

X-026 – MODELAGEM DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE SULFETO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO DIFERENTES FOTOCATALISADORES A BASE DE TiO₂

Elias Lira dos Santos Junior ⁽¹⁾

Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira (UTFPR-MD).

Claudio Vinicius Arcego

Mestre em Engenharia Química pela Universidade do Oeste do Paraná – Campus Toledo (PEQ/UNIOESTE/TOLEDO). Consultor Ambiental

Ana Paula Trevisan

Doutoranda em Engenharia Agrícola pela Universidade do Oeste do Paraná – Cascavel (PGEAGRI/UNIOESTE).

Eduardo Borges Lied

Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira (UTFPR-MD).

Camilo Freddy Mendoza Morejon

Bolsista de Produtividade do CNPq (Extensionista). Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Toledo (PEQ/UNIOESTE/TOLEDO).

Endereço⁽¹⁾: Avenida Brasil, 4232 - Caixa Postal 271 - Medianeira - PR – CEP 85884-000. Brasil. Tel: +55 (45) 3240-8000 - e-mail: eliasjunior@utfpr.edu.br

RESUMO

A oxidação fotocatalítica do sulfeto de hidrogênio (H₂S) foi realizada utilizando 4 superfícies fotocatalíticas diferentes por meio de reator de fluxo contínuo do tipo retangular. As condições de estado estacionário foram obtidas para a oxidação do H₂S sob todas as condições. O estudo da cinética da reação de degradação fotocatalítica do H₂S foi realizado com base em modelos de primeira e segunda ordem. Para tanto os dados experimentais (previamente coletados) foram incorporados nos modelos, e a qualidade de seu ajuste foi analisada. Os parâmetros cinéticos para as reações superficiais se ajustam bem com os dados experimentais. Por conseguinte, as constantes de taxa foram determinadas e os esquemas de mecanismos formais propostos. Os resultados apresentados em torno dos ajustes aos modelos matemáticos mostram que os de segunda ordem produziram melhores coeficientes de ajuste para os fotocatalisadores “Tinta acrílica + fibrocimento” e “TiO₂ + fibra de vidro”. Para os demais fotocatalisadores – “Tinta Fotosan® + fibrocimento” e “TiO₂ + fibrocimento” – os coeficientes de ajuste mostraram que os modelos de primeira ordem conseguem retratar melhor os dados experimentais.

PALAVRAS-CHAVE: Processo oxidativo avançado, fotocatalise heterogênea, taxa de reação, sulfeto de hidrogênio.

INTRODUÇÃO

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um composto corrosivo, tóxico e com odor de ovo podre, cujo limite de percepção corresponde a concentração de aproximadamente 0,5 ppb (Canela et al., 1998; Kataoka et al., 2005). O H₂S pode ser lançado como subproduto de diversos processos, a partir de indústrias de reciclagem animal, indústrias de processamento de carne, refinamento de petróleo, fabricação de celulose e papel, plantas de tratamento de resíduos, etc.

Métodos convencionais comumente usados para tratar as emissões de H₂S e outros compostos odoríferos incluem biofiltração (Luo e Lindsey, 2006; Sheridan et al., 2003), lavagem química (Pope et al., 1980) ou tecnologias de adsorção. Com relação aos aspectos desfavoráveis, esses métodos não possuem estabilidade a longo prazo, não são destrutivos e requerem produtos químicos ou alto consumo de energia (Portela et al., 2010; Kato et al., 2005).

A fotocatalise heterogênea tem sido intensamente estudada nas últimas décadas por ter como vantagem principal a necessidade apenas de energia fotônica para ativar os fenômenos de conversão química, característica essa que contrasta com as reações de catálise convencional que necessitam de calor para a ativação (CHEN e POON, 2009).

