



DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA TETRACICLINA EM REATOR DE LEITO FIXO

Daniel Frederico Buth, Celso Camilo Moro, Marla Azario Lansarin

Laboratório de reatores, LARET

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: dfbuth@enq.ufrgs.br

Palavras-Chave: TiO₂, fotocatalise, tetraciclina.

Resumo: Estudos de degradação da tetraciclina foram realizados empregando TiO₂ (P-25-Degussa) impregnado em placas de vidro e submetidos à radiação ultravioleta. O processo foi realizado em um reator em batelada de vidro, encamisado, com controle da temperatura. A radiação ultravioleta foi obtida de lâmpadas de vapor de Hg com 125 W, modificadas. Nesses estudos variou-se a concentração inicial do substrato, o pH inicial do meio e a temperatura de reação. Os resultados foram avaliados medindo-se a constante aparente da taxa de degradação (*k*) a partir da medida de absorbância da tetraciclina remanescente na solução com o tempo de reação. Em todos os procedimentos a degradação da tetraciclina obedeceu a uma cinética de primeira ordem. Quanto menor a concentração inicial do substrato maior foi o valor de *k*. Por outro lado o valor de *k* aumentou com o aumento da temperatura e com o pH inicial do meio.

INTRODUÇÃO

A crescente produção de medicamentos assim como o 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 adequado dos resíduos industriais das indústrias farmacêuticas também servem para agravar esse problema.

Moléculas de fármacos possuem pouca biodegradabilidade, fazendo com que esses resíduos permaneçam nos meios naturais por muitos anos. 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 e MULLER, 1998). E por conseqüência, essas drogas voltam a ter contato com os seres humanos, através do consumo de águas tratadas. Essas substâncias que podem ser encontradas no meio ambiente em concentrações da ordem de µg L⁻¹ e ng L⁻¹ podem afetar principalmente as funções do sistema endócrino e são suspeitos de provocarem diversas doenças em seres humanos e animais (BILA e DEZOTTI, 2007). Por esse motivo, essas substâncias são chamadas de desreguladores endócrinos, e além de medicamentos, substâncias sintéticas

(pesticidas, policlorados, alquilfenóis, entre outras) e naturais (estrogênios naturais e fitoestrogênios) também se enquadram nesse grupo.

Um dos medicamentos de maior utilização são as tetraciclinas, **Figura 1**, que fazem parte de um grande grupo de antibióticos sintetizados naturalmente através da fermentação de determinados fungos ou mesmo obtida por processos semi-sintéticos. Sua utilização é de larga escala, pois, esta apresenta ação eficaz contra diversos microrganismos.

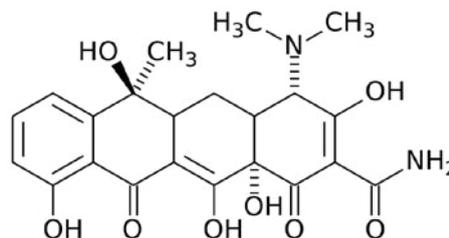


Figura 1. Estrutura química da tetraciclina (C₂₂H₂₄N₂O₈)

As técnicas empregadas atualmente nas estações de tratamento de esgoto (ETE) se mostram ineficazes para a remoção destas moléculas orgânicas complexas.

Para solucionar esse problema, é necessário o desenvolvimento e avaliação de novos processos de tratamento que envolvam a remoção ou destruição dessas substâncias. Uma das alternativas que visam esse objetivo são os Processos Oxidativos Avançados (POAs).



Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) englobam a classe de processos que utilizam o radical livre hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$) como agente oxidante para o tratamento de efluentes. De uma maneira geral, apesar da diferença existente entre esses processos, todos apresentam uma seletividade muito baixa, degradando assim 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.

