

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DE REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS EM REATORES COM FONTE DE IRRADIAÇÃO SOLAR - EFEITO DO PH

Flávia Lima Cordeiro de Moura¹, flavia.lc.moura@gmail.com
Laíse Alves Candido¹, laise_candidocg@yahoo.com.br
Carlos Antônio Pereira de Lima², caplima@uepb.edu.br
Fernando Fernandes Vieira², fernando@uepb.edu.br
Geralda Gilvânia Cavalcanti de Lima², gilvania@uepb.edu.br

¹Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Av. Baraúnas SN, Campus I Bodocongó, Campina Grande - PB.

²Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental- DESA, Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Av. Baraúnas SN, Campus I Bodocongó, Campina Grande - PB.

Resumo: Esta pesquisa objetivou avaliar a eficiência das reações fotocatalíticas utilizando energia solar como fonte de radiação e dióxido de titânio (TiO₂) como catalisador na degradação de efluentes gerados no processo de produção do biodiesel. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). O sistema experimental consistia de um reator do tipo tanque, composto por um Becker de 1000 mL e um agitador magnético. Em cada experimento foram utilizados 1000 mL do efluente, produzido sinteticamente, de acordo com características de um efluente real. O efluente permaneceu no reator das 10h às 14h sob agitação constante e exposição à radiação solar. Amostras foram retiradas a cada 30 minutos, centrifugadas e submetidas à análise para acompanhar a taxa de variação da demanda química de oxigênio (DQO), realizadas de acordo com a metodologia padrão. Os melhores resultados foram obtidos para os experimentos envolvendo pH ácido, carga do catalisador de 0,1% e rotação média do agitador magnético, sendo estas as condições otimizadas para o processo fotocatalítico, com uma boa eficiência na redução da carga poluidora do efluente do biodiesel, que apresenta DQO em torno de 100.000 mgO₂/L. Faz-se necessário o desenvolvimento de alternativas para aprimorar os sistemas fotocatalíticos, além da sua aplicação em escala industrial, a fim de consolidar esta tecnologia como uma alternativa economicamente e ambientalmente viável para o tratamento de efluentes, uma vez que permite a reutilização do catalisador e aproveita a vasta quantidade de energia lançada sobre a Terra pelo Sol.

Palavras-chave: biodiesel, fotocatalise, demanda química de oxigênio, tratamento de efluente.

1. INTRODUÇÃO

O esgotamento dos recursos não renováveis com alto teor de carbono como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural, cuja preparação e transformação produzem resíduos poluentes, reafirma a necessidade de diminuir os níveis de gases na atmosfera, motivando as pesquisas sobre combustíveis alternativos.

As novas fontes alternativas de energia limpa e renovável como as de origem biológica, vêm ganhando espaço mundialmente, com o objetivo de preservar o meio ambiente, não poluir, atuar positivamente no ciclo do carbono e ainda contribuir para a criação de milhares de novos empregos na agricultura familiar (BALBINOT, 2007).

Em todo o mundo, a conscientização tem alimentado o sentimento de busca por estas alternativas mais limpas, tanto para bases energéticas, quanto para descontaminação e reaproveitamento dos recursos naturais. Neste contexto, o biodiesel tem sido objeto de muitas pesquisas, uma vez que é um combustível de origem vegetal. Entretanto, o processo de produção de biodiesel resulta em dois produtos: ésteres (o biodiesel) e glicerina. Este último, embora seja um subproduto importante, não possui mercado suficiente para absorver seu excedente gerado a partir do aumento de produção de biodiesel.

A queima do excesso da glicerina é uma alternativa para muitos produtores. No entanto, em temperaturas inferiores a 1000 °C, gera emissões de acroleína, uma substância tóxica e potencialmente cancerígena. Para a queima a temperaturas inferiores, uma opção é a lavagem ou remoção da acroleína dos gases de combustão, alternativa ineficiente, já que haverá efluentes líquidos contaminados.

O efluente da produção do biodiesel possui alto teor alcalino, proveniente do catalisador (KOH), além de sabão, resíduo de biodiesel e metanol. Por isso, ele deve receber tratamento adequado, para enquadrar-se dentro dos níveis aceitáveis de pH, DBO, DQO, quantidade de solvente, ácidos graxos, glicerina e outros parâmetros de toxicidade exigidos para ser lançado no meio ambiente (BOTELHO, 2007).

Diversos estudos de novos processos de descontaminação ambiental estão sendo desenvolvidos, entre eles os Processos Oxidativos Avançados (POA). Neste âmbito, a degradação fotocatalítica vem atraindo grande interesse como técnica para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em águas residuais. (MACEDO, 2006).