Os trabalhos de fotocatalise heterogênea aplicados aos poluentes em fase gasosa apresentam números expressivos, o que de certa forma reflete a viabilidade técnica do uso deste fenômeno fotoquímico para fins de tratamento de poluentes, conforme foi estudado como por exemplo em Fu et al. (1996), Guillard et al. (2007), Rochetto e Tomaz (2015), Brancher et al. (2016), Kataoka et al. (2005), Kako et al. (2005), Sopyan (2007), Kato et al. (2005) e Alonso-Tellez et al. (2012).

Neste contexto especificamente, existe um registro significativo de estudos voltados a degradação de sulfeto de hidrogênio utilizando fotocatalise heterogênea (KAKO et al., 2005; SOPYAN, 2007; ALONSO-TELLEZ et al., 2012; BRANCHER et al., 2016; CANELA et al., 1998), no qual essa técnica tem sido reportada como promissora, tendo em vista que em alguns destes trabalhos os autores conseguiram alcançar eficiências de degradação de até 100% da concentração de H₂S.

O presente artigo tem por objetivo relatar através de estudo experimental o comportamento cinético de degradação fotocatalítica de H₂S em fase gasosa utilizando um reator retangular revestido com o uso de diferentes fotocatalisadores. Para tal, a cinética da degradação fotocatalítica de H₂S foi ajustada aos modelos de primeira e segunda ordem.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a degradação do sulfeto de hidrogênio em fase gasosa foi construído um reator em escala reduzida (módulo experimental) incorporado com 4 tipos de fotocatalisadores: tinta acrílica, tinta Fotosan® e pó de TiO₂ suportados em fibrocimento, e pó de TiO₂ suportado em fibra de vidro. O módulo experimental para os ensaios de degradação fotocatalítica do H₂S é apresentado esquematicamente na Figura 1. O arranjo deste aparato experimental consiste nas seguintes partes: compressor de ar (1); regulador de vazão (2); fluxômetro (3); recipiente com solução geradora de H₂S conectada ao sistema de arraste (4); válvula de registro (5); reator fotocatalítico (6); fotocatalisador (7); superfície transparente de material acrílico com espessura de 6 mm (8); lâmpadas UV (9); câmara fechada de UV (10); e mangueira de 7 mm de diâmetro (11).

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram iniciados através da medição da concentração de H₂S na mistura gasosa que deixa o reator sem radiação UV. Somente após a estabilização da concentração de H₂S na saída do reator que o sistema de irradiação é ligado. O regime operacional dos testes de degradação fotocatalítica foi conduzido mediante a alternância do uso da radiação UV representado nos resultados por “UV off” (sem irradiação UV) e “UV on” (com irradiação UV).

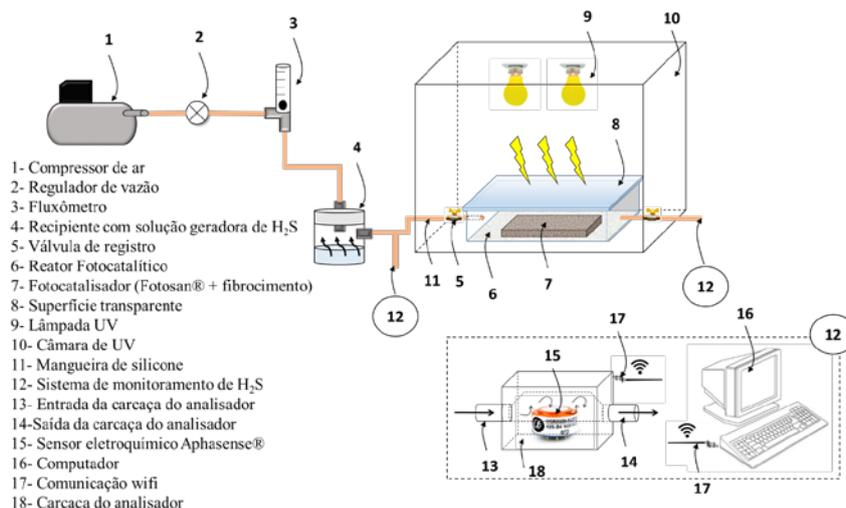


Figura 1: Representação esquemática do aparato experimental para os testes de degradação fotocatalítica.

