

X-017 – DEGRADAÇÃO DE N-OCTANO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM FASE GASOSA

Ursula Luana Rochetto⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Campinas. Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas.

Edson Tomaz

Engenheiro Químico pela Universidade Estadual de Campinas. Mestre e Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas. Professor assistente Doutor na Universidade Estadual de Campinas.

Endereço⁽¹⁾: Rua José Rodrigues Estevan, 26 – Vila Conceição – São João da Boa Vista SP - CEP: 13.872-015 - Brasil - Tel: (19) 3635-1864 - e-mail: luana.rochetto@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a fotocatálise heterogênea em fase gasosa para a degradação do n-octano, um composto orgânico volátil. Para isto foi utilizado um sistema experimental composto de um reator anular pistonado feito de titânio com um cilindro de quartzo fixado em seu interior. No centro deste cilindro foi introduzida uma lâmpada UV de 100 W, posicionada a 0,5 cm das paredes. Um filme de dióxido de titânio (TiO_2) imobilizado nas paredes internas da estrutura do reator foi utilizado como catalisador. Após o estabelecimento do regime permanente a concentração foi monitorada na saída do sistema encontrando-se taxas de conversão de 58,2% a 97,9% na faixa de vazão estudada de 2.895 ml/min a 12.047 ml/min. Durante a realização dos experimentos foi observada a temperatura da parede do reator que se manteve constante a 56 °C. O sistema mostrou-se estável e não foi observada perda de atividade catalítica. Estudou-se a influência da concentração inicial do COV e da quantidade de umidade presente, obtendo-se valores ótimos destas variáveis. A cinética estudada sugere uma taxa de reação de primeira ordem e a temperatura mostrou ser um parâmetro de pouca influência na fotodegradação do n-octano. Os dados foram ajustados com um bom ajuste para o modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood.

PALAVRAS-CHAVE: Fotodegradação, N-octano, Fase Gasosa, Dióxido de Titânio, Fotocatálise Heterogênea.

INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos voláteis, também conhecidos como COV (ou VOC do inglês *volatile organic compounds*) são de especial preocupação na questão da poluição atmosférica, pois em presença de luz sofrem reações fotoquímicas que formam o ozônio troposférico e o chamado smog fotoquímico, termo empregado para descrever a névoa de contaminantes resultante da combinação de fumaça (*smoke*) com neblina (*fog*).

Além dos danos indiretos causados através das reações atmosféricas, os COV também podem afetar diretamente a saúde humana, já que grande parte destes compostos é tóxica e muitos são cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos.

Dentre os compostos orgânicos voláteis, tem-se o n-octano, que é um alcano com fórmula química C_8H_{18} e possui diversos isômeros, entre eles o n-octano [$CH_3(CH_2)_6CH_3$]. Por sua volatilidade este composto é utilizado como combustível presente na gasolina e também como solvente para substâncias apolares. Seu uso neste trabalho é justificado por tratar-se de um hidrocarboneto volátil de cadeia simples com propriedades conhecidas, possibilitando o estudo de sua reação de fotodegradação e a caracterização e otimização do sistema experimental.

A fotocatálise heterogênea é um processo oxidativo avançado que tem sido muito estudado em casos de degradação de COV. A teoria desta metodologia envolve um material semicondutor que deve receber energia de fôtons provenientes de irradiação luminosa. Esta energia, sendo maior do que a energia de *band gap* do material fará com que os elétrons passem da banda de valência para a banda de condução. Quando um elétron sai, ele deixa em seu lugar uma lacuna positiva (l^+) e assim são formados diversos desses pares e^-/l^+ . Essas

espécies podem se recombinar internamente ou podem migrar para a superfície do catalisador onde reagem com as espécies adsorvidas e iniciam as reações de redução e oxidação.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um pó particulado de cor branca muito utilizado nas indústrias de papel e tintas, neste trabalho foi utilizado como catalisador na fotocatálise heterogênea por possuir muitas vantagens como comprovada fotoatividade e estabilidade, atoxicidade, elevada área superficial e custo relativamente baixo, quando comparado a outros possíveis materiais semicondutores. Ele é encontrado na natureza em três formas alotrópicas: anatase, brookita e rutilo, sendo a fase anatase mais fotoativa e por isso a mais recomendável na aplicação catalítica.

Algumas vantagens da fotocatálise heterogênea com relação a outras técnicas de tratamento de COV são: baixo custo, possibilidade de aplicação para uma ampla variedade de compostos, possibilidade de se trabalhar em baixas temperaturas necessitando de pouco consumo energético e obtenção de altas taxas de degradação. Além disso, pelo fato de ser uma técnica destrutiva, não há necessidade de nenhuma etapa posterior para destinação de resíduos, já que o processo gera apenas CO_2 e água.