Geralmente, a eficiência de degradação dos processos fotocatalíticos é extremamente elevada frente a inúmeros substratos de relevância ambiental, muitos dos quais são resistentes ao tratamento biológico convencional, como fenóis, fenóis clorados, pesticidas, hidrocarbonetos, corantes, outros compostos de caráter aromático etc., podendo, então, ser aplicados ao efluente gerado na produção do biodiesel. Diferencia-se, ainda, dos processos tradicionais, responsáveis apenas pela mudança de estado físico dos efluentes, produzindo outro efluente mais concentrado.

Nesta perspectiva, desenvolveu-se esta pesquisa objetivando avaliar a eficiência da aplicação do processo de fotocatalise heterogênea combinada com a radiação ultravioleta solar, utilizando o TiO_2 como catalisador, na degradação de efluentes gerados no processo de produção do biodiesel, destacando a influência do pH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), situada na cidade de Campina Grande -PB.

2.1. Sistema Experimental

O sistema experimental consistia de um reator tipo tanque, composto por um vaso cilíndrico (Becker) confeccionado em vidro pirex com capacidade de 1000L, contendo o efluente e um agitador magnético, para garantir a homogeneização da amostra durante a exposição ao sol no período de tempo determinado, como ilustra a Fig. (1).



Figura 1 – Reator fotocatalítico do tipo tanque.

O efluente foi produzido de acordo com parâmetros previamente obtidos perante a análise de efluente real cedido pela Universidade Federal da Paraíba, localizada em João Pessoa.

2.2. Planejamento Experimental

Com o objetivo de aperfeiçoar o processo da fotocatalise no tratamento do efluente de lavagem de biodiesel, foi realizado um planejamento experimental 2^3 , no qual se obtém 8 experimentos a serem realizados em triplicata. O planejamento experimental fundamentou-se na análise do efluente frente à influência dos parâmetros: pH do meio, carga do catalisador e rotação do agitador magnético. Nas Tabelas (1) e (2) são apresentados o planejamento e a matriz experimental utilizados nesta pesquisa.

Tabela 1. Planejamento experimental.

Parâmetros	-	Níveis	+
pH	5,0		9,0
Carga TiO ₂ (%)	0,1		0,5
Rotação	média		máxima

Tabela 2. Matriz experimental.

Experimento	pH (1)	Carga TiO ₂ (2)	Rotação (3)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

2.3. Procedimento Experimental

Inicialmente foi caracterizado um efluente real do processo de produção de biodiesel cedido pelo laboratório de combustíveis da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), campus de João Pessoa. Com os resultados, foi produzido em laboratório um efluente com características semelhantes ao real.

Em cada experimento foram utilizados 1000 mL do efluente em diferentes valores de pH (5,0 e 9,0), adicionadas diferentes cargas do catalisador dióxido de titânio (0,1 e 0,5 %) e aplicadas diferentes rotações (média e máxima). O efluente permaneceu no reator das por 4 horas consecutivas, das 10:00 às 14:00 h, sob recirculação e exposição à radiação solar. Inicialmente, retirava-se uma amostra bruta e, posteriormente, uma a cada 30 minutos, totalizando 9 amostras por experimento, que foram centrifugadas e, em seguida, analisadas para acompanhar a taxa de variação da demanda química de oxigênio (DQO), de acordo com a metodologia padrão (APHA, 1995).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras (2) e (3) representam a redução da DQO para os experimentos com pH 5,0 e pH 9,0, respectivamente.

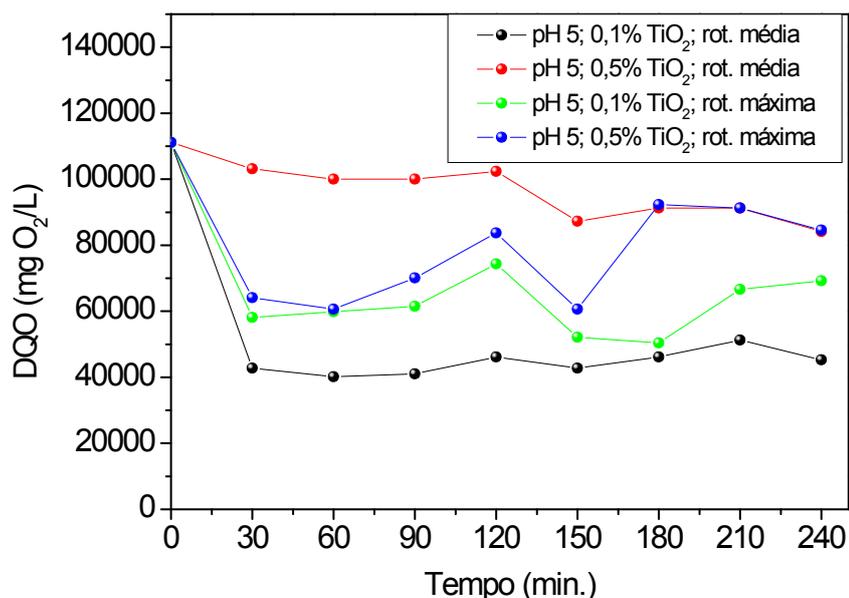


Figura 2. Redução da DQO para os experimentos com pH 5,0.