Processos que utilizam suspensões de TiO_2 são experimentalmente muito trabalhosos, pois apresentam a necessidade de pós-tratamento (filtração, centrifugação, etc), para a separação dos produtos da reação e o óxido. A fixação do catalisador num suporte inerte torna a técnica mais prática (SANTANA *et al.*, 2003). O esquema geral de preparação de catalisadores suportados é constituído das seguintes etapas: preparação do suporte, impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989; CIOLA, 1981; RODRIGUES, 2007).

As principais variáveis que interferem nos processos de fotocatalise heterogênea e são importantes em seu estudo são: temperatura de operação, pH do meio reacional, intensidade de luz, concentração de poluentes e de catalisador, presença de contaminantes iônicos ou oxidantes adicionais, vazão do efluente, forma do reator, etc.

METODOLOGIA / MATERIAIS E MÉTODOS

Substratos e reagentes

Tetraciclina em pó fornecido pela Medicallis.

Dióxido de titânio (TiO_2) P-25, fabricado pela Degussa, com tamanho de partícula 30 nm e área superficial de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, com uma relação das estruturas cristalinas anatase: rutilo de 70:30.

Preparação do suporte e impregnação do TiO_2

O suporte escolhido para a impregnação do TiO_2 foram placas de vidro comum com dimensões de 4,5cm x 4,5cm x 3mm. A área superficial disponível para impregnação foi de $20,25 \text{ cm}^2$. Para melhorar a adsorção na superfície do suporte, este foi submetido á jateamento com partículas de vidro, criando assim uma superfície mais rugosa. Este procedimento confere uma melhor estabilidade ao conjunto suporte-catalisador, pois melhora a fixação do dióxido de titânio na superfície do vidro.

Após jateadas, as placas foram submetidas a um pré-tratamento. Estas foram deixadas em solução de NaOH concentrado (4 mol L^{-1}) durante 24 horas. Em seguida, após enxágüe com água corrente, as placas foram tratadas com HCl 2 mol L^{-1} por duas horas, e após novamente enxaguadas com água destilada e depois colocadas na estufa para secar.

Para impregnar o catalisador na superfície da placa, foi utilizado o método da suspensão. Foram utilizados 2 gramas de TiO_2 em 100 mL de água destilada e deionizada dispostos em um béquer de 250 mL. Essa solução foi agitada continuamente em um agitador magnético por 30 minutos de modo a promover uma completa homogeneização do meio. Em seguida as placas (6 unidades) foram dispostas em um recipiente com a região rugosa para cima. Em seguida, derramou-se a solução com o catalisador sobre as placas, e deixou-se o sistema em repouso por 30 minutos de modo a decantar o óxido sobre os suportes. Após esse período, as placas foram levadas à estufa para secagem durante aproximadamente 20 minutos. Depois se promoveu a calcinação dos suportes à 450°C em uma mufla durante 30 minutos. Após retirar o material da mufla, e este for deixado esfriando lentamente de modo a não haver choque térmico, repete-se essa mesma metodologia mais duas vezes. Assim obtém-se placas com três impregnações, número este considerado ideal pela literatura (RODRIGUES, 2007). Após esse procedimento, retirou-se o excesso de catalisador que ficou depositado nas laterais e na parte inferior da placa (partes não jateadas), de modo a não comprometer os resultados de adsorção e de degradação. As placas também foram pesadas para se obter a quantidade de dióxido de titânio depositada em sua superfície.

Câmara de irradiação

A câmara de irradiação onde foram realizados os experimentos fotocatalíticos é ilustrada na **Figura 2**.

