ARTIGO

MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DE ÁCIDO BENZOÍCO EM REATOR FOTOCATALÍTICO HOMOGÊNEO

João Vitor Schuppel (1)
Rodrigo Nardi (2)
Wilson Pereira (3)
Evandro Balestrin (4)

Resumo

Os processos oxidativos avançados (POAs) tem ganhado um crescente espaço nos estudos de degradação de compostos orgânicos pela sua excelente taxa de degradação e facilidade na execução, em especial a utilização de fotocatálise homogênea usando sistema H2O2/UV para o tratamento de efluentes. Este estudo teve como objetivo modelar a cinética da degradação do ácido benzóico em sistema de fotocatálise homogênea utilizando peróxido de hidrogênio como reagente limitante e radiação ultravioleta do tipo C (UVC) como fonte de ativação. A concentração do ácido benzóico foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis, com base em curva de calibração previamente construída. Determinando-se a cinética de pseudo-primeira ordem, calculou-se a constante cinética de degradação k = 0,0044 min^{-1}, com coeficiente de correlação linear r2 = 0,8987. Ao tempo máximo de reação, obteve-se a conversão de 42,36%, sendo a limitação cinética foi atribuída à baixa concentração de H_2O_2. Os resultados demonstram o potencial do sistema como ferramenta para estudos cinéticos de fotocatálise homogênea e reforçam a viabilidade do uso de POAs na degradação de compostos orgânicos.

Palavras-chave: fotocatálise homogênea, ácido benzóico, modelagem cinética,

1 INTRODUÇÃO

A poluição da água por compostos orgânicos é um dos principais desafios enfrentados atualmente nos campos da engenharia ambiental e química. Muitos desses contaminantes não são facilmente degradados por processos convencionais de tratamento, persistindo no ambiente e oferecendo riscos à saúde humana e aos ecossistemas (Rodriguez Narváez et al, 2017).

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), os radicais hidroxilas são os componentes fundamentais dos processos oxidativos, que possui um potencional redox inferior apenas do flúor, sendo um excelente agente para a oxidação de compostos, especialmente orgânicos, que podem ser gerados a partir de oxidantes fortes catalisados por UV para catálise homogênea ou óxidos métálicos para catálise heterogênea.

Logo, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm ganhado destaque como uma alternativa eficientepara o tratamento de efluentes. Esses processos se baseiam na geração de espécies altamente reativas, especialmente o radical hidroxila (.OH), que possui alto potencial de oxidação e capacidade de mineralizar compostos orgânicos complexos. Nesse processo, a radiação ultravioleta promove a formação de radicais livres, que atacam as moléculas poluentes, quebrando-as em substâncias menos tóxicas (Teran, 2014)

Dessa forma, este estudo tem por objetivo obter a modelagem cinética, determinação da constante de velocidade e conversão por via experimental da reação de fotocatálise homogênea do peróxido de hidrogênio sob luz ultravioleta do tipo C para a oxidação de ácido benzóico como composto modelo, devido à sua estrutura aromática simples e à sua presença comum em resíduos industriais, monitorando a variação da concentração da substância ao longo do tempo por meio de espectrofotometria UV.

2 **DESENVOLVIMENTO**

2.1 - MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado no laboratório de química experimental, na Unoesc de Videira, bloco K. O experimento dividiu-se em duas etapas, a

realização da curva de calibração do espectofotômetro UV-vis para o ácido benzóico e a realização da degradação do composto em reator fotocatalítico por peróxido de hidrogênio.

2.1.1 - Curva de Calibração do Ácido Benzóico

Com o objetivo de criar a curva de calibração no espectrofotômetro UV-Vis, partindo de uma solução padrão de ácido benzóico com 150 mg/l de concentração, foram realizadas diluições para balões volumétricos de 100 ml para validar os pontos da curva, estabelecidos em 1 mg/l,10 mg/l,15 mg/l, 20 mg/l e 30 mg/l como mostrado na Fotografia 4.

