



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**CRISTIANO RÉGIS FREITAS DE BRITO**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA ASSOCIADA À ADSORÇÃO EM CERÂMICA  
MODIFICADA PARA REMOÇÃO DE CIPROFLOXACINO**

**Fortaleza**  
**2013**

**CRISTIANO RÉGIS FREITAS DE BRITO**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA ASSOCIADA À ADSORÇÃO EM CERÂMICA  
MODIFICADA PARA REMOÇÃO DE CIPROFLOXACINO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

**Orientador: Prof. Dr. José Capelo Neto**

**Fortaleza**

**2013**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA ASSOCIADA À ADSORÇÃO EM CERÂMICA  
MODIFICADA PARA REMOÇÃO DE CIPROFLOXACINO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: \_\_/\_\_/\_\_.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. José Capelo Neto (Orientador)  
Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. João José Hiluy Filho  
Departamento de Engenharia Química  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque  
Departamento de Química e Meio Ambiente  
Instituto Federal do Ceará

*À minha família e amigos, meu porto seguro.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço ao grande Criador que olha por mim e me cobre de bênçãos todos os dias;

Aos meus pais, Claudio e Edinarda, pelo porto seguro, pelo apoio, pela confiança, pelo amor e dedicação desses tantos anos;

Aos meus irmãos, Ítala e Claudio Filho, minhas pequenas princesas, Grazielle e Náthaly, e aos familiares pelo conforto do seio do lar;

Ao meu orientador e mestre, José Capelo Neto, pela preciosa dedicação, orientação e aprendizagem;

Aos grandes parceiros de laboratório Ismael, Ivinne, Igor, Ana Zélia, Ticiane, Rhayam, Larissa e Ticiane, pela enorme ajuda e momentos de descontração ao longo da jornada;

Às minhas amigas ajudantes Thaís e Jolita, pelo suporte;

Aos amigos de sempre, Julianne, Carol, Regiane, Daniel, Ticiane, Humberto, João, Mário, Rafael, Anderson e Samara pela amizade que nem o tempo e nem a distância irão apagar;

Aos novos, porém, grandes amigos que conquistei durante o período do mestrado Fernando, Ivan, Renato, Mauro, Luiz e Marcos pela amizade, força e confiança de sempre;

Aos professores do curso de Mestrado em Saneamento Ambiental da UFC, pela inestimável contribuição na vida acadêmica e futuro profissional.

*“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é boa demais pra ser apenas insignificante.”*

Autor Desconhecido.

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo do tratamento de efluente sintético contendo o fármaco ciprofloxacino, antibiótico mundialmente utilizado, através de processos de fotocatalise em fase heterogênea e adsorção em cerâmica modificada com dióxido de titânio. Primeiramente, foram testados vidro, alumínio e cerâmica como meios suportes para o  $\text{TiO}_2$  (fotocatalisador) sendo posteriormente realizadas corridas de remoção do fármaco em reator semicontínuo. A cerâmica foi escolhida como melhor meio suporte já que apresentou melhor resistência e maior remoção do fármaco devido aos processos adsorptivos inerentes ao material. Fez-se necessário o estudo das propriedades cinéticas da adsorção, bem como simulações computacionais para avaliar o processo combinado fotocatalise/adsorção. Foram estudadas as variáveis de processo: concentração inicial, vazão, potência de radiação ultravioleta e temperatura de sinterização da cerâmica. Constatou-se que o processo de fotocatalise, em todos os meios suportes, seguia uma cinética de primeira ordem, onde a remoção média para o vidro, o alumínio e a cerâmica foram, respectivamente, 70,7%, 57,4% e 93,5%. O processo de adsorção da cerâmica obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem para as duas temperaturas de sinterização testadas (550 e 700°C) e as isotermas foram melhores ajustadas ao modelo de Langmuir. Dentre as condições estudadas, as que atingiram maiores remoções foram vazão de 17,5 L.h<sup>-1</sup>, concentração de 25 mg.L<sup>-1</sup> (baixa), utilização de 4 lâmpadas (potência de 36W) e temperatura de sinterização de 550°C. Foi encontrado ainda, que para a temperatura de sinterização de 550°C o processo de difusão intrapartícula é considerado limitante, o mesmo não acontecendo para a cerâmica sinterizada a 700°C. Na avaliação do processo combinado fotocatalise/adsorção, os resultados indicaram que a adsorção mostrava forte tendência de queda na eficiência em corridas consecutivas, devido, provavelmente, à saturação dos sítios ativos (adsorção), porém o processo de fotocatalise auxiliava na remoção de parte do fármaco adsorvido mantendo a eficiência aproximadamente constante. As simulações computacionais estimaram que a fotocatalise sozinha promovia remoção de 30,5% e 23% da concentração total do ciprofloxacino, para as Cerâmicas 550 e 700, respectivamente.

**Palavras-chave:** Adsorção, Cerâmica, Ciprofloxacino, Fotocatalise, Dióxido de Titânio.

## ABSTRACT

This work presents a study of the physical-chemical removal of ciprofloxacin, an antibiotic used worldwide, from a synthetic effluent, through processes of heterogeneous photocatalysis and adsorption in ceramics modified with titanium dioxide. First of all, it was tested glass and aluminum pallets and ceramics spheres as TiO<sub>2</sub> (photocatalyst) support and carried out runs in semi continuous reactor to evaluate the compound removal. The ceramics were found to be the best substrate for TiO<sub>2</sub> due to its adsorptive and mechanical properties, making it necessary to study adsorption characteristics as well as computational simulations to evaluate the combined process. The following process variables were studied: initial concentration, inlet flow, UV radiation potency and sintering temperature of the ceramic. It was found that the average ciprofloxacin removal by glass, aluminum and ceramic were, respectively, 70.7%, 57.4% and 93.5%, and heterogeneous photocatalysis process followed a first order kinetic in all of them. In the study of adsorption properties of the ceramics, it was found that the data best fitted to the model of pseudo first order kinetic for both sintering temperatures (550°C and 700°C). Among the evaluated conditions, the ones which resulted in higher removals were: inlet flow of 17.5 L.h<sup>-1</sup>, initial concentration of 25 mg.L<sup>-1</sup> (low concentration), using 4 UV lamps (potency of 36 W) and sintering temperature of 550°C. In the adsorption process, the results showed that the intra particle diffusion was the limiting step in the adsorption of ciprofloxacin in the ceramics sintered at 550°C, but it is not for the ceramic sintered at 700°C. In the evaluation of the combined process (photocatalysis and adsorption) the results indicated that the adsorption showed a significant decrease in the removal efficiency for consecutive runs, due probably to the saturation of the active sites. However, photocatalysis process acts degrading the adsorbed ciprofloxacin, maintaining the removal efficiencies almost constants. The computational simulations estimated that the photocatalysis itself provided around 30.5% and 23% removal (from the total concentration), for the Ceramics 550 and Ceramics 700, respectively.

**Keywords:** Adsorption, Ceramics, Ciprofloxacin, Photocatalysis, Titanium Dioxide.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Exemplos de precursores dos Processos Oxidativos Avançados.....	5
Figura 2 –	Comparação entre uma reação catalisada e um processo de fotocatalise.....	6
Figura 3 –	Esquema simplificado da degradação fotocatalítica.....	8
Figura 4 –	Vista superior de um reator fotocatalítico onde as chicanas são feitas de material condutor de luz.....	10
Figura 5 –	Vista lateral de um reator fotocatalítico multitubular onde os tubos são cobertos de catalisador.....	10
Figura 6 –	Gráfico dos tipos de isothermas de adsorção.....	17
Figura 7 –	(a) Vista Lateral da estrutura suporte do sistema mostrando os reatores eletrônicos e o cilindro de alumínio; (b) Corte do cilindro de alumínio mostrando o reator de quartzo e as lâmpadas; (c) vista superior do cilindro de alumínio contendo o reator de quartzo e seu suporte e as lâmpadas.....	21
Figura 8 –	Faixa de comprimento de onda da lâmpada UV Philips modelo Actinic BL PL-S 9W/10/2P 1CT, utilizada na pesquisa.....	22
Figura 9 –	Esquema de um reator onde se processa o decaimento de um substrato “A”.....	23
Figura 10 –	Sistema reacional utilizado.....	24
Figura 11 –	Fluxograma da estratégia de operação do sistema.....	26
Figura 12 –	Lâminas de vidro normal (acima) e após lixamento (abaixo).....	28
Figura 13 –	<i>Pallets</i> de vidro (a) e de alumínio (b).....	28
Figura 14 –	Relação esfericidade ( $\phi$ ) versus porosidade do meio.....	29
Figura 15 –	Ambiente computacional do <i>software</i> FAST 2.1Beta.....	33
Figura 16 –	Temperatura ao longo de uma corrida.....	36

Figura 17 – Remoção do ciprofloxacino utilizando vidro como meio suporte para o TiO <sub>2</sub> .....	37
Figura 18 – Cinética de remoção do fármaco utilizando alumínio como meio suporte.....	38
Figura 19 – Cobertura do dióxido de titânio em alumínio antes e depois das corridas no reator.....	38
Figura 20 – Cinética de remoção do fármaco utilizando cerâmica como meio suporte.....	39
Figura 21 – Gráfico da corrida com UV e sem TiO <sub>2</sub> .....	42
Figura 22 – Gráfico da corrida em presença de catalisador e sem radiação UV.....	42
Figura 23 – Efeito da vazão na cinética do processo.....	43
Figura 24 – Efeito da concentração de ciprofloxacino na cinética do processo.....	44
Figura 25 – Corrida com concentração inicial de ciprofloxacino de 300 mg.L <sup>-1</sup> ao longo do tempo.....	45
Figura 26 – Efeito da intensidade da radiação UV na cinética do processo.....	46
Figura 27 – Média das cinéticas de adsorção de ciprofloxacino em cerâmica sinterizada à temperatura de 550°C.....	48
Figura 28 – Média das cinéticas de adsorção de ciprofloxacino em cerâmica sinterizada à temperatura de 700°C.....	48
Figura 29 – Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para as cerâmicas 550 e 700, respectivamente.....	50
Figura 30 – Ajuste não-linear de pseudo-primeira ordem para as Cerâmica 550 (azul) e 700 (vermelho), respectivamente.....	50
Figura 31 – Isotermas de adsorção para as Cerâmicas 550 e 700, respectivamente.....	52
Figura 32 – (a) Ajuste linear da isoterma de Langmuir; (b) Ajuste não-linear e sua	

	equação geradora.....	53
Figura 33 –	Gráfico do processo combinado de adsorção e fotocatálise na Cerâmica 550, ao longo de 4 corridas, na ausência de radiação.....	55
Figura 34 –	Gráfico do processo combinado de adsorção e fotocatálise na Cerâmica 7000, ao longo de 4 corridas, na ausência de radiação.....	56
Figura 35 –	Gráfico do processo combinado de adsorção e fotocatálise na Cerâmica 550, ao longo de 4 corridas, na presença de radiação.....	56
Figura 36 –	Gráfico do processo combinado de adsorção e fotocatálise na Cerâmica 700, ao longo de 4 corridas, na presença de radiação.....	57
Figura 37 –	Gráfico da simulação para predição do coeficiente de difusão para as Cerâmicas 550 e 700, respectivamente.....	58
Figura 38 –	Gráfico dos ajustes por simulação das corridas com Cerâmica 550 com e sem radiação UV, respectivamente.....	59
Figura 39 –	Gráfico dos ajustes por simulação das corridas com Cerâmica 700 com e sem radiação UV, respectivamente.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Comparação entre o modo de utilização do TiO <sub>2</sub> em sistemas fotocatalíticos.....	13
Tabela 2 –	Variação dos parâmetros operacionais.....	30
Tabela 3 –	Volume de vazios do leito empacotado e seus respectivos tempos adimensionais, $\sigma$ , para cada um dos meios suportes.....	35
Tabela 4 –	Resultados dos ajustes aos modelos de ordem zero e primeira e segunda ordem.....	40
Tabela 5 –	Valores das constantes cinéticas de primeira ordem encontradas na literatura.....	41
Tabela 6 –	Efeito da intensidade de radiação UV na constante de velocidade.....	46
Tabela 7 –	Coefficientes obtidos com os ajustes das cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	49
Tabela 8 –	Coefficientes obtidos com a regressão linear dos dados de $Q \times t^{1/2}$ .....	51
Tabela 9 –	Coefficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para as cerâmicas...	52
Tabela 10 –	Valores de $Q_{máx}$ encontrados na literatura para adsorção de ciprofloxacino.....	54
Tabela 11 –	Remoção do ciprofloxacino ao longo das corridas consecutivas.....	57
Tabela 12 –	Resultados dos parâmetros $D_s$ e $Q_{máx}$ encontrados por simulação, para a Cerâmica 550.....	60
Tabela 13 –	Resultados dos parâmetros $D_s$ e $Q_{máx}$ encontrados por simulação, para a Cerâmica 700.....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**bc** – banda de condução

**bv** – banda de valência

**CAGECE** – Companhia de Água e Esgoto do Ceará

**Cipro** – Ciprofloxacino

**DQO** – Demanda Química de Oxigênio

**HSDM** – *Homogeneous Surface Diffusion Model*

**POA** – Processos Oxidativos Avançados

**rpm** – rotações por minuto

**SEMACE** – Superintendência Estadual do Meio Ambiente (Ceará)

**TDH** – Tempo de Detenção Hidráulica

**UV** – Ultravioleta (radiação)

**UV-Vís** – Região que abrange parte do ultravioleta e visível

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS</b>	
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
<b>CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
3.1 Processos oxidativos avançados (POA's).....	4
3.2 Fotocatálise Heterogênea.....	6
3.2.1 Mecanismos.....	7
3.2.2 Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	9
3.2.3 Reatores fotocatalíticos.....	9
3.2.4 Radiação UV.....	12
3.3 Imobilização de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	12
3.4 Fundamentos da adsorção.....	14
3.4.1 Modelos cinéticos de adsorção.....	15
3.4.2 Isotermas de adsorção.....	17
3.4.3 Adsorção em cerâmicas.....	19
<b>CAPÍTULO 4 – MATEIRAIS E MÉTODOS</b>	
4.1 Estrutura e sistema reacional.....	21
4.2 Reator e estratégia de operação.....	22
4.2.1 Reator semicontínuo de leito fixo de fluxo tubular ascendente.....	22
4.2.2 Modelagem matemática do reator de leito fixo semicontínuo: tempo de detenção hidráulica.....	23
4.2.3 Estratégia de operação.....	25
4.2.4 Método Analítico.....	26
4.3 Estudo preliminar dos meios suportes e otimização dos parâmetros.....	27
4.3.1 Estudo preliminar dos meios suportes.....	27
4.3.2 Fixação do TiO <sub>2</sub> .....	29
4.3.3 Otimização dos parâmetros.....	30
4.4 Adsorção em Cerâmica.....	31
4.4.1 Cinéticas de adsorção.....	31
4.4.2 Isotermas de adsorção.....	32

4.5 Processo combinado de fotocatalise e adsorção em leito fixo: Corridas e Simulação.....	31
---	----

## **CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

5.1 Fixação do TiO <sub>2</sub> .....	35
5.2 Determinação do tempo de detenção.....	35
5.3 Avaliação fotocatalítica dos meios suportes.....	36
5.3.1 Vidro.....	37
5.3.2 Alumínio.....	38
5.3.3 Cerâmica.....	39
5.4 Determinação das melhores condições operacionais.....	41
5.4.1 Observações preliminares.....	41
5.4.2 Efeito da vazão: Limitação pela transferência de massa.....	43
5.4.3 Efeito da concentração do fármaco.....	44
5.4.4 Efeito da intensidade de radiação UV.....	45
5.5 Adsorção em cerâmica.....	47
5.5.1 Temperaturas de sinterização.....	47
5.5.2 Cinéticas de adsorção.....	47
5.5.3 Isotermas de adsorção.....	51
5.6 Processo combinado de fotocatalise e adsorção em leito fixo: Corridas e Simulação.....	55
5.6.1 Corridas.....	55
5.6.2 Simulações.....	58

## **CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

6.1 Escolha do meio suporte e Otimização dos Parâmetros.....	63
6.2 Adsorção em Cerâmica.....	64
6.3 Processo combinado de fotocatalise e adsorção em leito fixo: Corridas e Simulação.....	65

## **CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 67**

## **ANEXO A..... 76**

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A implantação do pólo farmacêutico no Estado do Ceará trará consigo oportunidades de crescimento local, principalmente, com a geração de empregos. Porém, seus resíduos, se não devidamente tratados, poderão gerar impactos no meio ambiente devido a grande quantidade de poluentes produzidos. Assim, efluentes da indústria farmacêutica podem constituir um problema ambiental, contaminando inclusive corpos d'água utilizados para o abastecimento humano e para outros fins.

Dentre os fármacos amplamente produzidos por indústrias farmacêuticas está o ciprofloxacino. Este composto é um antibiótico utilizado no mundo todo para o tratamento de diversas infecções bacterianas, tanto em humanos quanto em animais. Fontes significativas de contaminação de águas residuais com este fármaco incluem os fabricantes de medicamentos e os hospitais (BHANDARI *et al.*, 2008). Além disso, a metabolização incompleta do ciprofloxacino em seres humanos e a inadequada disposição final no sistema de esgotamento sanitário dos lotes vencidos ou não utilizados contribuem para a contaminação dos recursos hídricos.

Assim, em estações de tratamento de efluentes convencionais, o fármaco é apenas parcialmente removido podendo atingir os ecossistemas aquáticos, mananciais e as fontes de abastecimento humano. Bhandari *et al.* (2008) e Carmosini e Lee (2009) reportaram concentrações de ciprofloxacino de até  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  em águas superficiais. Desta forma, para o tratamento de efluentes contaminados com micropoluentes oriundos da indústria farmacêutica é propícia a utilização de tecnologias que removam ou oxidem tais compostos (STASINAKIS, 2008), como os processos oxidativos avançados (POA) e a adsorção, respectivamente.

Dentre os POA, um dos processos mais utilizados é a fotocatalise heterogênea. Este é um processo através do qual pode-se mineralizar compostos orgânicos ou transformá-los em compostos menos reativos (ANDREOZZI *et al.* 1999), através da incidência de radiação ultravioleta (UV) na presença de um semicondutor (fotocatalisador). Ressalta-se que muitos pesquisadores têm adotado o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador (MILLS, WORSLEY e DAVIES, 1994; AMAR, 2007; JAIN e SIKARWAR, 2008; KIM, PARK e YOON 2008; HÄNEL *et al.*, 2010).

Vega (2009) relata que a utilização de reatores para a degradação fotocatalítica



apresentam bons resultados apenas em pequenas escalas, uma vez que o aumento de escala destes equipamentos acarreta vários problemas como a escolha das fontes artificiais de radiação, transmitância e homogeneidade da luz ultravioleta no meio fluido e sólido, limitações de transferência de massa, reciclo e/ou imobilização das partículas de catalisador ou meio-suporte utilizado. Essas limitações de ordem tecnológica ainda demandam desenvolvimento de estudos e tecnologias para a implementação deste processo em grandes escalas, prova disto, é a quase inexistência de plantas piloto utilizando esta tecnologia (RAY e BEENACKERS, 1998). Portanto, verifica-se a necessidade de direcionamento das pesquisas visando resolver alguns destes problemas.

Uma das variáveis que tem grande influência no processo é a forma de utilização do dióxido de titânio. Como este óxido trata-se de um pó finamente dividido, pode-se utilizá-lo imobilizado em uma matriz ou livre em suspensão. Contudo, o uso do dióxido de titânio em suspensão exige um tratamento posterior para separar o catalisador do efluente final, aumentando os custos operacionais devido o requerimento de membranas para filtração, bem como limita-se a capacidade de uso do mesmo. Assim, acredita-se ser mais promissor o uso do  $\text{TiO}_2$  na forma imobilizada em uma matriz, como, vidro (MILLS, WORSLEY e DAVIES, 1994; LEE e CHO, 2001; SHEN *et al.*, 2012), alumínio (LIM, LYNCH e IN, 2009; LOPEZ *et al.*, 2013) e cerâmica.

Saleiro *et al.* (2010) utilizou cerâmica como suporte para o semi-condutor  $\text{TiO}_2$ . A cerâmica, além de servir como meio suporte, pode gerar uma remoção da substância através do processo de adsorção, podendo incrementar a remoção do fármaco em estudo. Assim, a utilização da cerâmica como meio suporte para o dióxido de titânio nos processos de fotocatalise, poderia resolver um dos maiores problemas desta tecnologia e torná-la viável do ponto de vista técnico.

## **CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar a remoção do fármaco ciprofloxacino de efluente sintético através do processo de fotocatalise heterogênea, em reator semicontínuo, utilizando dióxido de titânio suportado em uma cerâmica de origem caulínica.

### **2.2 Objetivos Específicos**

1. Comparar a eficiência de remoção do ciprofloxacino utilizando-se cerâmica, vidro e alumínio, para a fixação do dióxido de titânio.
2. Avaliar a influência da adsorção do ciprofloxacino na cerâmica, realizando estudos de cinéticos de equilíbrio de adsorção;
3. Verificar a melhor temperatura para sinterização da argila em função da eficiência de remoção do ciprofloxacino;
4. Realizar estudos de remoção do ciprofloxacino em reatores semicontínuo;
5. Realizar simulações computacionais do funcionamento do sistema reacional com o Modelo de Difusão em Superfícies Homogêneas afim de estimar os parâmetros de difusão de massa bem como avaliar os efeitos sinérgicos fotocatalise e da adsorção na remoção do fármaco estudado.

## CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Processos oxidativos avançados (POA's)

Os processos oxidativos avançados (POA) são, em geral, caracterizados por uma particularidade química comum: aproveitam-se da reatividade elevada de radicais hidroxilas livres ( $\text{OH}^\bullet$ ) para conduzir processos de oxidação, através do qual se pode mineralizar compostos orgânicos ou transformá-los em compostos menos reativos (ANDREOZZI *et al.* 1999). Os radicais hidroxilas livres ( $\text{OH}^\bullet$ ) são efetivos em destruir matéria orgânica por que são eletrófilos altamente reativos que se ligam rápida e não seletivamente com quase todos os compostos orgânicos ricos em elétrons (STASINAKIS, 2008). Este radical livre possui potencial de oxidação de 2,33 V e apresenta taxas de oxidação mais rápidas do que oxidantes convencionais como o peróxido de hidrogênio e o permanganato de potássio (GOGATE e PANDIT, 2004).

Processos oxidativos avançados têm sido amplamente investigados para o tratamento de água contendo microcontaminantes, como desreguladores endócrinos (PARDESHI e PATIL, 2009; ROSENFELDT *et al.*, 2007) e efluentes com teores de compostos orgânicos recalcitrantes como pesticidas (FRESNO *et al.*, 2005; VULLIET *et al.*, 2002), surfactantes (SIMONSEN *et al.* 2010), corantes (JAIN e SIKARWAR, 2008; SILVA *et al.*, 2008) e fármacos (BRITO, MELO e CAPELO NETO, 2012; BHANDARI *et al.*, 2008).

Andreozzi *et al.* (1999) lista os principais processos oxidativos avançados utilizados para a purificação e recuperação de água: processos *Fenton* ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ ) assistidos ou não por radiação UV-Vis ( $\lambda \geq 300$  nm), sistemas com ozônio e fotocátalise. São usadas muitas variações de cada um desses processos. A Figura 1 mostra os principais precursores da formação dos radicais hidroxilas livre.

Figura 1 – Exemplos de precursores dos Processos Oxidativos Avançados.

- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$  (Fenton)
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+}) / \text{UV}$  (Foto-Fenton)
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$  - Oxalato
- $\text{TiO}_2 / \text{UV} / \text{O}_2$  (Fotocalálise)
- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$  (Ozônio)
- $\text{O}_3 / \text{UV}$
- $\text{Mn}^{2+} / \text{Ácido Oxálico} / \text{O}_3$
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$

Fonte: Adaptado de ANDREOZZI *et al.*, 1999.

Os processos *Fenton* constituem uma maneira simples de produzir radicais  $\text{OH}^\bullet$ , sem necessidade de reagentes caros ou aparatos altamente tecnológicos. A produção dos agentes oxidantes é realizada através da adição de peróxido de hidrogênio a sais de ferro sem ou com auxílio de radiação ultravioleta, como mostram as Equação 1 e Equação 2, respectivamente:



Como vantagens do processo *Fenton* apresentam-se a abundância do material, a ausência de toxicidade, a facilidade de manipulação e a segurança ambiental do peróxido de hidrogênio.

Em geral, em POA que utilizam ozônio estão associados outros elementos para promover a decomposição do ozônio aos radicais oxidantes, como peróxido de hidrogênio e/ou radiação UV, bem como sais de manganês e ácido oxálico (CHIN e BÉRUBÉ, 2005).

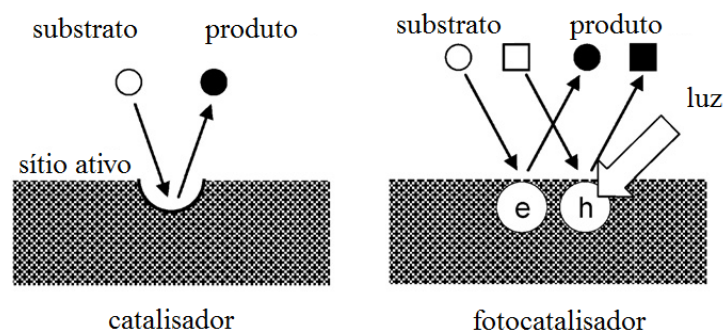
Outra categoria de POA são os processos que envolvem a fotocatalálise, em que usam-

se catalisadores semicondutores para promover a formação dos agentes oxidantes através da incidência de radiação, em geral, ultravioleta.

### 3.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea baseia-se na ativação de um material semiconductor através da irradiação de luz UV, visível ou infravermelha, excitando elétrons que migram da banda de condução para a banda de valência, criando pares elétrons-lacuna que são os precursores da formação de radicais oxidantes (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000). As diferenças básicas entre reações catalisadas e um processo de fotocatalise são ilustradas na Figura 2.

Figura 2 – Comparação entre uma reação catalisada e um processo de fotocatalise.



Fonte: Adaptado de OHTANI, 2010.

Apesar das limitações tecnológicas atuais do processo de fotocatalise heterogênea, podem ser enxergadas várias aplicações para o do saneamento ambiental, principalmente para purificação de água e tratamento de efluentes (AUGUGLIARO *et al.*, 2006).

No abastecimento de água, por exemplo, existe um grande problema que vem sendo alvo de estudos nos anos recentes. A captação de água, na maioria das regiões do planeta, é realizada em mananciais superficiais que são passíveis de contaminação por diversos agentes. Um desses agentes são as cianobactérias ou algas azuis. Estes microorganismos, que são encontrados em grande parte das águas de superfície, produzem compostos altamente tóxicos, as cianotoxinas, que atuam no sistema nervoso central e podem levar à morte (VINCENT, 2009). A fotocatalise heterogênea possui capacidade de reagir tanto com as espécies microbianas (ação desinfetante) quanto com seus metabólitos orgânicos. A técnica de

fotocatálise pode ser utilizada para o (pré)tratamento de águas para abastecimento visando diminuir a quantidade de cianobactérias e suas toxinas e diminuir os riscos à saúde da população.

Os efluentes das indústrias alimentícias e têxteis são importantes fontes de poluição dos corpos d'água, devido às grandes concentrações de matéria orgânica e às suas usualmente fortes colorações, podendo provocar alterações na biota aquática, principalmente nas proximidades da descarga (SILVA *et al.*, 2008). Estudos recentes têm mostrado que o tratamento de fotocatalise heterogênea para a degradação dos corantes desses efluentes é bastante eficiente, removendo em torno de 90% dos compostos corantes. Silva *et al.* (2008), utilizando a degradação fotoquímica para remover o corante vermelho *bordeaux* de uma solução, obteve eficiência de remoção de 99%, com consumo de energia de aproximadamente 52,08 kWh.m<sup>-3</sup>.

Um outro problema, não tão restrito às indústrias de alimentos ou têxteis, mas da atividade industrial em geral, é a elevada carga de matéria orgânica nos efluentes, que demandam cuidados no tratamento, principalmente por questões da legislação ambiental. No território cearense, por exemplo, o padrão de lançamento para o parâmetro DQO (indicador quantitativo de matéria orgânica) é de 200 mg.L<sup>-1</sup>, segundo o Artigo 4º da Portaria SEMACE Nº 154/02. Na maioria das vezes, o efluente industrial possui carga orgânica maior que o valor permitido por lei, requerendo tratamento que, em geral, é realizado via processos microbiológicos, gerando lodo orgânico que, em atividades específicas, como as indústrias de galvanoplastia e curtimento de couro ao cromo, são contaminados por compostos perigosos impossibilitando o seu tratamento, ou seja, apenas há uma transferência do problema, do efluente para o lodo. A fotocatalise heterogênea poderia constituir uma alternativa como tratamento ou pré-tratamento desses efluentes, diminuindo não somente a carga orgânica, mas também a toxicidade destes resíduos.

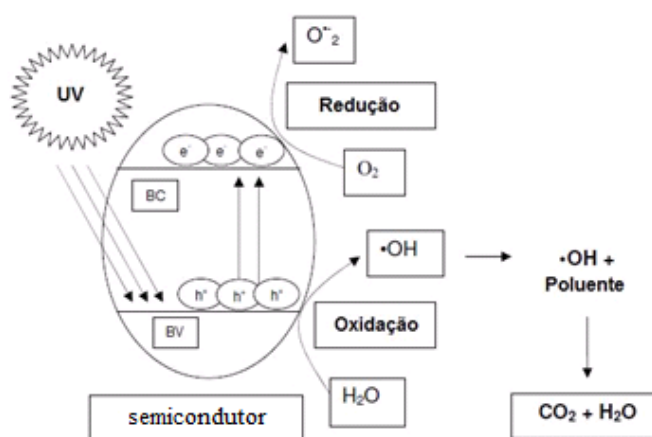
### **3.2.1 Mecanismos**

A irradiação de luz ultravioleta sobre as partículas de catalisador com fótons de energia iguais ou maiores que a energia do *bandgap*, resulta na excitação de um elétron, que migra da banda de valência (bv) para a banda de condução (bc) da partícula. A saída do elétron da banda de valência leva a formação de uma carga positiva (ausência do elétron) nesta região (h<sup>+</sup>), o que se demonina “lacuna”, e, conseqüentemente, uma carga negativa (e<sup>-</sup>)

na região para a qual o elétron migra, a banda de condução (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000).

Após a energia absorvida ser dissipada através de energia térmica, as espécies carregadas podem então recombinar voltando ao estado inicial, ou podem migrar para a superfície da partícula, onde as lacunas ( $h^+$ ) podem reagir com grupos hidróxidos ligados à superfície da partícula e moléculas de água adsorvidas a ela, formando radicais hidroxilas livres ( $OH^\bullet$ ), que podem oxidar completamente os poluentes à sua forma mineralizada (MILLS, WORSLEY e DAVIES, 1994), ou seja,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e ácidos inorgânicos como o sulfúrico, nítrico e clorídrico (RAY e BEENACKERS, 1998). Na ausência de um aceptor de elétrons, o processo de recombinação das espécies carregadas é dominante. Porém, na presença de oxigênio a recombinação é inibida pelo aprisionamento dos elétrons através da formação de íons superóxidos ( $HO_2^-$ ), mantendo a neutralidade eletrônica dentro da partícula de catalisador (FUJISHIMA e ZHANG, 2006). A Figura 3 mostra um esquema simplificado do processo:

Figura 3– Esquema simplificado da degradação fotocatalítica.



Fonte: AMAR, 2007.

Segundo Jain e Sikarwar (2008), os radicais ( $OH^\bullet$ ) são reconhecidos como poderosos agentes oxidantes que durante o processo de fotocatalise podem reagir, além de compostos orgânicos, com espécies microbianas adsorvidas na superfície (ou próximas à ela), causando a quebra se suas paredes celulares.

Dentre os semicondutores utilizados em fotocatalise heterogênea destacam-se o

SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000; FUJISHIMA e ZHANG, 2006), NiO<sub>2</sub> (GONDAL, SAYEED e SEDDIGI, 2008) e o TiO<sub>2</sub>. Este último é o mais amplamente utilizado (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

### 3.2.2 Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

Fujishima, Rao e Tryk (2000) listam como principais razões para interesse no estudo do dióxido de titânio em processos fotocatalíticos:

- material relativamente barato e abundante;
- altamente estável quimicamente;
- as lacunas (h<sup>+</sup>) fotogeradas são altamente oxidantes;
- os elétrons (e<sup>-</sup>) gerados são redutores o suficiente para produzir radicais superóxidos a partir de radicais di-oxigênio.

Do ponto de vista da fotocatalise, o dióxido de titânio é apresentado em duas formas estruturais: o anatásio e o rutilo. A primeira delas é considerada a forma mais fotoativa e, portanto, a mais desejada em POA. Saleiro *et al.* (2010), em seus estudos de imobilização do semicondutor em cerâmica, relatam que o dióxido de titânio apresenta mudança estrutural da forma da fase anatásio para a fase rutilo com o aumento da temperatura de sinterização do meio suporte, sendo que para temperaturas abaixo de 500°C a fase anatásio é amplamente majoritária, enquanto que para temperatura de 700°C, 50% do TiO<sub>2</sub> foi convertido para a fase rutilo. Essas observações são muito importantes, uma vez que, em geral, são usadas altas temperaturas em processos de imobilização do TiO<sub>2</sub>.

Existem ainda outras aplicações da fotocatalise heterogênea usando o TiO<sub>2</sub> como semicondutor, um pouco menos investigadas que o tratamento de água e efluentes, mas que podem ser igualmente desenvolvidas para novas tecnologias como: vidros auto-limpantes e anti-embassamento (película de TiO<sub>2</sub> e silicone hidrofílico), desodorização e purificação de ar, ação desinfetante podendo ter aplicações em dispositivos médicos para esterilização, preparação de embalagens para alimentos e filtros condicionadores de ar (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000; FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

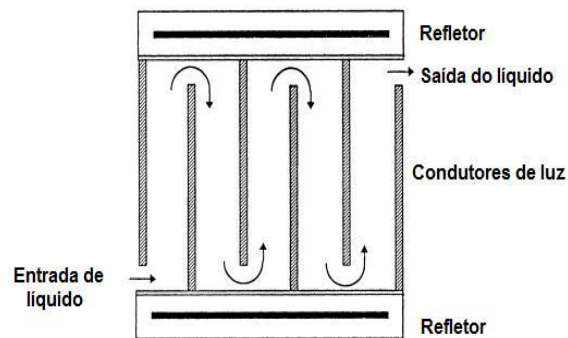
### 3.2.3 Reatores fotocatalíticos

Ray e Beenackers (1998b), em seu trabalho de desenvolvimento de um reator fotocatalítico, ressaltaram que nos últimos anos tem sido geradas inúmeras patentes de



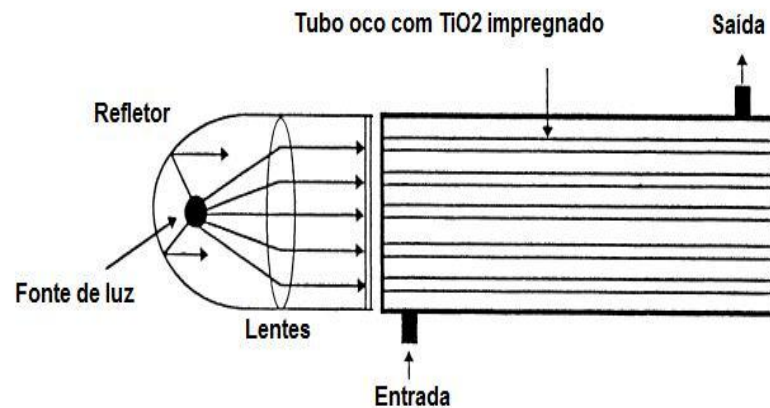
reatores. Porém, nenhum em escala piloto. Grande parte dessas patentes são variações dos reatores tubulares clássicos, modificando apenas a estrutura, arranjo das fontes de radiação (externa ou interna), modo de utilizar o catalisador, dentre outros. As Figuras 4 e 5 apresentam esquemas de reatores fotocatalíticos:

Figura 4 – Vista superior de um reator fotocatalítico onde as chicanas são feitas de material condutor de luz.



Fonte: Adaptado de RAY e BEENACKERS, 1998a.

Figura 5 – Vista lateral de um reator fotocatalítico multitubular onde os tubos são cobertos de catalisador.



Fonte: Adaptado de RAY e BEENACKERS, 1998a.

Em geral, o dimensionamento do volume do reator independe de sua conformação, sendo calculado pela Equação 3 (RAY e BEENACKERS, 1998a):

$$V = \frac{Q C_{in} X}{\square R.K} \quad (3)$$

Onde  $Q$  é a vazão volumétrica ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C$  a concentração da matéria orgânica ou poluente ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $X$  a conversão fracional desejada,  $\kappa$  a área superficial do catalisador efetivamente iluminada em contato com o líquido de reação ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ) e  $\mathfrak{R}$  a taxa média de degradação ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

De acordo com Ray e Beenackers (1998b), em reatores fotocatalíticos as partículas de  $\text{TiO}_2$  podem ser empregadas tanto na forma dispersa (suspensão coloidal) quanto imobilizadas. Porém, o uso do catalisador em suspensão requer a separação e recirculação das partículas ultrafinas do líquido tratado que pode ser bastante inconveniente devido ao aumento do custo e demanda de tempo para o processo de separação/reciclo. Além disso, a profundidade de penetração da radiação ultravioleta é limitada devido à forte absorção pelas partículas de semicondutor dispersas e pelos compostos orgânicos dissolvidos. Para evitar estes problemas, utiliza-se como alternativa um filme onde as partículas de catalisador encontram-se imobilizadas. Porém, essa técnica não é isenta de faltas: com a imobilização a transferência de massa passa a ser um fator limitante da taxa de reação. Portanto, no projeto do equipamento de reação, deve-se estudar caso a caso e buscar um equilíbrio, decidindo o que é mais importante ser evitado.

Segundo Cunha (2009), a fotocatalise heterogênea apresenta uma elevada eficiência em degradar várias substâncias, porém, ainda existem vários inconvenientes de ordem prática que tem dificultado sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala. O autor lista algumas das limitações tecnológicas do processo de fotocatalise:

- Necessidade de fontes artificiais de radiação.
- Dificuldades na penetração da radiação no meio de reação, particularmente em meios reacionais com alta densidade colorimétrica (remoção de corantes).
- Dificuldades na separação dos fotocatalisadores.
- Dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala.

Além destes problemas, pode-se ainda citar outros, de ordem mais prática, como as questões de transferência de massa e distribuição homogênea da radiação ultravioleta dentro do reator, decisão do melhor material para condução da luz (vidro ou quartzo), a espessura do mesmo, decisão da melhor maneira de utilizar o fotocatalisador é em suspensão ou imobilizado, etc (AHMED *et al.*, 2011; NAKATA e FUJISHIMA, 2012). O projeto do equipamento a ser

utilizado para a degradação fotocatalítica deverá minimizar todos estes problemas para sua plena aplicação e aumento de escala.

### **3.2.4 Radiação UV**

Segundo EPA (1998), a radiação ultravioleta encontra-se na região do espectro eletromagnético, entre os raios X e a luz visível, e tem seu espectro arbitrariamente dividido em três bandas ou sub-regiões: UV-A (315 a 400 nm), UV-B (280 a 315 nm), e UV-C (100 a 280 nm). Dessas sub-regiões, a UVA e a UVC tem ampla aplicabilidade em processos oxidativos avançados.

POA que utilizam a radiação ultravioleta envolvem, em geral, a formação dos radicais hidroxila através de dois mecanismos: fotólise de oxidantes convencionais como o peróxido de hidrogênio e o ozônio, ou fornecendo fótons para excitar elétrons de semicondutores formando pares elétron-lacuna que são precursores da formação daqueles radicais oxidantes.

Nos processos oxidativos onde há interferência da radiação ultravioleta, tanto a intensidade quanto o comprimento de onda utilizado desempenham papéis determinantes. Cassano e Alfano (2000) reportam que a taxa inicial da fotocatalise e a formação dos pares elétron-lacuna é fortemente dependente da intensidade da radiação. Segundo Al-Sayyed, d'Oliveira e Pichat (1991) e Herrmann (1999), a taxa de reação é proporcional ao fluxo radiante para valores menores que  $25 \text{ mW.cm}^{-2}$ , e proporcional à raiz quadrada do fluxo, para fluxos acima deste valor.

Em geral, são bastantes estudados sistemas utilizando a sub-região UVA, uma vez que esta é a principal radiação ultravioleta proveniente do sol e esta é a fonte mais desejada nos processos visando seu aproveitamento e viabilidade, como no método SODIS - *solar disinfection* (McGUIGAN *et al.*, 2012). Além disso, a radiação UVA é também amplamente utilizada em processo de fotocatalise heterogênea em combinação com o dióxido de titânio.

### **3.3 Imobilização de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)**

Uma das principais decisões a serem tomadas em fotocatalise heterogênea é a forma de uso do catalisador: suspenso ou imobilizado.

Ambos os processos têm características próprias, bem como suas vantagens e

desvantagens, aqui resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Comparação entre o modo de utilização do TiO<sub>2</sub> em sistemas fotocatalíticos.

Reator	Vantagens	Desvantagens
TiO <sub>2</sub> em suspensão	Distribuição uniforme do catalisador	Necessidade de filtração do produto
	Maior área superficial de catalisador por unidade de massa	Absorção e espalhamento da luz pelo meio, devido à alta turbidez
	Sem limitações pela transferência de massa	Custos operacionais altos
	Baixa perda de carga (pressão) ao longo do reator	
	Baixo custo de implantação	
TiO <sub>2</sub> imobilizado	Não há necessidade de filtração	Baixa eficiência da luz devido ao espalhamento e adsorção pelo meio
	Custos operacionais bem mais baixos	Limitações pela transferência de massa
		Possibilidade de desativação do catalisador devido a imobilização
		Custos de implantação altos devido à imobilização

Fonte: Adaptada de Vega (2009).

Sistemas utilizando o TiO<sub>2</sub> imobilizado são muito mais comuns devido ao custo de manutenção do sistema ser muito mais baixo em comparação com o sistema em suspensão. Segundo Bispo Junior (2005) são utilizadas duas rotas para a imobilização do dióxido de titânio:

- A primeira, e mais amplamente investigada, baseia-se no uso de suspensões alcoólicas ou aquosas do dióxido de titânio em pó, geralmente DEGUSSA P-25 por exibir grande quantidade de TiO<sub>2</sub> anatásio. Assim, são usados os métodos *dip-coating* (substrato é posto em contato com a solução por um dado tempo e depois é retirado a uma velocidade controlada seguido de tratamento térmico), *spin-coating* (a solução mantida em contato com o substrato é submetida a uma velocidade angular seguido de tratamento térmico) e *slip-casting* (semelhante ao “*dip-coating*” aplicado para substratos porosos) para a deposição do catalisador.

- A segunda consiste em produzir o  $\text{TiO}_2$  *in situ* por meio de agentes precursores (alcóxido de titânio ou tetracloreto de titânio) em matrizes através de métodos como processo sol-gel, deposição física ou química a vapor e “grafting”.

Muitos tipos de suportes para o catalisador têm sido propostos, dentre os quais podem ser citados: vidro (fibra, placas e areia), sílica-gel, fibras óticas de quartzo, alumínio, membranas microporosas de celulose, aço inoxidável, argilas de alumina, monolíticos cerâmicos, zeólitas, etc. (POZZO, BALTANÁS e CASSANO, 1997). As cerâmicas têm uma vantagem específica na imobilização de catalisadores para remoção de microcontaminantes de águas e efluentes, pois podem atuar simultaneamente como adsorventes, e, portanto, têm sido estudadas como forma de melhorar o desempenho de sistemas fotocatalíticos (AUGUGLIARO *et al.* 2006).

### 3.4 Fundamentos da adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido, em geral, para a superfície de uma fase sólida através de forças intermoleculares advindas da interação entre eles. Neste processo, à fase sólida é dado o nome de adsorvente enquanto os componentes retidos na superfície deste são chamados de adsorbatos. A migração de componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. O fenômeno da adsorção pode ser reversível, ou seja, as forças intermoleculares atuantes podem ser “superadas” liberando o composto do adsorvente. Esse processo é chamado de dessorção (CARVALHO, 2010).

A adsorção pode ser representada como uma reação química genérica:



Onde  $A$  é o adsorvível,  $B$  é o adsorvente e  $A.B$  representa o composto adsorvido. Os adsorbatos são ligados à superfície dos adsorventes por vários tipos de forças de natureza físico-químicas como interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals e pontes de hidrogênio. Se a reação é reversível, as moléculas continuam a acumular-se na superfície do adsorvente até que a taxa da reação direta seja igual à taxa de dessorção, atingindo-se o equilíbrio (SNOEYINK e SUMMERS, 1999).

Assim, dependendo das forças atuantes no processo, a adsorção pode ser classificada em adsorção física ou química. Na adsorção física (fisiossorção) atuam forças fracas (van der Waals) e não ocorre dissociação das moléculas adsorvidas, sendo este um processo mais facilmente reversível. Na adsorção química, ou quimiossorção, são envolvidas interações químicas que levam à formação de um complexo de adsorção, portanto, envolvem “ligações” mais fortes e é formada apenas uma única camada no adsorvente (FERNANDES, 2008).

Para a modelagem matemática dos processos de adsorção são necessários conhecimentos a cerca dos parâmetros que governam o fenômeno tais como o equilíbrio adsorbato/adsorvente, a capacidade adsortiva do material, as resistências à transferência de massa no seio do fluido e no filme, etc (CARVALHO, 2010). Para determinar tais parâmetros, são realizados ensaios específicos chamados de testes cinéticos e de equilíbrio de adsorção.

### 3.4.1 Modelos cinéticos de adsorção

Para estudar os mecanismos de adsorção e sua etapa limitante em potencial, como por exemplo, a difusão de massa e a etapa de reação, utilizam-se modelos matemáticos cinéticos para ajustar os dados experimentais e determinar os parâmetros desejados (IP, BARFORD e McKAY, 2010).

Os modelos cinéticos de pseudo ordem de reação, propostos por Lagergren (1898) e Ho, Wase e Foster (1996) são bastante utilizados para modelar os dados experimentais. Lagergren apresentou a equação de velocidade de pseudo-primeira ordem para a adsorção dos ácidos oxálicos e malônicos em carvão vegetal, e foi desenvolvida para descrever a adsorção de sistemas líquido-sólido baseados na capacidade do sólido. A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898) é representada por:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q) \quad (5)$$

Integrando-se a Equação 5, nos limites  $t = 0$  a  $t = t$  e  $Q = 0$  e  $Q = Q_e$ , obtém-se:

$$\log(Q_e - Q) = \log(Q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (6)$$

Onde  $Q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é quantidade de adsorbato em um dado tempo  $t$  (min);  $Q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é quantidade de adsorbato no equilíbrio;  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de pseudo-primeira ordem, que pode ser calculado pela inclinação da reta do gráfico  $\log(Q_e - Q)$  vs  $t$ .

