

II-171 - DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO CIPROFLOXACINO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO EM REATORES DE RECHEIO

Cristiano Régis Freitas de Brito⁽¹⁾

Mestrando em Engenharia Civil área de concentração Saneamento Ambiental pelo Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC. Graduado em Engenharia Química (UFC).

Thais Teles Peixoto⁽²⁾

Graduando em Engenharia Química (UFC)

José Capelo Neto⁽³⁾

Professor doutor do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Endereço⁽¹⁾: Rua Morélia, 1109 – Parque Potira - Cidade - Ceará - CEP: 61648-100 - Brasil - Tel: +55 (85) 9654-3998 - e-mail: regiscrfb@hotmail.com

RESUMO

Com a futura instalação do Pólo Farmacêutico no Estado do Ceará, surge também a preocupação ambiental com os efluentes lançados por essas indústrias, que poderão contaminar os corpos d'água locais que fornecem água para abastecimento público. Portanto, poderão ser necessárias tecnologias de tratamento de água que removam estes químicos de modo não seletivo. Uma dessas tecnologias é a fotocatálise em fase heterogênea com dióxido de titânio em presença de radiação ultravioleta. Assim, foi estudada a cinética de degradação do fármaco ciprofloxacino em reator semi contínuo de quartzo em escala de laboratório (volume útil de 218 mL) recheado com meio-suporte coberto com dióxido de titânio e com fonte de radiação UV externa ao reator. Foram estudadas as condições operacionais do reator: meio-suporte, quantidade de radiação, vazão e concentração inicial do fármaco. As corridas de degradação tinham tempo médio de 3,5 horas e eram coletadas amostras a cada 30 min para análise imediata. As análises quantitativas do fármaco foram realizadas via espectrofotômetro no comprimento de onda específico para o ciprofloxacino (283nm). Os resultados mostraram que a maior taxa de degradação do ciprofloxacino, dentro das condições estudadas para o processo, é obtida utilizando-se cerâmica como meio-suporte, quatro lâmpadas UV (9 W), vazão de entrada de 12,5 L.h⁻¹ e concentração inicial de 25 mg.L⁻¹, onde obteve-se 98% de decomposição em 3 h. A reação segue uma cinética de primeira ordem.

PALAVRAS-CHAVE: Ciprofloxacino, Fotocatálise Heterogênea, Dióxido de Titânio, Cerâmica.

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 a grande quantidade de compostos produzidos. Os efluentes da indústria farmacêutica podem constituir um problema ambiental, contaminando corpos d'água utilizados para o abastecimento humano e para outros fins. Para o tratamento de efluentes contaminados com micropoluentes oriundos da indústria farmacêutica, é propícia a utilização de tecnologias que removam/oxidem tais compostos, como os processos oxidativos avançados (POA).

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 hospitais. Além disso, a metabolização incompleta do ciprofloxacino em seres humanos e a inadequada disposição final dos lotes vencidos ou não utilizados através do sistema de esgotamento sanitário contribuem para a contaminação dos efluentes. 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.

Dentre os POA's, um dos 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, através da incidência de radiação ultravioleta na presença de um semicondutor (fotocatalisador). Muitos pesquisadores têm adotado o TiO_2 como semicondutor fotocatalisador.

A literatura relata que a utilização de reatores para a degradação fotocatalítica apresenta 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, recircula 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. Portanto, verifica-se a necessidade de direcionamento das pesquisas visando resolver alguns destes problemas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sistema de reação

O sistema usado na pesquisa era composto de um tubo cilíndrico de alumínio de aproximadamente 40 cm de altura e 18 cm de diâmetro, onde dentro foram fixadas quatro lâmpadas UV/Visível Philips de 9 W e duas hastes para o encaixe do reator. O conjunto era suportado por uma estrutura metálica onde eram fixados os reatores eletrônicos das lâmpadas.

Foram escolhidos reatores de recheio (reatores de leito fixo) operados em regime de semi contínuo. Os reatores foram construídos em tubos de quartzo (20 cm de altura, 2,0 cm de diâmetro interno e 2 mm de espessura) fechados nas extremidades com tampões de Tecnil perfurados para o encaixe das mangueiras de entrada e saída de líquido. Com o sistema em semi contínuo, um reservatório era utilizado para a recirculação do líquido. A Figura 1 mostra o sistema utilizado no estudo.

