



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

ÚRSULA LUANA ROCHETTO DOUBEK

*INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PROJETO EM REATORES
FOTOCATALÍTICOS PARA TRATAMENTO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS*

*PROJECT PARAMETERS INFLUENCE ON PHOTOCATALYTIC REACTORS FOR
VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS TREATMENT*

CAMPINAS
2018

ÚRSULA LUANA ROCHETTO DOUBEK

*INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PROJETO EM REATORES
FOTOCATALÍTICOS PARA TRATAMENTO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS*

*PROJECT PARAMETERS INFLUENCE ON PHOTOCATALYTIC REACTORS FOR
VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS TREATMENT*

*Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção
do título de Doutora em ENGENHARIA QUÍMICA.*

*Thesis presented to the School of Chemical
Engineering of the University of Campinas as part
of the requisites required to obtain the PhD degree
in CHEMICAL ENGINEERING.*

Supervisor/Orientador: PROF. DR. EDSON TOMAZ

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA
URSULA LUANA ROCHETTO DOUBEK, E
ORIENTADA PELO PROF. DR. EDSON TOMAZ.

CAMPINAS
2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 140837/2015-9

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

R587i Rochetto Doubek, Úrsula Luana, 1984-
Influência de parâmetros de projeto em reatores fotocatalíticos para
tratamento de compostos orgânicos voláteis / Úrsula Luana Rochetto Doubek.
– Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Edson Tomaz.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Química.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Compostos orgânicos voláteis. 3. Reatores.
4. Processo fotocatalítico. 5. Dióxido de titânio. I. Tomaz, Edson. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Project parameters influence on photocatalytic reactors for volatile organic compounds treatment

Palavras-chave em inglês:

Heterogeneous photocatalysis

Volatile organic compounds

Reactors

Photocatalytic process

Titanium dioxide

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Edson Tomaz [Orientador]

Christiane de Arruda Rodrigues

Antônio Carlos Silva Costa Teixeira

Raphael Soeiro Suppino

José Roberto Guimarães

Data de defesa: 15-05-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Úrsula Luana Rochetto Doubek e aprovada em 15 de Maio de 2018 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Edson Tomaz (Orientador)

Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues

Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino

Prof. Dr. José Roberto Guimarães

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros da banca examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu criador יהוה.

“O Alfa e o Ômega, o princípio e o fim, aquele que é, e que era, e que há de vir, o Todo-Poderoso.”

Apocalipse 1:8

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que sempre está comigo me amparando nas aflições, moldando meu caráter e me guiando por caminhos retos.

Aos meus pais Célia e Eliézer, que muitas vezes desistiram dos seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus, esta conquista também é de vocês. A toda a minha família, referência para a jornada.

Ao meu esposo Gustavo Doubek pelo amor constante, pelo incentivo diário, por me acalmar nos momentos de dificuldade e pelo exemplo do grande pesquisador e cientista que é. A toda a família Doubek pelo carinho e apoio.

Ao meu professor e orientador Dr. Edson Tomaz, pela confiança em mim depositada, pela dedicação e empenho, sem o seu entusiasmo, conhecimento e habilidades muitas vezes pensaríamos em desistir, falo por todos os seus alunos: valeu Prof.! Estendo este agradecimento aos demais professores da FEQ, a ciência é feita de grandes ideias e também de grandes homens e mulheres, cujas vidas são dedicadas com amor às suas profissões. Vocês são inspiração e exemplo!

Agradeço aos colegas de laboratório: Luís Marchiori pelo auxílio nos testes iodométricos, Lucas Marçola pela contribuição na análise de geração de NO_x e Diane Neves pela cooperação no teste com reator recoberto com TiO₂/Pt.

Gratidão em especial às amigas Bárbara Borges Ribeiro e Tânia Fujimoto pelas muitas discussões produtivas no LPDTA, pelos muitos cafezinhos e comidinhas, por compartilharem das aventuras da pós-graduação, pelos congressos e artigos e enfim, pela grande oportunidade de fazer parte de suas vidas.