O modelo de pseudo-primeira ordem descreve bem a adsorção de fármacos (VAN

DOORSLAER *et al.*, 2011), pesticidas (VULLIET *et al.*, 2002; FRESNO *et al.*, 2005) e corantes (JAIN e SIKARWAR, 2008; SHEN *et al.*, 2012).

Ho, Wase e Foster (1996) desenvolveram a expressão de velocidade de pseudo-segunda ordem que descreve, geralmente, a quimiossorção envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato.

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q)^2 \quad (7)$$

Novamente, integrando-se a Equação 5, nos limites  $t = 0$  a  $t = t$  e  $Q = 0$  e  $Q = Q_e$ , obtém-se:

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (8)$$

Onde  $k_2$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) é a constante de pseudo-segunda ordem;  $Q_e$  e  $Q$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) são as quantidades adsorvidas de adsorbato no equilíbrio e em um dado tempo  $t$ , respectivamente. A constante de velocidade é determinada pela inclinação da reta de tendência do gráfico de  $t/Q$  vs  $t$ . Ho (2006) relata que a cinética de pseudo-segunda ordem vem sendo muito aplicada à adsorção de poluentes de soluções aquosas.

Paralelamente aos modelos de pseudo ordem de reações, pode-se aplicar o modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris (1963), para avaliar a influência deste parâmetro no processo de adsorção. No modelo, se a difusão intrapartícula é a etapa mais lenta, ou seja, a etapa limitante, a remoção o adsorbato será proporcional à raiz quadrada do tempo de contato, sendo observada graficamente em  $Q$  vs  $t^{1/2}$ , como uma reta que passa pela origem.

$$Q = k_{di} t^{1/2} + C \quad (9)$$

Onde  $k_{di}$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ) é o coeficiente de difusão intrapartícula e  $C$  é o coeficiente linear.  $C$  expressa a magnitude da camada limite, sendo que, quanto maior o valor dessa constante, maior será o efeito da camada limite, ou seja, para valores de  $C$  tendendo a zero (reta passando pela origem), a camada limite não exercerá resistência e a etapa de transporte do adsorbato do seio do fluido até a partícula será rápida, logo, a etapa lenta será a difusão dentro da partícula.

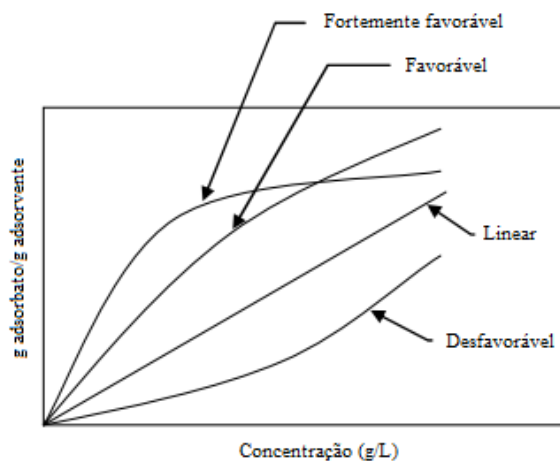
Um outro modelo utilizado para descrever processos adsorptivos é o HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*). Este é um modelo que foi desenvolvido inicialmente para simulações para processos com carvão ativado granular e foi adaptado para

o uso de carvão pulverizado, e por vezes é usado na simulação de outros adsorventes a fim de comparar os dados ao carvão ativado. O modelo HSDM consiste de um processo de três etapas: (i) o adsorvível se difunde através do filme estagnado de líquido que envolve a partícula adsorvente; (ii) o adsorbato se adere à superfície do adsorvente, e então é assumido equilíbrio instantâneo entre a concentração do adsorbato (C) na interface da fase líquida e a concentração do adsorbato na interface da fase sólida (Q); (iii) o adsorbato se difunde ao longo da superfície interior das partículas de adsorvente até atingir seus sítios de adsorção (SPERLICH *et al.*, 2008).

### 3.4.2 Isotermas de adsorção

Segundo Ip, Barford e McKay (2010), o método mais conveniente de se estudar a capacidade de adsorção de um adsorvente é conduzir estudos do equilíbrio de adsorção, através de testes chamados isotermas de adsorção. Esses testes são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a concentração de equilíbrio da fase fluida, em uma temperatura específica. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorbato/adsorvente. A análise dos dados é bastante importante na predição da quantidade total de adsorvente necessária para um certo processo e conseqüentemente no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorvivo, nesse sentido, um dos primeiros passos é verificar a viabilidade do processo de adsorção. Ruthven (1984) categoriza os processos adsorvivos baseado nos “formatos” das isotermas de adsorção, como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Gráfico dos tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCABE, SMITH e HARRIOTT (2001).



Assim, é possível visualizar a viabilidade de um processo de adsorção. A isoterma linear que parte da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no seio do fluido. As isotermas inclinadas para o eixo “y”, ou côncavas, são consideradas favoráveis, uma vez que grandes quantidades são adsorvidas mesmo em baixas concentrações do adsorbato. As isotermas com inclinação para o eixo “x”, ou convexas, são consideradas desfavoráveis, pois necessitam de grande força motriz (gradiente de concentração) para promover a adsorção.

Após a verificação da viabilidade da adsorção, os dados podem ser ajustados à modelos experimentais e/ou teóricos já existentes para determinar outros fatores importante como capacidade, força da adsorção, etc. As isotermas mais frequentemente utilizadas para descrever os processos adsorptivos são as isotermas de Langmuir e Freundlich, uma vez que permitem que seus parâmetros sejam determinados através de regressão linear simples (LEAL JÚLIO, 2011).

A isoterma de Langmuir é aplicável à adsorção sobre superfícies homogêneas sem interação intermolecular (atração/repulsão) das moléculas do adsorbato. Diz-se da isoterma de Langmuir que esta é uma aproximação monotônica de uma quantidade máxima que se admite corresponder a uma monocamada, ou seja, formação de uma única camada de adsorbato na superfície, que é o comportamento esperado para a quimiossorção (RUTHVEN, 1984). A equação de Langmuir é representada pela Equação 10, e sua forma linearizada, pela Equação 11.

$$Q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{Q_{m\acute{a}x}} \quad (11)$$

Onde  $Q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) é a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>) é a concentração do adsorbato no meio líquido no equilíbrio, e  $K_L$  e  $Q_{m\acute{a}x}$  são parâmetros da isoterma de Langmuir.  $Q_{m\acute{a}x}$  (mg.g<sup>-1</sup>) representa a quantidade teórica máxima de adsorbato que pode ser adsorvida em uma monocamada e  $K_L$  (L.mg<sup>-1</sup>) é um parâmetro que está relacionado à energia da ligação da adsorção sendo que quanto maior for a força da ligação, maior será o valor de  $K_L$ .

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica muito utilizada para sistemas de adsorção. A Equação 12 representa a equação da isoterma de Freundlich.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

Que pode ser linearizada para determinação dos parâmetros, obtendo-se:

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (13)$$

Onde  $Q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração do adsorbato no meio líquido no equilíbrio, e  $K_F$  e  $1/n$  são parâmetros da isoterma de Langmuir.  $K_F$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) está relacionado à capacidade do adsorvente, sendo que, para valores fixados de  $C_e$  e  $1/n$ , quanto maior o valor de  $K_F$ , maior será o valor da capacidade  $Q_e$ . Já o parâmetro  $1/n$  (sem dimensão) está ligado à força da adsorção, sendo que, fixados  $C_e$  e  $K_F$ , quanto maior o valor de  $1/n$ , menor será a força da ligação adsorbato/adsorvente.

Leal Júlio (2011) relata que a isoterma de Freundlich é amplamente utilizada devido a sua acurácia em descrever a maioria dos processos adsortivos, principalmente em adsorventes porosos.

Sendo a adsorção um processo essencialmente de superfície, quanto maior a área superficial do adsorvente, maior será a eficiência da adsorção. Por esse motivo, para que um adsorvente tenha uma boa capacidade adsortiva, este deve apresentar uma grande área superficial por unidade de massa, o que implica em sólidos com partículas porosas, como por exemplo, carvão ativado, zeólitas e algumas cerâmicas (Fernandes, 2008).

### 3.4.3 Adsorção em cerâmicas

O uso de cerâmicas e argilas calcinadas tem sido alvo de estudos durante os últimos anos, principalmente devido à sua abundância, bem como à sua eficácia na remoção de metais (ARAÚJO *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2002), minerais (CHEN *et al.*, 2010), fármacos (WANG, LI e JIANG, 2011), dentre outros.

Argilas, argilominerais e cerâmicas (obtidas, em geral, por tratamento térmico das argilas) são basicamente silicatos hidratados de alumínio, geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio, dentre outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2  $\mu\text{m}$  (GRIM, 1953). Apresentam poder adsorvente, podendo ser empregadas como peneiras moleculares, agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, agente de filtração, como adsorventes de óleos em água (SOUZA *et al.*, 2000), bem como podem servir

como suportes catalíticos.

Chen *et al.* (2010) listam, em seus resultados, algumas vantagens da cerâmica granular para remoção de fluoretos: (i) sua estrutura granular; (ii) grande área superficial por unidade de massa; (iii) baixo custo de preparação da cerâmica granular a partir de argilas.

Wang, Li e Jiang (2011) relatam que grupos amino e carboxílico de moléculas orgânicas são responsáveis pela atração eletrostática e por ligações de hidrogênio com as superfícies internas e externas de argilominerais, conferindo um caráter químico à adsorção desses compostos.

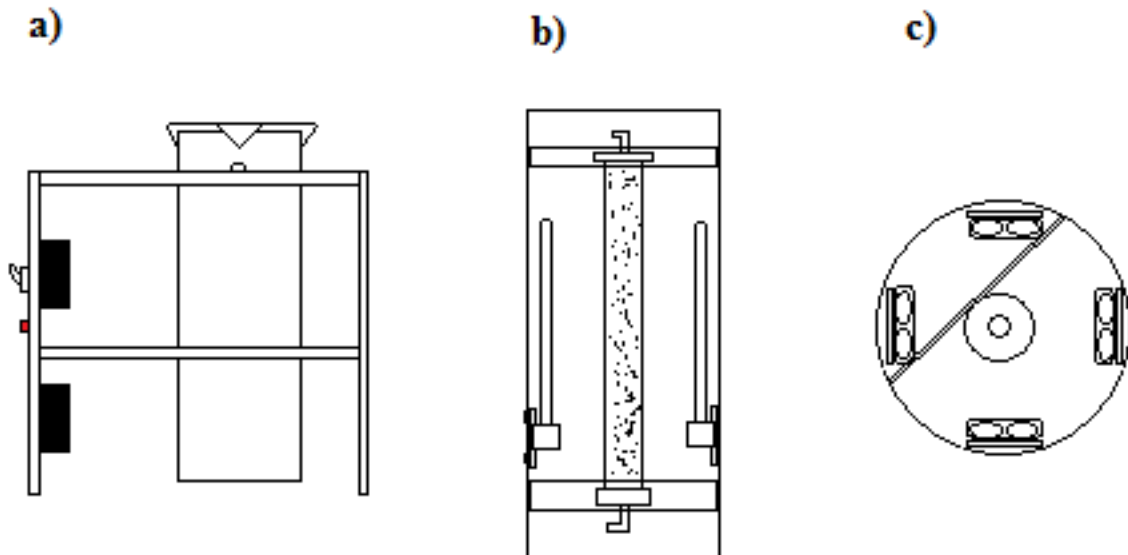
## CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Estrutura e Sistema reacional

O sistema utilizado para o experimento constou de uma chapa de alumínio polida, para diminuir as perdas radiação UV, conformada em formato cilíndrico com 40 cm de altura e 18 cm de diâmetro, dentro do qual foram fixados dois suportes para o encaixe do reator (Figuras 7b e 7c) e quatro lâmpadas UV/Visível Philips de 9 W (faixa de comprimento de onda mostrado na Figura 8), com pico de intensidade em 365 nm.

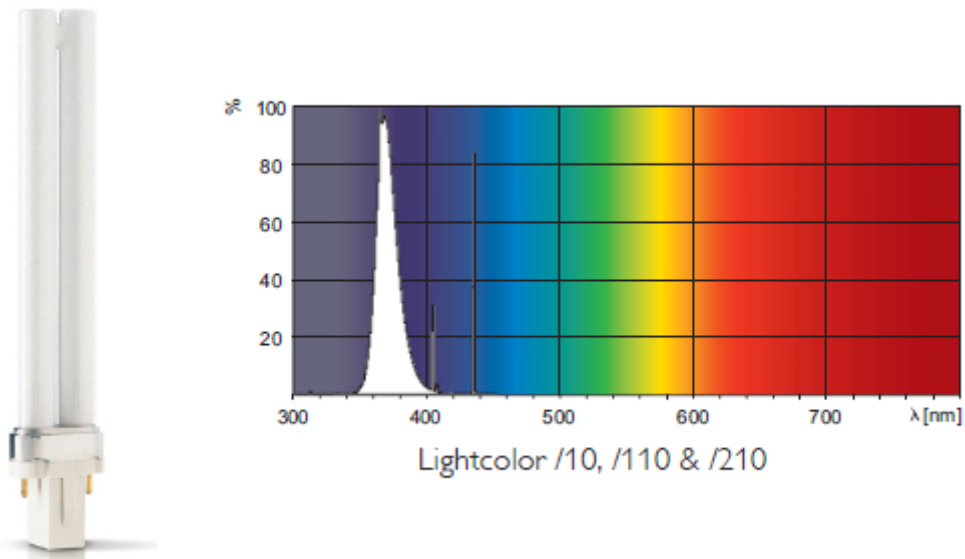
Este conjunto é suportado por uma estrutura metálica que continha também os reatores eletrônicos necessários para o funcionamento das lâmpadas (Figura 7a).

Figura 7 – (a) Vista Lateral da estrutura suporte do sistema mostrando os reatores eletrônicos e o cilindro de alumínio; (b) Corte do cilindro de alumínio mostrando o reator de quartzo e as lâmpadas; (c) vista superior do cilindro de alumínio contendo o reator de quartzo e seu suporte e as lâmpadas.



Fonte: Autor.

Figura 8 – Faixa de comprimento de onda da lâmpada UV Philips modelo Actinic BL PL-S 9W/10/2P 1CT, utilizada na pesquisa.



Fonte: Catálogo Philips.

No estudo foram utilizados dois tipos de bomba: uma bomba de deslocamento positivo de vazão  $17,5 \text{ L.h}^{-1}$  (maior vazão) e uma bomba peristáltica de vazão  $0,212 \text{ L.h}^{-1}$ .

## 4.2 Reator e Estratégia de operação

### 4.2.1 Reator semicontínuo de leito fixo de fluxo tubular ascendente

Utilizou-se um reator de leito fixo devido a possibilidade de empacotamento do meio suporte coberto de  $\text{TiO}_2$ . Neste reator não se faz necessária a separação do catalisador ao final do processo, como nos sistemas com catalisador em suspensão. Outra vantagem é a possibilidade de operação com pequenas vazões, o que não ocorre nos reatores de leito fluidizado que necessitam de vazões relativamente altas para a fluidização do meio suporte (FOGLER, 2006).

Além da escolha do tipo de reator, outro passo importante foi a determinação do seu modo de operação. A configuração do reator adotado neste estudo impossibilitou a mistura do fluido dentro do reator, criando uma dificuldade adicional: transferência de massa. A operação do reator foi adotada como semicontínua (SPERLICH *et al.*, 2008; CHIN e BÉRUBÉ, 2005; HÄNEL *et al.*, 2010), onde a mistura seria proporcionada pelo próprio fluxo

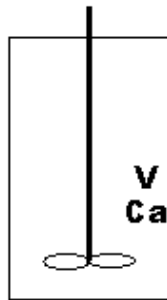
do fluido. Além disso, as análises cinéticas são obtidas mais facilmente. O estudo da cinética de reações fotocatalíticas em reatores contínuos não são comuns, já que estes dificultam a análise e a comparação dos dados cinéticos necessárias para o estudo.

O reator utilizado na pesquisa foi construído com tubo de quartzo (20 cm de altura, 2,0 cm de diâmetro interno e 2 mm de espessura e volume útil de 60 mL) fechado nas extremidades com tampões de *Tecnil* perfurados, para a inserção do dispositivo onde eram fixadas as tubulações de entrada e saída de fluido, com uma tela de aço inoxidável no centro do orifício inferior para impedir o escape do meio suporte.

#### 4.2.2 Modelagem matemática do reator de leito fixo semicontínuo: tempo de detenção hidráulica

No reator fotocatalítico se processa o decaimento do ciprofloxacino (Figura 9), que será representada pela reação:  $A \rightarrow B$ . Onde “A” representa o ciprofloxacino e “B” todos os produtos derivados da decomposição de “A”.

Figura 9 – Esquema de um reator onde se processa o decaimento de um substrato “A”.



Fonte: Autor.

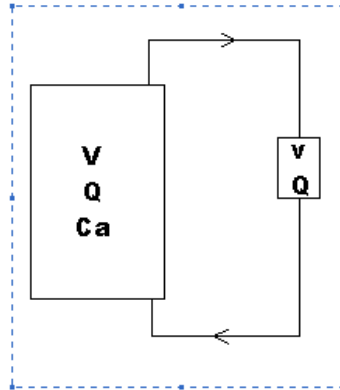
Para reatores em batelada, a concentração é uma função do tempo (Equação 14), dependendo também da ordem e da constante de reação (k).

$$\frac{dC_a}{dt} = -r_a \quad (14)$$

Onde  $C_a$  representa a concentração de “A”,  $t$  representa o tempo de reação, ou seja, o tempo em que o reagente “A” passou dentro do reator;  $-r_a$  é a taxa de consumo (sinal negativo) do reagente. Assim, adotando um volume de controle adequado, o sistema reacional

utilizado (Figura 10), pode ser simplificado com um reator batelada, uma vez que não há entradas nem saídas no volume.

Figura 10 – Sistema reacional utilizado.



Fonte: Autor.

Porém, claramente observa-se que o tempo de corrida não é igual ao tempo de detenção hidráulica (tempo em que o reagente A passa de fato dentro do reator tubular e fica sobre a influência da radiação UV e do catalisador). O tempo de corrida é a soma do tempo que “A” passa no reator (TDH) mais o tempo em que ele passa no reservatório, na bomba e na tubulação. Daí é necessária a adição de um fator “percentual” ( $\sigma$ ), para corrigir o tempo de reação. Daí, Equação 14 torna-se:

$$\frac{dC_a}{dt} = -r_a \cdot \sigma \quad (15)$$

Em que “ $\sigma$ ” representa o fator de conversão que corresponde ao tempo que o substrato permanece de fato dentro do reator. Este termo é determinado dividindo-se o tempo de detenção hidráulica pelo somatório de todos os tempos de detenção do sistema (reator, reservatório e tubulação).

$$\sigma = \frac{T_{reator}}{T_{reator} + T_{reservatório} + T_{tubo}} \quad (16)$$

No sistema adotado nesta pesquisa a tubulação tem pequeno volume, sendo, portanto, desprezado. Sabendo que o tempo de detenção é a relação entre o volume e a vazão de entrada, a Equação 16 torna-se:

$$\sigma = \frac{\frac{V_{reator}}{Q}}{\frac{V_{reator}}{Q} + \frac{V_{reservatório}}{Q}} \quad (17)$$

Onde  $V_{reator}$  é o volume de espaços “vazios” dentro do reator (espaço não ocupado pelo recheio). Então, obtém-se:

$$\sigma = \frac{V_{reator}}{V_{Total}} \quad (18)$$

Portanto, observa-se que o “tempo adimensional” depende apenas do volume vazio do reator e do volume total. Durante este trabalho o volume total de solução adotado foi sempre de 500 mL de solução e o volume “vazio” do reator varia de acordo com o meio suporte utilizado. Assim:

$$\sigma = \frac{V_{vazio}}{500} \quad (19)$$

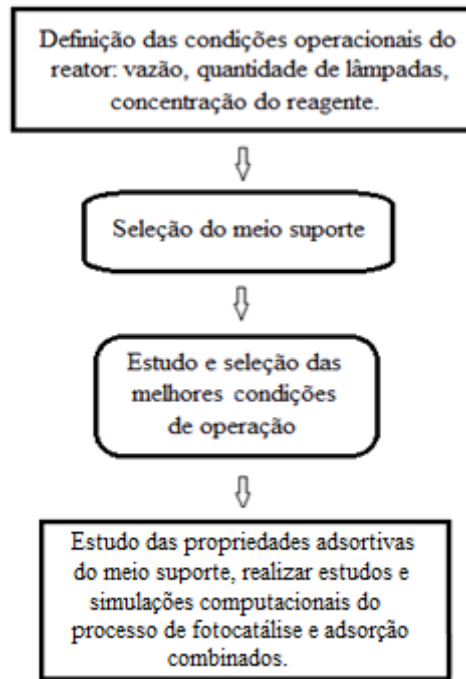
Na Seção 5.2 são mostrados os valores dos volumes vazios para cada um dos meios suportes e seus respectivos  $\sigma$ .

#### **4.2.3 Estratégia de operação**

A Figura 11 mostra a representação seqüencial da operação do reator fotocatalítico durante o estudo. Inicialmente, para efeito de seleção do meio suporte, foram definidos os parâmetros da operação do reator baseado na disponibilidade e capacidade dos equipamentos. Foram escolhidos como parâmetros iniciais: vazão de 17,5 L.h<sup>-1</sup>; potência máxima, controlada pela ligação de quatro lâmpadas UV Philips de 9 W; concentração do substrato de 25 mg.L<sup>-1</sup>, próximo às concentrações encontradas em efluentes industriais (HARTMANN *et al.*,1999; MARTINS *et al.*, 2008).



Figura 11 – Fluxograma da estratégia de operação do sistema.



Fonte: Autor.

Após a definição dos parâmetros de operação, foram realizadas as primeiras corridas para estudo e seleção do melhor meio suporte a ser usado nas etapas seguintes. Foram desenvolvidos experimentos variando-se os parâmetros operacionais (vazão, potência das lâmpadas e concentração de fármaco inicial) para definição das melhores condições e, a partir daí, novas corridas utilizando os parâmetros otimizados, foram realizadas. No caso do meio suporte selecionado possuir capacidade adsorptiva, seriam realizados também estudos de adsorção pertinentes (cinética e isoterma de adsorção), avaliação do processo global (fotocatalise heterogênea combinado à adsorção) e simulações computacionais para determinação de parâmetros relevantes de adsorção e difusão. Cada corrida do sistema teve duração total de 3 a 4 horas e as amostras foram coletadas a cada 30 minutos para análise imediata.

#### 4.2.4 Método analítico

O método analítico utilizado durante a pesquisa para determinação da concentração do fármaco foi o espectrofotométrico. Foram utilizados um espectrofotômetro ThermoGravity – Genesys10S UV/Vis Spectrophotometer – e uma cubeta de quartzo com passo óptico de 1

cm.