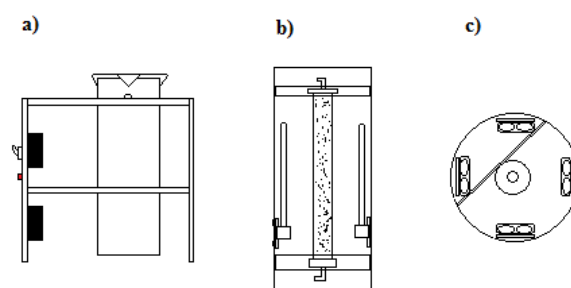


Figura 1 – (a) Vista Lateral da estrutura suporte do sistema mostrando os reatores eletrônicos e o cilindro de alumínio; (b) Corte do cilindro de alumínio mostrando o reator de quartzo e as lâmpadas; (c) vista superior do cilindro de alumínio contendo o reator de quartzo e seu suporte e as lâmpadas.

Meios-suportes do TiO₂

Os meios-suportes escolhidos para a realização do presente estudo foram o vidro, o alumínio e a argila. A imobilização do TiO₂ em vidro tem sido bastante estudada. Neste trabalho foram utilizadas lâminas de vidro para microscópio de 1,0 mm de espessura, que foram lixadas manualmente para gerar sulcos na superfície do material e facilitar a aderência do catalisador. Após lixadas, as lâminas foram cortadas com diamante em pedaços aproximadamente quadrados de 0,5 a 0,8 cm.

O alumínio foi escolhido para o estudo devido ser de fácil obtenção, barato e é um metal resistente a oxidação graças à camada de óxido que existe em sua superfície. O alumínio, de 1,5cm de espessura, foi cortado em pequenos pedaços de 0,3 a 0,6cm de comprimento/largura.

A argila foi selecionada para este estudo devido ao material proporcionar uma boa fixação ao dióxido de titânio. A argila utilizada foi produzida *in situ*, através de argila e conformada manualmente em esferas de 0,8 a 1,2 cm de diâmetro, que eram levadas à mufla a 550°C durante 6 horas.

Fixação do TiO₂

Para a imobilização do TiO₂ no vidro e no alumínio foi utilizada uma suspensão 2,5% do semiconductor em metanol. Os meios-suportes eram mergulhados através de uma peneira na solução sob agitação durante 1 minuto, em seguida levados à estufa a 45°C para secagem. O procedimento foi repetido cinco vezes para cada meio-suporte. Após este processo, os materiais cobertos com TiO₂ eram levados à mufla a 550°C durante 4 horas.

A fixação do catalisador na argila era realizada manualmente passando as esferas recém formadas sobre o catalisador em pó.

Operação do reator.

Inicialmente foram definidos os parâmetros iniciais da operação do reator tendo como diretrizes a disponibilidade dos equipamentos e/ou decisões de operação (concentrações do fármaco, tempo de corrida, etc). Foram escolhidos como parâmetros iniciais: vazão de 17,5 L.h⁻¹, quatro lâmpadas UV A/B Philips de 9 W ligadas (decisão de projeto), o fármaco ciprofloxacino como contaminante na concentração de 25 mg.L⁻¹ (concentração geralmente encontrada em efluentes da indústria farmacêutica).

Definido o meio-suporte, experimentos foram conduzidos variando-se as condições operacionais para estudo e determinação das condições ótimas dentro das possibilidades amostradas. A Tabela 1 mostra como foram variados os parâmetros das corridas.

Tabela 1 – Tabela de variação dos parâmetros operacionais.

Parâmetro		
Vazão (L/h)	17,5	0,211
Lâmpada	4	2
Concentração (mg/L)	25	300

Cada corrida tinha duração de 3 horas, utilizava-se um total de 500 mL de afluente (volume de corrida) e amostras eram coletadas a cada 30 minutos para análise imediata em espectrofotômetro Thermo Gravity – Genesys 10S UV-Vis espectrofotometer. Como o sistema era operado em semi contínuo, o tempo de corrida (3 horas) não era igual ao tempo de detenção hidráulica (TDH), sendo este determinado pela equação 1:

$$TDH = \frac{V_{Reator}}{V_{corrida}} \times tempo \quad \text{equação (1)}$$

Os resultados foram sempre avaliados em termos do TDH, uma vez que este representa de fato o tempo em que o fármaco passa em contato com as condições de degradação.