No espectofotômetro UV-Vis sob comprimento de onda de 227 nm em cubeta de quartzo com caminho ótico de 10 mm, inicialmente o branco constituido de agua destilada foi lido no aparelho, seguido dos pontos de concentração de ácido benzóico, obtendo a absorbância para a cada ponto.

Através da correlação entre a concentração (eixo y) e absorbância (eixo x) foi possivel obter a equação da reta dos dados.

2.1.2 - Montagem do Reator Fotocatálitico e Sistema Reacional

O reator fotocatalítico é constituido por uma caixa de madeira, acoplada a um sistema fotoelétrico de fonte de luz ultravioleta do tipo C (comprimento de onda entre 100 e 280 nm), um sistema de agitação por barra magnética e como corpo do reator um béquer de vidro com capacidade 500 ml conforme Fotografia 1. Este sistema foi modelado como um reator batelada.

Para montagem do sistema reacional, utilizando a lei do excesso estabeleceu que o peróxido de hidrogênio seria o reagente limitante, admitindo-se assim a entrada de uma concentração conhecida de ácido benzóico estimada em 30 mg/l. Foram adicionados 50 ml da solução estoque de ácido benzóico a 150 mg/l, seguido de 47 ul de peróxido de hidrogênio e 200 ml de água destilada.

Uma aliquota desta mistura reacional foi mensurada a absorbância no espectofotômetro UV-Vis (Fotografia 3) sob comprimento de onda de 227 nm

para determinar a concentração inicial do sistema (CA0) por intermédio da equação da reta da curva de calibração.

2.1.3 - Determinação da Cinética da Reação de Degradação sob Fotocatálise

De modo a possibilitar a medida da absorbância e a sua correlação com a equação da reta da curva de calibração para estimar a queda da concentração do ácido bem+zóico pela degração, em tempos pré determinados - a cada 15 minutos - foram retiradas amostras parte do sistema reacional e medidas no espectofotômetro UV-Vis sob comprimento de onda de 227 nm.

De modo a minimizar a exposição a luz UVC, antes de cada coleta era desligada a luz, retirada a aliquota e retornado o sistema para a reação com retomada da ação da luz UVC (Fotografia 2).

Utilizando o método integral e admitindo que a reação de fotocatálise do ácido benzoíco por peróxido de hidrogênio é de primeira ordem conforme sugerido por Heermann (2005) definindo como uma pseudo-primeira ordem.

Os dados de absorbância foram transformados em concentração em mg/L, bem como estimou-se através da equação de Arrhenius linearizada correlacionado como uma equação de primeiro grau (equação da reta) através do valor de logaritimo natural da razão entre a concentração no tempo em análise pela concentração inicial.

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1 - Curva de Calibração para Ácido Benzóico

A curva de calibração obtida obteve um valor de r de Pearson (r2) estabelecido em 0,9883, conforme apresentado no Gráfico 1. A curva de calibração apresentou então uma ótima correlação estatística entre os dados.

A medição da concentração de ácido benzóico do sistema reacional foi determinada como 33,689 mg/l, sendo o valor desejado de 30 mg/l, apresentando um erro padrão analítico de 12,29%.

2.2.2 - Cinética Química para Reação Fotocatalítica do Ácido Benzóico

A cinetica da reação é apresentada no gráfico 2, onde obteve-se o delineamento da velocidade cinética da reação com um r de Pearson (r2) em 0,8987. Os valores da equação da reta foi definida como y=0,0044x+0,10.

Correlacionando o termo x como o tempo e afirmando que o sistema reacional é de pseudo-primeira ordem, chegamos a definição da constante de velocidade aparente (k) para esta reação fotocatalítica de 0,0044 min-1. Boyanovsky et al (2005) encontrou para uma constante de velocidade de 0,023 min-1 para a degradação de fenol que contém um anel aromático, como o ácido benzóico.

Para os primeiros 60 minutos de reação, a conversão foi mais facilmente estabelecida, possivelmente pela maior produção de hidroxilas reativas pelo peróxido de hidrogenio, que favoreceu o sistema para formação de produtos. Após, com o decaimento da concentração de hidroxilas pelo consumo do peróxido de hidrogênio, a conversão diminui chegando a estabilização da taxa de conversão a 105 a 120 minutos. A conversão máxima obtida para a degradação foi de 42,36% após 120 minutos.

