

## **DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DE REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS EM REATOR COM FONTE DE IRRADIAÇÃO ARTIFICIAL – INFLUÊNCIA DA INTENSIDADE DE RADIAÇÃO**

Laise Alves Candido<sup>1</sup>, laise\_candidocg@yahoo.com.br  
Flávia Lima Cordeiro de Moura<sup>1</sup>, flavia.lc.moura@gmail.com  
Carlos Antônio Pereira de Lima<sup>2</sup>, caplima@uepb.edu.br  
Fernando Fernandes Vieira<sup>2</sup>, fernando@uepb.edu.br  
Geralda Gilvânia Cavalcanti de Lima<sup>2</sup>, gilvania@uepb.edu.br

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

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

**Resumo:** A fotocatalise é um processo em que há a combinação de fotoquímica e catálise, onde se faz necessário a presença de luz (UV) e de um catalisador (semicondutor), para conduzir a reação química. 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 ser aplicados ao efluente gerado na produção do biodiesel. Este trabalho tem como principal objetivo a determinação das constantes cinéticas e eficiências das reações fotocatalíticas na redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) presente no efluente de biodiesel, produzido de acordo com parâmetros previamente obtidos perante a análise de efluente real cedido pela Universidade Federal da Paraíba. A pesquisa foi realizada nas dependências do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, em Campina Grande-PB, no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA). O sistema experimental consiste de um reator tipo tanque de 1 000 mL, irradiado por lâmpadas germicidas de 15 W, que emitem radiação ultravioleta, no comprimento de onda de 254 nm, TiO<sub>2</sub> em suspensão é utilizado como fotocatalisador e um agitador magnético para garantir a homogeneização da amostra durante o experimento. Em cada experimento foi utilizado 1000 mL do efluente e a esse adicionado diferentes cargas do catalisador dióxido de titânio (0,1 e 0,5 %), irradiado com diferentes intensidades luminosas (1 e 3 lâmpadas, com intensidades de radiação ultravioleta 1,209 mW/cm<sup>2</sup> e 1,679 mW/cm<sup>2</sup> respectivamente) e diferentes pH 5,0 e 9,0. O efluente permaneceu no reator sob a constante agitação e exposição da radiação, por um período de 4 horas. Durante o processo, amostras foram retiradas a cada 30 minutos (também foi retirada uma amostra bruta), para acompanhar a taxa de variação de DQO. Todas estas análises seguiram determinação de acordo com normas padrão (APHA, 1998). Os melhores resultados foram obtidos para os experimentos envolvendo as seguintes condições: intensidade luminosa de 1,679 mW/cm<sup>2</sup> (3 lâmpadas), carga do fotocatalisador de 0,5% e pH 5,0, sendo estas as condições otimizadas para o processo, com eficiência de 21,7% na remoção da DQO.

**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 alternativas mais limpas, tanto para bases energéticas, quanto para descontaminação e reaproveitamento dos recursos naturais. O biodiesel tem sido objeto de muitas pesquisas, uma vez que é um combustível de origem vegetal. O processo de geração de biodiesel resulta em dois produtos, ésteres (o biodiesel) e glicerina. Embora seja um subproduto importante, não há mercado para absorver o excedente de glicerina gerado a partir do aumento de produção de biodiesel (Combustíveis e Conveniência, Ed. 54), o

que torna a queima do excesso de subproduto uma alternativa para muitos produtores. No entanto, ocorrendo a 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 do processo de 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 que se enquadre nos níveis aceitáveis de pH, DBO, DQO, quantidade de solvente, ácidos graxos, glicerina e outros parâmetros de toxicidade relevantes, podendo então 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). Nos últimos anos, 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 ser aplicados ao efluente gerado na produção do biodiesel. Este processo difere daqueles tradicionalmente utilizados, responsáveis apenas pela mudança de estado físico dos efluentes, produzindo efluentes mais concentrados.

Este projeto tem por objetivo determinar as eficiências das reações fotocatalíticas irradiadas com fonte artificial de radiação ultravioleta sobre o efluente de biodiesel, tendo como parâmetro variante o pH, a carga de catalisador e a intensidade de radiação.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada nas dependências do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, em Campina Grande-PB, no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA).