Resumidamente, o sistema ilustrado na Figura 1 tem seu funcionamento baseado na produção de um fluxo de ar, por qual a vazão pode ser controlada pelo uso de um regulador instalado após o aparelho compressor. Esse fluxo possui trecho único, sendo sua corrente conduzida a um fluxômetro com faixa de medição de 0 a 15 L min⁻¹. O ar de arraste então segue seu percurso até passar por um recipiente que contém a solução geradora de sulfeto de hidrogênio. Assim, deste ponto em diante a corrente gasosa passa a apresentar concentrações de sulfeto de hidrogênio em mistura com o ar. Por fim, essa corrente é levada ao reator fotocatalítico (30 x 16 x 8 cm) com geração de radiação UV para propiciar a reação de degradação e a saída da corrente gasosa tratada, por meio da válvula de descarga na saída do reator.

Estudo cinético

O estudo da cinética da reação de degradação fotocatalítica do H₂S foi realizado com base em modelos de primeira ordem e segunda ordem. Para tanto os dados experimentais (previamente coletados) foram incorporados nos modelos, e a qualidade de seu ajuste foi analisada.

Cinética de Reação segundo o Modelo de Primeira Ordem

Foi realizado um estudo cinético para o qual foi suposto que o modelo para a reação de degradação fotocatalítica do H₂S segue o modelo de primeira ordem, dado pela Equação 1:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (1)$$

Onde k é a constante de velocidade de reação de primeira ordem; e C a concentração do reagente. O modelo cinético de primeira ordem ajusta os dados experimentais por meio da reta $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ em função do tempo, sendo o valor constante de primeira ordem k obtido pelo coeficiente angular da reta, conforme relação expressa pela Equação 2:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (2)$$

Cinética de Reação segundo o Modelo de Segunda Ordem

Semelhante ao estudo de modelagem da cinética para reação de primeira ordem foi realizado também a verificação do ajuste dos dados experimentais dos testes de degradação do H₂S ao modelo de reação de segunda ordem, onde a taxa de consumo é dada pela Equação 3:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (3)$$

Onde k é a constante de velocidade de reação de segunda ordem; e C é a concentração do reagente. Para o modelo cinético de segunda ordem o ajuste aos dados experimentais é feito por meio da reta $\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$ em função do tempo, sendo o valor constante de segunda ordem k obtido pelo coeficiente angular da reta, conforme expresso pela Equação 4:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = kt \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas Figuras 2 (a), (b), (c) e (d) são mostrados os ajustes do modelo cinético de primeira ordem e segunda ordem para a degradação do H₂S utilizando os diferentes fotocatalisadores a base de tinta acrílica, Fotosan e pó de TiO₂ suportada em materiais de fibrocimento e fibra de vidro.