Importante citar que trabalhos similares como Esplugas (2002) que analisou a degração de fenol por sistema H202/UV com concentração de 60 a 640mg/l é intensificada com o aumento de peróxido de hidrogênio obtendo uma cinética proxima a 0,03 min-1 potencializando assim a conversão. Neste estudo, o peróxido de hidrogênio numa concentração de 75 mg/l limitou a cinética da reação pela baixa formação de radicais hidroxilas para o processo de fotocatálise homogênea.

3 **CONCLUSÃO**

A degradação do ácido benzóico utilizando um reator fotocatalítico em presença de peróxido de hidrogênio favoreceu a geração de espécies reativas, atingindo uma eficiência de 42,21% após 120 minutos de reação.

A velocidade média de degradação obtida foi de 0,2126 mg.L-1.min-1 e a constante cinética determinada a partir da equação da reta do gráfico de linearização foi de k=0,0044 min^-1 , compatível com uma cinética de

primeira ordem, refletindo uma taxa de remoção significativa ao longo do tempo, embora ainda distante da degradação completa do composto.

Os resultados mostraram que os parâmetros, principalmente a concentração de peróxido de hidrogênio, tempo de exposição e intensidade da radiação influenciaram na eficiência do processo. Com base nisso, faz-se necessário novos estudos para elevar a taxa de degradação e possibilitar a aplicação em escala industrial de forma mais eficiente.

Conclui-se que o uso de reatores fotocatalíticos assistidos por peróxido de hidrogênio representa uma alternativa promissora e ambientalmente segura para o tratamento de poluentes, contribuindo para a eliminação dos impactos ambientais causados por resíduos industriais.

REFERÊNCIAS

BOYANOVSKI, C. et al. Photodegradation of phenol using UV/H_2O_2 process. Environmental Technology, [S.l.], 2005. DOI: https://doi.org/10.1080/09593332608618584.

ESPLUGAS, S. et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Research, v. 36, n. 4, p. 1034–1042, 2002. DOI: https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00201-3.

HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today, v. 53, n. 1, p. 115–129, 2005. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.011.

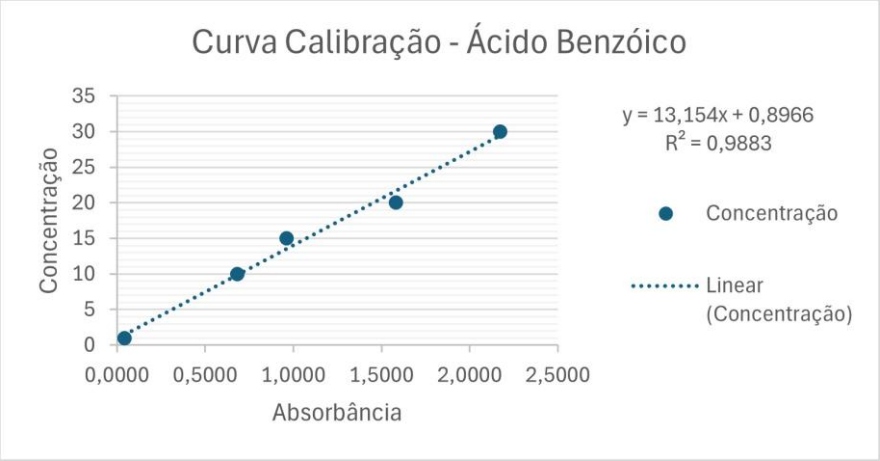
TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. CadernoTemá¬tico 3. 2004, Campinas, São Paulo.

TERAN, Francisco. Aplicação de fotocatálise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. Revista Monografias Ambientais (REMOA), Santa Maria, v. 14, n. 3, p. 3316–3325, ago. 2014. e-ISSN 2236 1308. DOI: https://doi.org/10.5902/2236130813232.