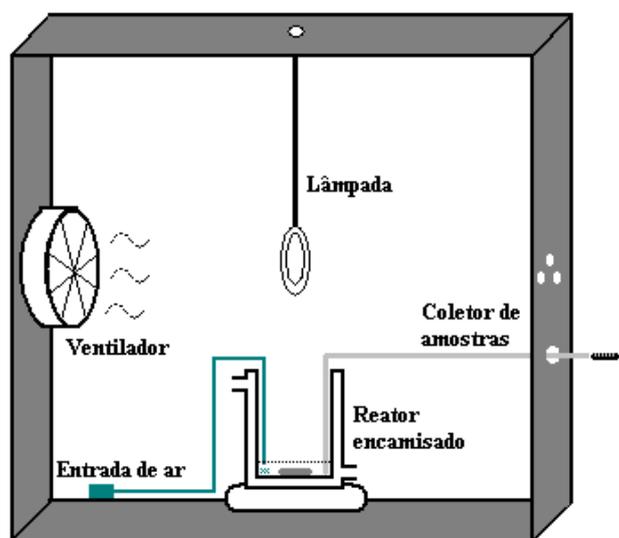


Figura 2. Esquema ilustrando a câmara de irradiação utilizada.

A câmara de irradiação consistiu em uma caixa de madeira, totalmente isolada 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. Isto tem 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 a aeração do sistema, sendo este disposto de tal maneira que fosse possível promover uma homogeneização ao meio, assim como promover uma vazão constante de ar de modo a fornecer a quantidade necessária de oxigênio para promover a oxidação da solução orgânica.

A temperatura do meio reacional foi sempre 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 eram coletadas do meio reacional por um sistema seringa-catéter nos intervalos de tempo determinados.

Preparo de soluções

As soluções de tetraciclina utilizadas foram preparadas em um 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.

Espectrofotometria no UV

As medidas de absorbância das soluções e das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro UV-1600 Pró-Análise. As cubetas utilizadas foram de quartzo, com um caminho óptico de 1 cm. Antes de todas as medidas, o equipamento era calibrado com uma amostra apenas com água deionizada. As leituras foram realizadas num comprimento de onda 357 nm. Todas as amostras eram retiradas do reator (aproximadamente 3 mL), analisadas no equipamento, e após voltavam para o sistema reacional. Para que fosse possível quantificar a concentração de tetraciclina presente nas amostras, foi montada uma curva de trabalho que apresentou a seguinte

equação:

$$\text{Abs} = 0,033 \times C \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \quad (\text{equação 1})$$

Reação fotocatalítica

Um experimento típico de fotocatalise realizado era executado seguindo uma série de etapas.

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. 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 TiO₂. 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 3 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.

Cinética de degradação da tetraciclina

A eficiência global de um processo fotocatalítico depende de vários parâmetros. Neste trabalho analisamos a influência de três parâmetros (temperatura do meio reacional, pH inicial da solução e concentração inicial de tetraciclina) objetivando uma otimização da degradação do poluente orgânico. Como um estudo complementar a este, também foram realizadas análises da interferência desses fatores na adsorção das moléculas do medicamento na superfície do catalisador suportado.

Os níveis estudados em cada um dos parâmetros selecionados estão descritos na **Tabela 1**.

Tabela 1. Níveis experimentais dos parâmetros analisados

| Parâmetro | Níveis |
|------------------------------------|-------------|
| Temperatura (°C) | 20, 30, 40 |
| pH inicial | 4, 6, 8, 10 |
| Concentração (mg L ⁻¹) | 10, 20, 30 |

Os demais parâmetros experimentais de grande



influência foram fixados e mantidos sempre constante em todos os experimentos, e seus valores estão demonstrados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Parâmetros fixos nos experimentos

| Parâmetro | Nível |
|--------------------------|--------------------------|
| Irradiação da lâmpada | 4,50 mW cm ⁻² |
| Volume do meio reacional | 100 mL |

A quantidade de catalisador utilizada dependeu da massa impregnada nas placas e sofreu pequenas variações. De uma maneira geral, foram selecionadas para os experimentos as placas que tiveram uma impregnação de dióxido de titânio entre 0,0480 e 0,0620 gramas.

Todos os experimentos foram avaliados quanto a sua atividade fotocatalítica, buscando encontrar os valores ótimos dos parâmetros que maximizassem a degradação da tetraciclina. Para que os resultados obtidos pudessem ser considerados reproduzíveis, as análises foram realizadas em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Tabela 3** a seguir mostra alguns valores de dados e resultados mais importantes provenientes dos experimentos realizados.