O sistema experimental consiste de um reator tipo tanque, e o  $\text{TiO}_2$  em suspensão é utilizado como fotocatalisador. O reator do tipo tanque é composto por um vaso cilíndrico (becker) confeccionado em vidro pirex com um volume de 1000 mL, irradiado por lâmpadas germicidas de 15 W, que emitem radiação ultravioleta, no comprimento de onda de 254 nm, e um agitador magnético para garantir a homogeneização da amostra durante o experimento, conforme ilustra a Fig. (1). 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.

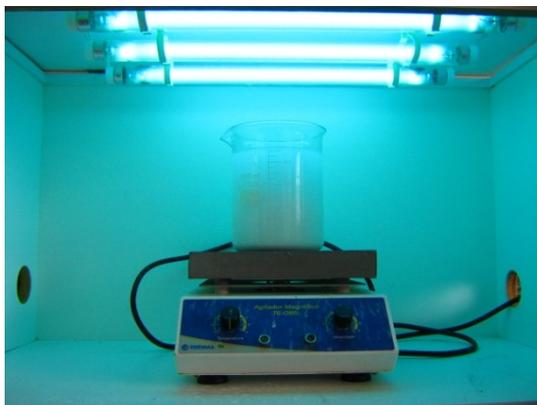


Figura 1. Reator fotocatalítico do tipo tanque.

Em cada experimento foram utilizados 1000 mL do efluente e a esse adicionado diferentes cargas do catalisador dióxido de titânio (0,1 e 0,5 %), irradiado com diferentes intensidades luminosas (1 e 3 lâmpadas, com intensidades de radiação ultravioleta 1,209  $\text{mW}/\text{cm}^2$  e 1,679  $\text{mW}/\text{cm}^2$  respectivamente) e diferentes pH 5,0 e 9,0. O efluente permaneceu no reator sob a constante agitação e exposição da radiação, por um período de 4 horas. Durante o processo, amostras foram retiradas a cada 30 minutos (também foi retirada uma amostra bruta), para acompanhar a taxa de variação de DQO. Todas estas análises seguiram determinação de acordo com normas padrão (APHA, 1998).

A determinação dos parâmetros cinéticos das reações fotocatalíticas foi feita através da caracterização do efluente antes, durante e após o tratamento fotocatalítico, através da DQO.

### 2.1. 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 consiste em analisar o efluente frente à influência dos parâmetros: pH, carga do catalisador e

número de lâmpadas. Nas Tabelas (1) e (2), são apresentados o planejamento e a matriz experimental utilizados nesta pesquisa.

**Tabela 1. Planejamento experimental**

Parâmetros	- Níveis +	
pH do meio	5,0	9,0
Carga TiO <sub>2</sub> (%)	0,1	0,5
Intensidade de Radiação	1	3

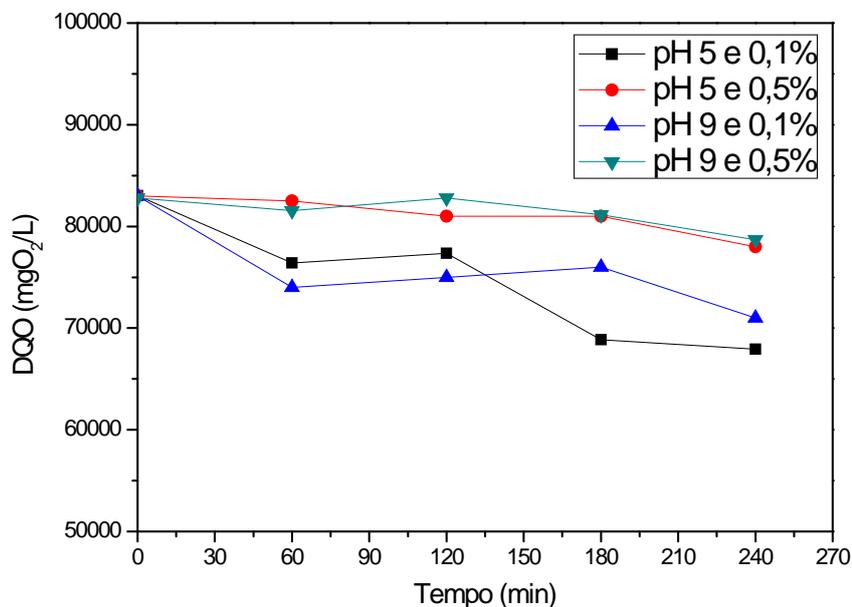
**Tabela 2. Matriz experimental**

Experimento	pH (1)	Carga TiO <sub>2</sub> (%) (2)	Lâmpadas (3)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

### 3. RESULTADOS

As Figuras (2) e (3) representam a redução da DQO para os experimentos com intensidades de radiação de 1 e 3 lâmpadas, respectivamente.