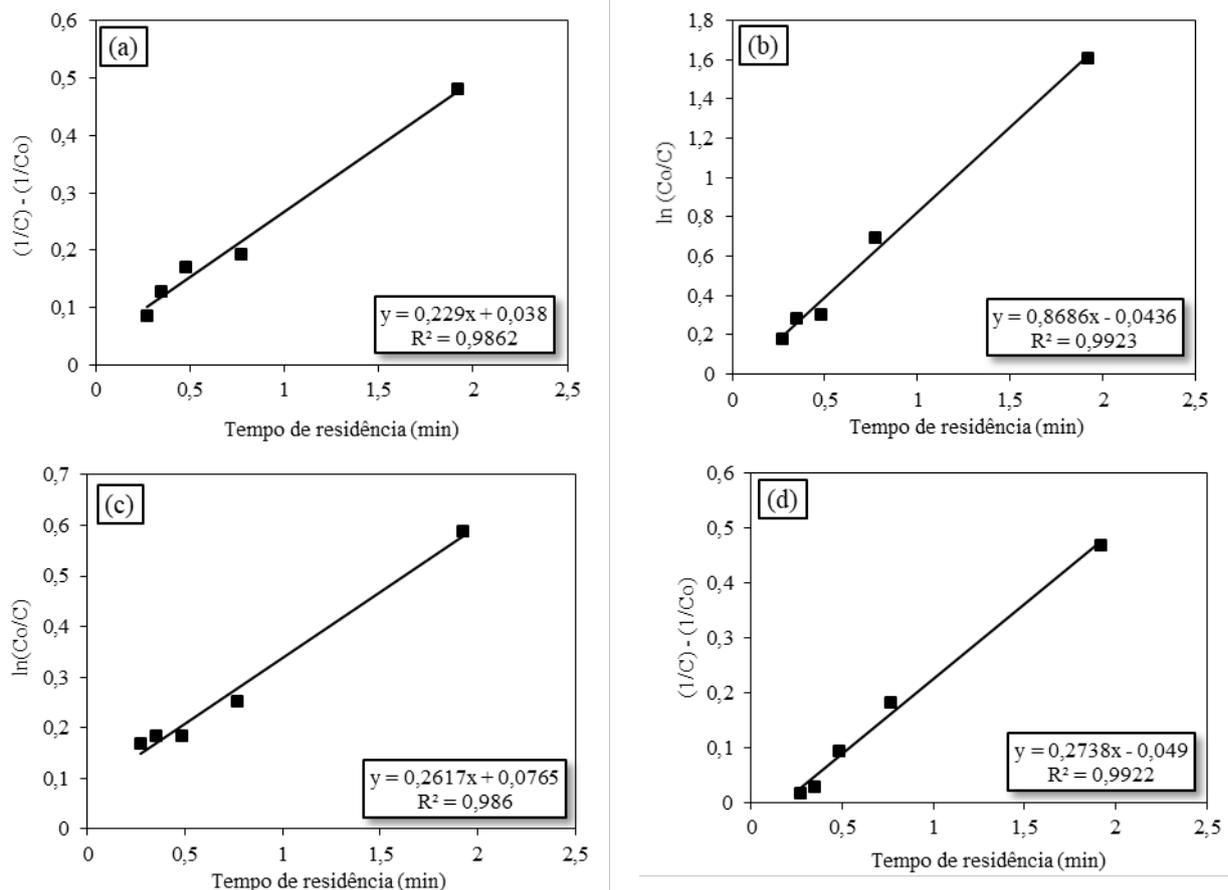


Figura 2: Ajuste dos dados experimentais cinéticos ao modelo de primeira ordem e segunda ordem, para a (a) tinta acrílica; (b) Fitosan; (c) TiO₂ + fibrocimento; e (d) TiO₂ + fibra de vidro.

Para o modelo de primeira ordem as Figuras 2 (b) e (c) mostram que a correlação $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$ indicou que, nas condições experimentais estudadas, a reação de degradação de H₂S obedeceu à cinética de primeira ordem ao nível de R² = 0,99 e 0,98, respectivamente. As constantes de velocidade de reação sob irradiação UV foi estimada em 0,86 e 0,26 min⁻¹. Esses valores são superiores ao valor encontrado por Kako et al. (2005), o qual obteve uma constante de 1,4.10⁻¹ min⁻¹. De acordo com Kumar et al. (2008) os parâmetros de primeira ordem são as expressões mais utilizadas para explicar a cinética do sistema fotocatalítico heterogêneo, conforme também constataram Kako et al. (2005), Canela et al. (1998) e Rochetto e Tomaz (2015).