O objetivo do presente trabalho é estudar a eficiência da fotocatálise heterogênea na degradação do n-octano. O processo de recobrimento catalítico com dióxido de titânio, bem como o comportamento cinético do reator também serão analisados.

MATERIAIS E MÉTODOS

O fotorreator tubular utilizado foi construído a partir de um cilindro de titânio com 6,9 cm de diâmetro interno e 85 cm de comprimento. No interior desta estrutura fixou-se um cilindro de quartzo de 5,5 cm de diâmetro externo e 85 cm de comprimento, fazendo com que o volume interno útil do reator anular fosse de 1.160 ml. No centro do cilindro de quartzo foi introduzida uma lâmpada UV de 100 W, posicionada a 0,5 cm das paredes do mesmo. O fluxo dos gases ocorreu na região anular entre os cilindros, sendo a entrada feita através da parte superior do fotorreator e a saída através da parte inferior.

O sistema experimental compunha-se também de rotâmetros para medição das vazões e de válvulas reguladoras de pressão. O gás de entrada compunha-se de ar atmosférico acrescido de n-octano gasoso obtido por borbulhamento da fase líquida (*Spectrum Chemical Mfg. Orp. Lot n° RI0298*), além de uma entrada de umidade para garantir a presença dos radicais hidroxilas. Os valores de concentração tanto na entrada quanto na saída do reator foram obtidos por meio de um monitor contínuo de hidrocarbonetos com detector de ionização de chama (*Environnement S.A., HC 51M, N° 159*).

A temperatura foi monitorada na parede externa do reator e manteve-se constante a 56 °C durante os experimentos. Considerando-se desprezível a perda de calor por condutividade através da parede é isolando-se o sensor para medição do ar ambiente, adotou-se o valor de 56 °C para a temperatura de operação do sistema.

Optou-se por operar com o catalisador imobilizado nas paredes internas do reator já que estudos têm demonstrado que este método oferece maior eficiência de degradação e menor geração de subprodutos quando comparado, por exemplo, a reatores empacotados com sólidos em suspensão. Para fazer a impregnação do catalisador foi utilizada uma solução contendo 10 g de TiO_2 comercial (*P25 Degussa Lote n° 86/2009*) em 250 ml de água e 250 ml de álcool etílico (*Chemco Anidro 99,3° INPM, Lote n° 22363/2010*). Segundo dados do fabricante o catalisador possui área superficial de 50 m^2/g , diâmetro médio das partículas de 20 nm e composição estrutural de 80% anatase e 20% rutilo.

A solução foi aplicada às paredes do reator em diversas camadas, sendo cada aplicação seguida de secagem com ar. O catalisador impregnado formou um filme homogêneo e bem distribuído aderindo bem à superfície interna do fotorreator.

RESULTADOS

Otimização do Sistema

Para estudar a fotodegradação do n-octano trabalhou-se com concentrações de entrada deste COV na faixa de 400 a 550 µg/l (84 a 116 ppm), sendo obtidas concentrações finais de 10 a 215 µg/l (1 a 45 ppm) na saída do reator. A faixa de vazão estudada variou de 2.895 ml/min a 12.047 ml/min e, considerando-se que o volume útil do reator é de 1.160 ml, isso representa uma faixa de tempo de residência de 5,8 s a 24 s. O sistema foi mantido a pressão ambiente que, no local, corresponde a 708,1 mmHg.

Concentração Inicial

A dependência da concentração inicial do composto orgânico volátil sobre a conversão de fotodegradação tem sido muito estudada, sendo demonstrado que para baixas concentrações, a cinética da reação é de ordem zero e para concentrações mais altas é de primeira ordem.

Neste trabalho a influência da concentração inicial foi estudada na degradação do n-octano, utilizando-se uma faixa de 60 a 100 ppm na corrente de entrada, e sendo mantidos fixos o tempo de residência de 23 segundos, a umidade de 40% e a temperatura de 56°C. A figura 1 mostra os valores de conversão obtidos, demonstrando que, para a faixa estudada, a concentração inicial não afeta a conversão.

Este resultado está de acordo com a literatura por tratar-se de valores baixos de concentração inicial, para os quais é esperado que haja pouca ou nenhuma influência, sendo uma cinética de ordem zero aplicável.

