



**II-140 – ESTUDO CINÉTICO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ALARANJADO DE METILA, EM UM REATOR TANQUE BATELADA, USANDO LÂMPADAS GERMICIDAS.**

**Carlos Antonio Pereira de Lima<sup>(1)</sup>**

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1992). Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (2002). Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

**Fernando Fernandes Vieira**

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1989). Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (2002). Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

**Geralda Gilvania Cavalcante de Lima**

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1992). Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (2002). Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

**Jakeliny da Silva Costa**

Aluna de graduação em Química Industrial – DQ/CCT/UEPB - Bolsista de IC/PIBIC/CNPq/UEPB

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua José de Alencar, 1000 – Apto 302 – Edf. Morada da Prata – Prata - Campina Grande – PB - CEP: 58108-561 - Brasil - Tel: (83) 8804-9056 - e-mail: [caplima@uepb.edu.br](mailto:caplima@uepb.edu.br)

**RESUMO**

A fotocatalise heterogênea é um processo que se baseia na absorção direta ou indireta de energia radiante (visível ou ultravioleta) por um semicondutor sólido que atua como catalisador produzindo radicais reativos, principalmente radicais hidroxilas, estes podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos. Na região interfacial entre o semicondutor excitado pela radiação e a solução, ocorrem as reações de degradação dos poluentes orgânicos. Portanto estas moléculas orgânicas são decompostas para formar gás carbônico, água e ácidos minerais. A fotocatalise heterogênea pode ser utilizada no tratamento de efluentes domésticos e industriais, no entanto a maioria das pesquisas na área, tem sido direcionada no sentido de consolidar a tecnologia fotocatalítica, como uma alternativa técnica e economicamente viável para o tratamento de efluentes industriais, os quais normalmente contém substâncias tóxicas, não-biodegradáveis e em pequenas concentrações, o que muitas vezes inviabiliza o tratamento pelas técnicas convencionais. O objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento cinético da degradação fotocatalítica do alaranjado de metila, em um reator do tipo tanque, operando em batelada, usando lâmpadas germicidas, como fonte de radiação ultravioleta.

**PALAVRAS-CHAVE:** Degradação Fotocatalítica, Radiação ultravioleta, Modelagem cinética.

**INTRODUÇÃO**

A poluição do meio ambiente tornou-se assunto de interesse público em todas as partes do mundo. Não apenas os países desenvolvidos vêm sendo afetados pelos problemas ambientais; também as nações em desenvolvimento começam a sofrer os graves impactos da poluição. Isso decorre de um rápido crescimento econômico associado à exploração de recursos naturais até então intocáveis.

Os efluentes líquidos orgânicos sejam de natureza doméstica ou industrial, são responsáveis por uma grande carga poluidora do planeta. Portanto, merecem especial atenção por parte dos órgãos de Legislação Ambiental.

As tecnologias convencionais para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos enquadram-se, num aspecto mais geral, como destrutivas e não destrutivas. Os processos não destrutivos mais conhecidos são a adsorção em carvão ativado e o "air stripping", cujas aplicabilidades foram estudadas por (RUDDY & CARROLL, 1993). Os autores concluíram que embora estas técnicas sejam bastante eficientes,



## 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

chegando a atingir 98% de eficiência de remoção, elas envolvem apenas a transferência de fase do poluente, sendo, portanto necessário encontrar uma solução para o descarte do material residual.

Nas últimas duas décadas, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm merecido uma atenção especial por parte da comunidade científica e trabalhos têm sido desenvolvidos nessa área. GOSWAMI et al., (1995) utilizou um sistema fotocatalítico solar para a descontaminação de águas subterrâneas contaminadas com a mistura tóxica composta de benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX), conseguindo a destruição de 75% dos poluentes e 100% na redução da cor. ZAIDI et al., (1995) fizeram uso de um sistema oxidativo avançado no pós-tratamento de efluentes de destilarias, onde compostos orgânicos recalcitrantes remanescentes do tratamento biológico foram completamente destruídos.

A desintoxicação fotocatalítica tem muitas vantagens em relação aos processos convencionais de tratamento, pois evita o uso de outras substâncias químicas, como oxidantes e redutores. O catalisador pode ser removido do efluente tratado e reaproveitado, e a energia necessária ao processo pode ser fornecida por uma fonte limpa e inesgotável, como por exemplo, o sol. LIMA et al.,(2000) apresenta um estudo abrangente sobre o processo e reatores fotocatalíticos.