Tabela 3. Dados e resultados experimentais

| T (°C) | Variáveis pH inicial | Co (mg L ⁻¹) | k médio (min ⁻¹) | TiO ₂ ^(*) (g) | Q _{ads} média (mg g _{cat} ⁻¹) |
|--------|-------------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------------------|---|
| 20 | 4 | 30 | 0,00365 | 0,0569 0,0525 | 44,3237 |
| 20 | 6 | 30 | 0,0040 | 0,0503 0,0560 | 45,0484 |
| 20 | 8 | 30 | 0,00475 | 0,0509 0,0495 | 46,4814 |
| 30 | 4 | 30 | 0,00425 | 0,0566 0,0536 | 43,9998 |
| 30 | 6 | 30 | 0,00445 | 0,0585 0,0602 | 44,6741 |
| 30 | 8 | 30 | 0,0057 | 0,0480 0,0508 | 46,0088 |
| 40 | 4 | 30 | 0,00495 | 0,0526 0,0594 | 43,2853 |
| 40 | 6 | 30 | 0,00515 | 0,0617 0,0592 | 44,1117 |
| 40 | 8 | 30 | 0,00325 | 0,0555 0,0564 | 45,2251 |
| 30 | 10 | 30 | 0,0121 | 0,0577 0,0590 | |
| 30 | 8 | 10 | 0,0092 | 0,0518 0,0510 | |
| 30 | 8 | 20 | 0,00635 | 0,0577 0,0561 | |

(*) Massa de dióxido de titânio impregnada por placa.

Na **Tabela 3** os valores numéricos da constante

experimental de taxa de reação “k” é apresentado como o valor médio, obtido pela média aritmética entre os resultados obtidos nas duas reações experimentais com as mesmas características. O mesmo ocorre com os valores referentes à quantidade de tetraciclina adsorvida “Q_{ads}”.

De acordo com o resultados obtidos, todos os experimentos demonstraram que a reação de degradação de tetraciclina catalisada por dióxido de titânio é de primeira ordem em relação à concentração do medicamento. As correlações de todos os experimentos foram sempre próximas de 1.

Os experimentos realizados com um nível de pH igual 4, na verdade foram realizados em pH ≈ 4,25 que é o pH natural de uma solução com 30 mg L⁻¹. Isso foi feito para facilitar a análise dos dados experimentais.

O efeito da concentração inicial de tetraciclina sobre a taxa de degradação foi realizado utilizando três concentrações iniciais diferentes: 10; 20; 30 mg L⁻¹. A temperatura de operação desses experimentos foi mantida constante em 30°C e o pH 8. Os resultados estão apresentados na **Figura 3**.

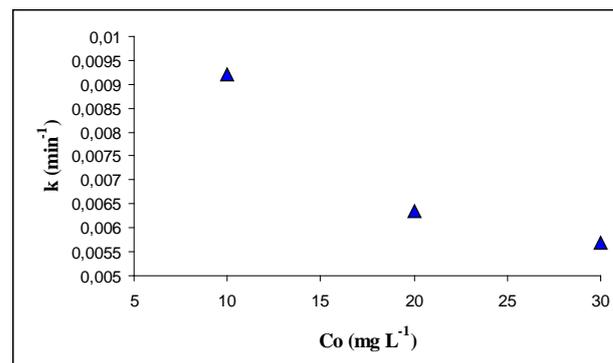


Figura 3. Degradação de tetraciclina para diferentes concentrações iniciais “Co”. T=30°C, pH=8.

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/H₂O, que em baixas concentrações do poluente, um maior número de moléculas de água é adsorvida nas partículas disponíveis do catalisador, produzindo um número maior de radicais hidroxilas, levando a um processo mais rápido de oxidação.

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

A **Figura 4** apresenta valores referentes dos experimentos em que houve a variação do pH inicial do meio. Esses testes foram realizados a uma temperatura fixa de 30°C com concentração inicial do fármaco em 30 mg L⁻¹.