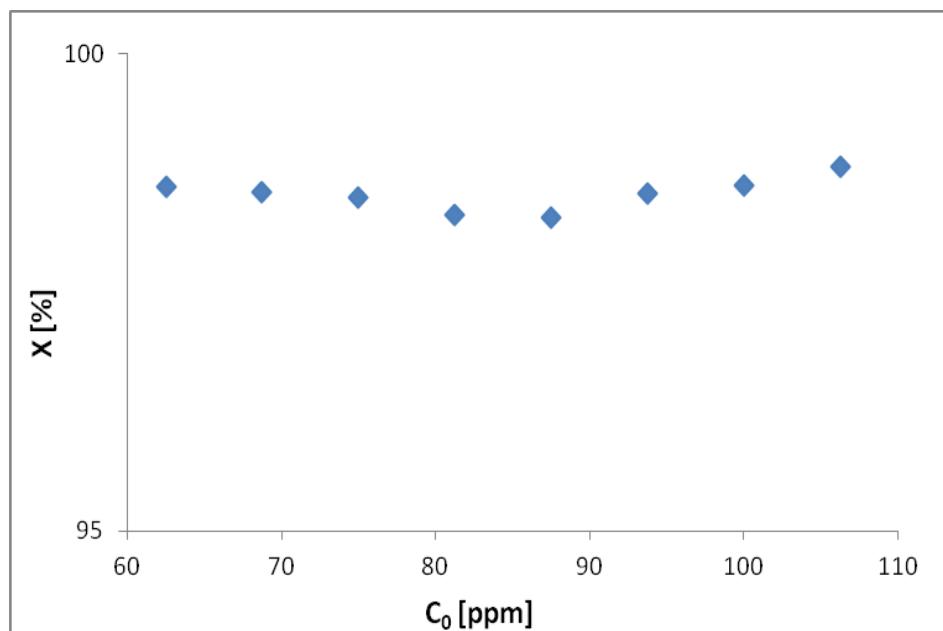


Figura 1: Conversão de fotodegradação de n-octano em função da concentração de entrada do COV

Umidade

De acordo com a teoria da fotocatálise heterogênea, água é requerida para formação dos radicais hidroxilos, consumidos nas reações de oxidação. Assim, é importante que o sistema mantenha-se hidratado a fim de evitar o decaimento catalítico. Estudos demonstram que embora a presença de vapor de água seja essencial para o funcionamento do sistema, a velocidade da fotoxidação parece ser independente da concentração de água para baixas concentrações do poluente.

Neste trabalho a fotodegradação do n-octano foi avaliada em uma ampla faixa de umidade. Para um fluxo de alimentação com concentração inicial de COV conhecida e um tempo de residência selecionado, esperou-se que o sistema atingisse o estado estacionário e mediu-se a umidade na corrente de entrada e a concentração final obtida após a reação.

Para cada tempo de residência obteve-se um valor de umidade na entrada e a conversão total. Os resultados obtidos para concentração inicial média de 110 ppm de n-octano e tempo de residência de 23 segundos podem ser observados na figura 2.

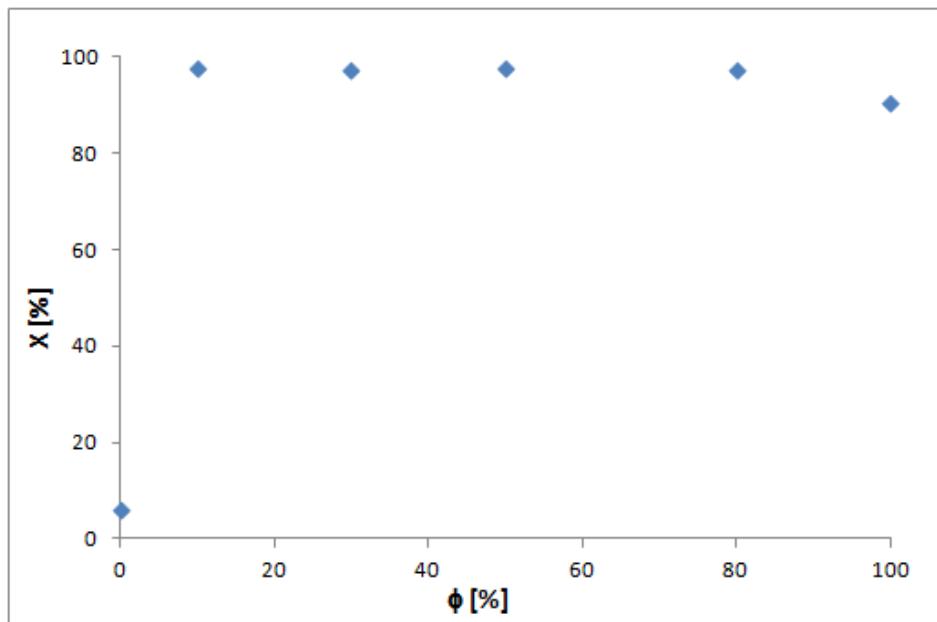


Figura 2: Conversão de fotodegradação de n-octano em função da umidade

Em condições secas, ou seja, sem a presença de umidade, observou-se que em um primeiro momento a conversão obtida era de 80% porém em poucos minutos este valor decaia rapidamente até que após 20 minutos estabilizava-se em um valor próximo a 6%. A alta conversão inicial provavelmente deve-se ao fato de já existirem algumas moléculas de água adsorvidas na superfície do TiO_2 utilizadas para a degradação imediata, porém após consumidas e sem a devida reidratação do sistema, a conversão reduziu-se drasticamente pela ausência dos radicais hidroxilos.