Para investigar o modelo cinético de segunda ordem, os dados experimentais coletados foram ajustados ao modelo através de uma reta $\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$ versus tempo. As Figuras 2 (a) e (d) apresentam a reta obtida na degradação do H₂S para o modelo. Os resultados mostram que o ajuste linear atingiu um coeficiente de correlação de R² = 0,98 e 0,99, respectivamente, valores que demonstram que o modelo cinético de segunda ordem se mostrou mais adequado para representar o sistema com os dados experimentais do que em relação ao de primeira ordem. A constante de velocidade de reação de segunda ordem foi calculada em 0,22 e 0,27 min⁻¹, respectivamente, para tinta acrílica e pó de TiO₂ em fibra de vidro.

Em geral, na literatura o melhor ajuste de reações de degradação fotocatalítica com o modelo de segunda ordem não é esperado, mas segundo Gaya (2013) este caso incomum encontra fundamento na cinética de recombinação dos portadores de carga, que foi amplamente comprovada como sendo consistente com o modelo de segunda ordem. A taxa de recombinação é geralmente dada pelas Equações 5 e 6. Uma vez que o mesmo número de portadores de carga opostos se recombina na partícula semicondutora, a taxa de recombinação prosseguirá pela segunda ordem conforme Equações 5 e 6:

$$r_{\text{reg}} = k_{-2}[e^-] \cdot [h^+] \quad (5)$$

$$r_{\text{reg}} = k_{-2}[e^-]^2 \quad (6)$$

As Figuras 2 (a), (b), (c) e (d) mostram que os coeficientes de determinação (R^2) para os ajustes lineares ao modelo de primeira e segunda ordem variaram de 0,92 a 0,99. A Tabela 1 apresenta em conjunto o resumo dos parâmetros obtidos por meio de regressões lineares da degradação fotocatalítica de H_2S de acordo com os modelos cinéticos estudados.

Tabela 1: Parâmetros de regressão linear para a degradação fotocatalítica de H_2S ajustados aos modelos cinéticos de 1ª ordem e 2ª ordem.

Fotocatalisador	1ª ordem		2ª ordem	
	k (min^{-1})	R^2	k (min^{-1})	R^2
Tinta FOTOSAN® + fibrocimento	$8,6 \cdot 10^{-1}$	0,99	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,97
Tinta acrílica	1,33	0,96	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,98
TiO_2 + fibrocimento	$2,6 \cdot 10^{-1}$	0,98	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,92
TiO_2 + fibra de vidro	1,18	0,92	$2,7 \cdot 10^{-1}$	0,99

Os resultados apresentados em torno dos ajustes aos modelos matemáticos mostram que os de segunda ordem ($\frac{dC}{dt} = kC^2$) produziram melhores coeficientes de ajuste para os fotocatalisadores “Tinta acrílica + fibrocimento” e “ TiO_2 + fibra de vidro”. Para os demais fotocatalisadores – “Tinta FOTOSAN® + fibrocimento” e “ TiO_2 + fibrocimento” – os coeficientes de ajuste mostraram que os modelos de primeira ordem ($\frac{dC}{dt} = kC$) conseguem retratar melhor os dados experimentais.

Diante do exposto, em complementação a modelagem da cinética de reação é conveniente validar o estudo realizado anteriormente estabelecendo uma comparação entre os resultados experimentais observados (reais) com os resultados preditos pelos modelos matemáticos recomendados. Desta forma, nas Figuras 3 (a), (b), (c) e (d) estão apresentados os resultados preditos (modelo) e observados (real) para as diferentes superfícies fotocatalíticas de acordo com os parâmetros cinéticos obtidos nos ajustes de regressão linear.