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 intensidades de radiação de 1 e 3 lâmpadas, respectivamente.



**Figura 2. Redução da DQO para os experimentos com 1 lâmpada.**

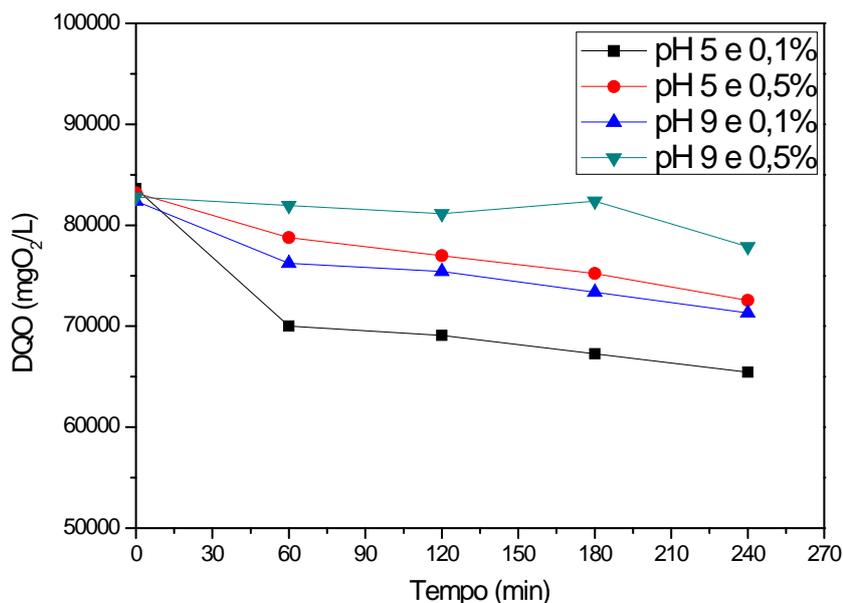


Figura 3 - Redução da DQO para os experimentos com 3 lâmpadas.

Tabela 3 – Eficiências de degradação da DQO para experimentos com 1 lâmpada.

Experimento com 1 lâmpada	DQO Inicial (mgO <sub>2</sub> /L)	DQO Final (mgO <sub>2</sub> /L)	Degradação (%)	Constante Cinética (K) (min <sup>-1</sup> )
pH 5 e 0,1% de catalisador	83019	67925	18,18	243×10 <sup>-5</sup>
pH 5 e 0,5% de catalisador	83000	78000	06,02	243×10 <sup>-5</sup>
pH 9 e 0,1% de catalisador	83000	71000	14,46	7,30×10 <sup>-5</sup>
pH 9 e 0,5% de catalisador	82787	78689	04,95	1,50×10 <sup>-5</sup>

Tabela 4 – Eficiências de degradação da DQO para experimentos com 3 lâmpadas.

Experimento com 3 lâmpadas	DQO Inicial (mgO <sub>2</sub> /L)	DQO Final (mgO <sub>2</sub> /L)	Degradação (%)	Constante Cinética (K) (min <sup>-1</sup> )
pH 5 e 0,1% de catalisador	83636	65455	21,74	61,0×10 <sup>-5</sup>
pH 5 e 0,5% de catalisador	83186	72566	12,77	208×10 <sup>-5</sup>
pH 9 e 0,1% de catalisador	82377	71311	13,43	5,44×10 <sup>-5</sup>
pH 9 e 0,5% de catalisador	82787	77869	05,94	7,77×10 <sup>-6</sup>

#### 4. CONCLUSÕES

Mesmo sendo o efluente proveniente da produção do biodiesel de difícil degradação, o processo fotocatalítico apresentou eficiência moderada na redução da carga poluidora presente no mesmo, demonstrando ser uma técnica promissora, mas que precisa ser mais estudada.