Para a condição de corrente de entrada mais úmida, próxima a 100% de umidade, observou-se uma leve redução no valor de conversão, chegando aproximadamente a 90%. Este resultado está de acordo com a literatura que mostra que a velocidade da degradação se reduz consideravelmente para fluxos com altos valores de umidade.

A partir destes resultados considerou-se que para a degradação do n-octano os valores de conversão não são afetados pela variação na quantidade de umidade desde que esta se mantenha dentro de uma faixa de valores entre 10% e 80%.

Cinética

O reator utilizado é considerado um PFR (*plug flow reactor*, ou reator pistonado), para o qual a composição do fluido varia ponto a ponto ao longo do escoamento. O balanço de massa deste reator pode ser feito para um elemento de volume dV em função do tempo dt , conforme a equação 1, sendo Q a vazão do fluxo gasoso e C a concentração da substância:

$$Q.C.dt = Q(C + dC)dt + (r_A)dV.dt \quad (1)$$

Para uma reação de primeira ordem, a velocidade de consumo de determinada substância (r_A) é dada pela equação 2, onde K' é a constante de primeira ordem:

$$r_A = -\frac{dC}{dt} = K'C \quad (2)$$

Substituindo-se a equação da reação de primeira ordem obtém-se:

$$Q.C = Q.(C + dC) + (K' C)dV \quad (3)$$

$$-\frac{dC}{C} = \frac{K'}{Q}.dV \quad (4)$$

Integrando-se a concentração nos limites de entrada (C_0) e de saída (C) e no volume inicial (zero) ao final (volume total do reator) temos:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K' \cdot \frac{V}{Q} \quad (5)$$

A variável V/Q é o tempo de residência do reator em segundos. Os experimentos foram feitos variando-se a vazão e, portanto, o tempo de residência, permitindo o estudo do comportamento cinético do reator. A linearidade da figura 4, que traça $\ln(C/C_0)$ em função do τ_{res} pode comprovar a cinética de primeira ordem, e o valor de K' pode ser obtido pelo coeficiente angular da reta. A figura 3 mostra uma tendência linear com ajuste razoavelmente alto, sendo $R^2 = 0,9928$. O valor de K' encontrado a partir do coeficiente angular foi de $0,1585 \text{ s}^{-1}$.

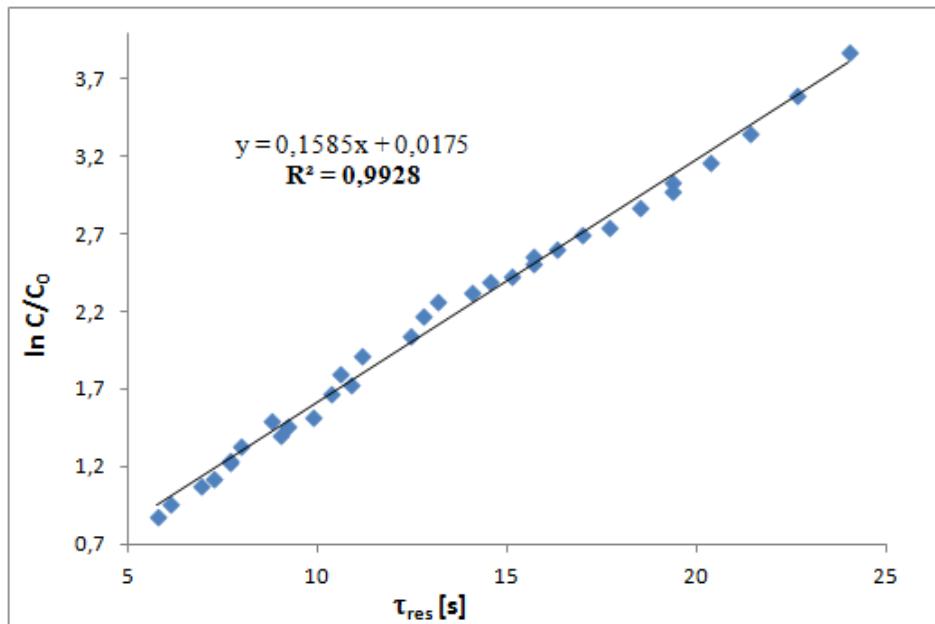


Figura 3: Linearidade de reação de primeira ordem para degradação de n-octano (84 – 116 ppm)