RESULTADOS

Imobilização do catalisador

Não foi verificada visualmente remoção significativa do catalisador em nenhum dos meios-suportes após uma corrida de lavagem, em regime contínuo, com água destilada na vazão de $17,5 \text{ L.h}^{-1}$ (maior vazão utilizada nos experimentos) durante quatro horas, sugerindo que a resistência mecânica da fixação do TiO_2 aos meios-suportes seria suficiente para a condução das corridas.

Contudo, foi observado que a cobertura de TiO_2 no vidro e no alumínio via suspensão do semi-condutor em metanol, era quase totalmente removida quando submetida a atrito com sólidos, enquanto que para as esferas de argila, a camada de catalisador aderida à superfície não sofria danos significativos, constituindo uma vantagem desse meio-suporte em relação aos primeiros.

Avaliação dos meios suportes

Foi observado que a degradação do fármaco obedecia a uma cinética de primeira ordem. Em geral, a cinética de reações envolvendo a oxidação 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 reagente.

Alumínio: A Figura 2 mostra a média das corridas utilizando o alumínio como meio-suporte do catalisador, que obteve remoção do fármaco entre 45% e 67% em 3 h de reação (tempo de detenção igual a 9,5 min para o alumínio), obtendo-se constante reacional média de $0,104 \text{ min}^{-1}$. Após a série de corridas com o alumínio foram observadas algumas regiões amareladas sobre o meio-suporte. Não foram identificadas as possíveis razões para o surgimento dessas manchas, uma vez que a oxidação do alumínio é pouco provável devido à camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) existente sobre o metal, que já é a sua forma oxidada e não possui coloração amarelada.

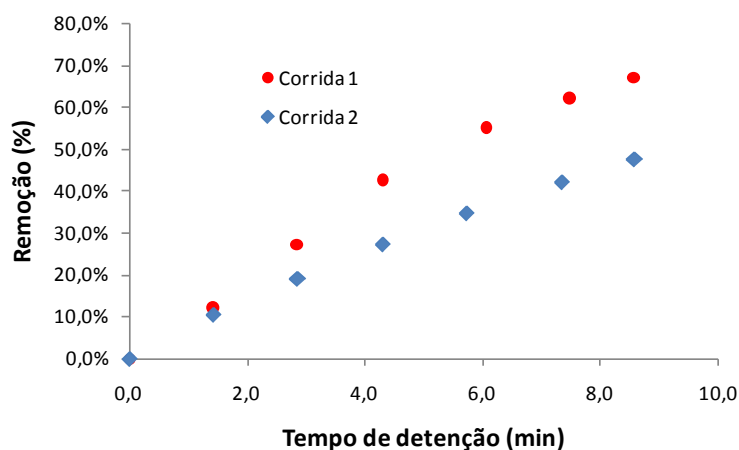


Figura 2 – Médias das corridas com vidro.

Este decréscimo na eficiência pode estar ligado à baixa aderência do TiO_2 à superfície do alumínio. A Figura 3 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 3 – Cobertura do dióxido de titânio em alumínio antes e depois das corridas no reator.

Vidro: Nos experimentos conduzidos utilizando o vidro como meio-suporte (Figura 4), observou-se resultados ligeiramente melhores que nas corridas com alumínio, obtendo-se remoção de ciprofloxacino da ordem de 65% a 75% em 3 h de reação (10,3 minutos). A constante reacional média encontrada para as corridas com o vidro foi de $0,128 \text{ min}^{-1}$.