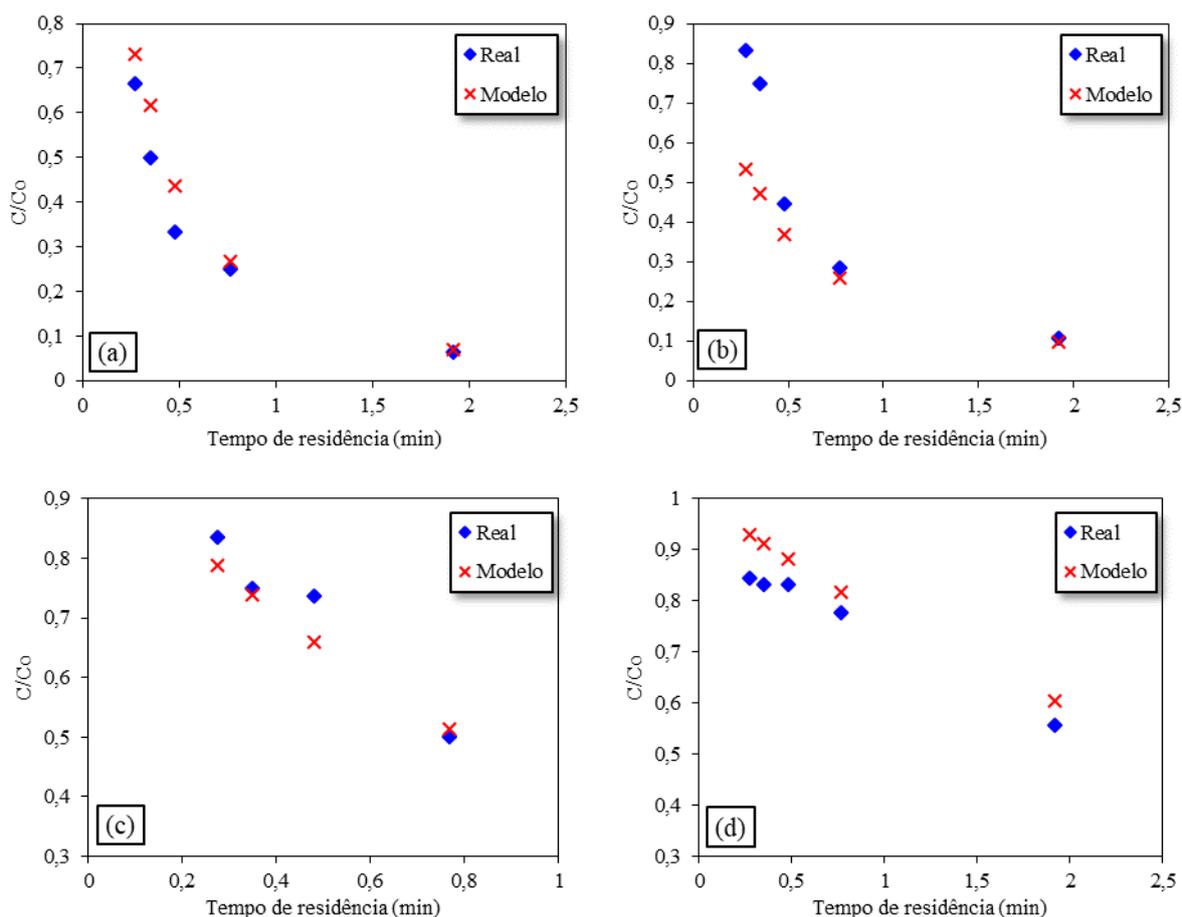


Figura 3: Perfil do comportamento cinético entre os dados observados (real) e de predição do modelo de segunda ordem ($\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$): (a) tinta acrílica + fibrocimento, (b) TiO_2 + fibra de vidro; e de primeira ordem ($C = C_0 e^{-kt}$): (c) Fotosan® + fibrocimento, (d) TiO_2 + fibrocimento

A avaliação essencialmente gráfica e visual das Figuras 3 (a), (b), (c) e (d) permite afirmar que os dados preditos, de acordo com os respectivos modelos adotados, descrevem com nível de aproximação satisfatório, adequadamente os dados observados nos experimentos de degradação fotocatalítica.