Um estudo similar foi realizado supondo-se uma cinética de segunda ordem, para a qual a velocidade de consumo de uma substância (r_A) é dada pela equação 6, onde K'' é a constante de segunda ordem:

$$r_A = -\frac{dC}{dt} = K'' C^2 \quad (6)$$

Substituindo-se esta equação (6) na equação (1) referente ao balanço de massa para o reator PFR, obtém-se:

$$Q.C = Q.(C + dC) + (K'' C^2)dV \quad (7)$$

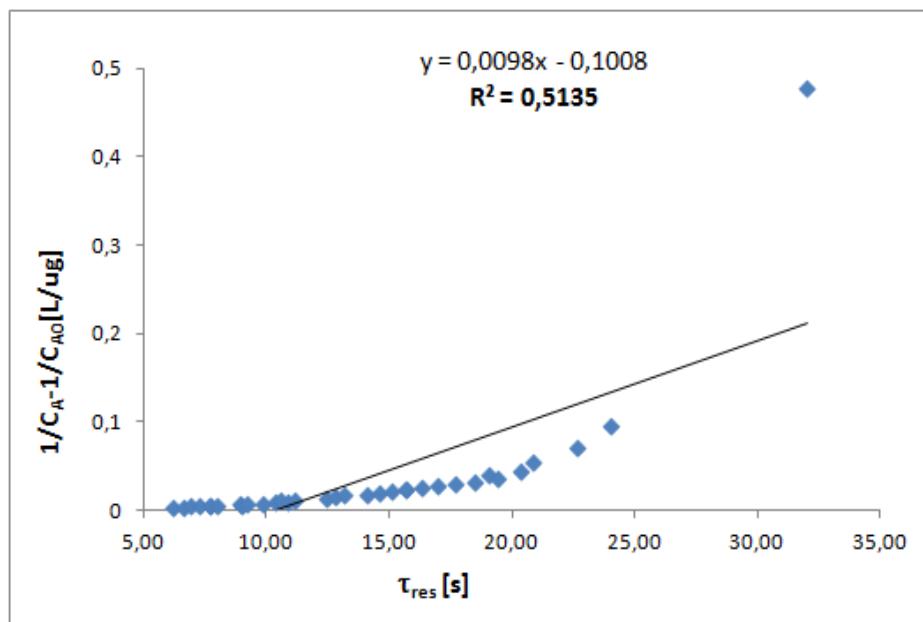
$$-\frac{dC}{C^2} = \frac{K''}{Q}.dV \quad (8)$$

Ao integrar a equação nos limites de concentração (C_0 na entrada e C na saída) e de volume (zero no início e volume total do reator no final) obtém-se a equação (9) para a qual V/Q representa o tempo de residência do reator (τ) em segundos:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = K'' \cdot \frac{V}{Q} \quad (9)$$

Plotando-se uma curva de $(1/C - 1/C_0)$ em função do τ , a linearidade da mesma deve comprovar a cinética de segunda ordem da reação de degradação, e o valor de K'' pode ser obtido pelo coeficiente angular da reta. A figura 5 mostra esta curva obtida na degradação de n-octano com os mesmos dados, a saber: concentração inicial média de 103ppm, umidade de 27% e temperatura média na parede do reator de 56°C.

O ajuste da curva com uma tendência linear mostrou-se muito ruim, com $R^2 = 0,5135$, demonstrando que uma cinética de segunda ordem não pode ser sugerida para este sistema. O valor da constante cinética de segunda ordem seria de $K'' = 0,0098 \text{ s}^{-1}$, a partir do coeficiente angular da reta, porém verificou-se que este valor não tem nenhum sentido físico já que a reta não obteve um ajuste aceitável.



conversão, cinética de primeira ordem e cinética de segunda ordem, respectivamente, sendo todas construídas em função do tempo de residência. As figuras permitem uma comparação dos experimentos realizados sem controle de temperatura, a 56°C com aqueles obtidos para o reator encamisado, no qual a temperatura foi mantida a 15°C. Os testes foram realizados com umidade de 27% e concentração inicial média de 102ppm.