Inicialmente, o fármaco foi testado através de varredura na faixa dos comprimentos de onda de 190 a 800 nm, para determinação do pico de maior absorbância, o qual seria o comprimento de onda para sua análise quantitativa. Determinado o comprimento de onda característico do ciprofloxacino, foi então traçada uma curva de calibração observando-se a Lei de Lambert-Beer, com  $R^2$  mínimo de 0,995. Roma *et al.* (2011) e Jiang, Zhou e Pahl (2012) também utilizaram esta técnica analítica para determinação da concentração de ciprofloxacino, durante seus estudos de remoção.

Não foram testados a influência do pH bem como não foram utilizados tampões, sendo as corridas e as análises sempre realizadas no pH natural da solução.

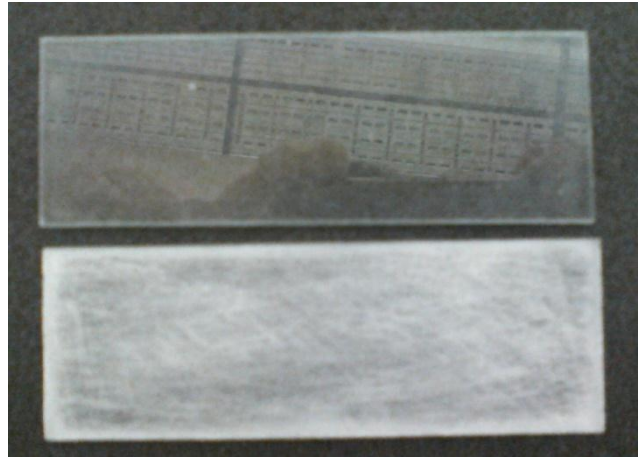
### **4.3 Escolha do meio suporte e otimização dos parâmetros**

#### ***4.3.1 Estudo preliminar dos meios suportes***

Os meios suportes escolhidos para a realização do presente estudo foram o vidro, o alumínio e cerâmica fabricada a partir de argila caulinítica. A imobilização do  $TiO_2$  em vidro tem sido bastante estudada (MILLS, WORSLEY e DAVIES, 1994; LEE e CHO, 2001; SHEN *et al.*, 2012) tendo como vantagem citada a facilidade de aderência do semicondutor ao material. Neste trabalho foram utilizadas lâminas de vidro para microscópio de 0,5 mm de espessura, que foram lixadas manualmente para criar sulcos na superfície do material e facilitar a aderência do catalisador. Após serem lixadas, as lâminas foram cortadas com diamante em pedaços aproximadamente quadrados de 0,3 a 0,8 cm (Figura 12 e 13a).

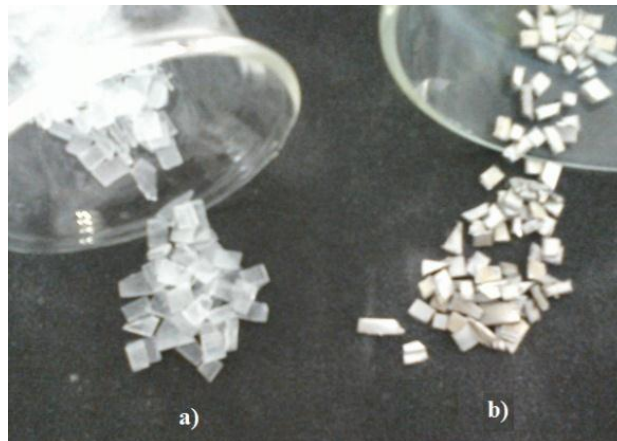
Lim, Lynch e In (2009) e Lopez *et al.* (2013) estudaram, dentre outros, o alumínio como meio suporte de imobilização do  $TiO_2$ . Neste trabalho o material também foi selecionado como meio suporte potencial devido sua fácil obtenção, baixo custo e resistência à corrosão. Pedaços de alumínio de 0,8 mm de espessura foram cortados em pequenos pedaços de 0,3 a 0,6 cm de comprimento/largura, como mostra a Figura 13b.

Figura 12 – Lâminas de vidro normal (acima) e após lixamento (abaixo).



Fonte: Autor.

Figura 13 – *Pallets* de vidro (a) e de alumínio (b).



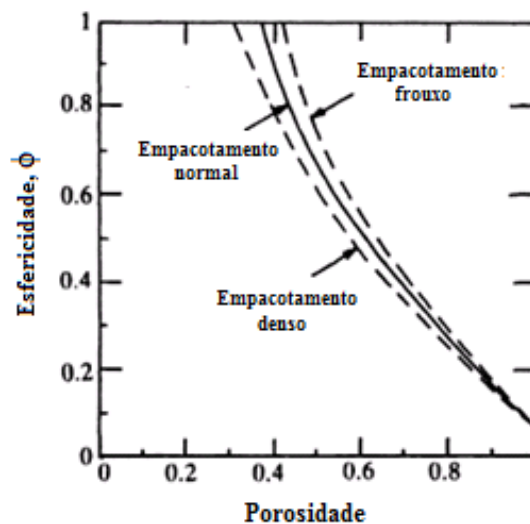
Fonte: Autor.

Outro meio suporte estudado foi a cerâmica. Esta foi produzida *in situ*, através de argila caulínica comercial (ver laudo de caracterização por fluorescência de raios-X no Anexo A) conformada manualmente em esferas de 0,8 a 1,2 cm de diâmetro, que eram levadas à mufla a 550°C durante 6 horas. Lopez *et al.* (2013) utilizaram cerâmica vitrificada em sua investigação do efeito do meio suporte na morfologia e na atividade fotocatalítica de filmes de TiO<sub>2</sub>.

Naturalmente, pela diferença dos tamanhos e dos formatos dos meios, cada um deles levou a um empacotamento diferente dentro do mesmo reator, ocasionando porosidades diferentes e, portanto, tempos de detenção diferentes para um mesmo tempo de corrida. No caso do vidro e do alumínio, os suportes foram colocados dentro do reator e seus volumes

vazios medidos através de medição do tempo de enchimento do reator preenchido utilizando-se a bomba de menor vazão ( $0,212 \text{ L.h}^{-1}$ ) de forma a maximizar a precisão na medição do tempo. Já para a cerâmica, que foi conformada em esferas, seu fator de esfericidade ( $\phi$ ) foi considerado como próximo a 1,0 e, portanto, sua porosidade foi adotado igual à 0,38 conforme mostra a Figura 14 adaptada de Brodkey e Hershey (1988), para um empacotamento normal.

Figura 14 – Relação esfericidade ( $\phi$ ) versus porosidade do meio



Fonte: Adaptado de BRODKEY e HERSHEY (1988).

#### 4.3.2 Fixação do $\text{TiO}_2$

Como já discutido anteriormente, a fixação do catalisador a um meio suporte é um dos pontos limitantes da operação dos reatores de fotocatalise, uma vez que é inviável em escala real sua utilização na forma suspensa devido à necessidade de separação do catalisador do efluente, culminando na reutilização limitada e na perda da massa (VEGA, 2009).

Foi utilizado neste trabalho o dióxido de titânio em pó comercial (Degussa P-25). Para a imobilização do  $\text{TiO}_2$  no vidro e no alumínio foi utilizada a metodologia sugerida por McMurray *et al.* (2004) com algumas modificações (concentração de  $\text{TiO}_2$  da suspensão, tempo de secagem e temperaturas de sinterização). Os meios suportes já limpos e secos eram submergidos com auxílio de uma peneira em uma suspensão 2,5% de  $\text{TiO}_2$  em metanol sob agitação durante 1 minuto, em seguida levados à estufa a  $45^\circ\text{C}$  para secagem. O procedimento foi repetido cinco vezes para cada meio suporte. Após este processo, os materiais cobertos

com TiO<sub>2</sub> eram levados à mufla a 550°C durante 6 horas.

A fixação do catalisador na cerâmica era realizada logo após a formação das esferas de argila, passando-as manualmente sobre o TiO<sub>2</sub> em pó de forma que aderisse à sua superfície.

Após a produção dos materiais recobertos com TiO<sub>2</sub>, estes foram submetidos a uma corrida de lavagem no sistema, para retirada do excesso de catalisador e pó da cerâmica, com água de torneira durante 2 h em regime contínuo e logo após, 30 min com água destilada, em regime semicontínuo. A vazão utilizada na lavagem foi de 17,5 L.h<sup>-1</sup>, a maior vazão utilizada neste estudo, visando o arraste de todo o material que não estivesse devidamente aderido.

#### 4.3.3 Otimização dos parâmetros

Escolhido o melhor substrato para fixação do catalisador, o passo seguinte foi determinar a influência de alguns dos parâmetros de corrida a fim de verificar suas influências na remoção global do ciprofloxacino e atingir as maiores taxas de remoções possíveis dentro das condições estudadas. A Tabela 2 mostra a variação dos parâmetros usados.

Tabela 2 – Variação dos parâmetros operacionais.

Parâmetro		
Vazão (L/h)	17,5	0,212
Lâmpadas	4	2
Concentração (mg/L)	25	300

Os valores de vazão foram escolhidos pela disponibilidade dos equipamentos de bombeamento (vazão máxima e mínima). Este parâmetro poderia ter relevante influência sobre o processo uma vez que a turbulência, e consequente transferência de massa dentro do reator, seriam promovidas apenas pela vazão referida. O sistema construído permitia a ligação de duas ou quatro lâmpadas UV de forma a verificar a influência da potência aplicada. Para avaliar a robustez do sistema de fotocatalise perante um incremento na concentração do poluente, como por exemplo, um eventual vazamento acidental na indústria, a concentração inicial do fármaco foi aumentada de 25 mg.L<sup>-1</sup> para 300 mg.L<sup>-1</sup>.

#### 4.4 Adsorção em cerâmica

Os estudos de adsorção em cerâmica foram realizados devido a utilização da cerâmica como meio suporte para o dióxido de titânio, e este material é também conhecido por suas propriedades de adsorção (ARAÚJO *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2002).

Para os ensaios de adsorção, foram produzidos novos lotes de cerâmicas, dessa vez, a temperatura de sinterização foi variada para verificar o efeito deste parâmetro sobre o processo, uma vez que a temperatura tem influência na formação da porosidade da cerâmica produzida, influenciando também nas propriedades físicas do material resultante (COLÁN *et al.*, 2006).

A temperatura também influencia na fase cristalina do dióxido de titânio, sendo que temperaturas mais altas favorecem a formação da fase rutilo, que é menos fotoativa. Saleiro *et al.* (2010) relatam que para o dióxido de titânio puro a 500°C a fase anatásio é amplamente majoritária, enquanto que a 700°C a fase majoritária é o rutilo. Para fotocatalise, é altamente desejável que o catalisador encontre-se na fase anatásio, visto que esta é sua forma mais fotoativa. Foram estudadas três temperaturas de sinterização da argila: 350°C, 550°C e 700°C mantendo-se o restante do procedimento igual ao da produção do lote anterior (ver Seção 4.3.1). Temperaturas acima de 700°C não seriam interessantes uma vez que propiciaria a conversão do catalisador da forma anatásio, mais ativa, para a forma rutilo, menos ativa.

Após a produção das novas cerâmicas, cada uma delas foi submetida a uma corrida de lavagem, de acordo com o procedimento já descrito (ver Seção 4.3.2).

##### 4.4.1 Cinéticas de adsorção

Os dados obtidos nos estudos cinéticos podem ser usados para determinar o tempo necessário para a adsorção atingir o equilíbrio (FERNANDES, 2008), bem como para observar se a adsorção é limitada pela difusão intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1963).

Foram pesados cerca de 0,1 g de cada uma das amostras de cerâmica (550 e 700°C), colocadas em 6 frascos (triplicata) e adicionados 100 mL de solução de ciprofloxacino com concentração em torno de 20 mg.L<sup>-1</sup>. A Cerâmica 350 não foi usada devido a problemas apresentados na Seção 5.5.1. Uma amostra “controle” também foi realizada sem as esferas de cerâmica de forma a se verificar se haveria degradação do fármaco. Os frascos foram então

colocados em um agitador orbital sob agitação de 75 rpm e temperatura de 25°C. Amostras eram coletadas, filtradas (fibra de vidro 45 µm) e analisadas a cada 30 minutos nas duas primeiras horas e depois em maiores intervalos de tempo. Em seguida as amostras eram colocadas de volta nos frascos de reação.

Os estudos cinéticos de adsorção foram analisados de acordo com os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem sugeridos primeiramente por Lagergren (1898) e Ho, Wase e Foster (1996), respectivamente.

Para determinar se o processo de adsorção era controlado pela difusão intrapartícula, foi utilizado o modelo desenvolvido por Weber e Morris (1963), apresentado anteriormente na Equação 9. Foi traçado gráfico da quantidade adsorvida (Q) versus a raiz quadrada do tempo. Segundo este modelo, se a regressão resultar em uma linha reta que passa pela origem, a etapa que controla a taxa de adsorção é a difusão intrapartícula.

#### ***4.4.2 Isotermas de adsorção***

As isotermas de adsorção foram realizadas para determinar a capacidade adsorviva do ciprofloxacino nas cerâmicas produzidas. Pesou-se aproximadamente 0,1 g de cada uma das amostras de cerâmicas (550°C e 700°C). Estas massas foram transferidas para 15 frascos de plástico e adicionou-se a eles 100 mL de solução de ciprofloxacino nas concentrações 1, 5, 10, 15 e 25 mg.L<sup>-1</sup> em triplicada, para cada um dos ensaios. Amostras controle de 4 mL de cada um dos frascos foram retiradas no início do experimento e armazenadas em tubos isolados da luz para serem lidas juntamente com as amostras coletadas no final do experimento, retirando a interferência de degradação do composto através de outros mecanismos. Os frascos de plástico foram colocados em uma mesa agitadora orbital pelo tempo definido na cinética, a 25 °C. Amostras foram filtradas em membranas de fibra de vidro de 45 µm e analisadas imediatamente depois. Os dados das isotermas foram modelados segundo as isotermas de Langmuir e Freundlich (Equações 10 e 12).

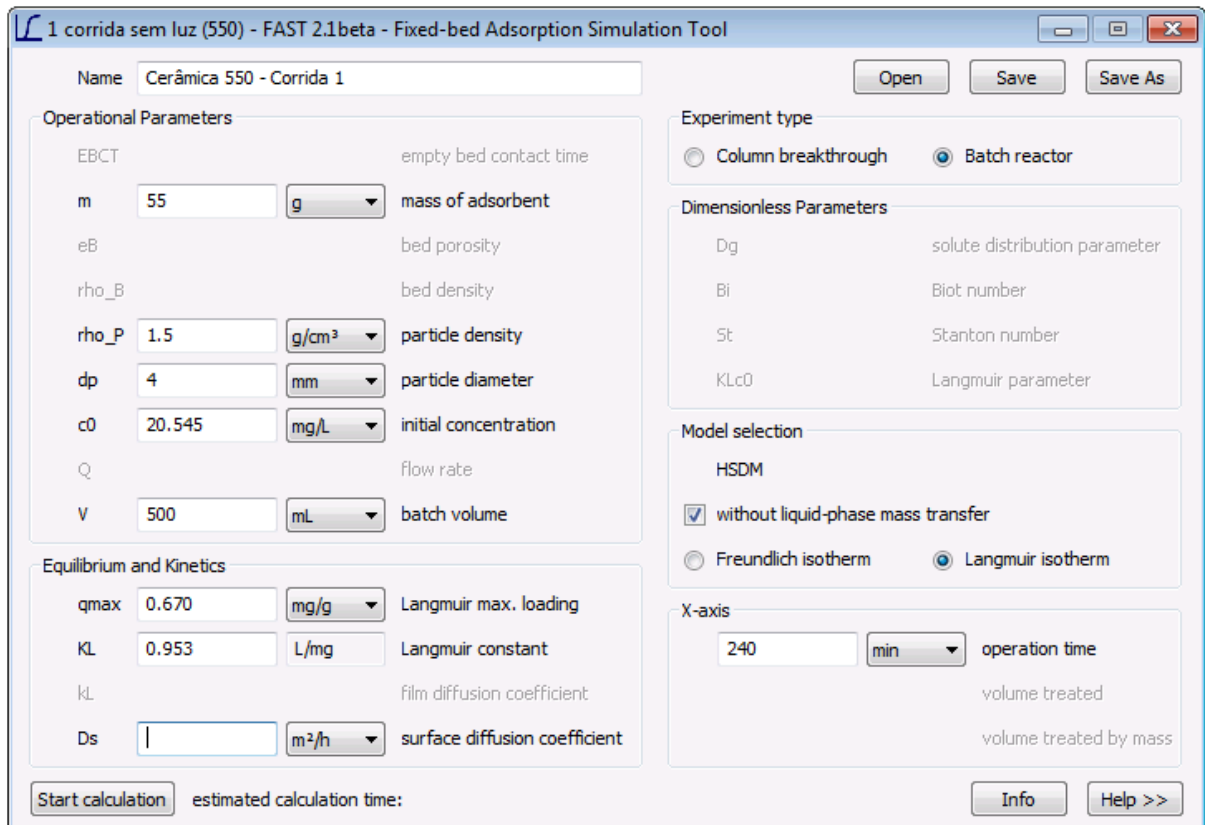
#### **4.5 Processo combinado de fotocatalise e adsorção em leito fixo: Corridas e Simulação**

Para a determinação do efeito da fotocatalise heterogênea combinada à adsorção, foram realizadas 6 corridas para cada uma das cerâmicas: 550 e 700. As três primeiras na ausência e as demais, na presença de radiação ultravioleta.

Foram realizadas simulações computacionais do processo de remoção do ciprofloxacino em coluna, utilizando-se o *software* livre FAST (*Fixed-Bed Adsorption Simulation Tool*) versão 2.1 Beta, desenvolvido por Sperlich *et al.* (2008). O *software*, desenvolvido inicialmente para predição de adsorção em leitos de carvão ativado granular, utiliza em sua rotina de cálculos o modelo *Homogeneous Surface Diffusion Model* – HSDM (CRITTENDEN e WEBER, 1978). Apesar de o *software* ser utilizado para simulação de processos adsortivos, neste trabalho simulou-se o efeito da remoção via fotocatalise heterogênea mais o da adsorção, como um processo global único adsortivo.

A Figura 15 mostra o ambiente computacional do *software* FAST 2.1Beta.

Figura 15 – Ambiente computacional do *software* FAST 2.1Beta.



Fonte: SPERLICH *et al.* (2008).

Os objetivos das simulações foram:

- Estimar o coeficiente de difusão de massa no leito para ambas as cerâmicas;
- Apreciar a variação da capacidade máxima em corridas consecutivas;



- Estimar a contribuição de cada um dos processos separadamente na remoção do ciprofloxacino;

As simulações foram iniciadas alimentando-se o modelo com os dados das características físicas do adsorvente. O tipo de experimento escolhido foi o reator em “batelada” (sistema semelhante ao utilizado neste trabalho, porém com a terminologia de semicontínuo).

Considerou-se que a transferência de massa no meio líquido foi desprezível, uma vez que o regime de escoamento foi determinado como próximo ao regime plenamente turbulento com um número de Reynolds igual a 1300 (segundo Rhodes, 1989, o regime laminar em leitos fixos ocorre em  $Re < 10$  e o regime plenamente turbulento em  $Re > 2000$ ).

Cada uma das corridas foi ajustada por uma série de simulações dentre as quais foi escolhida como a mais representativa aquela que fornecesse maior coeficiente de correlação ( $R^2$ ) com os dados da corrida experimental. Na primeira corrida (sem luz) de cada uma das cerâmicas, o objetivo foi determinar o coeficiente de difusão de massa intrapartícula ( $D_s$ ), fixando o parâmetro  $Q_{máx}$ , encontrado nos experimentos das isotermas de Langmuir (nesta seção, este parâmetro será nomeado de  $Q_{máx}^0$ , pois o mesmo representa a capacidade máxima da cerâmica “limpa”). Nas demais corridas, o parâmetro  $D_s$  foi fixado, uma vez que pra este sistema depende apenas da vazão e da porosidade do leito e, para a mesma cerâmica, ambos são constantes, e  $Q_{máx}^i$  (capacidade máxima da cerâmica na corrida  $i$ ) foi buscado, já que a cerâmica teria passado por corridas anteriores e parte de seus sítios estariam ocupados, diminuindo sua capacidade máxima para a corrida. Vale ressaltar que, de fato a capacidade máxima teórica do adsorvente não varia ( $Q_{máx}^0$ ), mas para corridas consecutivas, parte dos sítios ativos podem estar ocupados devido à corrida anterior e, portanto, sua capacidade máxima inicial é alterada ( $Q_{máx}^i$ ).

Determinados os valores de  $Q_{máx}^i$  para cada corrida e cerâmica, foi feita uma estimativa do efeito da fotocatalise heterogênea na remoção do fármaco fazendo-se uma extrapolação dos dados para  $Q_{máx}^i$  de uma quarta corrida fictícia sem a utilização da radiação UV, através de regressão exponencial (decaimento), e em seguida subtraindo-se o efeito dessa quarta corrida fictícia sem UV da quarta corrida real, onde houve a presença da radiação.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Fixação do TiO<sub>2</sub>

Não foi detectada visualmente remoção significativa do catalisador em nenhum dos meios suportes após a corrida de lavagem, sugerindo que a resistência mecânica da fixação do TiO<sub>2</sub> aos meios suportes seria suficiente para a condução das corridas. Entretanto, seria importante, em trabalhos posteriores, realizar análises específicas para confirmar esta hipótese.

Contudo, visualmente foi observado que a cobertura de TiO<sub>2</sub> no vidro e no alumínio era quase totalmente removida quando submetida a atrito com corpos sólidos. Já para as esferas de cerâmica, a camada de catalisador aderida à superfície não sofria danos significativos, constituindo uma vantagem desse substrato em relação aos primeiros, principalmente quando se pretende utilizar tal sistema no tratamento de efluentes reais com elevada concentração de sólidos em suspensão.

### 5.2 Determinação do tempo de detenção

Como mostrado na Seção 4.2.2, é necessário o conhecimento da porosidade do reator utilizando-se cada um dos meios suportes para se determinar o valor real do tempo de reação do sistema. O volume de vazios para cada meio suporte foi medido e seus respectivos tempos adimensionais,  $\sigma$ , foram calculados, sendo mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Volume de vazios do leito empacotado e seus respectivos tempos adimensionais,  $\sigma$ , para cada um dos meios suportes.

Meio Suporte	Tempo de enchimento (min)	Vazão (L/h)	Volume vazio (mL)	Volume solução (mL)	$\sigma$	Tempo de detenção real (min)
Vidro	7,40	0,212	26,09	500	0,05218	9,39
Alumínio	6,77	0,212	23,87	500	0,04774	8,59
Cerâmica	-	0,212	22,80*	500	0,04560	8,21

\*Calculada baseada na porosidade de 0,38.

Assim, para corridas de duração de 3 horas o tempo de detenção real para o vidro

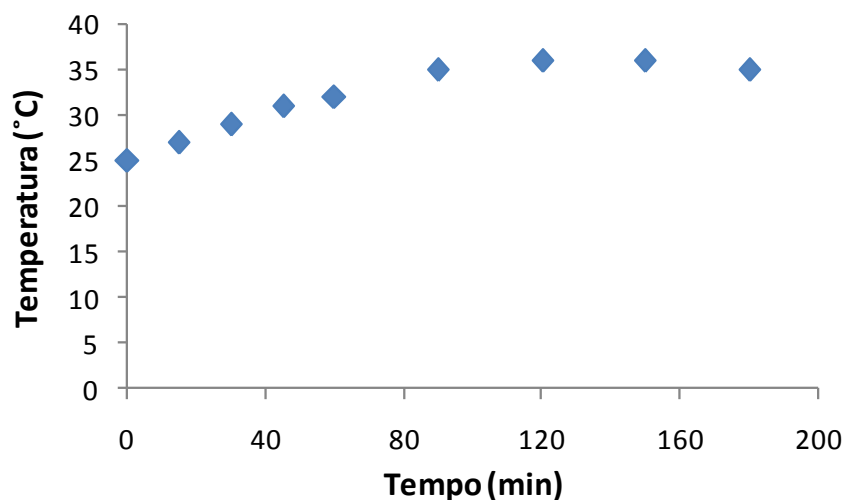
corresponde a 9,4 minutos, para o alumínio, 8,6 minutos e para a cerâmica 8,2 minutos.