A fotocatalise é um processo em que há a combinação de fotoquímica e catálise, no qual se faz necessário a presença de luz e de um catalisador para conduzir a reação química. Uma reação fotoquímica é um processo que deve ser precedido por absorção de radiação com uma quantidade de energia apropriada por uma molécula ou partícula.

Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência e de condução, sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. Na fotocatalise, um semicondutor é ativado pela absorção de fótons com energia superior à energia do “bandgap”, resultando na promoção de um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), com a geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ), na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 à +3,0V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais  $\bullet OH$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequente oxidar o poluente orgânico.

Para um semicondutor oxidar a matéria orgânica até dióxido de carbono e água, via radicais  $\bullet OH$ , é necessário que o potencial de oxi-redução da lacuna seja suficientemente positivo para gerar radicais  $\bullet OH$ , e o potencial da banda de condução, suficientemente negativo para reduzir oxigênio adsorvido, gerando o íon superóxido. Em alguns casos, é também possível a oxidação através da lacuna gerada durante a iluminação, (LIMA, 2002).

As velocidades de reações químicas constituem o objetivo da Cinética Química. Experimentalmente, verifica-se que a velocidade de uma reação química depende da temperatura, pressão e das concentrações das espécies envolvidas.

A presença de um catalisador pode aumentar a velocidade por várias potências de dez. A partir do estudo da velocidade de uma reação e a dependência destes fatores, pode-se aprender muito sobre os vários passos através dos quais os reagentes são transformados em produto.

Portanto o primeiro e mais avançado passo no projeto de sistema de desintoxicação fotocatalítica é determinar o parâmetro cinético da reação para o efluente a ser tratado. Não sendo um procedimento fácil, pois muitas variáveis interferem diretamente no processo. Basicamente o projeto de um sistema de desintoxicação fotocatalítica segue os seguintes passos (GOSWAMI, 1995);

- ⇒ determinação experimental em laboratório da constante de velocidade de reação ( $k_0$ ) para todos os componentes presentes no efluente e emprega-se o menor valor para projetar o sistema;
- ⇒ correção do valor da constante de velocidade de reação no caso de uso da radiação solar, uma vez que a intensidade de radiação UV não é constante durante o dia e não pode ser controlada;
- ⇒ o próximo passo é determinar o tempo de residência necessário para exposição do efluente a radiação, este parâmetro é bastante influenciado pela ordem da cinética, e considerando como modelo de primeira ordem temos:



## 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

Tem sido observada em experimentos com luz artificial que em intensidade mais baixas a velocidade de degradação é função linear da intensidade luminosa, enquanto que em intensidade altas, observa-se uma dependência com a raiz quadrada da intensidade. Esse fato tem sido atribuído a uma maior recombinação do par elétron/ lacuna a fluxos mais altos (CHEN et al., 1997).

Para baixa concentração de soluto um simples modelo de cinética de primeira ordem é suficiente em muitos exemplos.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1.1)$$

### MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba. O sistema experimental consiste de um reator fotocatalítico (Fig. 01), irradiado por lâmpadas que emitem radiação ultravioleta (254 nm). Os parâmetros analisados são: carga do fotocatalisador, concentração inicial do poluente e pH.



**Figura 1 – Reator Fotocatalítico de batelada**

O espectro de absorção molecular do alaranjado de metila foi determinado submetendo a amostra à leitura no espectrofotômetro com o comprimento de onda variando de 205 à 610nm, após a leitura utilizaram-se os resultados para construir o gráfico, observando que o valor máximo de absorbância foi em 460nm. A partir desse resultado foi construída uma curva de calibração espectrofotométrica.

A análise da cinética de degradação do alaranjado de metila seguiu os seguintes passos: Em soluções de alaranjado de metila de concentrações iniciais conhecidas, adicionava-se uma quantidade de dióxido de titânio de (0,01; 0,1% e 0,3%), em seguida as soluções foram irradiadas em um reator do tipo batelada, conforme mostrado na Figura 1. O reator foi irradiado com três lâmpadas germicidas de (15W) cada, com o máximo de emissão em 295nm e em agitação constante durante 5,5 horas, sendo que a cada 30 minutos uma amostra era retirada e levada para centrifuga para que o dióxido de titânio fosse separado do efluente, em seguida retirava-se uma alíquota de 5mL e era submetida à leitura no espectrofotômetro para o acompanhamento da cinética de degradação do corante.

