, I.; PICCININI, P. **Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst.** *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3107-3111, 1999.
- MIHAYLOV, B.V.; HENDRIX, J.L.; NELSON, J.H. **Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 72, p. 173-177, 1993.
- MILLS, A.; DAVIES, R.H.; WORSLEY, D. **Water purification by semiconductor photocatalysis.** *Chemical Society Reviews*, v. 23, p. 417-425, 1993.
- MINERO, C. **Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface.** *Catalysis Today*, v. 54, p. 205-216, 1999.

- MOLINARI, R.; PIRILLO, F.; LODDO, V.; PALMISANO, L. **Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor.** *Catalysis Today*, v. 118, p. 205-213, 2006.
- MUKHERJEE, P.S.; RAY, A.K. **Major challenges in the desing of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment.** *Chemical Engineering and Technology*, v. 22, p. 253-60, 1999.
- NEPPOLIAN, B; CHOI, H. C.; SAKTHIVEL, S. **Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes.** *Journal of Hazardous Materials B*, v. 89, p. 303-317, 2002.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.
- NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R.M.; JARDIM, W. F. **Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments.** *Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, v. 49, nº 1-2, 14-24, 1997.
- OBEE, T.N.; SATVAPAL, S. **Photocatalytic decomposition of DMMP on titânia.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 118, p. 45-51, 1998.
- OLLIS, D.F.; SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. **Photocatalyzed destruction of water contaminants.** *Environmental Science and Technology*, v. 25, nº 9, p. 1522-1529, 1991.
- O'SHEA, K.E.; BEIGHTOL, S.; GARCIA, I.; AGUILAR, M.; KALEN, D.V.; COOPER, W.J. **Photocatalytic decomposition of a organophosphonates in irradiated TiO₂ suspensions.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 107, p. 221-226, 1997.
- O'SHEA, K.E.; PERNAS, E.; SAIERS, J. **The influence of mineralization products on the coagulation of TiO₂ photocatalyst.** *Langmuir*, v. 5, nº 6, p. 2071-2076, 1999.
- PEIRÓ, A.M., AYLLÓN, J.A., PERAL, J., DOMÉNECH, X. **TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds.** *App. Catal. B: Environ.*, v. 30, n.8, p.359-373, 2001.
- PEÑUELA, G. A.; BARCELÓ, D. **Comparative Photodegradation study of atrazine and deethylatrazine in water samples containing titanium dioxide/hydrogen peroxide and ferric chloride/hydrogen peroxide.** *Journal of Association of Official Analytical Chemists International*, v. 83, p. 53, 2000.

- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219-256, 2004.
- PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. **Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review.** *Chemosphere*, v. 48, p. 1047-1060, 2002.
- POZZO, R.L.; BALTANÁS, M.A.; CASSANO, A.E. **Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art.** *Catalysis Today*, v. 39, p. 219-231, 1997.
- PUMA, G.L.; YUE, P.L. **Enhanced Photocatalysis in a Pilot Laminar Falling Film Slurry Reactor.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 3246-3254, 1999.
- QAMAR, M.; MUNEER, M.; BAHNEMANN, D. **Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide.** *Journal of Environmental Management*, v. 80, p. 99-106, 2006.
- REYES, C.; FERNÁNDEZ, J.; FREER, J.; MONDACA, M.A.; ZAROR, C.; MALATO, S.; MANSILLA, H.D. **Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 184, p. 141-146, 2006.
- RODRIGUES, M. M. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- SACHAN, N. P.; GUPTA, C.M.; **Electroanalytical studies of complexes of tetracyclines with Cd(II), Pb(II) and Cu(II) in aqueous medium.** *Talanta*, v. 27, p. 457-9, 1980.
- SAUER, T.; CESCONE NETO, G.; JOSÉAND, H. J.; MOREIRA, R.F.P.M. **Kinetics of Photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor.** *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 149, p. 147-154, 2002.
- SAVAGE, G.; BRANDI, R.J.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A.E. **Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. I: A simplified analysis for batch reactors.** *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 2587-2599, 2003.
- SENOGLES, P.J.; SCOTT, J.A.; SHAW, G.; STRATTON, H. **Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV irradiation.** *Water Research*, v. 35, n° 5, 1245-1255, 2001.
- SERPONE, N.; EMELINE, A.V. **Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis.** *International Journal of Photoenergy*, v. 4, p. 91-131, 2002.

- SILVA, F.V. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo do tipo labirinto.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- SOUZA, D. R. **Degradação da matéria orgânica proveniente de efluente de indústria de madeira, empregando fotocatalise e radiação solar.** Dissertação de Mestrado em Química, UFU, Uberlândia, 2004.
- STUMPF, M.; TERNES, T.A.; WILKEN, R.D.; RODRIGUES, S.V.; BAUMANN, W. **Polar drugs residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brasil.** *The Science of the Total Environment*, v. 225, p. 135-141, 1999.
- TAFFAREL, S. R. **Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- TANAKA, K.; HISANAGA, T. **Photodegradation of chlorofluorcarbon alternatives on metal oxide.** *Solar. Energy*, v. 52, n° 1, p. 327-333, 2000.
- TAVARES, W. *Manual de antibióticos para o estudante de medicina.* 3ª ed., Rio de Janeiro: Atheneu, p. 255-265, 1986.
- TEIXEIRA, C. P. de A; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados.** Caderno temático, v. 3, Instituto de Química UNICAMP, Campinas-SP, 2004.
- TOPALOV, A.; MOLGÁR-GÁBOR, D.; KOSANIĆ, M.; ABRAMOVIĆ, B. **Photomineralization of the herbicide mecoprop dissolved in water sensitized by TiO₂.** *Water Research*, v. 34, p. 1473-1478, 2000.
- TUNESI, S.; ANDERSON, M. **Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO₂ ceramic membranes.** *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n° 8, p. 33399-3405, 1991.
- TSENG, JH.; HUANG, C.P. **Mechanistic aspects of the photocatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions.** *ACS Symposium series*, v. 422, p. 12-39, 1990.
- VIDAL, A.; HERRERO, J.; ROMERO, M.; SANCHEZ, B.; SANCHEZ, M. **Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO₂ aqueous suspensions.** *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*, v. 79, p.213-219, 1994.
- VINCZE, L.; KEMP, T.J. **Light flux and light flux density dependence of the photomineralization rate of 2,4-dichlorophenol and chloroacetic acid in the presence of TiO₂.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 87, p. 257-60, 1995.

WENHUA, L.; HONG, L.; SÃO'AN, C.; JIANQING, Z.; CHUNAN, C. **Knetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 131, p. 125-32, 2000.

WONG, C.C.; CHU, W. **The hydrogen peroxide-assisted photocatalytic degradation ofalachlor in TiO₂ suspensions.** *Environmental Science And Technology*, v. 37, p. 2310-2316, 2003.

YAMAZAKI, S.; MATSUNAGA,S.; HORI, K. **Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets.** *Water Research.*, v. 35, nº 4, p. 1022-1028, 2001.

YU, J. C.; LIN J.; KWOK, R. W. M. **Enhanced photocatalytic activity of Ti_{1-x}V_xO₂ solid solution on the degradation of acetone.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 111, p. 199, 1997

ZALAZAR, C.S.; SATUF, M. L.; ALFANO O. M.; CASSANO, A.E. **Comparison of H₂O₂/UV and Heterogeneous Photocatalytic Processes for the Degradation of Dichloroacetic Acid.** *Environmental Science & Technology*. v. 42, p. 6198–6204, 2008.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂.** *Química Nova*, v. 21, nº 3, p. 319-25, 1998.