### 5.3 Avaliação fotocatalítica dos meios suportes

Foram realizadas duas corridas com o ciprofloxacino para cada um dos três suportes, utilizando-se as mesmas condições (concentração inicial, vazão e intensidade da radiação ultravioleta) com objetivo de observar a eficiência de remoção do fármaco e a estabilidade da aderência da cobertura de dióxido de titânio. Nesta etapa também foram apreciados os desempenhos do sistema na ausência de catalisador e presença da radiação UV e também com a presença de catalisador e ausência da radiação UV com objetivos de se avaliar a fotólise e a capacidade adsortiva da cerâmica, respectivamente.

Nas primeiras corridas (onde foi utilizado o vidro) foram realizadas medidas de temperatura, uma vez que esta poderia influenciar os resultados, já que tem papel relevante na cinética das reações químicas (LEVENSPIEL, 1998) e na estabilidade térmica de compostos, principalmente de origem farmacêutica. Porém, foi observado, durante os experimentos, que a temperatura se estabilizava em valores baixos, por volta de  $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , após 1,5 h de corrida (Figura 16), portanto, este parâmetro não foi considerado preponderante nos estudos cinéticos, e as demais corridas foram realizadas sem o monitoramento de temperatura.

Figura 16 – Temperatura ao longo de uma corrida.

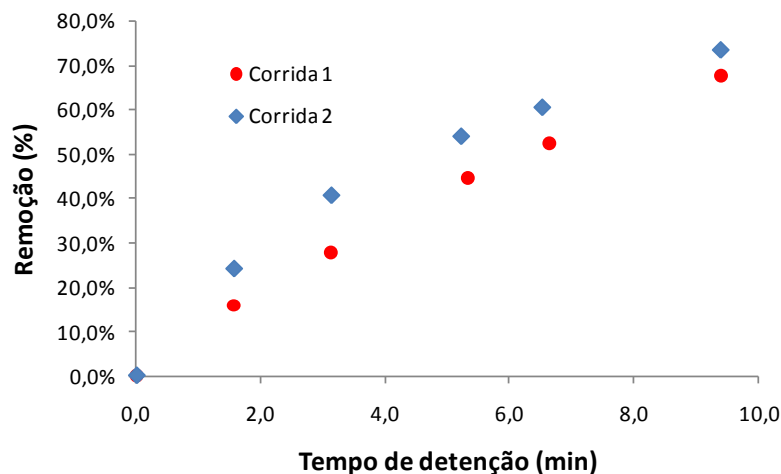


Fonte: Autor.

### 5.3.1 Vidro

Nos experimentos, conduzidos em duplicata, utilizando o vidro como meio suporte, obteve-se remoção de ciprofloxacino da ordem de 65% a 75% com média de 70,7% (Figura 17) em 3 h de reação (que equivale a um tempo de detenção igual a 9,4 minutos).

Figura 17 – Remoção do ciprofloxacino utilizando vidro como meio suporte para o  $\text{TiO}_2$ .



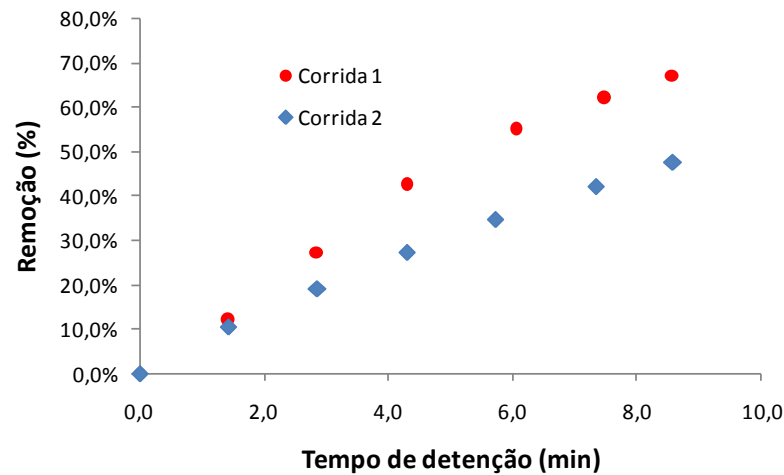
Fonte: Autor.

Após as corridas com o vidro, não foram verificadas mudanças na cobertura de  $\text{TiO}_2$  na superfície do substrato, acreditando-se que a aderência do material foi satisfatória.

### 5.3.2 Alumínio

Nos experimentos conduzidos utilizando o alumínio como meio suporte observou-se resultados ligeiramente inferiores aos das corridas com vidro, obtendo-se remoção média do fármaco de 57,4% em 3 h de reação, com tempo de detenção igual a 8,6 minutos (Figura 18). Observou-se notada queda da eficiência na atividade fotocatalítica do substrato da primeira para a segunda corrida, uma vez que na primeira corrida atingiu-se uma remoção de 67,2% enquanto na corrida seguinte apenas 47,6%.

Figura 18 – Cinética de remoção do fármaco utilizando alumínio como meio suporte.



Fonte: Autor.

Este decréscimo na eficiência pode estar ligado à baixa aderência do  $\text{TiO}_2$  à superfície do alumínio. A Figura 19 mostra os *pallets* de alumínio antes e após as três corridas (lavagem mais duas bateladas de remoção), notando-se visualmente que parte da cobertura de dióxido de titânio foi removida, diminuindo sua ação fotocatalítica.

Figura 19 – Cobertura do dióxido de titânio em alumínio antes e depois das corridas no reator.



Fonte: Autor.

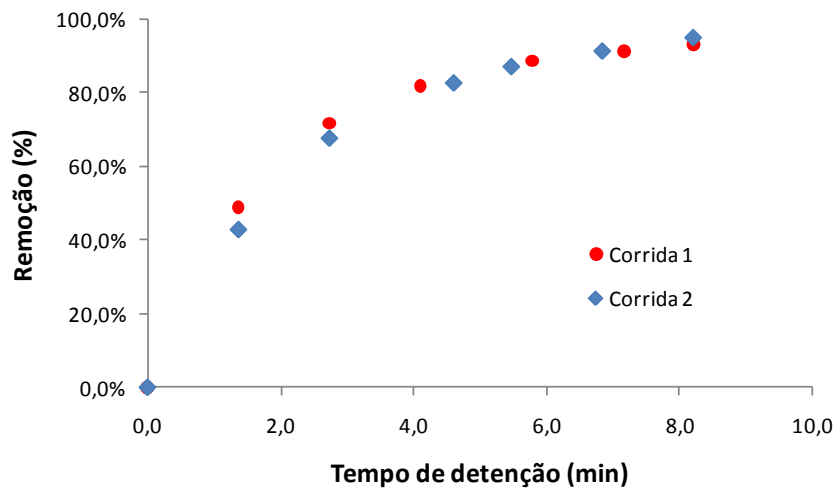
Lim, Lynch e In (2009) relatam que, em sua técnica de imobilização de  $\text{TiO}_2$ , o alumínio não foi um suporte adequado. Os autores atribuíram esse resultado ao seu coeficiente de dilatação térmica que estressa o material durante o tratamento térmico, bem como à sua superfície lisa, resultando em uma baixa fixação do pó.

Após a série de corridas com o alumínio, foram observadas ainda algumas pequenas regiões amareladas sobre o meio suporte. Não foram identificadas as causas desses amarelamentos, uma vez que não se pode atribuir o surgimento das manchas amarelas à oxidação do alumínio, já que a camada de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) formada sobre o metal não possui coloração amarelada.

### 5.3.3 Cerâmica

Dos meios suportes testados a cerâmica foi aquele que obteve os melhores resultados (Figura 20) em termos de decaimento do fármaco, com média de 93,5% de remoção em 3 h de reação (tempo de detenção de 8,2 minutos para esse meio suporte).

Figura 20 – Cinética de remoção do fármaco utilizando cerâmica como meio suporte.



Fonte: Autor.

Esse fato pode estar relacionado à capacidade adsorptiva do substrato, uma vez que a cerâmica é um material conhecido também por suas propriedades de adsorção (ARAÚJO *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2002). Portanto, além da degradação fotocatalítica promovida nas corridas com cerâmica pela radiação ultravioleta, a adsorção pode ter contribuído para a remoção do fármaco do meio líquido. As corridas com cerâmica mostram-se estatisticamente iguais, segundo teste-t com grau de significância de 5%.

Foi observado que para todos os meios suportes, a degradação do fármaco obedeceu a uma cinética de primeira ordem, ou seja, a velocidade da reação é diretamente proporcional à

concentração do reagente, como pode ser observado, pelos valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados dos ajustes aos modelos de ordem zero e primeira e segunda ordem.

Meio suporte	Eficiência (%)	Ordem zero		Primeira Ordem		Segunda Ordem		
		k (mol/L.min)	R <sup>2</sup>	k (1/min)	R <sup>2</sup>	k (mol <sup>2</sup> /L <sup>2</sup> .min)	R <sup>2</sup>	
Vidro	corrida 1	67,7%	1,852	0,987	0,119	<b>0,996</b>	0,008	0,947
	corrida 2	73,7%	1,810	0,935	0,138	<b>0,995</b>	0,012	0,970
Alumínio	corrida 1	67,2%	1,064	0,980	0,134	<b>0,996</b>	0,018	0,974
	corrida 2	47,6%	0,907	0,992	0,074	<b>0,999</b>	0,006	0,989
Cerâmica	corrida 1	91,7%	2,025	0,765	0,325	<b>0,976</b>	0,084	0,961
	corrida 2	95,2%	2,424	0,810	0,362	<b>0,997</b>	0,090	0,843

A partir da comparação dos meios suportes estudados, observou-se que a cerâmica apresentou  $k_1$  médio 167% maior do que  $k_1$  médio do vidro e 230% maior do que  $k_1$  médio do alumínio. Esse resultado indica que, com maiores constantes de tempo, o processo se dá de maneira mais rápida na cerâmica, e maiores conversões são atingidas para um mesmo tempo de reação. Daí, assumindo a remoção do ciprofloxacino seguindo uma cinética de primeira ordem, estima-se, pela extrapolação dos dados, que o vidro e o alumínio necessitariam de 6,8 h e 9,2 h de corrida (TDH de 21,2 e 26,3 minutos), respectivamente, para obter a mesma remoção média da cerâmica. Esses dados de tempo/remoção são de fundamental importância para o dimensionamento do processo em escalas maiores, uma vez que menores tempos de detenção implicam em sistemas menores, diminuindo custos de implantação e operação.

Em geral, a cinética de reações envolvendo a redução de compostos orgânicos por meio de fotocatalise obedece às leis de taxa de ordem zero ou de primeira ordem, sendo que reações com cinéticas de ordem zero são raras e geralmente estão associadas a baixas concentrações do analito (SILVA *et al.*, 2008). De fato, cinéticas de primeira ordem em sistemas fotocatalíticos com  $TiO_2$  são bastante comuns, como as encontradas por Vulliet *et al.* (2002), Fresno *et al.* (2005), Jain e Sikarwar (2008), Van Doorslaer *et al.* (2011), Shen *et al.* (2012). Na Tabela 5 são citadas as constantes de velocidade encontradas pelos autores.

Tabela 5 – Valores das constantes cinéticas de primeira ordem encontradas na literatura.

Fonte	Poluente	Concentração ( $\mu\text{mol/L}$ )	$k_1$ (1/min)
Este trabalho	Ciprofloxacino	75,4	0,074 - 0,362
Van Doorslaer <i>et al.</i> (2011)	Ciprofloxacino	45,3	0,137 - 0,163
	Moxofloxacino	37,4	0,227 - 0,236
Vulliet <i>et al.</i> (2002)	Cinosulfuron	15,5	0,053
Fresno <i>et al.</i> (2005)	Chlorsulfuron	-	0,074 - 0,280
Jain e Sikarwar (2008)	Erioglaucina	0,1	0,002 - 0,035
Shen <i>et al.</i> (2012)	Alaranjado de metila	61,1	0,100

Como pode ser observado, as constantes de velocidade de primeira ordem para sistemas fotocatalíticos variam significativamente com o tipo de poluente utilizado (a Tabela 5 mostra fármacos, defensivos agrícolas e corantes), sua suscetibilidade à fotodegradação, bem como com o sistema utilizado. As constantes de primeira ordem reportados por Van Doorslaer *et al.* (2011) para o ciprofloxacino estão dentro do intervalo de valores de  $k_1$  encontrados neste trabalho, mostrando que há compatibilidade desses dados com a literatura.

Diante dos resultados obtidos, a cerâmica foi considerada o melhor substrato para dar continuidade ao estudo, variando-se outros parâmetros tais como a vazão, quantidade de radiação e concentração inicial para determinar as melhores condições operacionais dentro das possibilidades do equipamento.

## 5.4 Determinação das melhores condições operacionais

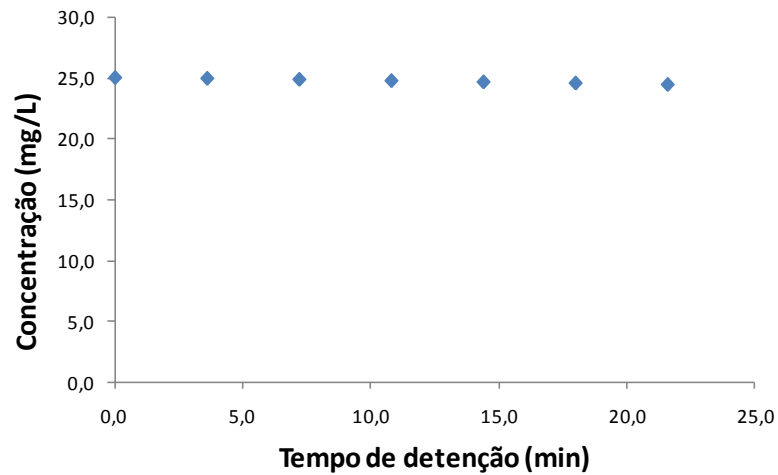
### 5.4.1 Observações preliminares

Foram realizadas algumas corridas preliminares utilizando-se duas condições: presença de radiação UV e ausência do catalisador e presença do catalisador na ausência da radiação, conforme citado anteriormente. A Figura 21 mostra a remoção do fármaco quando não se utilizou recheio no reator, somente irradiando-se a solução com UV. Os parâmetros operacionais foram: vazão de  $17,5 \text{ L.h}^{-1}$ , quatro lâmpadas UV de 9 W e concentração de ciprofloxacino de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Como pode ser observado, a radiação UV sozinha praticamente não interferiu na concentração do ciprofloxacino, contribuindo com cerca de apenas 1,7% a 3,9% de remoção após 3 horas de corrida sem nenhum dos suportes (tempo de detenção real de 21,6 minutos).



Figura 21 – Gráfico da corrida com UV e sem  $\text{TiO}_2$ .

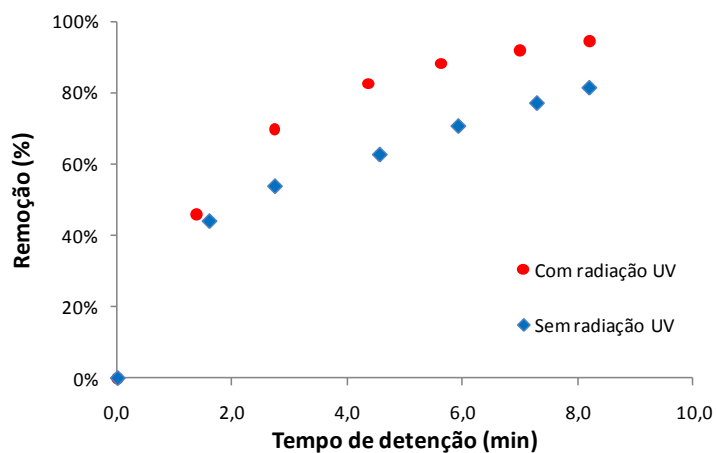


Fonte: Autor.

Jain e Sikarwar (2008) estudaram a degradação do corante erioglaucina através de fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  em suspensão. Os autores também observaram que nenhuma remoção do corante foi alcançada apenas irradiando a solução com ultravioleta e, segundo eles, este é um resultado comum na literatura.

Quando se utiliza a cerâmica com o  $\text{TiO}_2$ , sem a utilização da radiação UV, observa-se uma remoção do fármaco da ordem de 80% (Figura 22). Jain e Sikarwar (2008) reportaram que apenas uma pequena alíquota do corante erioglaucina foi degradada quando se utilizou o catalisador  $\text{TiO}_2$  em suspensão sem a presença de radiação UV. Portanto, pode-se atribuir a remoção do ciprofloxacino ao processo de adsorção, confirmando a hipótese sugerida na Seção 5.3.3.

Figura 22 – Gráfico da corrida em presença de catalisador e sem radiação UV.



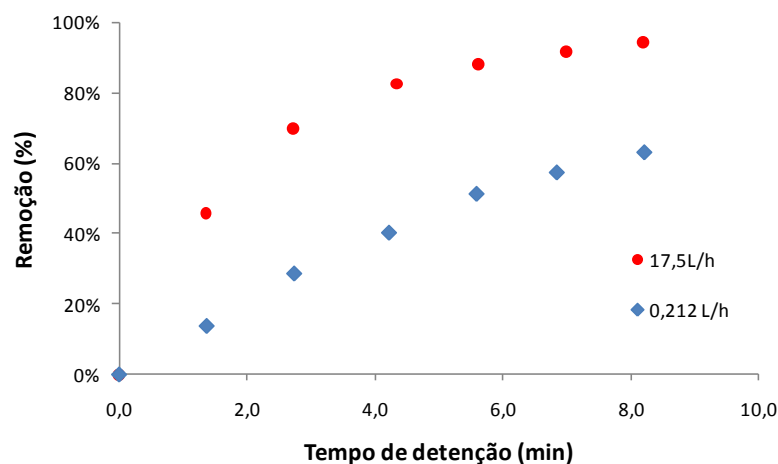
Fonte: Autor.

Foi observado que mesmo na ausência da radiação UV a cerâmica atingiu boa eficiência na remoção do ciprofloxacino e também ajustou-se ao modelo de primeira ordem. Comparando-se as cinéticas das corridas com a cerâmica sem e com ultravioleta, a constante cinética média da primeira foi de  $0,187 \text{ min}^{-1}$ , aproximadamente a 45,5% da segunda,  $0,343 \text{ min}^{-1}$ . Fazendo-se uma estimativa, tem-se que, sem a presença da radiação UV, o processo levaria 5,3 h para atingir a mesma eficiência de remoção do processo com ultravioleta. Como já discutido anteriormente, menores tempos de corrida lavarão a menores sistemas reacionais diminuindo custos de operação, instalação e manutenção. Portanto, mesmo obtendo boas remoções sem a radiação, acredita-se ser mais vantajosa a utilização do sistema de fotocatalise associado.

#### 5.4.2 Efeito da vazão: Limitação pela transferência de massa

Nas corridas realizadas para avaliar o efeito da vazão na cinética de degradação do fármaco, os parâmetros operacionais constantes foram: meio suporte cerâmica, quatro lâmpadas UV de 9 W ligadas e concentração de ciprofloxacino de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ . Foi observado que a maior vazão ( $17,5 \text{ L.h}^{-1}$ ) resultou em uma remoção superior às obtidas nas corridas com vazão reduzida ( $0,21 \text{ L.h}^{-1}$ ), alcançando cerca 93,5% e 62% (Figura 23) e constante reacional média de  $0,343 \text{ min}^{-1}$  e  $0,124 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

Figura 23 – Efeito da vazão na cinética do processo.



Fonte: Autor.

A explicação para estes resultados pode residir no fato de que em sistemas reacionais onde se utiliza catalisadores em fase sólida imobilizados, geralmente existem limitações

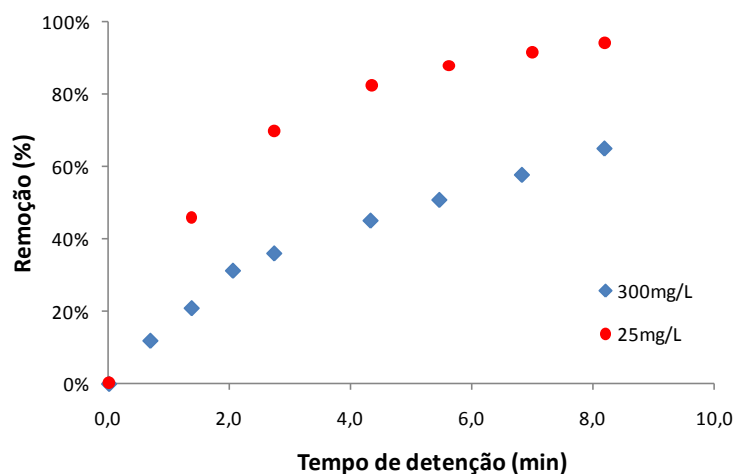
relacionadas à transferência de massa, uma vez que o reagente da fase líquida necessita “deslocar-se” até a superfície do catalisador, vencendo a resistência no filme, para que a reação se processe (FOGLER, 2006). A transferência de massa, para um mesmo composto, é diretamente dependente da velocidade de escoamento intersticial. Assim, para uma mesma porosidade e área da seção transversal do reator, quanto maior a velocidade, maior a turbulência associada ao escoamento e maior a transferência de massa para a superfície do catalisador.

#### 5.4.3 Efeito da concentração do fármaco

As corridas com elevadas concentrações do fármaco foram realizadas para avaliar a robustez do sistema, ou seja, conhecer a carga que poderia ser aplicada ao sistema. O aumento da concentração do ciprofloxacino de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  resultou em diminuição significativa do percentual de remoção do fármaco de 93,5% para 65,1%. Os parâmetros operacionais foram: vazão de  $17,5 \text{ L.h}^{-1}$  e quatro lâmpadas UV de 9 W ligadas.

Foi observado que o aumento da concentração resultou em uma queda considerável na constante reacional média para esta situação, que foi de  $0,120 \text{ min}^{-1}$ , bem como na remoção percentual do ciprofloxacino, chegando apenas a 65% (Figura 24).

Figura 24 – Efeito da concentração de ciprofloxacino na cinética do processo.

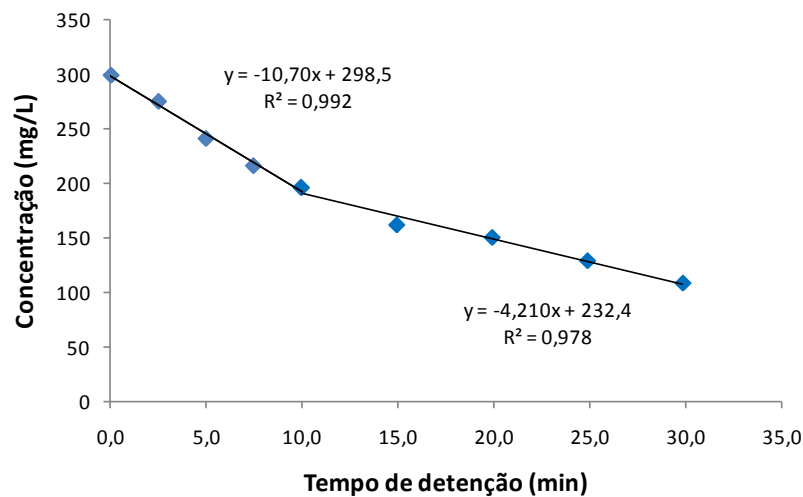


Fonte: Autor.