RODRIGUEZ-NARVÁEZ, O. M. et al. Water contamination by emerging pollutants: a review of their treatment by adsorption and advanced oxidation processes. Chemosphere, v. 172, p. 516–531, 2017. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.006.

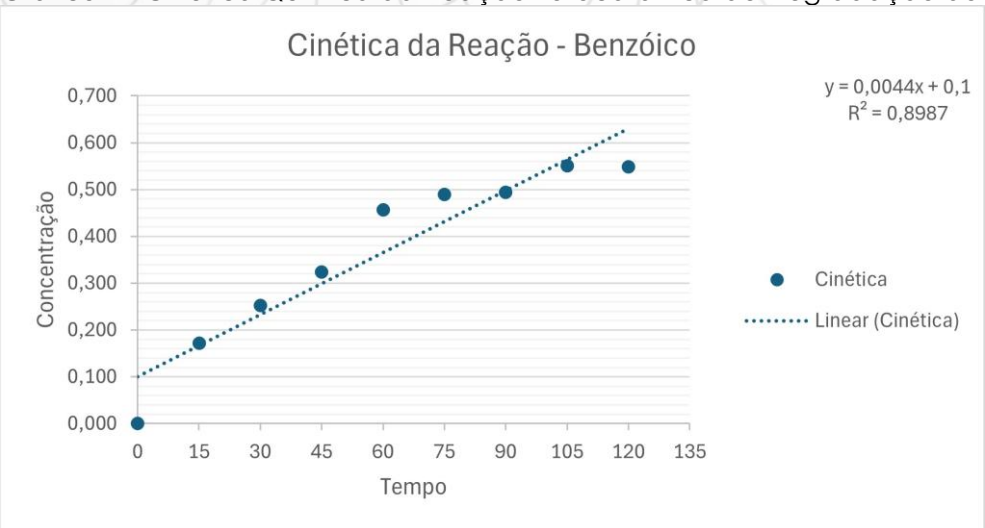
Sobre o(s) autor(es)
(1) Aluno do curso de gradução em Engenharia Química, UNOESC Videira, joaovitorschuppel@hotmail.com;
(2) Aluno do Curso de graduação em Engenharia Quimica, UNOESC Videira nardi.rodrigo@hotmail.com;
(3) Aluno do curso de graduação em Engenharia Quimica, UNOESC Videira, wilson140503@gmail.com;
(4) Docente do curso de graduação em Engenharia Química, UNOESC Videira, evandro.balestrin@unoesc.edu.br;

Gráfico 1 - Curva de Calibração para o Ácido Benzóico



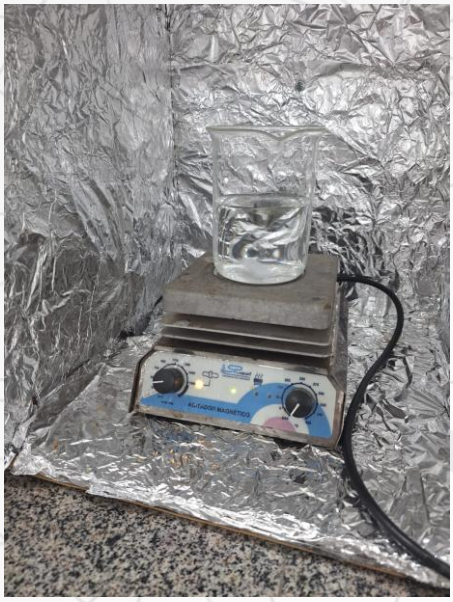
Fonte: Os autores, 2025.

Gráfico 2 - Cinética Química da Reação Fotocatalítica de Degradação do Ácido Benzóico



Fonte: Os autores, 2025.

Fotografia 1 - Modelo do aparato experimental para reação fotocatalítica de degradação do ácido benzóico



Fonte: Os autores, 2025.

Fotografia 2 - Sistema Reagindo com a Luz UVC acessa



Fonte: Os autores, 2025

Fotografia 3 - Espectofotometro UV-Vis para Determinação da Absorbância



Fonte: Os autores, 2025

Fotografia 4 - Soluções Padrões para Construção da Curva de Calibração



Fonte: Os Autores, 2025