Conforme pode ser visto, a taxa de reação é altamente influenciada pelo pH inicial do meio reacional. O maior valor da constante específica foi encontrado em um pH altamente básico, e seu valor numérico é praticamente o dobro do apresentado pelo experimento em que o pH inicial foi de 8. Em pH básico, a superfície do TiO_2 está carregada negativamente, e assim a adsorção do fármaco no catalisador apresenta uma maior facilidade, conforme será discutido mais adiante.

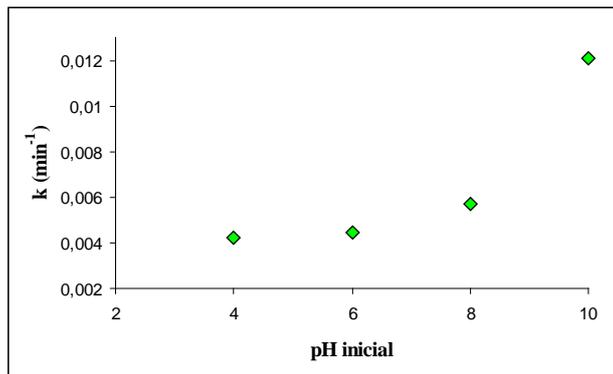


Figura 4. Degradação de tetraciclina para diferentes valores de pH iniciais do meio. T=30°C, pH=8.

Durante os procedimentos experimentais, foi percebido que o pH do meio reacional só variou durante o tempo de adsorção (escuro). Foi constatado que após atingir o equilíbrio de adsorção, o pH se mantinha inalterado, permanecendo assim até o final dos 60 minutos de reação. Em todos os testes, o pH inicial do meio sempre foi maior que o pH final do meio, constatando que conforme ocorria à adsorção do fármaco na superfície catalítica, o meio se tornava mais ácido.

Os experimentos cujos valores de pH inicial do meio foram de 10, apresentaram um comportamento diferente dos demais. A leitura no espectrofotômetro da solução padrão (30 mg L⁻¹, pH=10) apresentou uma absorbância de cerca de 0,100 unidades abaixo das demais medidas realizadas em outras soluções padrões utilizadas, cujos pHs variavam de 4-8. Porém, após o tempo de adsorção de 40 minutos, o pH do meio reacional baixou para 7,70 permanecendo invariável nesse valor até o final da reação. Percebeu-se também que essa mudança de comportamento ocorreu em valores de pH superiores a 8,5, pois nesse ponto houve uma mudança perceptível na coloração da solução. Como para se calcular o valor de k, é utilizado o valor de Co, que equivale à concentração do meio após o atingimento do equilíbrio de adsorção (antes do início da irradiação com a lâmpada), pode-se aplicar a mesma manipulação matemática a esse experimento. Porém, para um estudo da quantidade de fármaco adsorvida durante o escuro, não se pode chegar a um valor confiável. Segundo KLAJN, 2007 a tetraciclina quando em solução básica, sofre um ataque de átomos alcalinos no 11° carbono de sua estrutura, transformando-se em uma molécula de iso-tetraciclina. Essa mudança provoca um novo comportamento da solução, que muda seu espectro de absorbância, cujo novo pico apresentado foi de $\lambda=379$ nm,

diferente do pico apresentado para as demais soluções padrões de tetraciclina, que foram de $\lambda=357$ nm. Assim, as medidas das soluções padrões utilizadas para estes testes (pH=10) ficaram em valores muito abaixo (medidas realizadas em $\lambda=357$ nm) das encontradas nos demais experimentos realizados em pH inferiores a 8,50.