Apesar de ter sido observada a diminuição da remoção percentual, esses resultados também eram esperados, já que as altas concentrações de ciprofloxacino poderiam saturar o

adsorvente. Possivelmente foi o que ocorreu, já que se pode observar pela Figura 25 uma ligeira tendência linear da concentração com o tempo de contato, principalmente no início do processo, delineando duas cinéticas de reação de ordem zero distintas, onde, por definição, a taxa de reação não depende da concentração do reagente.

Figura 25 – Corrida com concentração inicial de ciprofloxacino de 300 mg.L<sup>-1</sup> ao longo do tempo.



Fonte: Autor.

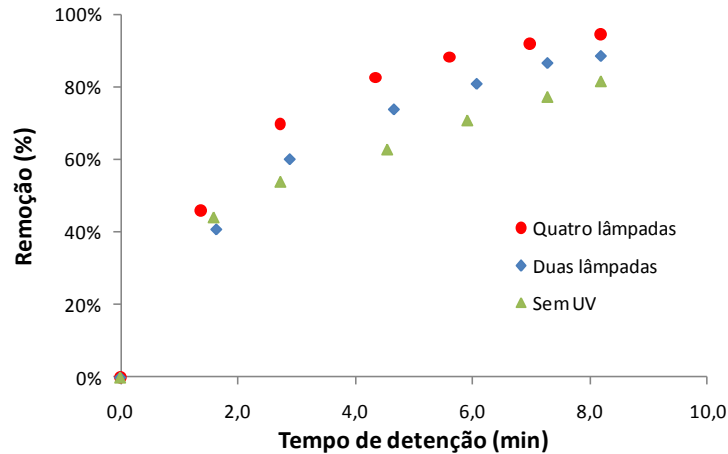
De acordo com Emeline, Ryabchuck e Serpone (2005), cinéticas de ordem zero, em geral, estão associadas a baixas concentrações, sendo o limiar entre baixa e alta a concentração, segundo Bolton *et al.* (2001), valores na ordem de 100 mg.L<sup>-1</sup>. Estes relatos da literatura estão em desacordo com os resultados encontrados neste trabalho, uma vez que observam-se cinéticas de primeira ordem para concentrações consideradas baixas em relação as sugeridas por Bolton *et al.* (2001) e tendências de cinéticas de ordem zero para concentrações consideradas altas.

#### 5.4.4 Efeito da intensidade de radiação UV

Foi verificada que a intensidade da radiação influenciou de forma moderada na degradação do fármaco para um mesmo tempo, como pode ser observado pela Figura 26. Mesmo na ausência da radiação UV foi observada remoção considerável, através do fenômeno da adsorção, removendo em 80, 87 e 93% sem lâmpada, com 2 lâmpadas e com 4 lâmpadas, respectivamente. Vale ressaltar, porém que, normalmente, a capacidade adsortiva

da cerâmica tende a diminuir com sua utilização. Os parâmetros operacionais foram: vazão de  $17,5 \text{ L.h}^{-1}$  e concentração de ciprofloxacino de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Figura 26 – Efeito da intensidade da radiação UV na cinética do processo.



Fonte: Autor.

A Tabela 6 mostra a síntese dos dados de constantes de reação e remoção para cada uma das situações em estudo.

Tabela 6 – Efeito da intensidade de radiação UV na constante de velocidade.

<b>Experimento</b>	<b>K médio (1/min)</b>	<b>Remoção após 3h (%)</b>
Sem UV	0,187	80,0
Duas lâmpadas (18W)	0,273	87,8
Quatro lâmpadas (36W)	0,343	93,4

Observa-se que ocorre um moderado incremento ao aumentar-se a potência utilizada. Al-Sayyed, d'Oliveira e Pichat (1991) reportaram em seus resultados que a taxa de fotocatalise era proporcional à potência de radiação para fluxos menores do que  $25 \text{ mW.cm}^{-2}$  e proporcional à raiz quadrada da potência para fluxos maiores do este valor. Utilizando os 3 pontos encontrados neste trabalho (Tabela 6), no entanto, foi encontrado que para o fluxo no intervalo de 0 à  $318 \text{ mW.cm}^{-2}$  (condições estudadas) a potência obteve uma tendência aproximadamente linear com a taxa de reação, apresentando um coeficiente de correlação  $R^2$  de 0,991, contra um coeficiente de correlação  $R^2$  de 0,962 para uma tendência com a

(potência)<sup>1/2</sup>.

## 5.5 Adsorção em cerâmica.

### 5.5.1 Temperaturas de sinterização

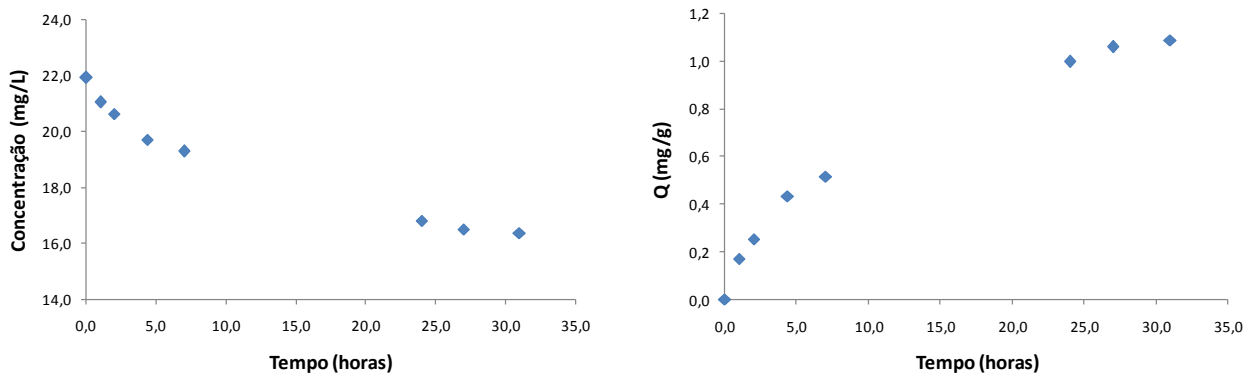
Durante a corrida de lavagem foi observado que a Cerâmica 350 (sinterizada à 350°C) não apresentou resistência física à passagem do fluxo de água pelo reator, chegando a rachar e desfazer-se em pouco mais de 30 minutos de corrida. Portanto, foi considerada inapta para o prosseguimento do estudo de adsorção. As Cerâmicas 550 e 700 (sinterizadas à 550°C e 750°C, respectivamente) mostraram-se resistentes nessa etapa e foram usadas para dar continuidade ao trabalho.

### 5.5.2 Cinéticas de adsorção

O objetivo principal desses experimentos foi avaliar o tempo necessário que a adsorção do fármaco pela cerâmica leva para atingir o equilíbrio, e a partir daí, usá-lo nos experimentos seguintes (isotermas de adsorção). Foram realizadas 2 séries de experimentos em triplicata para cada uma das cerâmicas.

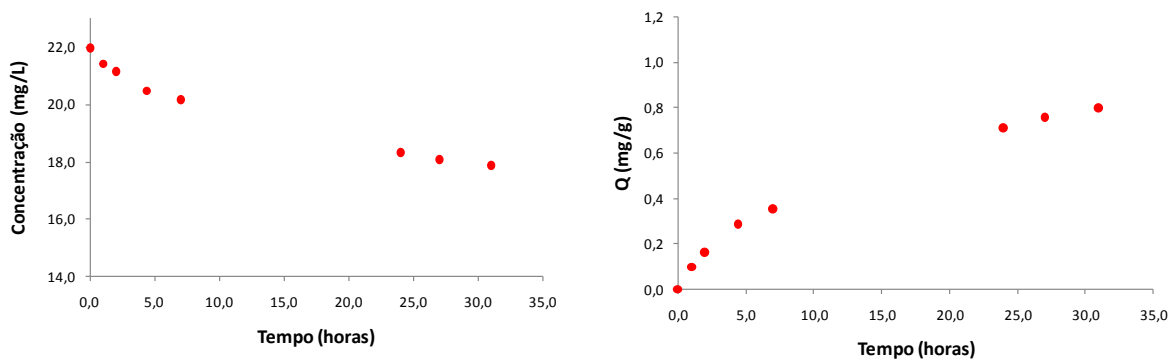
Devido às condições de intensa agitação do meio que proporcionou o atrito entre as esferas cerâmicas, tanto nos experimentos com Cerâmica 550 quanto com a Cerâmica 700, observou-se que após 24 h de batelada a solução tornava-se fortemente turva, indicando um provável desgaste da cerâmica. Partindo desta premissa, a cerâmica na forma pulverizada em suspensão provocaria um aumento na adsorção do ciprofloxacino em relação à utilização de esferas. Entretanto, como o incremento da adsorção não foi tão acentuado após as 24 h de corrida (sempre menor que 15% da variação da primeira hora), considerou-se que o tempo de equilíbrio foi atingido nesse momento, sendo este tempo usado como ponto final para as isotermas de adsorção. Vale ressaltar, que o reator de leito fixo não apresentava condições severas de agitação e atrito durante as corridas, o que leva a crer que esse fenômeno não ocorreu no mesmo. Os resultados médios de cada cinética são apresentados na forma de *concentração de adsorbato x tempo* e *quantidade adsorvida x tempo* para as Cerâmicas de 550 e 700 (Figuras 27 e 28, respectivamente).

Figura 27 – Média das cinéticas de adsorção de ciprofloxacino em cerâmica sinterizada à temperatura de 550°C.



Fonte: Autor.

Figura 28 – Média das cinéticas de adsorção de ciprofloxacino em cerâmica sinterizada à temperatura de 700°C.



Fonte: Autor.

Observa-se que a Cerâmica 550 apresentou maior remoção total do ciprofloxacino, atingindo concentração média de equilíbrio de  $15,8 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ) contra  $17,6 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ ) da Cerâmica 700. Pode-se perceber ainda que a primeira apresentou também cinética inicial levemente mais rápida, implicando em constantes de tempo ligeiramente maiores. Contudo, não foi identificada diferença nos tempos de equilíbrio.

Outro aspecto útil no entendimento da adsorção, que pode ser apreciado através dos experimentos cinéticos, é a avaliação das etapas limitantes do processo. Assim como nos trabalhos de Leal Júlio (2011) e Bertolini e Fungaro (2011), foram aplicados três diferentes modelos cinéticos para investigar os mecanismos da adsorção do ciprofloxacino na cerâmica: modelos de reação química (pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem) e modelo de difusão intrapartícula (transporte de massa).

Fazendo-se os procedimentos propostos pelos modelos, obteve-se os coeficientes  $kp_1$ ,  $kp_2$  e  $Q_{m\acute{a}x}$ , encontrados com os ajustes dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para as Cerâmicas 550 e 700 (Tabela 7).

Os resultados mostraram que os dados experimentais de ambas as cerâmicas foram melhores ajustados à cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 29). Assumindo então que os experimentos seguem tal modelo, pode-se observar que as constantes de tempo  $kp_1$ , para as cerâmicas ficaram próximas justificando a proximidade em seus tempos de equilíbrio. O mesmo não ocorreria se fosse adotado o modelo de pseudo-segunda ordem, uma vez que, com constantes de tempo bem distintas ( $kp_2$  da Cerâmica 550 até 100% maior que o  $kp_2$  da Cerâmica 700), seriam observadas diferenças significativas nos tempos de equilíbrio.

Tabela 7 – Coeficientes obtidos com os ajustes das cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Cerâmica	Pseudo Primeira Ordem				
	Kp <sub>1</sub> (1/s)		Q <sub>e</sub> (mg/g)		R <sup>2</sup>
	médio	desv. pad.	médio	desv. pad.	
<b>550</b>	0,086	0,019	1,147	0,049	<b>0,991</b>
<b>700</b>	0,074	0,018	0,911	0,166	<b>0,977</b>

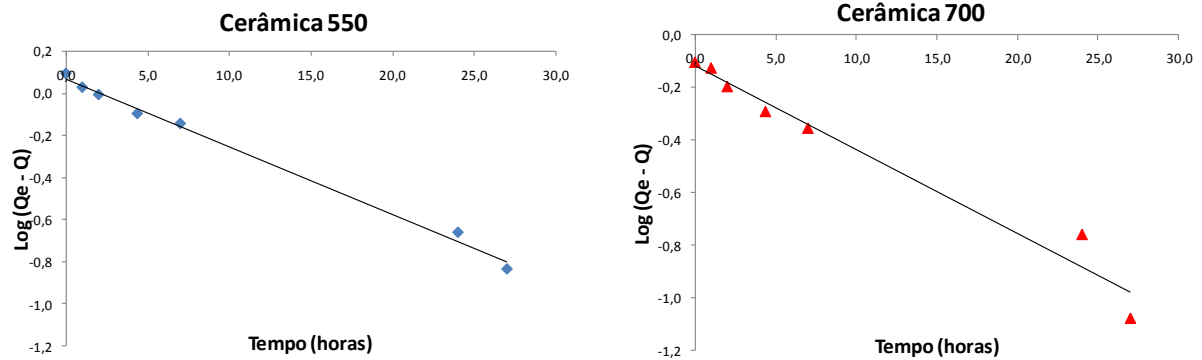
  

Cerâmica	Pseudo Segunda Ordem				
	Kp <sub>2</sub> (g/mg.s)		Q <sub>e</sub> (mg/g)		R <sup>2</sup>
	médio	desv. pad.	médio	desv. pad.	
<b>550</b>	0,063	0,012	1,530	0,073	0,963
<b>700</b>	0,030	0,015	1,740	0,587	0,861

Carabineiro *et al.* (2011), Roma *et al.* (2011) e El-Shafey *et al.* (2012) reportam em seus resultados que a adsorção do ciprofloxacino é melhor ajustada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Este resultado em comum, diferente do encontrado nesta pesquisa, pode ter tido relação com o adsorvente (variações de carvões ativados) utilizado pelos pesquisadores.



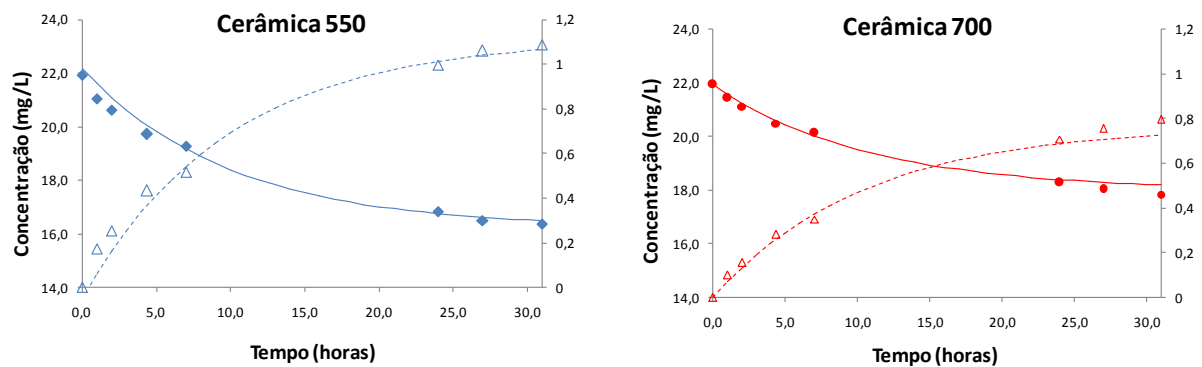
Figura 29 – Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para as cerâmicas 550 e 700, respectivamente.



Fonte: Autor.

Determinados os parâmetros de ajustes de pseudo-primeira ordem, os dados experimentais foram plotados juntamente com os modelos de pseudo-primeira ordem ajustados (Figura 30), bem como as equações de ajuste: quantidade adsorvida ( $Q$ ) em função do tempo de detenção e a concentração ( $C$ ) em função da quantidade adsorvida. Pode-se observar que os ajustes foram representativos, adequando-se bem aos dados experimentais.

Figura 30 – Ajuste não-linear de pseudo-primeira ordem para as Cerâmica 550 (azul) e 700 (vermelho), respectivamente.



Fonte: Autor.

Aplicando-se o modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais foram obtidos os ajustes lineares. A Tabela 8 traz os valores médios dos coeficientes das retas obtidas.

Tabela 8 – Coeficientes obtidos com a regressão linear dos dados de  $Q \times t^{1/2}$ .

Cerâmica	Coeficientes da reta		
	Kd (angular)	C (linear)	R <sup>2</sup>
550	0,212	0,031	0,998
700	0,146	1,262	0,980

De acordo com a Tabela 9, a Cerâmica 550 mostrou um  $R^2 = 0,998$  e, como o valor do coeficiente linear  $C$  é próximo de zero (média de 0,031) com pouca variação (desvio padrão igual a 0,009), é seguro afirmar, segundo proposto por Weber e Morris (1963), que a cinética de adsorção da Cerâmica 550 é controlada pela difusão intrapartícula, o mesmo não ocorrendo com a Cerâmica 700 a qual apresentou um  $R^2$  igual a 0,980, mas um coeficiente linear  $C$  maior que zero (média de 1,262).

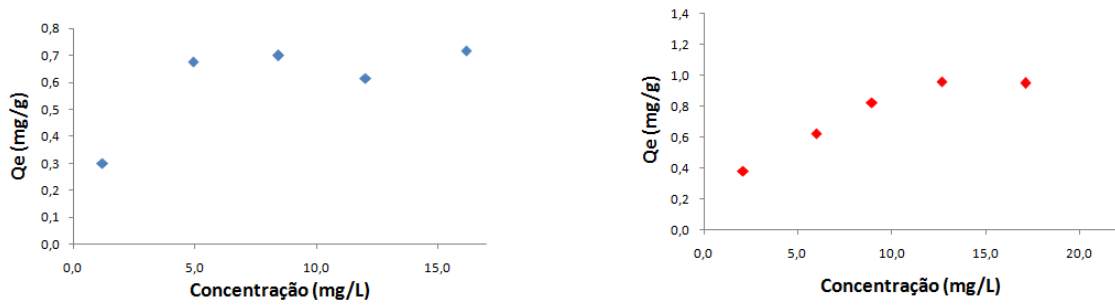
Leal Júlio (2011), através de análise semelhante, verificou em seus resultados que a adsorção de microcistina em carvão ativado também possui como etapa limitante a difusão intrapartícula. O mesmo foi obtido por Bertolini e Fungaro (2011), estudando a adsorção do corante cristal violeta em zeólitas de cinzas de carvão. Já Cabal *et al.* (2009) compararam a adsorção de naftaleno em carvão ativado em solvente aquoso e orgânico, encontrando que a difusão intrapartícula era a etapa controladora da adsorção quando o heptano foi utilizado como solvente.

### 5.5.3 Isotermas de adsorção

O objetivo das isotermas de adsorção é conhecer a natureza físico-química do processo, bem como a capacidade máxima de adsorção do ciprofloxacino nas cerâmicas estudadas por meio do ajuste dos dados obtidos experimentalmente a modelos pré-estabelecidos. A Figura 31 ilustra os resultados obtidos com os experimentos.

Observou-se que o  $Q_e$  máximo (em torno de  $0,7 \text{ mg.g}^{-1}$ ) na Cerâmica 550 foi atingido na concentração final de ciprofloxacino no meio líquido de aproximadamente  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  enquanto na Cerâmica 700, o  $Q_e$  máximo (em torno de  $1,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ) foi maior que na anterior mas sendo atingido com uma concentração final no meio líquido de aproximadamente  $13 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Figura 31 – Isotermas de adsorção para as Cerâmicas 550 e 700, respectivamente.



Fonte: Autor.

Fazendo-se as devidas análises propostas por cada um dos modelos de isotermas, a Tabela 9 mostra os parâmetros resultantes dos ajustes às isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 9 – Coeficientes das isotermas de Langmuir e Freundlich para as cerâmicas.

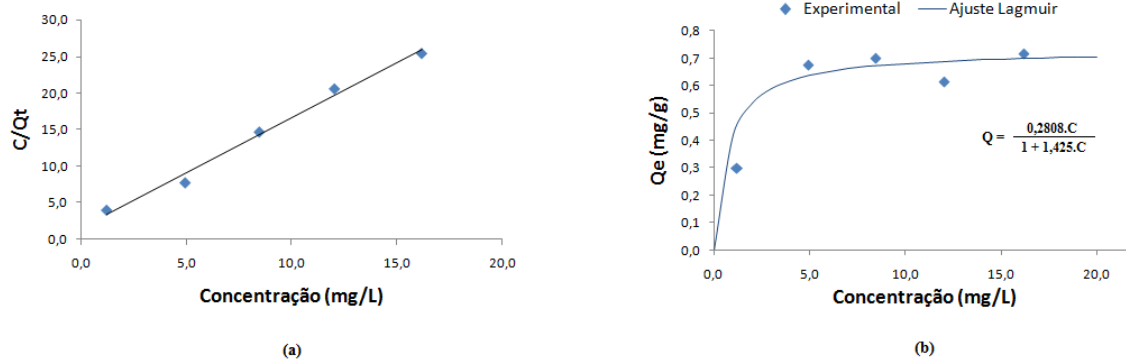
Cerâmica	Isoterma de Langmuir				
	Q <sub>máx</sub> (mg/g)		kl (L/mg)		R <sup>2</sup>
	médio	desv. pad.	médio	desv. pad.	
<b>550</b>	0,670	0,07	0,953	0,172	<b>0,984</b>
<b>700</b>	1,424	0,364	0,197	0,132	0,945

Cerâmica	Isoterma de Freundlich				
	K <sub>f</sub>		n		R <sup>2</sup>
	médio	desv. pad.	médio	desv. pad.	
<b>550</b>	0,322	0,005	3,725	0,584	0,765
<b>700</b>	0,265	0,033	2,061	0,375	0,941

Como pode ser observado, a Cerâmica 550 apresentou boa correlação com a isoterma de Langmuir (Figuras 32a e 32b). Já a Cerâmica 700 ajustou-se igual tanto à Langmuir quanto à Freundlich quanto à observância aos coeficientes de correlação ( $R^2 = 0,945$  para Langmuir e  $R^2 = 0,941$  para Freundlich). Provavelmente, o prolongamento da curva, ou seja, mais pontos experimentais com concentrações maiores do que  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , poderia definir com mais precisão o modelo que melhor descreve o comportamento da Cerâmica 700.

Figura 32 – (a) Ajuste linear da isoterma de Langmuir; (b) Ajuste não-linear e sua equação geradora.



Fonte: Autor.

Dadas as condições experimentais na Cerâmica 550 modeladas pela isoterma de Langmuir, pode-se concluir que, em geral, a adsorção do ciprofloxacino nesta cerâmica acontece em monocamada (RUTHVEN, 1984) e tem caráter químico. Segundo este modelo, o parâmetro  $Q_{máx}$  representa a quantidade máxima teórica que pode ser adsorvida em uma única camada de adsorbato. Ainda segundo o modelo de Langmuir, o parâmetro  $k_L$  representa a energia de ligação, sendo que quanto maior seu valor maior será a força da ligação entre adsorvente e adsorbato.