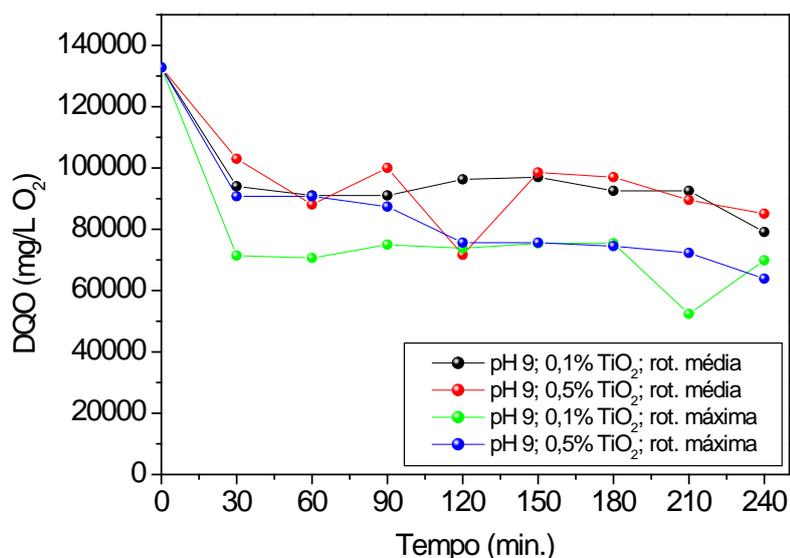


Figura 3. Redução da DQO para os experimentos com pH 9,0.

Utilizando os dados de DQO inicial e final obtivemos a eficiência de cada um dos experimentos, apresentadas nas Tab. (3) e (4), para os experimentos com pH 5,0 e pH 9,0, respectivamente.

Tabela 3 – Eficiências de degradação da DQO para os experimentos com pH 5,0.

Experimento com pH 5,0	DQO Inicial (mgO ₂ /L)	DQO Final (mgO ₂ /L)	Degradação (%)	Constante Cinética (K) (min ⁻¹)
0,1% de catalisador e rotação média	111112	45300	59,23	-124,404
0,1% de catalisador e rotação máxima	111112	69230	37,69	0,475
0,5% de catalisador e rotação média	111112	84126	24,29	-96,563
0,5% de catalisador e rotação máxima	111112	84616	23,85	122,982

Tabela 4 – Eficiências de degradação da DQO para os experimentos com pH 9,0.

Experimento com pH 9,0	DQO Inicial (mgO ₂ /L)	DQO Final (mgO ₂ /L)	Degradação (%)	Constante Cinética (K) (min ⁻¹)
0,1% de catalisador e rotação média	132774	79104	40,42	-116,777
0,1% de catalisador e rotação máxima	132774	69842	47,40	-2,206
0,5% de catalisador e rotação média	132774	85074	35,93	-59,706
0,5% de catalisador e rotação máxima	132774	63866	51,90	-175,538

Percebe-se que em alguns experimentos os resultados foram mais significativos que em outros. Isso pode ser atribuído aos diferentes parâmetros utilizados nesta pesquisa (pH, carga do TiO₂ e rotação do agitador magnético) e, principalmente, às intensidades de radiação ultravioleta, que variam muito ao longo do período de exposição do efluente a luz solar.

O melhor desempenho foi verificado no experimento 1, que envolve pH 5,0, carga do catalisador de 0,1% e rotação média do agitador magnético, sendo estas as condições otimizadas para o processo. Estas condições alcançaram uma

redução de 59,3% da DQO, o que pode ser explicado devido ao pH, que em meio ácido favorece a formação de radicais hidroxilas, aumentando, assim, a velocidade da reação.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o processo fotocatalítico apresenta eficiência significativa na redução da carga poluidora do efluente de lavagem de biodiesel, que apresenta DQO em torno de 100.000 mgO₂/L. Os melhores resultados foram obtidos para os experimentos envolvendo as seguintes condições: carga do fotocatalisador de 0,1%, pH 5,0 e rotação média do agitador magnético, sendo estas as condições otimizadas para o processo. Estas condições alcançaram uma redução de 59,3% da DQO, o que pode ser explicado devido ao pH, que em meio ácido favorece a formação de radicais hidroxilas, aumentando, assim, a velocidade da reação.