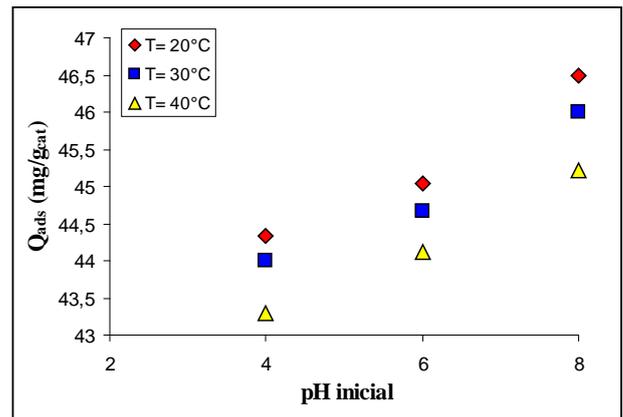


Figura 5. Adsorção de tetraciclina em diferentes temperaturas e pH inicial do meio reacional.

A Figura 5 mostra os resultados experimentais obtidos para o estudo da quantidade de fármaco adsorvida por grama de catalisador impregnado. Todas essas medidas foram obtidas durante o período de escuro das reações. Os valores de Q_{ads} apresentados são médias simples obtidas a partir dos experimentos realizados sob as mesmas condições operacionais.

Conforme pode ser visto, a temperatura afeta a quantidade de tetraciclina adsorvida de maneira inversa. Tal fato ocorre devido a que os processos de adsorção física possuem baixa energia de ligação e, portanto com o aumento de temperatura ocorre uma diminuição do número de moléculas adsorvidas.

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 em pHs iniciais de 8. Esse comportamento ocorre devido à natureza química do catalisador e da tetraciclina. A maior facilidade de adsorção em pHs básicos decorre da combinação das cargas negativas existentes no catalisador e pelas cargas positivas existentes nas moléculas de tetraciclina quando em solução aquosa.

Conforme já visto, os experimentos em pH 10 não puderam ser utilizados no estudo da adsorção por apresentarem mudanças nas características da solução de tetraciclina. Assim, não se pode comprovar até que ponto o aumento do pH atua positivamente na adsorção das moléculas do fármaco.

A Figura 6 mostra os resultados obtidos para experimentos diversos em que foram variados dois parâmetros (temperatura e pH inicial do meio) de maneiras independentes.

Os valores da constante experimental de taxa de reação apresentados nessa figura são médias simples dos



experimentos realizados em duplicata para condições idênticas de operação.

Graficamente, pode ser visto, que os pontos experimentais que apresentam uma maior inclinação foram os obtidos para os níveis 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 níveis dos dois parâmetros variados nesses experimentos.

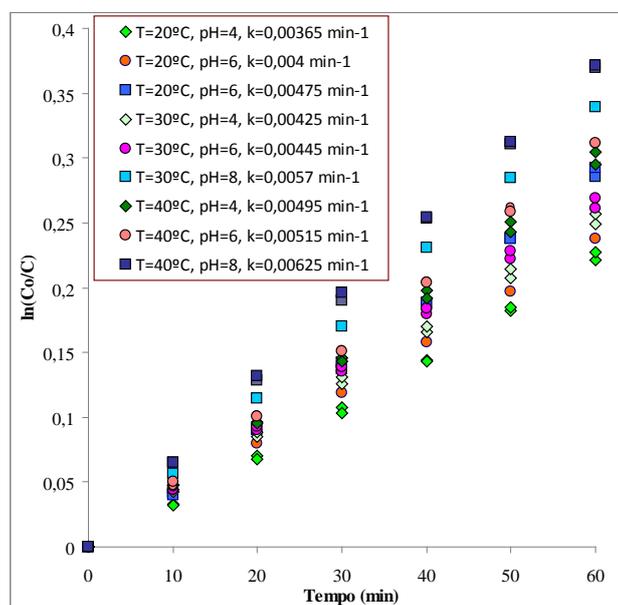


Figura 6. Determinação da constante da taxa experimental de degradação de tetraciclina para diferentes níveis de temperatura e pH inicial do meio (Concentração inicial de tetraciclina: $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$).

Nos experimentos realizados na temperatura de 40 °C e pH inicial do meio de 8, constatou-se um desaparecimento de aproximadamente 37% da concentração inicial de tetraciclina na solução final do reator (considerando adsorção + degradação). Já para os experimentos realizados à 20°C e pH inicial de 4, o valor apresentado foi inferior (27%). Os demais experimentos apresentaram percentagens intermediárias a estas.