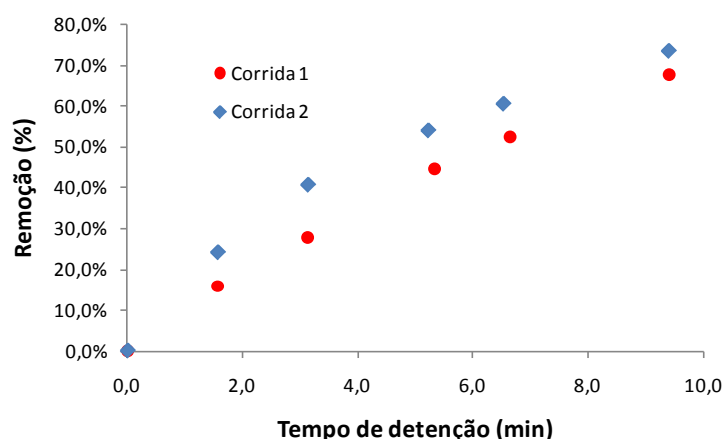


Figura 4 – Médias das corridas com alumínio.

Cerâmica: Dos meios-suportes testados a argila foi aquele que obteve os melhores resultados em termos de decaimento do fármaco, com valor médio da constante de reação (k_1) de $0,094 \text{ min}^{-1}$. A remoção obtida foi em torno de 92% a 96% de remoção em 3 h de reação (tempo de detenção de 29,8 minutos para esse meio-suporte). A Figura 5 mostra a média dos resultados obtidos com as corridas com argila.

A partir da comparação dos meios suportes estudados, observou-se que a cerâmica apresentou k_1 médio de 26,8% menor do k_1 médio do vidro e 9,6% menor do k_1 médio do alumínio. Esse resultado indica que, com menores constantes de tempo, o processo se dá de maneira mais lenta na cerâmica, e as altas conversões atingidas com este meio suporte é decorrente do alto tempo de detenção hidráulica do efluente dentro do reator. Ainda assim, o uso da cerâmica ainda é vantajoso devido ao seu alto fator de empacotamento, que proporciona tempos de detenção maiores para um mesmo tempo de corrida total, e, conseqüentemente, maiores conversões. Prova disto é que, 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 5,9 h e 9,1 h de corrida (TDH de 21,2 e 33,4 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.

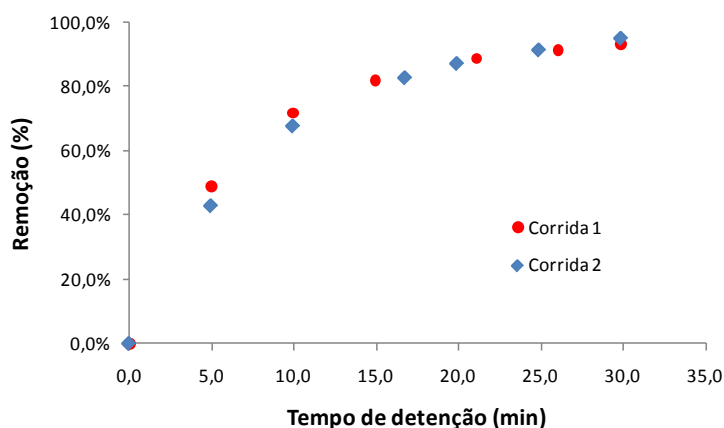


Figura 5 – Médias das corridas com argila.

A cerâmica foi o meio suporte escolhido para dar continuidade ao para as melhores condições, uma vez que mostrou melhor desempenho na remoção do ciprofloxacino. Esse fato pode estar relacionado à capacidade adsorptiva do substrato, uma vez que a cerâmica é um material conhecido por suas propriedades de adsorção. 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%.

Determinação das melhores condições operacionais

Efeito do catalisador e da radiação: Quando se utilizou a cerâmica coberta com o TiO_2 , sem a utilização da radiação ultra-violeta, observou-se uma remoção do fármaco da ordem de 80% contra uma remoção de 95% quando a luz é aplicada (Figura 6a) ambas com o TDH de 29,8 minutos. Em termos de constante reacional, o valor de k_1 aumentou em quase 50%, variando de $0,051 \text{ min}^{-1}$ para $0,094 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Observa-se então que o efeito da luz afeta diretamente a velocidade de reação, proporcionado, em escalas maiores, reatores com menores volumes.