A redução da DQO na fotocatalise heterogênea fica condicionada a presença da radiação. Assim, mesmo presente em todos os experimentos, necessita-se medir sua intensidade, pois a variação na radiação possibilita uma redução mais significativa, uma vez que o aumento da intensidade luminosa favorece o aumento da velocidade de degradação da reação e vice-versa.

Mesmo verificando que a fotocatalise heterogênea é um processo bastante promissor como tecnologia de desinfecção de efluentes de difícil degradação, sua aplicação em grande escala é uma dificuldade ainda a ser superada. Faz-se necessário, portanto, o desenvolvimento de alternativas para melhorar os sistemas fotocatalíticos e a sua concepção e implantação em tamanho real, de modo que possam ser empregados em escala industrial, a fim de torná-los competitivos com os métodos convencionais difundidos no mercado.

A utilização do reator solar, devido ao seu baixo custo deve continuar sendo empregada em outras pesquisas, principalmente pelo fato do Brasil ser um país tropical, com grandes incidências de raios solares, o que viabiliza a utilização do processo em grandes escalas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as seguintes instituições: FAPESQ – MCT – CNPq – UEPB.

6. REFERÊNCIAS

- Apha. AWWA.WPCF., 1995, "Standard methods for the examination of water and wastewater", 15 ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 1995, 1134p.
- Balbinot, N.M.S., 2007, "Produção de Carvão Vegetal Ativado e Compósitos Termoplásticos a Partir de Co-produtos da Cadeia Produtiva do Biodiesel de Girassol", Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental, Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC, Santa Cruz do Sul.
- Botelho, C.A.V.A., 2007, "Serviços Brasileiros de Respostas Técnicas", USP/DT (Agência USP de Inovação / Disque-Tecnologia). São Paulo. Disponível em: <<http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbrt4517.pdf?PHPSESSID=6aa56910df57f5c60f1bee9de0deef0>> Acesso em: 22 de fev. de 2009.
- Macedo, L.C., 2006, "Remediação de Águas Residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos Parâmetros Experimentais Aplicados a Fotocatálise Eletroquímica", Londrina: Universidade Estadual de Londrina - UEL. Artigo Semina: Ciências Exatas e Tecnologias, Londrina, Vol 27.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

DETERMINATION KINETIC PARAMETERS OF PHOTOCATALYTIC REACTIONS IN REACTOR ILLUMINATED WITH SOLAR RADIATION - EFFECT OF PH

Flávia Lima Cordeiro de Moura¹, flavia.lc.moura@gmail.com
Laíse Alves Candido¹, laise_candidocg@yahoo.com.br
Carlos Antônio Pereira de Lima², caplima@uepb.edu.br
Fernando Fernandes Vieira², fernando@uepb.edu.br
Geralda Gilvânia Cavalcanti de Lima², gilvania@uepb.edu.br

¹Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Av. Baraúnas SN, Campus I Bodocongó, Campina Grande - PB.

²Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental- DESA, Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Av. Baraúnas SN, Campus I Bodocongó, Campina Grande - PB.

Abstract: *This study aimed to evaluate the efficiency of photocatalytic reactions using solar energy as a source of radiation and titanium dioxide (TiO₂) as a catalyst in the degradation of waste generated in the biodiesel production biodiesel. The survey was conducted on the premises of the Centro de Ciências e Tecnologia of the Universidade Estadual da Paraíba located on Campina Grande-PB, in the Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA). The experimental system consists of a tank-type reactor of 1 000 mL and a magnetic stirrer. In each experiment used 1000 mL of effluent produced synthetically, according to parameters previously obtained by analysis of real wastewater donated by Universidade Federal da Paraíba. The effluent remained in the reactor of 10h until 14h under stirring and exposure to solar radiation. Samples were taken every 30 minutes, centrifuged and subjected to analysis to monitor the rate change of Chemical Oxygen Demand (COD), in accordance with standard methods. The best results were obtained in experiments involving acid pH, catalyst loading of 0.1% and average rotation of the magnetic stirrer, and these were the optimal conditions for the photocatalytic process, with good efficiency in reducing the pollutant load of the effluent wash biodiesel, which has COD around 100,000 mgO₂/L. It is necessary to develop alternatives to improve the photocatalytic systems, in addition to its application on an industrial scale in order to consolidate this technology as an economically and environmentally feasible for the treatment of effluents, since it allows the reuse of the catalyst and advantage the vast amount of energy released on Earth by the Sun.*

Keywords: *biodiesel, photocatalysis, chemical oxygen demand, wastewater treatment.*

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.