Conforme pode ser visto, o aumento do pH inicial do meio atua positivamente para o aumento da adsorção das moléculas de tetraciclina na superfície do catalisador, e também para o aumento da taxa de degradação do fármaco. Esse aumento de degradação ocorre, pois durante o tempo de adsorção, o dióxido de titânio captura as hidroxilas do meio. Assim, a partir do momento em que se inicia a irradiação do sistema, serão formados na superfície do catalisador os radicais hidroxilas ($^{\circ}\text{OH}$), que por serem muito reativos irão atacar o anel aromático do antibiótico, promovendo a sua mineralização em compostos bem menos complexos. Essa captura de hidroxilas, é o motivo que faz o meio reacional apresentar valores menores de pH após o tempo de escuro.

Quando analisamos a atuação da temperatura,

vemos que há uma menor quantidade de moléculas adsorvidas no catalisador para altas temperaturas. Porém, a taxa de degradação segue um ritmo contrário, o que acarreta em um aumento no desaparecimento da tetraciclina do meio reacional. Um dos motivos que levam a essa relação, é a facilidade de desorção 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 após a quebra no sítio ativo, gera uma desorção mais lenta dos produtos, ocasionando um problema de transferência de massa na superfície do catalisador. Por isso temos uma menor degradação ocorrendo nessas condições.

CONCLUSÃO

As moléculas de tetraciclina podem ser degradadas por fotocatalise heterogênea, utilizando como catalisador o dióxido de titânio. A utilização do catalisador depositado sobre as placas de vidro pode gerar um grande ganho ao processo, evitando etapas posteriores de tratamento.

Em todos os experimentos realizados, a degradação da tetraciclina respeitou a uma cinética de primeira ordem.

As degradações podem ocorrer em várias condições operacionais de temperatura, pH inicial do meio e concentração inicial do fármaco. Mais em geral, ocorre à maximização do desaparecimento da tetraciclina em condições superiores de temperatura e pH inicial do meio. Em relação à concentração inicial de tetraciclina no meio reacional, comprovou-se que em menores níveis, há uma maior taxa cinética de degradação. Dentre os níveis pesquisados, não foi possível encontrar as condições ótimas para o processo.

BIBLIOGRAFIA

- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente.** *Química Nova*, Vol. 30, Nº. 3, 651-666, 2007.
- BUSER, H. R.; MULLER, M. D. **Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibrilic Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea.** *Environ. Sci. Technol.* v.32, p. 188-192, 1998
- CHEN, D.; RAY, A. K. **Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO_2 suspension.** *Water Research*, v.32, nº11, p. 3223-3234, 1998
- CIOLA, R.; **Fundamentos da catálise.** 1ª ed. Editora da Universidade de São Paulo, 337 p., 1981.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



VII-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

21, 22 E 23 DE OUTUBRO DE 2008

Heterogénea. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 352 p., 1989

KLAJN, R. 2007 **Chemistry and chemical biology of tetracyclines.** Institute of Organic Chemistry, PAN, Warsaw, Poland, 2007 disponível em:
<<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/tetracycline/tetracycline.htm>>

PEIRÓ, A. M.; AYLLÓN, J. A.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. **TiO₂-photocatalysed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds.** *Applied Catalysis B: Environmental.*, v.30, p. 359-373, 2001

RODRIGUES, M. M. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro.** Dissertação de mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007

SANTANA, H.; BONANCÊA, E.; TAKASHIMA, K. **Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeitos de diferentes parâmetros experimentais.** *Química Nova*, Vol. 26, Nº. 6, 807-811, 2003.

TAFFAREL, S. R. **Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa.** Dissertação de mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007

VIDAL, A.; HERRERO, J.; ROMERO, M., SANCHES, B.; SANCHES, M. **Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO₂ aqueous suspensions.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.79, p.213-219, 1994