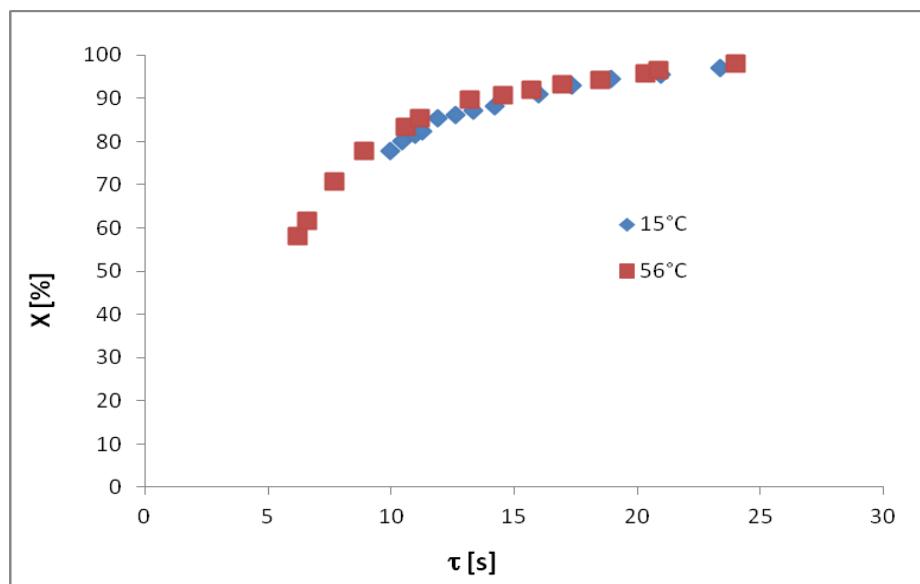


Figura 5 – Conversão x tempo de residência para a fotodegradação de n-octano a 56°C e 15°C

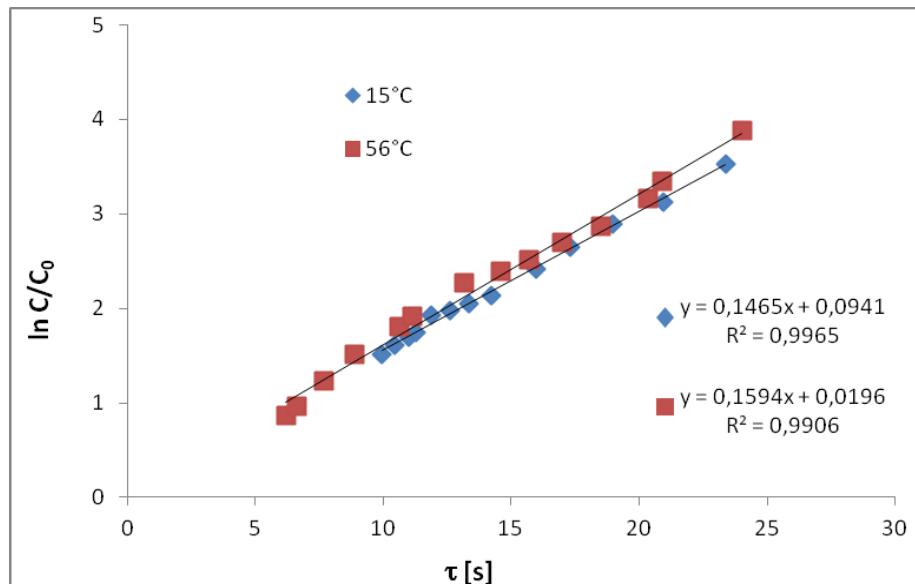


Figura 6 – Curva cinética de primeira ordem para a fotodegradação de n-octano a 56°C e 15°C

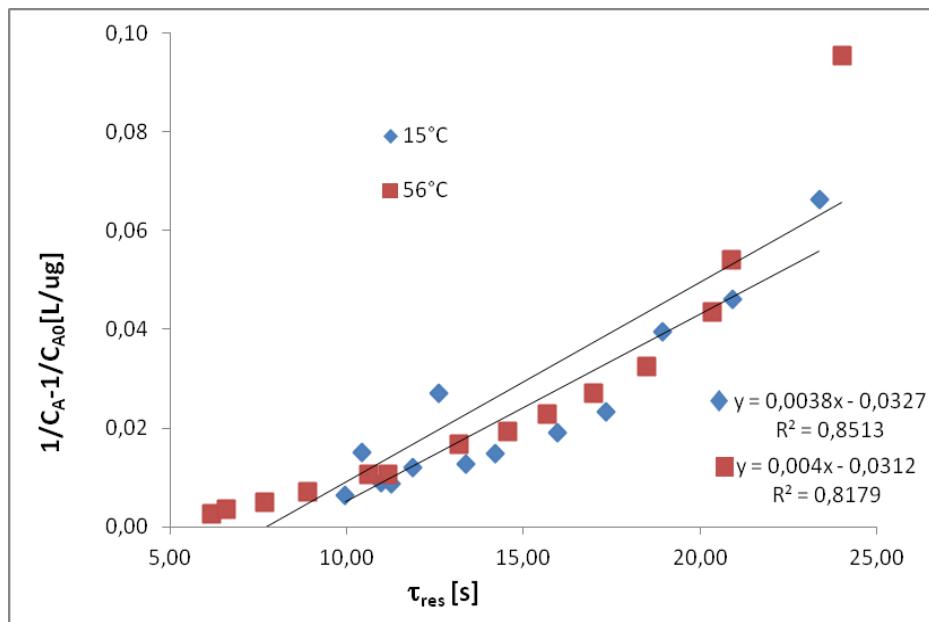


Figura 7 – Curva cinética de segunda ordem para a fotodegradação de n-octano a 56°C e 15°C

Pode-se observar pelas figuras acima que os resultados obtidos foram semelhantes mesmo com a mudança de temperatura. É possível concluir que a temperatura não exerce influência significativa na fotodegradação do n-octano nas condições testadas.