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 e concentração de ciprofloxacino de 25 mg.L^{-1} . Foi observado que a maior vazão de $17,5 \text{ L.h}^{-1}$ resultou em remoção superiores às corridas com vazão reduzida ($0,21 \text{ L.h}^{-1}$), alcançando cerca 95 % e 62 % e constante reacional média de $0,094 \text{ min}^{-1}$ e $0,034 \text{ min}^{-1}$, respectivamente (Figura 6b).

Efeito da concentração do fármaco: O aumento da concentração do ciprofloxacino de 25 mg.L^{-1} para 300 mg.L^{-1} resultou em diminuição significativa do percentual de remoção do fármaco de 93,5% para 65,1%, bem como da constante reacional do processo de $0,094 \text{ min}^{-1}$ a $0,032 \text{ min}^{-1}$. Os parâmetros operacionais foram: vazão de $17,5 \text{ L.h}^{-1}$ e quatro lâmpadas UV de 9 W (Figura 6c).

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 XX. Mesmo na ausência da radiação UV foi observada degradação 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 adsorptiva 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 mg.L^{-1} . A Tabela XX mostra a síntese dos dados de constantes de reação e remoção para cada uma das situações em xequê.

Tabela 2: Dados cinéticos do efeito da intensidade de radiação UV.

Experimento	K médio (1/min)	Remoção após 3h (%)
Sem UV	0,051	80,0
Duas lâmpadas (18W)	0,074	87,8
Quatro lâmpadas (36W)	0,094	93,4

Observa-se que ocorre um moderado incremento ao aumentar-se a potência utilizada. Pode-se notar ainda que a remoção segue uma tendência aproximadamente linear com a potência, apresentando um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,991$, contra um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,986$ para uma aproximação exponencial.