Wang, Li e Jiang (2011) relatam que os grupos amino e carboxílico da molécula de ciprofloxacino são responsáveis pela atração eletrostática e pelas ligações de hidrogênio com as superfícies internas e externas dos argilominerais, conferindo o caráter químico da adsorção e, portanto, justificando o ajuste ao modelo de Langmuir.

Apesar de alguns autores reportarem que a isoterma de Langmuir freqüentemente não descreve tão precisamente a maioria dos dados experimentais de adsorção quanto a isoterma de Freundlich (LEAL JÚLIO, 2011), é comum encontrar na literatura, autores que relatem seus experimentos como melhor descritos pela isoterma de Langmuir (CARABINEIRO *et al.*, 2011; ROMA *et al.*, 2011; WANG, LI e JIANG, 2011; EL-SHAFFEY *et al.*, 2012) como o encontrado nesta pesquisa. Pode ser observado ainda que as curvas de adsorção mostraram que o processo pode ser considerado favorável para ambas as cerâmicas, de acordo com abordagem proposta por Ruthven (1984).

Não foi possível afirmar com segurança, devido aos erros de ajustes semelhantes, qual o modelo que melhor se ajustou aos dados da isoterma na cerâmica sinterizada à 700°C (ver ajuste Tabela 9). Porém, conforme descrito por Wang, Li e Jiang (2011) e verificado na

Cerâmica 550, é possível que o ciprofloxacino se ligue quimicamente também à Cerâmica 700 devido aos mesmos grupos amino e carboxílicos presentes. Esta consideração foi usada para a escolha do modelo de Langmuir durante as simulações do processo combinado de fotocatalise e adsorção (Seção 5.6.2).

Pela Tabela 9 observa-se que o  $Q_{m\acute{a}x}$  da Cerâmica 700 é maior que o dobro daquele correspondente à Cerâmica 550, sendo esperada uma maior capacidade, o que pode ser explicado pelo baixo valor de  $K_L$  em relação ao da Cerâmica 550. Como o parâmetro  $K_L$  representa a energia de ligação, menor força motriz (gradiente de concentração) é necessária para promover a ligação adsorvente/adsorbato e, portanto, para uma mesma concentração mais moléculas serão passíveis de adsorverem (energia mais baixa).

A Tabela 10 traz informações a cerca da capacidade máxima de adsorção do ciprofloxacino à diversos materiais.

Tabela 10 – Valores de  $Q_{m\acute{a}x}$  encontrados na literatura para adsorção de ciprofloxacino.

Fonte	Adsorbato	Adsorvente	Qmax (mg/g)
Este trabalho	Ciprofloxacino	Cerâmica 550	0,670
	Ciprofloxacino	Cerâmica 700	1,424
Mackay e Seremet (2008)	Ciprofloxacino	Caulinita	3,31 - 6,62
Gu and Karthikeyan (2005)	Ciprofloxacino	Hidróxido de alumínio	13,2
Carabinero <i>et al.</i> (2011)	Ciprofloxacino	Carvão (superfície modificada)	60 - 300
Wang, Li e Jiang (2011)	Ciprofloxacino	Argilominerais	33 - 395

Comparando-se os valores de  $Q_{m\acute{a}x}$  com a literatura, pode-se notar que os valores de capacidade máxima encontrados nesta pesquisa foram considerados baixos, uma vez que outros adsorventes possuem altíssimas capacidades de adsorção para o fármaco. Porém, quando comparada a um argilomineral mais próximo ao utilizado neste estudo (argila caulínica) os valores de capacidade são próximos. Vale ressaltar que, a cerâmica utilizada encontrava-se modificada pela adição de  $TiO_2$ , que é um material finamente dividido e que provavelmente interferiu nas características originais de adsorção da cerâmica. Outro ponto que pode ter influenciado na diferença entre os  $Q_{m\acute{a}x}$  obtidos no presente trabalho e no trabalho de Mackay e Seremet (2008), foi que o diâmetro das partículas usadas por eles foi menor que o diâmetro das esferas usadas aqui, o que pode ter influenciado no resultado da adsorção.

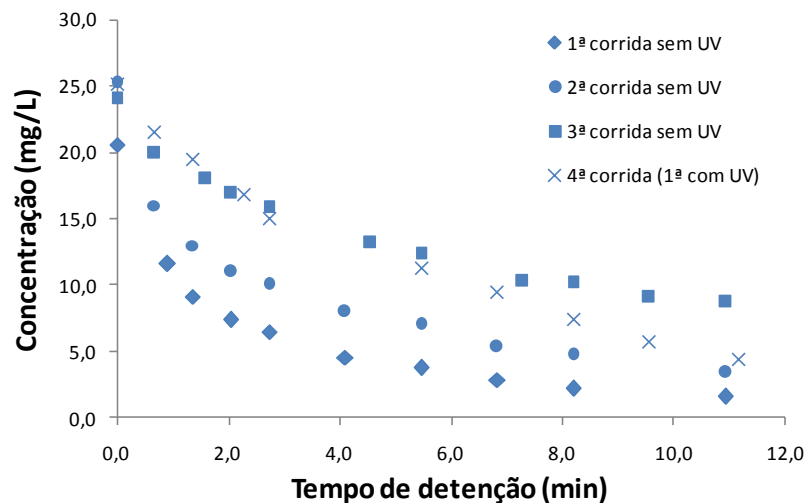
## 5.6 Processo combinado de fotocatalise e adsorção em leito fixo: Corridas e Simulação

### 5.6.1 Corridas

Os experimentos com a cerâmica sem a presença de radiação foram realizados no intuito de observar a remoção do fármaco promovida pela adsorção. Esses testes indicaram altas remoções do composto, porém com uma notável tendência de decaimento da eficiência (Figuras 33 e 34). Em 4 horas de corrida, para a Cerâmica 550, a remoção do ciprofloxacino caiu de 92,3% na primeira corrida para 63,8% na terceira corrida, enquanto que, para a Cerâmica 700, a de remoção na primeira corrida foi de 94,3%, caindo até 72,7% na terceira corrida. A Cerâmica 700 mostrou-se mais eficiente na adsorção do ciprofloxacino, o que certamente era esperado pelos resultados das isoterma de adsorção onde esta apresentou maior capacidade máxima teórica ( $Q_{máx}^0$ ) em relação à Cerâmica 550.

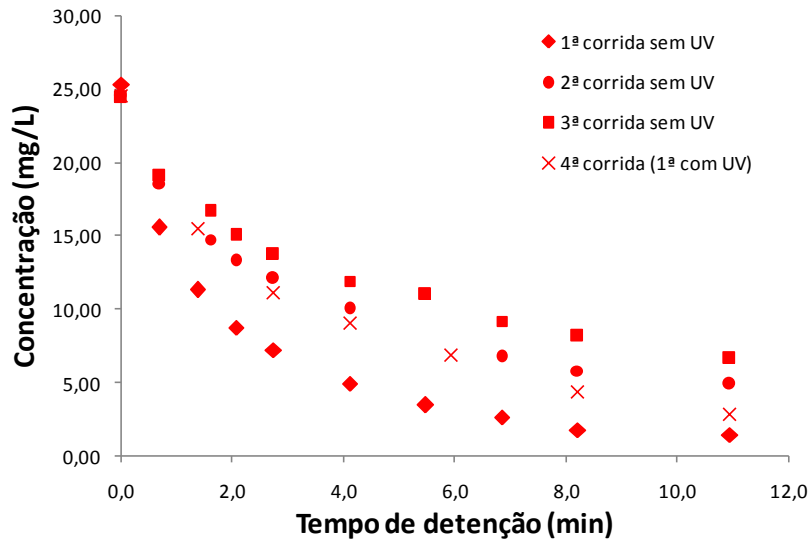
Pode-se observar ainda que, para ambas as cerâmicas, a corrida seguinte realizada com luz, mostrou-se mais eficiente do que a terceira corrida sem luz, indicando que a fotocatalise heterogênea tem importante influência no processo.

Figura 33 – Gráfico do processo combinado de adsorção e fotocatalise na Cerâmica 550, ao longo de 4 corridas, na ausência de radiação.



Fonte: Autor.

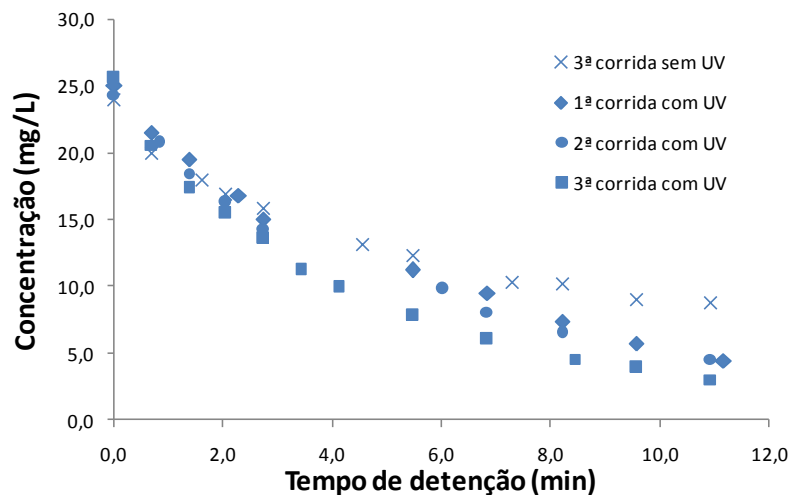
Figura 34 – Gráfico do processo combinado de adsorção e fotocatalise na Cerâmica 700, ao longo de 4 corridas, na ausência de radiação.



Fonte: Autor.

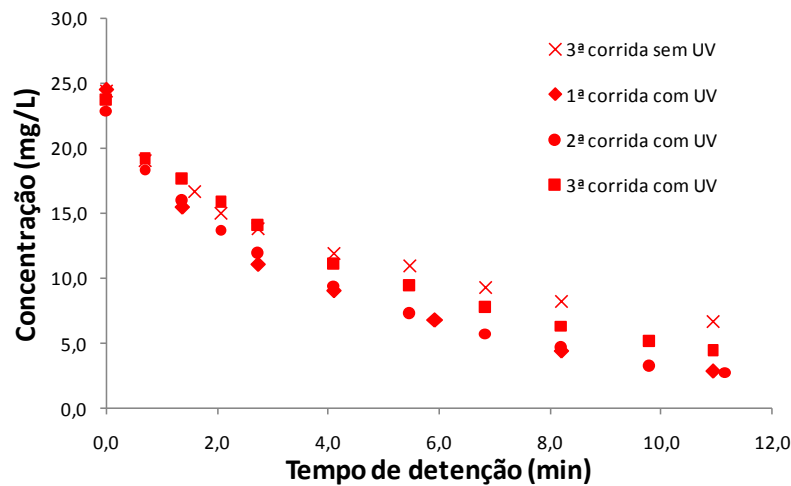
Nas corridas seguintes (Figuras 35 e 36), onde a radiação ultravioleta foi aplicada observou-se que a eficiência em todas as corridas foram maiores que a observada na última corrida sem a presença da radiação ultravioleta. Nota-se ainda que a remoção final do fármaco permanece aproximadamente igual (média de 83,9% para a Cerâmica 550 e 85,8% para a Cerâmica 700) nas 3 corridas (Tabela 11).

Figura 35 – Gráfico do processo combinado de adsorção e fotocatalise na Cerâmica 550, ao longo de 4 corridas, na presença de radiação.



Fonte: Autor.

Figura 36 – Gráfico do processo combinado de adsorção e fotocatalise na Cerâmica 700, ao longo de 4 corridas, na presença de radiação.



Fonte: Autor.

A Tabela 11 mostra o resumo dos resultados de remoção obtidos para cada uma das corridas.

Tabela 11 – Remoção do ciprofloxacino ao longo das corridas consecutivas.

Cerâmica		Sem radiação UV	Com radiação UV
		Remoção (%)	Remoção (%)
550	Corrida 1	92,33	82,34
	Corrida 2	86,59	81,34
	Corrida 3	63,83	88,09
700	Corrida 1	94,28	88,28
	Corrida 2	80,04	87,90
	Corrida 3	71,73	81,46

Acredita-se que o mecanismo envolvido neste fenômeno seja o seguinte: o ciprofloxacino é adsorvido à cerâmica e então os processos oxidativos da fotocatalise atuam na degradação tanto de moléculas na fase líquida quanto em parte das moléculas adsorvidas, liberando alguns sítios ativos e mantendo a taxa de remoção aproximadamente constante ao longo das corridas seguintes. Assim a fotocatalise heterogênea atuaria na regeneração parcial do adsorvente, mantendo a eficácia do tratamento, evidenciando o efeito sinérgico dos dois processos.

Foi observado que as corridas com as Cerâmicas 550 e 700 na presença da radiação ultravioleta, obtiveram remoções estatisticamente iguais segundo teste t, com grau de



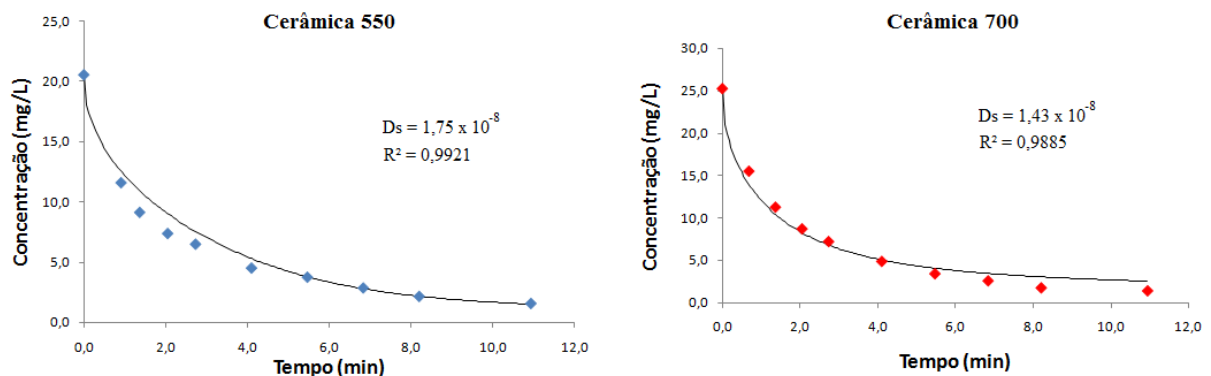
significância de 5%. Este resultado sugere que, quando há o processo combinado de fotocatalise heterogênea e adsorção, a temperatura de sinterização do meio suporte não tem grande influência. Então, no processo combinado, a escolha da temperatura de sinterização de 550°C seria preferencial, já que minimiza gastos energéticos e teoricamente diminui a transformação do dióxido de titânio da fase anatásio para a fase rutilo. Além disso, os resultados mostraram ainda que a atuação dos dois processos em conjunto pode ser bastante favorável, tendo como vantagens:

- Mantendo-se a taxa de degradação constante ao longo das corridas, aumenta-se a “vida útil” de uma batelada de adsorvente, ou seja, o adsorvente necessitará ser regenerado com menor frequência.
- Se os produtos intermediários da degradação fotocatalítica do ciprofloxacino forem adsorvidos pela cerâmica, provavelmente estes também serão degradados, aumentando as chances de sua mineralização.

### 5.6.2 Simulações

Na primeira corrida de cada cerâmica, os dados alimentados no *software* foram aqueles obtidos com as isotermas de adsorção de Langmuir ( $K_L$  e  $Q_{máx}$ ) para determinar o coeficiente de difusividade superficial. Nas demais corridas com a mesma cerâmica, o coeficiente foi fixado, e era buscado um valor de  $Q_{máx}$  para a corrida. A Figura 40 mostra o resultado das simulações ajustadas à primeira corrida de cada cerâmica, determinando o coeficiente de difusividade ( $D_s$ ) para cada sistema.

Figura 37 – Gráfico da simulação para predição do coeficiente de difusão para as Cerâmicas 550 e 700, respectivamente.



Fonte: Autor.

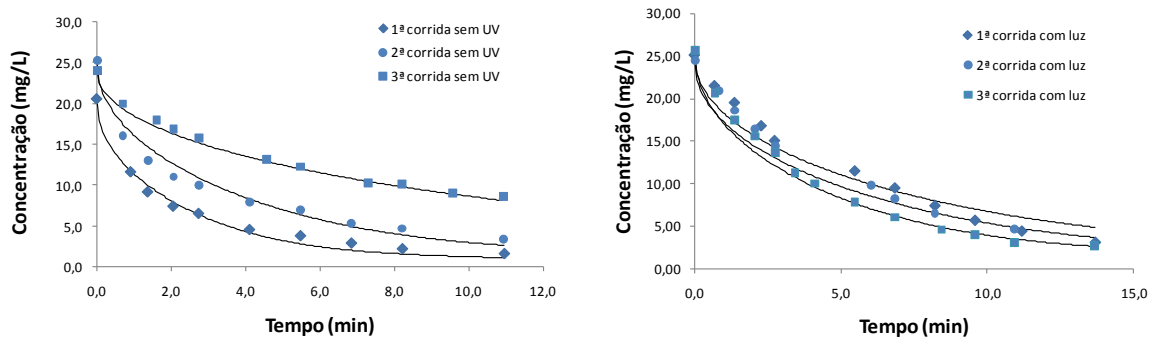
Os resultados com as simulações no *software* FAST 2.1 Beta forneceram ajustes aos dados experimentais com  $R^2 = 0,9921$  e  $R^2 = 0,9885$  para as Cerâmicas 550 e 700, respectivamente. Como resultado das simulações obteve-se, para a Cerâmica 550, um coeficiente de difusão de  $1,75 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$  e, para a Cerâmica 700, um coeficiente igual a  $1,43 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ .

Conhecidos os coeficientes de difusão superficial para as cerâmicas “limpas”, estes foram usados nas simulações seguintes, realizadas para determinar as variações nos valores de  $Q_{máx}^i$  para as corridas experimentais subsequentes de uma mesma cerâmica.

### 5.5.2.1 Cerâmica 550

A Figura 38 e a Tabela 12 mostram os resultados das simulações para a Cerâmica 550 com e sem a presença de luz UV, respectivamente.

Figura 38 – Gráfico dos ajustes por simulação das corridas com Cerâmica 550 com e sem radiação UV, respectivamente.



Fonte: Autor.

A Tabela 12 mostra o resumo dos resultados obtidos com as simulações para a Cerâmica 550. Os resultados com as simulações para a Cerâmica 550 forneceram ajustes com coeficientes de correlação superiores à 0,971.

Tabela 12 – Resultados dos parâmetros  $D_s$  e  $Q_{máx}$  encontrados por simulação, para a Cerâmica 550.

Cerâmica 550	Sem UV		
	Ds (m <sup>2</sup> /h)	Qmax (mg/g)	R <sup>2</sup>
1 <sup>a</sup> Corrida sem UV	1,75E-08	0,670	0,9921
2 <sup>a</sup> Corrida sem UV	1,75E-08	<b>0,552</b>	0,9834
3 <sup>a</sup> Corrida sem UV	1,75E-08	<b>0,384</b>	0,9951
Cerâmica 550	Com UV		
	Ds (m <sup>2</sup> /h)	Qmax (mg/g)	R <sup>2</sup>
1 <sup>a</sup> Corrida com UV	1,75E-08	<b>0,413</b>	0,9749
2 <sup>a</sup> Corrida com UV	1,75E-08	<b>0,467</b>	0,9713
3 <sup>a</sup> Corrida com UV	1,75E-08	<b>0,510</b>	0,9850

Conhecendo a variação no valor de  $Q_{máx}^i$ , pode-se fazer uma estimativa da contribuição da fotocatalise heterogênea na remoção global do fármaco extrapolando-se os dados de  $Q_{máx}^i$  para uma 4<sup>a</sup> corrida sem luz fictícia e em seguida subtraindo-a da 1<sup>a</sup> corrida utilizando radiação UV.

Foi observado que o decaimento de  $Q_{máx}^i$  seguia uma tendência linear com o número de seguidas sucessivas, com coeficiente de correlação R<sup>2</sup> de 0,989, contra um coeficiente de 0,960 para uma tendência exponencial. A Equação 20 mostra a reta de tendência obtida para  $Q_{máx}^i$  da Cerâmica 550:

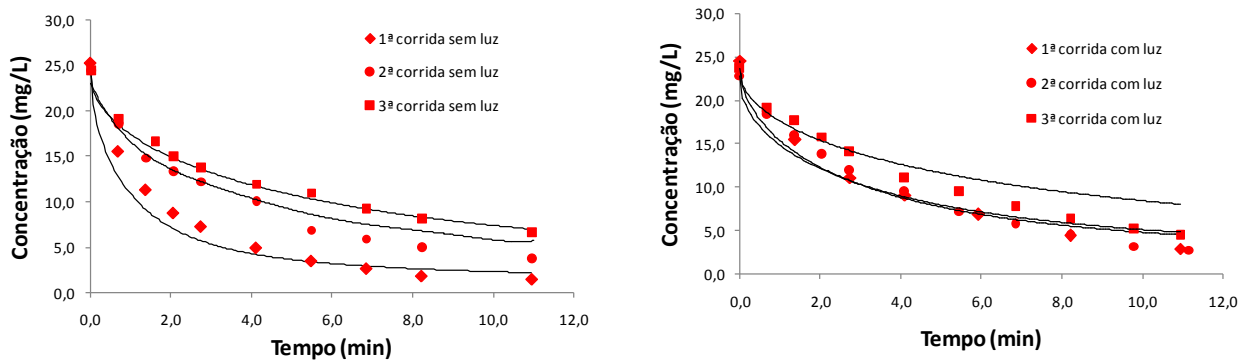
$$Q_{máx}^i = -0,143 \cdot N + 0,821 \quad (20)$$

Onde  $N$  é o número da corrida. Portanto, tem-se que para a 4<sup>a</sup> corrida ( $N = 4$ ) o valor estimado de  $Q_{máx}^i$  é de 0,249 mg.g<sup>-1</sup>. Então, a remoção teórica obtida na quarta corrida fictícia sem radiação seria de aproximadamente 51,7% (regressão linear com R<sup>2</sup> = 0,947). Como a remoção real obtida na quarta corrida, porém com radiação foi de 82,3%, estima-se o efeito da fotocatalise heterogênea como sendo por volta de 30,6%, ou, neste caso, cerca de 3,83 mg de ciprofloxacino (das 12,5 mg totais).

### 5.5.2.2 Cerâmica 700

A Figura 39 e a Tabela 13 mostram os resultados das simulações para a Cerâmica 700 com e sem a presença de luz UV, respectivamente.

Figura 39 – Gráfico dos ajustes por simulação das corridas com Cerâmica 700 com e sem radiação UV, respectivamente



Fonte: Autor.

Tabela 13 – Resultados dos parâmetros  $D_s$  e  $Q_{máx}$  encontrados por simulação, para a Cerâmica 700.