A figura 5 mostra que a variação da temperatura não influenciou no comportamento da curva de conversão versus tempo de residência. A figura 7 mostra ajustes lineares ruins ($R^2 = 0,8513$ a 15°C e $R^2 = 0,8179$ a 56°C), confirmando a suposição inicial de que o sistema não segue uma cinética de segunda ordem.

A figura 6 mostra bons ajustes para uma cinética de primeira ordem ($R^2 = 0,9965$ a 15°C e $R^2 = 0,9906$ a 56°C), e a partir dos coeficientes lineares pode-se calcular as constantes cinéticas de primeira ordem, sendo os valores encontrados de $K' = 0,1465 \text{ s}^{-1}$ a 15°C e de $K' = 0,1594 \text{ s}^{-1}$ para 56°C.

Para reações que obedecem a uma relação puramente cinética, caracterizada, por exemplo, pela constante cinética de primeira ordem K' , sabe-se que a velocidade é fortemente dependente da variação da temperatura.

Segundo a equação de Arrhenius o aumento da temperatura deve causar um decréscimo da constante cinética, isto pode ser visualizado nas equações 10 e 11 abaixo, referentes respectivamente à equação de Arrhenius e sua linearização, onde A representa uma constante pré-exponencial, E_a é a energia de ativação para que a reação ocorra e T é a temperatura de operação.

$$K' = A \cdot e^{-E_a / RT} \quad (10)$$

$$\ln(K') = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (11)$$

Para os dados obtidos neste trabalho a tendência esperada é observada, com o aumento da temperatura a constante cinética aumenta também. Entretanto a variação da temperatura foi significativa (41°C) enquanto que o acréscimo em K' foi pequeno ($0,0129 \text{ s}^{-1}$), o que leva a supor que exista algo a mais influenciando na constante.

Uma possibilidade é supor que a adsorção das espécies na superfície do catalisador tenha um efeito considerável, fazendo com que a constante cinética seja apenas uma parte da constante global das reações de degradação, que também deve ser composta por um fator adicional de caráter adsortivo. Alguns pesquisadores tem utilizado a expressão de Langmuir-Hinshelwood (LH) para descrever a reação de degradação photocatalítica especialmente para compostos orgânicos voláteis em baixas concentrações, enfatizando a importância da etapa

de adsorção do soluto sobre o catalisador.

A taxa da reação no modelo LH é dada pela equação 12, onde K é uma constante de velocidade da reação (cinética) e k é uma constante de adsorção, que representa a proporção de moléculas de soluto que adere na superfície do catalisador.

$$r_A = -\frac{K \cdot k \cdot C}{1 + k \cdot C} \quad (12)$$

Substituindo-se a equação 12 na equação 1 para o balanço de massa do reator e integrando-se com os devidos limites iniciais e finais pode-se obter a equação 13:

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{1}{K \cdot k} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{1}{K} \cdot (C_0 - C) \quad (13)$$

Uma forma linear da equação 13 com o tempo de residência τ é:

$$\frac{\tau}{(C_0 - C)} = \frac{1}{K \cdot k} \cdot \frac{\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)}{(C_0 - C)} + \frac{1}{K} \quad (14)$$

É possível comprovar a adequação matemática do modelo de Langmuir-Hinshelwood plotando-se uma curva de $\tau/(C_0 - C)$ em função de $[\ln(C_0/C)]/(C_0 - C)$ e os valores de K e k podem ser determinados respectivamente pelos coeficientes linear e angular da reta obtida. A figura 8 abaixo mostra esta curva para a degradação de n-octano, utilizando-se concentração inicial média de 102ppm, umidade de 27% e a temperatura média na parede do reator foi estudada a 15°C e 56°C.