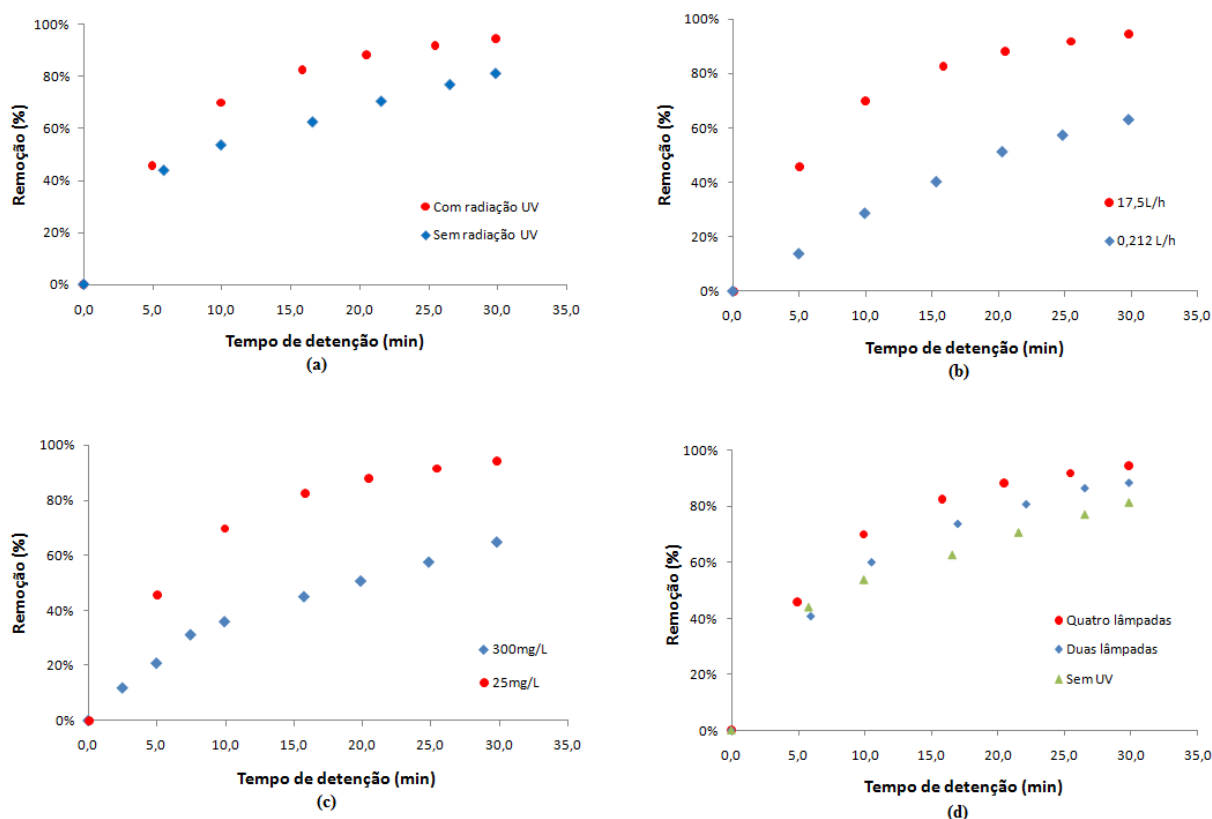


Figura 6 – Gráfico da corrida em presença de catalisador e sem radiação UV (a); Efeito da vazão na cinética do processo (b); Efeito da concentração de ciprofloxacino na cinética do processo (c); Efeito da intensidade da radiação UVA/B na cinética do processo (d).

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Foi observado que dentre os meios suportes testados neste trabalho a cerâmica destacou-se apresentando remoções superiores a 90% em 3 h de corrida e tempo de contato de 29,8 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_2 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_2 em sua superfície.

Ao contrário dos relatos da literatura, neste trabalho foram encontrados que a cinética de remoção fotocatalítica do fármaco para todos os meios suportes utilizados obedeciam à cinéticas de primeira ordem mesmo com contrações baixas (geralmente associadas à cinéticas de ordem zero). Foram encontrados valores de constantes reacionais, k_1 , da ordem de $0,074 \text{ min}^{-1}$ (alumínio) $0,138 \text{ min}^{-1}$ (vidro).

Investigando a influência dos parâmetros operacionais no desempenho do sistema, foi encontrado que a vazão e $17,5 \text{ L.h}^{-1}$, concentração de 25 mg.L^{-1} (baixa) e utilização de 4 lâmpadas (potência de 36 W) foram as condições onde se obtiveram maiores valores de remoção (93,4%). Observou-se ainda que a potência obteve moderada influência no processo de fotocatalise sendo encontrada uma tendência linear em relação a remoção do ciprofloxacino nas condições do estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARORA, M.L.; BARTH, E.; UMPHRES, M.B. Technology evaluation of sequencing batch reactors. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.57, n.8, p. 867-875, ago. 1985.
2. AMAR, A. H.; Development of a simple dip coating method for immobilization of TiO_2 onto solid supports using direct TiO_2 powder. Thesis of Mater of Science. p. 170. 2007.
3. 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*, v. 73, p. 627 – 637, 2001.
4. 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,
5. 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.
6. HÄNEL, A.; MOREN, P.; ZALESKA, A.; HUPKA, J. Photocatalytic activity of TiO_2 immobilized on glass beads. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. n. 45. p. 49-56. 2010.
7. 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.
8. JAIN, R.; SIKARWAR, S. Photodestruction and COD removal of toxic dye erioglaucine by TiO_2 -UV process: influence of operational parameters. *International Journal of Physical Sciences*. vol. 3. p. 299-305. 2008.
9. 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.
10. JULIO, M. F. J. L.; Carbon key-properties for microcystin adsorption in drinking water treatment: Structure or surface chemistry?. Dissertação de mestrado. Universidade Nova de Lisboa. p. 120. 2011.
11. LEE, D. K.; CHO, I. C. Characterization of TiO_2 thin film immobilized on glass 2 tube and its application to PCE photocatalytic destruction. *Microchemical Journal*. n. 68, p. 15-23. 2001.
12. MILLS, A.; WORSLEY, D.; DAVIES, R. H. Effect of pH on the Stability of TiO_2 Coatings on Glass Photocatalysis Reactors for Water Purification. *Journal of Chemical Society*. 1994.
13. RAY, A. K.; BEENACKERS, A. A. C.M. Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catalysis Today*. n. 40, p. 73-83. 1998.
14. SHEN, C.; WANG, Y. J.; XU J. H.; LUO, G. S. Facile synthesis and photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles supported on porous glass beads. *Chemical Engineering Journal*. n. 209, p. 478-485. 2012.
15. 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.
16. 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.