Cerâmica 700	Sem UV		
	$D_s$ (m <sup>2</sup> /h)	$Q_{max}$ (mg/g)	$R^2$
1ª Corrida sem UV	1,43E-08	1,424	0,9885
2ª Corrida sem UV	1,43E-08	<b>0,907</b>	0,9938
3ª Corrida sem UV	1,43E-08	<b>0,692</b>	0,9967
Cerâmica 700	Com UV		
	$D_s$ (m <sup>2</sup> /h)	$Q_{max}$ (mg/g)	$R^2$
1ª Corrida com UV	1,43E-08	<b>0,980</b>	0,9859
2ª Corrida com UV	1,43E-08	<b>0,867</b>	0,9676
3ª Corrida com UV	1,43E-08	<b>0,755</b>	0,9788

Os resultados com as simulações para a Cerâmica 700 forneceram bons ajustes com coeficientes de correlação superiores à 0,967. Utilizando-se do mesmo raciocínio para a Cerâmica 550, calculou-se a contribuição da fotocatalise heterogênea na remoção global. Dessa vez, foi adotada uma regressão exponencial, com coeficiente de correlação  $R^2$  de 0,980

(contra um coeficiente de correlação de 0,946 para a tendência linear). Obteve-se a curva:

$$Q_{\text{máx}}^i = 1,982e^{-0,3608.N} \quad (21)$$

Onde  $N$  é o número da corrida. Para a 4ª corrida ( $N = 4$ ) fictícia com a Cerâmica 700 sem radiação, o valor estimado de  $Q_{\text{máx}}^i$  é de  $0,468 \text{ mg.g}^{-1}$ , e assim, a remoção teórica relativa à da corrida seria de cerca de 65,7% (regressão linear com  $R^2$  de 0,998). Como a remoção a corrida real (com radiação UV) foi de 88,3%, a contribuição relativa à fotocatalise heterogênea foi por volta de 22,6%. Estima-se, portanto, que 2,83 mg de ciprofloxacino (das 12,5 mg utilizadas) foram removidas via fotocatalise.

Comparando-se as duas cerâmicas, observa-se que a fotocatalise heterogênea foi responsável por uma maior parcela de remoção global nas corridas com a Cerâmica 550. Isso pode ser explicado pela transformação do dióxido de titânio da fase mais fotoativa (anatásio) para a fase menos fotoativa (rutilo) com o aumento da temperatura de sinterização do meio suporte (SALEIRO *et al.*, 2010). Esse resultado reforça que deve-se dar preferência à cerâmica sinterizada a temperatura mais baixa (até 550).

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### *6.1 Escolha do meio suporte e Otimização dos Parâmetros*

Foi observado que dentre os meios suportes testados neste trabalho a cerâmica destacou-se aprestando remoções superiores a 90% em 3 h de corrida e tempo de contato de 8,2 minutos, grande parte sendo atribuída ao processo de adsorção promovido pela cerâmica. O vidro se mostrou um meio suporte suficientemente capaz para oferecer aderência ao TiO<sub>2</sub> no período de estudo, mas não o bastante para resistir ao atrito com corpos sólidos. O alumínio foi o meio suporte menos eficiente tanto em termos de remoção quanto em termos de fixação do catalisador, tendo inclusive sua atividade diminuída (67,2% para 47,6% de remoção) em função da perda de TiO<sub>2</sub> em sua superfície.

Apesar da cerâmica ter sido escolhido como meio suporte para o dióxido de titânio, foi muito dispendioso conformar manualmente a argila em formato esférico. Portanto, verifica-se que é necessário estudar a possibilidade de outros formatos da cerâmica e/ou sistematizar a produção das mesmas, para o uso em sistemas maiores.

Ao contrário dos relatos da literatura, neste trabalho constatou-se que a cinética de remoção fotocatalítica do fármaco para todos os meios suportes utilizados obedeciam às cinéticas de primeira ordem mesmo com concentrações baixas (geralmente associadas às cinéticas de ordem zero). Foram encontrados valores de constantes de velocidade de primeira ordem,  $k_1$ , mínimo de 0,074 min<sup>-1</sup> (alumínio) e máximo de 0,343 min<sup>-1</sup> (cerâmica).

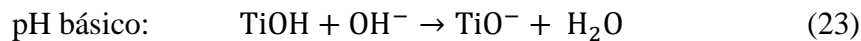
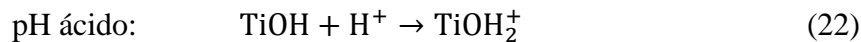
Investigando a influência dos parâmetros operacionais no desempenho do sistema, foi encontrado que a vazão e 17,5 L.h<sup>-1</sup>, concentração de 25 mg.L<sup>-1</sup> (baixa) e utilização de 4 lâmpadas (potência de 36 W) foram as condições onde se obtiveram maiores valores de remoção (93,5%).

Observou-se ainda que a potência obteve moderada influência no processo de fotocatalise sendo encontrada uma tendência linear desta em relação a remoção do ciprofloxacino nas condições do estudo. Seria de grande valia, para dar continuidade ao estudo da fotocatalise heterogênea, se esforços posteriores fossem voltados para:

- Conduzir uma série de experimentos com outros fármacos presentes em efluentes da indústria farmacêutica como, por exemplo, levofloxacino, fluconazol e metronidazol,

para verificar a viabilidade técnica da remoção de multi-compostos que certamente estarão presentes quando do tratamento do efluente real;

- Estudar outros meios suportes para o dióxido de titânio, além dos investigados aqui, a fim de comparar seu desempenho na remoção do ciprofloxacino e/ou outros fármacos à da cerâmica. Um exemplo seria o concreto assim como fizeram Watts e Cooper (2008);
- Estudar a influência do pH. Segundo Ahmed (2011), o pH da solução pode desempenhar um papel muito importante na adsorção e na fotocatalise de poluentes. O estado de ionização da superfície do fotocatalisador pode ser protonado ou desprotonado em soluções ácidas e alcalinas, respectivamente, como mostram as Equações 22 e 23.



Portanto, o pH pode afetar a formação dos radicais hidroxila, afetando, portanto, a taxa de degradação;

- Avaliar influência do comprimento de onda, utilizando outras faixas de radiação como a UV-C, que apresenta, inclusive, ação germicida.

## 6.2 Adsorção em Cerâmica

Na produção de novas cerâmicas, variando-se sua temperatura de sinterização, foi encontrado que à temperatura de 350°C a cerâmica resultante não se mostrou resistente e, logo na corrida de lavagem, foi descartada.

Foi considerado que ambas as cerâmicas atingiram o equilíbrio após 24 horas de duração da cinética de adsorção. Ambas foram melhores ajustadas ao modelo de pseudo-primeira ordem, com constantes de tempo de 0,086 min<sup>-1</sup> (Cerâmica 550) e 0,074 min<sup>-1</sup> (Cerâmica 700). Além disso, para a cerâmica sinterizada a 550°C foi encontrado que a difusão intrapartícula, segundo método proposto por Wang, Li e Jiang (2011), é provavelmente a etapa limitante da adsorção, sendo que o mesmo não pode ser afirmado com segurança para a cerâmica sinterizada à 700°C.

Segundo os resultados obtidos com as isotermas, foi observado que a adsorção do

ciprofloxacino à Cerâmica 550 foi descrito pelo modelo de Langmuir, sendo, portanto considerada uma adsorção em monocamada cuja quantidade teórica máxima que pode ser adsorvida ( $Q_{m\acute{a}x}$ ) é igual a  $0,670 \text{ mg.g}^{-1}$ . A Cerâmica 700 foi igualmente ajustada tanto à isoterma de Langmuir quanto à isoterma de Freundlich. No caso do ajuste à isoterma de Langmuir, adotada para as etapas posteriores de simulação computacional, a quantidade teórica máxima adsorvida ( $Q_{m\acute{a}x}$ ) foi igual a  $1,424 \text{ mg.g}^{-1}$ , sendo considerados baixos ambos os valores de capacidade máxima.

### 6.3 Processo combinado de fotocátalise e adsorção em leito fixo: Corridas e Simulação

Foi observado que, ao longo de corridas sucessivas com uma mesma cerâmica, na ausência de radiação ultravioleta, ocorreu uma forte tendência de decaimento da eficiência, indicando uma provável saturação ao longo de um período de operação contínua. A Cerâmica 550 teve sua eficiência reduzida de 92,3% na primeira corrida, para 63,8% na terceira, enquanto a Cerâmica 700 mostrou queda de 94,3% para 71,7% da primeira para a terceira corrida.

Na presença da radiação UV, foi observada uma maior estabilidade de ambas as cerâmicas em termos de remoção, indicando que o processo de fotocátalise heterogênea aumenta a vida útil do adsorvente. As corridas com as diferentes cerâmicas tiveram desempenhos considerados estatisticamente iguais, segundo teste t ( $p < 0,05$ ), com média de 83,9% e 85,9% para as Cerâmicas 550 e 700, respectivamente. Este resultado sugere que, para o processo combinado, pode ser mais viável a utilização da cerâmica sinterizada à menor temperatura.

Como mecanismo de remoção, acredita-se que o ciprofloxacino é adsorvido à cerâmica e então os processos oxidativos da fotocátalise atuam também na degradação de parte das moléculas adsorvidas, liberando alguns sítios ativos e mantendo a taxa de remoção aproximadamente constante ao longo das corridas seguintes.

As simulações computacionais do processo combinado usando o software FAST 2.1 Beta obtiveram bons ajustes, sendo estimados os coeficientes de difusividade superficial para o leito fixo composto de Cerâmica 550 e Cerâmica 700 sendo, respectivamente,  $2,0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$  e  $1,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ .

Estimou-se ainda a contribuição da fotocátalise heterogênea para o processo global de



ambas as cerâmicas, e foi encontrado que a Cerâmica 550 foi responsável por 30,5% da remoção global e a Cerâmica 700, 23,0%, reforçando a hipótese de que maiores temperaturas de sinterização acarretam a transformação do  $\text{TiO}_2$  da fase mais fotoativa para a menos fotoativa.

## CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SAYYED, G.; D'OLIVEIRA, J. C.; PICHAT, P. **Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. n. 58, p. 99-114. 1991.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. **Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review**. Journal of Environmental Management. n. 92, p. 311-330. 2011.

AMAR, A. H.; **Development of a simple dip coating method for immobilization of TiO<sub>2</sub> onto solid supports using direct TiO<sub>2</sub> powder**. Thesis of Mater of Science. p. 170. 2007.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. Catalysis Today. n. 53, p. 51-59. 1999.

ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. **Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada**. Scientia Plena. v. 5, n. 12. 2009.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão**. International Workshop Advances in Cleaner Production. Brasil. 2011.

BHANDARI, A.; CLOSE, L.I.; KIM, W.; HUNTER, R.P.; KOCH, D.E.; SURAMPALLI, R. Y. **Occurrence of ciprofloxacin, sulfamethoxazole, and azithromycin in municipal wastewater treatment plants**. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management. n. 12, p. 275-281.2008.

BISPO JÚNIOR, N. J. O. **Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO<sub>2</sub> imobilizado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil. p. 112 . 2005.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. **Figures-Of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Technologies for Both Electric- and Solar-Driven System.** Pure and Applied Chemistry, n. 73, p. 627-637, 2001.

BRITO, C. R. F.; MELO, I. P.; CAPELO NETO, J. **Tratabilidade química e biológica de efluente farmacêutico contendo ciprofloxacino.** Revista de Estudos Ambientais. v. 14, n. 3, p. 6-16. 2012.

BRODKEY, R. S.; HERSHEY, H. C. **Transport Phenomena: A Unified Approach.** McGraw-Hill. Estados Unidos. p. 612. 1988.

CABAL, B.; ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; PIS, J. J. **Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media.** Chemosphere. v. 76, n. 9, p. 433-438. 2009.

CARABINEIRO, S. A. C.; THAVORN-AMORNSRI, T.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. **Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials.** Water Research. n. 45, p. 4583-4591. 2011.

CARMOSINI, N.; LEE, L. S. **Ciprofloxacin sorption by dissolved organic carbon from reference and bio-waste materials.** Chemosphere. v. 77, n. 6, p. 813-820. 2009.

CARVALHO, T. E. M.; **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. p. 119. 2010.

CASSANO, A. E.; ALFANO, O. M. **Reaction engineering of suspended solid heterogenous photocatalytic reactors.** Catalysis Today. n. 58, p. 167-197. 2000.

CEARÁ. Superintendência Estadual do Meio Ambiente. Portaria nº 154 de 22 de julho de 2002. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. **Diário Oficial do Estado.** Fortaleza, 01 out. 2002. Disponível em: <[http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo\\_legislacao.asp?cd=95](http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95)>. Acesso em: 18 abr. 2013.

CHEN, N.; ZHANG, Z.; FENG, C.; SUGIURA, N.; LI, M.; CHEN, R. **Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption**. Journal of Colloid and Interface Science. n. 348, p. 579-584. 2010.

CHIN, A.; BÉRUBÉ, P. R. **Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process**. Water Research. n. 39, p. 2136-2144. 2005.

COLÁN, V. L.; LANDGRAF, F. J. G.; JANASI, S. R.; LEICHT, J.; LOPES, M. **Efeito da temperatura e da pressão de oxigênio da sinterização nas perdas magnéticas de cerâmicas magnéticas de manganês-zinco**. 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro. 2006.

CRITTENDEN, J. C.; WEBER, J. W. **A predictive model for design of fixed-bed adsorbers**. Journal of Environmental Engineering. v. 104, p. 185-197. 1978.

CUNHA, J. M. **Tratamento de efluentes têxteis através do processo de adsorção em adsorventes de baixo custo: uma revisão**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará. p. 57. 2009.

EMELINE, A.V.; RYABCHUCK V.K.; SERPONE, N. **Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis**. Some Enlightened Reflections. J. Phys. Chem. B., n. 109, p. 18515-18521. 2005.

EPA. **Advanced Photochemical Oxidation Processes - Handbook**. Environmental Protection Agency. Estados Unidos. 1998.

EL-SHAFFEY, E. I.; AL-LAWATI, H.; AL-SUMRI, A. S. **Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets**. Journal of Environmental Sciences. v, 24. n. 9, p, 1579-1586. 2012.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl<sub>2</sub> e fisicamente por vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íons cloreto**. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba. p. 116. 2008.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. Fourth Edition. Pearson Education Inc. Estados Unidos. 2006.

FRESNO, F.; GUILLARD, C.; CORONADO, J.; CHOVELON, J.-M.; TUDELA, D.; SORIA, J.; HERRMAN, J. **Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and doped TiO<sub>2</sub> photocatalysis**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. n.173, p. 13-20. 2005.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. **Titanium dioxide photocatalysis**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. n. 1, p. 1-21. 2000.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. **Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches**. C. R. Chimie. n. 9, p. 750-760. 2006.

GOGATE, P. R.; PANDIT A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment: oxidation technologies at ambient conditions**. Adv. Environ. Res., n. 8, p. 501-551. 2004.

GONDAL, M. A.; SAYEED, M. N.; SEDDIGI, Z. **Laser enhanced photo-catalytic removal of phenol from water using p-type NiO semiconductor catalyst**. Journal of Hazardous Materials. n, 30. p. 83-89. 2008).

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. McGraw Hill, 1<sup>a</sup> Edição, New York. Estados Unidos. 1953.

GU, C.; KARTHIKEYAN, K. G. **Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides**. Environmental Science Technology. n. 39, p. 9166-9173. 2005.

HARTMANN A.; GOLET E. M.; GARTISER S.; ALDER A. C.; KPLER T.; WIDMER R. M. **Primary DNA damage but not mutagenicity correlates with ciprofloxacin concentrations in German hospital wastewaters**. Archives of Environmental Contamination and Toxicology.v. 36, n. 2, p. 115–119. 1999.

HÄNEL, A.; MOREÑ, P.; ZALESKA, A.; HUPKA, J. **Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> immobilized on glass beads**. Physicochemicals Problems of Mineral Processing. n. 45. p. 49-

56. 2010.

HERRMANN, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** Catalysis Today. n. 53, p. 115-129. 1999.

HO, Y. S. **Review of second order models for adsorption systems.** Journal of Hazardous Materials B. v. 136, p. 681-689. 2006.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FOSTER, C. F. **Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat.** Environmental Technology. n.17, p. 71-77. 1996.

IP, A. W. M.; BARFORD J. P.; McKAY, G. **A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char.** Chemical Engineering Journal. p. 434-442. 2010.

JAIN, R.; SIKARWAR, S. **Photodestruction and COD removal of toxic dye erioglaucine by TiO<sub>2</sub>-UV process: influence of operational parameters.** International Journal of Physical Sciences. n. 3, p. 299-305. 2008.

JIANG, J. Q.; ZHOU, Z.; PAHL, O. **Preliminary study of ciprofloxacin (cip) removal by potassium ferrate (VI).** Separation and Purification Technology. n. 88, p. 95-98. 2012.

KIM, J. Y.; PARK, C.; YOON, J. **Developing a testing method for antimicrobial efficacy on TiO<sub>2</sub> photocatalytic products.** Environmental Engineering Research. v. 13, n. 3, p. 136-140. 2008.

LEAL JULIO, M. F. **Carbon key-properties for microcystin adsorption in drinking water treatment: Structure or surface chemistry?.** Dissertação de mestrado. Universidade Nova de Lisboa. p. 120. 2011.

LAGERGREN, S. **On the theory of so-called adsorption dissolved substances.** Handlingar Band. 24, 1-39. 1898.

LEE, D. K.; CHO, I. C. **Characterization of TiO<sub>2</sub> thin film immobilized on glass 2 tube and its application to PCE photocatalytic destruction.** Microchemical Journal. n. 68, p. 15-

23. 2001.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. Third Edition. John Wiley & Sons. 1998.

LIM, L. L. P.; LYNCH, R. J.; IN, S. I. **Comparison of simple and economical photocatalyst immobilisation procedures**. Applied Catalysis A: General. n. 365, p. 214-221. 2009.

LOPEZ, L.; DAOUD, W. A.; DUTTA, D.; PHANTER, B. C.; TURNEY, T. W. **Effect of substrate on surface morphology and photocatalysis of large-scale TiO<sub>2</sub> films**. Applied Surface Science. n. 265, p. 162-168. 2013.

MACKAY, A. A.; SEREMET, D. E. **Probe compounds to quantify cation exchange and complexation interaction of ciprofloxacin with soils**. Environmental Science Technology. n. 42, p. 8270-8276. 2008.

MARTINS A F; VASCONCELOS T G; HARIQUES D M; FRANK C S; KÖNIG A; KÜMMERER K. **Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: a case study**. Clean-Soil, Air, Water, v. 36, n. 3, p. 264-269. 2008.

McCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6<sup>a</sup> Edição. Editora McGraw-Hill, p. 1114. 2001.

McGUIGAN, K. G.; CONROY, R. M.; MOSLER, H. J.; PREEZ, M.; JASWA, E. U., IBAÑEZ, P. F. **Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top**. Journal of Hazardous Materials. n. 235, p. 29-46. 2012.

McMURRAY, T. A.; BYRNE, J. A.; DUNLOP, P. S. M.; WINKELMAN, J. G. M.; EGGINS, B. R.; McADAMS, E. T. **Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO<sub>2</sub> films**. Applied Catalysis A: General. n. 262, p. 105-110. 2004.

MILLS, A.; WORSLEY, D.; DAVIES, R. H. **Effect of pH on the Stability of TiO<sub>2</sub> Coatings on Glass Photocatalysis Reactors for Water Purification.** Journal of Chemical Society. 1994.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. **TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. n. 13, p. 169-189. 2012.

OHTANI, B. **Photocatalysis A to Z - What we know and what we do not know in a scientific sense.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. n. 11, p. 157-178. 2010.

PARDESHI, S. K; PATIL, A. B. **Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide.** Journal of Hazardous Materials. n. 163, p. 403-409. 2009,

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.

RAY, A. K.; BEENACKERS, A. A. C.M. **Development of a new photocatalytic reactor for water purification.** Catalysis Today. n. 40, p. 73-83. 1998a.

RAY, A. K.; BEENACKERS, A. A. C.M. **Novel photocatalytic reactor for water purification.** Environmental and Energy Engineering. n. 44, p. 477-483. 1998b.

RHODES, M. **Introduction to particle technology.** Willey & Sons. Monash University, Austrália. 1989.

ROMA, M.; WELLER, M.; WENTZELL, S. **Removal of ciprofloxacin from water using adsorption, UV photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation.** Trabalho de conclusão de curso. Worcester Polytechnic Institute. Estados Unidos. p. 71. 2011.

ROSENFELDT, E. J.; CHEN, P. J.; KULLMAN, S.; LINDEN, K. G. **Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation.** Science of the Total



Environment. n. 377, p. 105-113. 2007.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley, New York. Estados Unidos. p. 433.1984.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha**. Cerâmica. n. 56, p.162-167. 2010.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. **Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução**. Cerâmica. v. 48, n. 308. p. 187-182. 2002.

SHEN, C.; WANG, Y. J.; XU J. H.; LUO, G. S. **Facile synthesis and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on porous glass beads**. Chemical Engineering Journal. n. 209, p. 478-485. 2012.

SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. **Avaliação da degradação do corante vermelho *bordeaux* através de processo fotoquímico**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 13, n. 1, p. 73-77. 2008.

SIMONSEN, M. E.; MUFF, J.; BENNEDSEN, L. R.; KOWALSKI, K. P.; SOGAARD, E. G. **Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. v. 216, p. 244-249. 2010.

SNOEYINK, V. L.; SUMMERS, R.S. **Water Quality and Treatment - A handbook of community water supplies: Chapter 13 - Adsorption of organic compounds**. 5th American Water Works Association, McGraw-Hill Inc., 1999.

SOUZA, J. R.; MELO, M. A.; DANTAS, M. J.; MELO, D. M. A. **Clarificação de Efluentes da Indústria Têxtil utilizando Vermiculita Ativada como Adsorvente: Estudo Cinético e Termodinâmico**. Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção. n. 1, p. 365. 2000.

SPERLICH, A.; SCHIMMELPFENNING, S.; BAUMGARTEN, B.; GENZ, A.; AMY, G.; WORCH, E.; JEKEL, M. **Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters.** Water Research. n.42, p. 2073-2082. 2008.

STASINAKIS, A. S.; **Use of selected advanced oxidation process (AOP's) for wastewater treatment – a mini review.** Global NEST Journal. v. 10, n. 03, p. 376-385. 2008.

Van DOORSLAER, X.; DEMEESTERE, K.; HEYNDERICKX, P. M.; VAN LANGENHOVE, H.; DEWULF, J. **UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption.** Applied Catalysis B: Environmental. v. 101, p. 540-547. 2011.

VINCENT, W. F. **Cyanobacteria.** Encyclopedia of Inland Waters. Laval University, Quebec City, QC, Canada. 2009.

VULLIET, E.; EMMELIN, C.; CHOVELON, J.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. **Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO<sub>2</sub>.** Applied Catalysis B: Environmental. n. 38, p. 127-137. 2002.

WANG, C. J.; LI, Z.; JIANG, W. T. **Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals.** Applied Clay Science. n. 53, p. 723-728. 2011.

WATTS, M. J.; COOPER, A. T. **Photocatalysis of 4-chlorophenol mediated by TiO<sub>2</sub> fixed to concrete surfaces.** Solar Energy. n.82, p. 206-211. 2008.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution.** Journal of Sanitary Engineering Division ASCE. v. 89, p. 31-60. 1963.

## Anexo A

Laudo de Caracterização da argila utilizada para a produção da cerâmica, por Fluorescência de Raios-X.

Argila 0% - 29/02/2012 - 10:13			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mass%	113	36,9610
SiO <sub>2</sub>	mass%	114	57,5720
Cl	mass%	17	0,0242
K <sub>2</sub> O	mass%	119	1,4100
CaO	mass%	120	0,3040
TiO <sub>2</sub>	mass%	122	2,5392
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mass%	126	1,1448
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mass%	133	0,0135
ZrO <sub>2</sub>	mass%	140	0,0316

Análises realizadas pelo Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. No dia 13/03/2012. Contato responsável técnico: so.edipo@gmail.com