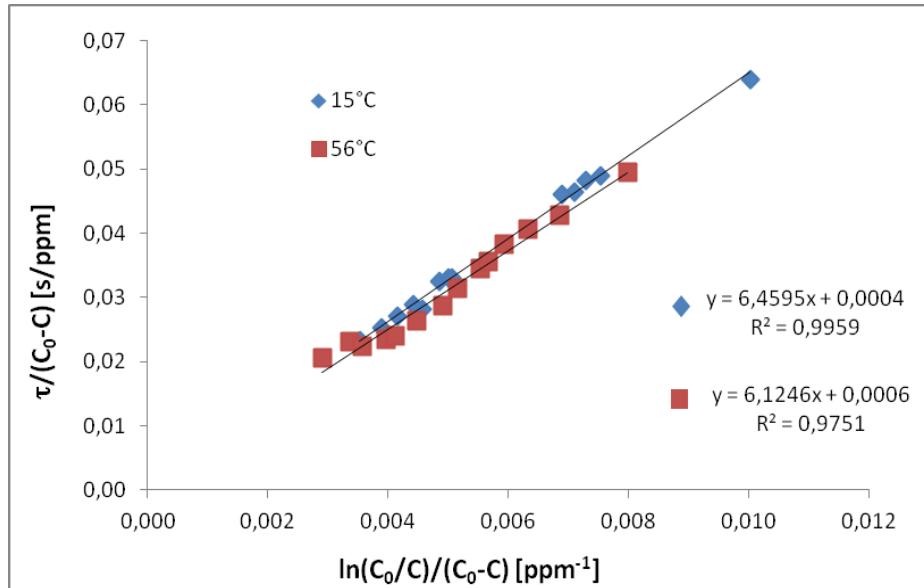


Figura 8 – Modelo de LH para fotodegradação de n-octano a 56°C e 15°C

Os ajustes lineares obtidos na figura 8 foram bastante adequados, de 0,9959 a 15°C e 0,9751 a 56°C, considerados como ótimas aproximações especialmente se forem levados em conta a complexidade das reações de degradação photocatalítica e os possíveis desvios experimentais. Os valores encontrados para K e k a partir dos coeficientes linear e angular das retas foram: K (15°C) = 2,50 g/m³.s; k (15°C) = 0,062 m³/g; K (56°C) = 1,67 g/m³.s; k (56°C) = 0,098 m³/g.

Apesar do bom ajuste matemático obtido para o modelo LH é preciso estudar este modelo com mais profundidade para concluir se o mesmo possui sentido físico real dentro dos fenômenos ocorridos na reação de fotocatálise heterogênea, estudos que serão feitos na continuidade deste trabalho.

CONCLUSÕES

A fotocatálise heterogênea em fase gasosa demonstrou-se um processo bastante eficiente na degradação do n-octano, obtendo-se conversões razoavelmente altas para o sistema com condições operacionais otimizadas.

Os estudos demonstraram que a concentração inicial do COV na faixa testada de 60 a 110 ppm não influencia na curva de fotodegradação, assim como a umidade desde que presente na faixa otimizada, entre 10 e 80% aproximadamente.

Nos experimentos realizados não foi observada a desativação catalítica, possivelmente devido ao n-octano tratar-se de um composto alifático de cadeia aberta. Este fenômeno tem sido reportado na literatura somente em compostos aromáticos, dotados de heteroátomo ou de estrutura mais complexa.

O estudo cinético demonstrou bons resultados para uma reação de primeira ordem e a alteração da temperatura de 56°C para 15°C não afetou significativamente a fotodegradação do n-octano, sendo porém necessários mais testes para identificar a real dependência deste importante fator. O modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood apresentou um bom ajuste matemático na fotodegradação de n-octano, ficando como sugestão da continuidade deste trabalho um estudo mais aprofundado sobre este tema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics*. New York: John Wiley & Sons, USA, 1998.
2. THOMSON, V. E.; JONES, A.; HAEMISEGGER, E.; STEIGERWALD, B. *The Air Toxics Problem in the United-States - an Analysis of Cancer Risks Posed by Selected Air-Pollutants*. Journal of The Air Pollution Control Association, 535-540, Vol. 35, 1985.
3. ALBERICI, R. M. Destrução de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 112 p., 1996.
4. MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. *Water Purification by Semiconductor Photocatalysis*. Chem. Soc. Rev., 417-425, Vol. 22, 1993.
5. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W.F. *A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental*. Química Nova, São Paulo, 69-72, Vol. 21, 1998.
6. SILVA, L. P. *Modificação e Imobilização de TiO₂ visando a Degradação de Compostos Orgânicos Poluentes via o Processo de Fotocatálise Heterogênea*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 115p., 1997.
7. ZHANG, Y.; CRITTENDEN, J. C.; HAND, D. W.; PERRAM, D. L. *Fixed-Bed Photocatalysts for Solar Descontamination of Water*. Environ. Sci. Technol., 435-442, Vol. 28, 1994.
8. WANG, K. H.; TSAI, H. H.; HSIEH, Y. H. *The Kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bed*. Applied Catalysis B: Environmental, 313-320, Vol. 17, 1998.