CONCLUSÕES

O estudo cinético mostrou bons ajustes para o modelo cinético de segunda ordem (tinta acrílica e TiO_2 + fibra de vidro), e para o modelo de primeira ordem (tinta Fotosan® e TiO_2 + fibrocimento). Assim considerou-se que estes modelos representam adequadamente a cinética de degradação fotocatalítica do H_2S para os respectivos fotocatalisadores.

Dentre os fotocatalisadores coube a tinta Fotosan® suportada em fibrocimento o fotocatalisador com melhores características de velocidade de reação, tendo em vista que apresentou o maior coeficiente ($k = 0,86 \text{ min}^{-1}$) dentre os 4 avaliados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALONSO-TELLEZ, A.; ROBERT, D.; KELLER, N.; KELLER, V. A parametric study of the UV-A photocatalytic oxidation of H_2S over TiO_2 . Applied Catalysis B: Environmental. 2012; 115-116:209–21.
2. BRANCHER, M.; FRANCO, D.; LISBOA, H.M. Photocatalytic oxidation of H_2S in the gas phase over TiO_2 -coated glass fiber filter. Environmental Technology. 2016; 37:2852-2864.



3. CANELA, M.C.; ALBERICI, R.M.; JARDIM, W.F. Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1998; 112:73-80.
4. CHEN, J.; POON, C. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment*. 2009; 44:1899-1906.
5. FU, X.; ZELTNER, W.A.; ANDERSON, M.A. Applications in photocatalytic purification of air. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1996; 103: 445-461.
6. GAYA, U. I. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. 1st ed. Dordrecht (Netherlands): Springer; 2013. Chapter 2, Kinetic Concepts of Heterogeneous Photocatalysis; p. 43-71.
7. GUILLARD, C. et al. Photocatalytic degradation and mineralization of a malodorous compound (dimethyldisulfide) using a continuous flow reactor. *Catalysis Today*, v. 122, p.160-167, 2007.
8. KAKO, T.; NAKAJIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Comparison of photocatalytic properties of a batch reactor with those of a flow reactor in a nearly controlled mass transport region. *Research on Chemical Intermediates*. 2005; 31:371-378.
9. KATAOKA, S.; LEE, E.; TEJEDOR-TEJEDOR, M.I.; ANDERSON, M.A. Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005; 61:159-163.
10. KATO, S.; HIRANO, Y.; IWATA, M.; SANO, T.; TAKEUCHI, K.; MATSUZAWA, S. Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005; 57:109-115.
11. Kumar KV, Porkodi K, Rocha F. Langmuir–Hinshelwood kinetics: A theoretical study. *Catalysis Communications*. 2008; 9: 82–84.
12. LUO, J., LINDSEY, S. The use of pine bark and natural zeolite as biofilter media to remove animal rendering process odours. *Bioresource Technology*. v.97, p.1461-1469, 2006.
13. POPE, D, DAVIS, B. J., MOSS, R. L. Multi-stage absorption of rendering plant odours using sodium hypochlorite and other reagents. *Atmospheric Environment*, v.15, p. 251-262, 1980.
14. PORTELA, R.; SUÁREZ, S.; RASMUSSEN, S.B.; ARCONADA, N.; CASTRO, Y.; DURÁN, A.; ÁVILA, P.; CORONADO, J.M.; SÁNCHEZ, B. Photocatalytic-based strategies for H₂S elimination. *Catalysis Today*. 2010; 151:64-70.
15. ROCHETTO, U.L.; TOMAZ, E. Degradation of volatile organic compounds in the gas phase by heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide/ultraviolet light. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2015; 65:810-817.
16. SHERIDAN, B.A., CURRAN, T.P., DODD, V.A. Biofiltration of n-butyric acid for control odour. *Bioresour. Technol.* v. 89 (2), p.199-205, 2003.
17. SOPYAN, I. Kinetic analysis on photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde, ammonia and hydrogen sulfide on nanosized porous TiO₂ films. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2007; 8:33-39.