Amostras sem carga de catalisador também foram submetidas à análise recebendo apenas irradiação (UV), e variando seu pH. Em seguida analisaram-se estas amostras com uma carga de catalisador de 0,1%, mas sem receber luz (UV).

A Constante Cinética de cada amostra foi determinada construindo-se o gráfico de  $\ln(C/C_0)$  versos o tempo. Em seguida os dados são levados a um gráfico desta maneira; os pontos foram ajustados em linha reta, a



## 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

reação é de primeira ordem e a constante de velocidade é igual ao oposto do coeficiente angular da reta. Obtendo-se assim os valores das constantes cinéticas.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES.

A Fig. 02 mostra o espectro absorção da solução de alaranjado de metila, houve a necessidade de se fazer a construção deste espectro para se determinar em qual comprimento de onda, o composto apresenta a máxima absorção de radiação. De acordo com os valores, obtidos, este pico é em torno de 460 nm.

A Constante Cinética de cada amostra foi determinada, usando-se o modelo cinético de primeira ordem, o qual é definido pela eq. (1.1) . Resolvendo-se esta equação diferencial de primeira ordem, usando-se a condição inicial que em  $t = 0$ ,  $C = C_0$ , obtemos o seguinte resultado:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k.t \quad (1.2)$$

Construindo-se um gráfico do  $\ln(C/C_0)$  versus o tempo, obtemos uma reta cuja inclinação fornece o valor da constante cinética. A tabela 1, mostra um conjunto de dados experimentais, obtidos quando se analisou a influência da variação da carga de catalisador sobre o valor da constante cinética.

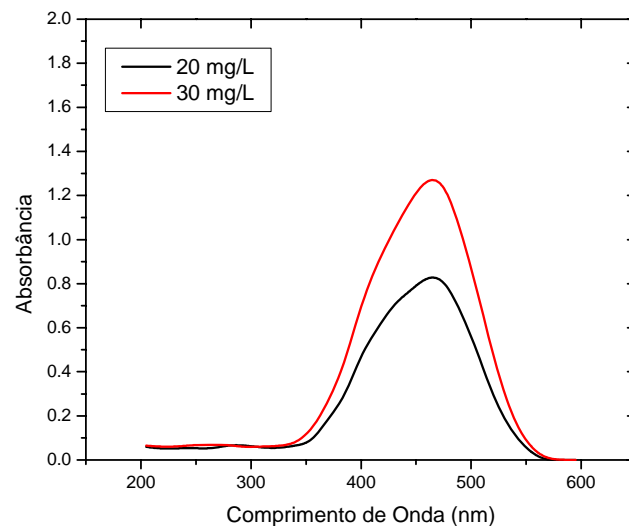


Figura 02 – Espectro de absorção do alaranjado de metila.



**Tabela 1 – Evolução da concentração em função do tempo**

Tempo (min)	$\frac{C}{C_0}$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$	Valor Calculado	Diferença
0	1,0000	0,0000	1,0191	0,0191
30	0,9936	-0,0064	0,9948	0,0012
60	0,9646	-0,0361	0,9711	0,0065
90	0,9570	-0,0439	0,9480	-0,0091
120	0,9247	-0,0783	0,9254	0,0007
150	0,9160	-0,0877	0,9033	-0,0127
180	0,8903	-0,1162	0,8817	-0,0085
210	0,8818	-0,1258	0,8607	-0,0210
240	0,8492	-0,1635	0,8402	-0,0090
270	0,8076	-0,2137	0,8202	0,0126
300	0,7853	-0,2416	0,8006	0,0153
330	0,7772	-0,2521	0,7815	0,0043

As Tabelas 2 até 6 mostram a influência da variação de diversos parâmetros operacionais sobre a constante de velocidade, usando-se um modelo cinético de primeira ordem