Os melhores resultados foram obtidos para os experimentos envolvendo as seguintes condições: intensidade luminosa de 1,679 mW/cm<sup>2</sup> (3 lâmpadas), carga do fotocatalisador de 0,1% e pH 5,0, sendo estas as condições otimizadas para o processo. Isso pode ser explicado, pois, o aumento da intensidade luminosa favorece o aumento da velocidade de degradação da reação, o pH em meio básico favorece a formação de radicais hidroxilas, aumentando assim a velocidade da reação. Essa velocidade pode ser favorecida com o aumento da carga do catalisador, pois o aumento da concentração do semiconductor em suspensão favorece o aumento da velocidade, devido à maior quantidade de sítios ativos que absorvem a luz incidente e conseqüentemente, geram mais radicais hidroxilas. Em contrapartida o excesso de catalisador inibe a penetração da luz, produzindo áreas de pouca ativação do semiconductor. Sendo assim, faz-se necessária a realização de experimentos com cargas intermediárias de condutor, a fim de produzir uma curva *carga de catalisador versus velocidade da reação*.

Neste trabalho foi utilizado um reator de bancada, sugere-se o uso de reatores solares, já que se pode utilizar a radiação ultravioleta solar como fonte de radiação, visando à redução de custos desse processo.

Mesmo verificando que a fotocatalise heterogênea é um processo bastante promissor como tecnologia de tratamento de efluentes de difícil degradação, sua aplicação em grande escala é uma dificuldade ainda a ser superada, sendo necessária a concepção e a construção do sistema em tamanho real.

## 5. 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, 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.

## **DETERMINATION KINETIC PARAMETERS OF PHOTOCATALYTIC REACTIONS IN REACTOR ILLUMINATED WITH ARTIFICIAL RADIATION - EFFECT OF RADIATION**

Láise Alves Candido<sup>1</sup>, laise\_candidocg@yahoo.com.br  
Flávia Lima Cordeiro de Moura<sup>1</sup>, flavia.lc.moura@gmail.com  
Carlos Antônio Pereira de Lima<sup>2</sup>, caplima@uepb.edu.br  
Fernando Fernandes Vieira<sup>2</sup>, fernando@uepb.edu.br  
Geralda Gilvânia Cavalcanti de Lima<sup>2</sup>, gilvania@uepb.edu.br

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

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

**Abstract:** *The photocatalysis is a process in which there is a combination of photochemistry and catalysis, where it is necessary the presence of ultraviolet light (UV) and a catalyst (semiconductor) to drive the chemical reaction. The efficiency of photocatalytic degradation processes is extremely high on to many substrates of environmental relevance, many of which are resistant to conventional biological treatment, such as phenols, chlorinated phenols, pesticides, hydrocarbons, dyes, other compounds of aromatic character, etc. And may be applied to the effluent generated in the production of biodiesel. This work has as main objective, the determination of kinetic constants and efficiencies of reactions in photocatalytic reduction of Chemical Oxygen Demand (COD) present in the effluent of biodiesel, produced according to parameters previously obtained by analysis of real wastewater donated by Universidade Federal da Paraíba. 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, irradiated by germicidal lamps of 15 W, which emit ultraviolet radiation at a wavelength of 254 nm, TiO<sub>2</sub> is used in suspension as a photocatalyst and a magnetic stirrer to ensure homogeneity to the sample during the experiment. In each experiment, was used 1000 mL of effluent added of different loads of the catalyst, titanium dioxide (0.1 and 0.5%), irradiated with different light intensities (1 and 3 lamps with intensity of 1.209 mW/cm<sup>2</sup> ultraviolet radiation mW/cm<sup>2</sup> and 1.679 respectively) and different pH 5.0 and 9.0. The effluent remained in the reactor under constant agitation and exposure to radiation, for a period of 4 hours. During the process, samples were taken every 30 minutes (also a sample was obtained gross), to monitor the rate of change of COD. All these tests followed determination in accordance with standard methods. The best results were obtained in experiments involving the following conditions: light intensity of 1.679 mW/cm<sup>2</sup> (3 bulbs), photocatalyst loading of 0.5% and pH 5.0, and these were the optimal conditions for the process, effectively 21.7% removal of COD. The best results were obtained in experiments involving the following conditions: light intensity of 1.679 mW/cm<sup>2</sup> (3 lamps), photocatalyst loading of 0.5% and pH 5.0, and these were the optimal conditions for the process, effectively 21.7% removal of COD.*

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

### RESPONSIBILITY NOTICE

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