**Tabela 1 – Efeito da carga do catalisador sobre a constante de velocidade**

Concentração (ppm)	pH	TiO <sub>2</sub> (%)	K (min <sup>-1</sup> )	R
20	10,0	0,3	0,01148	0,96334
20	10,0	0,1	0,00769	0,91188
20	10,0	0,01	7,59607X10 <sup>-4</sup>	0,98631

**Tabela 2 – Efeito do pH sobre a constante de velocidade**

Concentração (ppm)	pH	TiO <sub>2</sub> (%)	K (min <sup>-1</sup> )	R
20	10,0	0,3	0,01148	0,96334
20	7,0	0,3	0,00975	0,94539
20	4,0	0,3	0,01251	0,9746

**Tabela 3 – Efeito da concentração inicial do alaranjado de metila sobre a constante de velocidade**

Concentração (ppm)	pH	TiO <sub>2</sub> (%)	K (min <sup>-1</sup> )	R
20	10,0	0,3	0,01148	0,96334
20	7,0	0,3	0,00975	0,94539
30	10,0	0,3	0,00407	0,91188
30	7,0	0,3	0,00445	0,96194

**Tabela 4. Efeito do pH com radiação sem TiO<sub>2</sub> sobre a constante de velocidade**

Concentração (ppm)	pH	TiO <sub>2</sub> (%)	K (min <sup>-1</sup> )	R
20	10,0	-	2,07428X10 <sup>-4</sup>	0,97025
20	7,0	-	1,72837X10 <sup>-4</sup>	0,98797
20	4,0	-	1,21056X10 <sup>-4</sup>	0,99038

**Tabela 5. Efeito do pH sem radiação com 0,1% de TiO<sub>2</sub> sobre a constante de velocidade**

Concentração (ppm)	pH	TiO <sub>2</sub> (%)	K (min <sup>-1</sup> )	R
20	10,0	0,1	1,80009X10 <sup>-4</sup>	0,98006
20	7,0	0,1	1,61492X10 <sup>-4</sup>	0,98276
20	4,0	0,1	1,08954X10 <sup>-4</sup>	0,99430



## 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

De acordo com estudos realizados neste trabalho, o processo de degradação fotocatalítica do alaranjado de metila, pode ser modelado através de um modelo de primeira ordem, pois os coeficientes de correlação obtidos ajustam-se a este de tipo de modelo.

A determinação da constante cinética, através dos resultados permitiu concluir que quanto maior a constante cinética mais rápida é a degradação do corante, conseqüentemente o tempo de residência do efluente deverá ser menor.

### CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos trabalho, a degradação fotocatalítica do alaranjado de metila, pode ser representada por um modelo cinética de primeira ordem e que os valores de pH e concentração inicial do alaranjado de metila exercem forte influência sobre os valores da constante cinética de degradação.

Os valores obtidos apresentaram excelente concordância com os valores existentes na literatura e podem ser utilizadas para investigar os efeitos de importantes parâmetros que afetam a transferência de massa no sistema.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. CHEN, J., RULKENS, W.H. e BRUNING. H., 1997, "Photochemical Elimination of Phenols and Cod in Industrial Wastewaters", Water Science Technology, Vol. 35, No. 4, pp. 231-238.
2. GOSWAMI, D.Y., 1995, "Engineering o Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfections Processes," Advances in Solar Energy, K. W. Boër, Ed., Vol. 10, American Solar Energy Society, Boulder, CO, pp. 165-209.
3. LIMA, G.G.C., LIMA, C.A.P., VIEIRA, F.F., SILVA, Z.E. e SANTOS, C.A.C., 2000, "Estudo e Análise de Reatores Fotocatalíticos" XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Anais em Cd-Rom, Natal, Brasil.
4. LIMA, C.A.P., 2002, "Contribuição ao Desenvolvimento de um Reator Fotocatalítico Solar: Estudo de Parâmetros Radiativos" Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brasil, 142p.
5. RUDDY, E.N. e CARROLL, L.A., 1993, " Select the Best VOC Control Strategy", Chemical Engineering Progress, july, pp 28-35.
6. ZAIDI, A.H., GOSWAMI, D.Y. e WILKIE, A.C., 1995, "Solar Photocatalytic Post-treatment of Anaerobically Digested Distillery Effluent", Proceedings of The 1995 American Solar Energy Society Annual Conference, Minneapolis.