Aos demais incentivadores, familiares e amigos, impossível homenagear em poucas linhas a todos que me ajudaram, oraram por mim e me inspiraram para chegar até aqui: Dani Monte, Iza, Janis, Nessa, Mary, Bianca, Ana Tres, Tia Cris (para sempre em meu coração), Tia Gina, Pr. João Contini, Pr. Dú Mezzacappa, Pra. Dulce, enfim... obrigada de coração, espero ser fundamental em suas vidas como vocês são na minha.

RESUMO

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são poluentes atmosféricos que geram grande preocupação; além de participarem de diversos problemas ambientais também causam danos diretos à saúde humana, fauna e flora. Dentre as alternativas de tratamento está a fotocatalise heterogênea, um processo que permite a total mineralização destes compostos ou sua transformação em outros menos danosos. Apesar do alto potencial e das vantagens desta técnica, sua implantação em larga escala ainda esbarra em algumas dificuldades. Um grande desafio é desenvolver e otimizar reatores fotocatalíticos em escala industrial, os estudos de parâmetros de projetos de reatores nessa área são escassos e dificilmente fornecem informações úteis para o *scale up* de equipamentos pilotos para a fase industrial. Neste trabalho é proposto o estudo da influência de parâmetros de projeto para desenvolver reatores fotocatalíticos aplicáveis ao tratamento de COV. Utilizou-se um reator cilíndrico com 1 m de comprimento e diâmetro interno de 69 mm em cujo interior centralizou-se um tubo de quartzo de 55 mm de diâmetro interno e uma lâmpada UV-C de 100 W. As camadas catalíticas foram feitas com dióxido de titânio P25 recobrimdo diferentes partes do equipamento e as concentrações de entrada e saída foram medidas com um analisador contínuo de hidrocarbonetos totais. Com este sistema base e algumas adaptações foram conduzidos os testes de fotodegradação de n-octano e 2,2,4-trimetilpentano em diferentes situações explorando os parâmetros desejados. A conversão de n-octano pela fotocatalise heterogênea no sistema base foi de 66,1% a 95,8% para a faixa de tempo espacial de 15,3 a 39 segundos; nestes valores a contribuição da adsorção foi de 1,25% em média e a da fotólise de 3,8% para reator de aço inox e de 14,5% para reator de titânio. Uma configuração otimizada resultou em melhoras significativas obtendo conversão de 81,2 a 99,5% na mesma faixa de tempo espacial. Diferentes ensaios comprovaram a existência de limitações decorrentes da resistência à transferência de massa no processo, por isso tanto o modelo cinético de primeira ordem quanto o modelo de Langmuir-Hinshelwood foram bem ajustados ao sistema e são úteis para prever a concentração de saída do reator, e para seu dimensionamento quando uma determinada conversão for requerida. Quanto à fluidodinâmica, o número de Reynolds caracterizou um escoamento em regime laminar ($Re_{máx} < 85$) portanto, aumentar a turbulência do reator pode melhorar seu desempenho. Comprovou-se que a conversão de COV é altamente influenciada pela área catalítica irradiada, definindo-se o conceito de tempo espacial modificado (τ^*), um parâmetro mais adequado para descrever reatores fotocatalíticos do que o usual tempo espacial (τ), que depende somente do volume e da área anulares. Estes resultados são relevantes, pois mesmo com a comprovação das limitações de transferência de massa, ainda foi possível atingir elevadas conversões de COV em baixos tempos espaciais. Aliar alta conversão com baixo tempo espacial (na faixa de dezenas de segundos) é a meta para que seja possível escalonar o reator para níveis industriais, uma vez que isto significa a capacidade de tratar maiores vazões em equipamentos menores.

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOC) are air pollutants of great concern; besides participating in several environmental problems, they also cause direct damage to human health, fauna and flora. Among the treatment alternatives is heterogeneous photocatalysis, a process that allows the total mineralization of these compounds or their transformation into less harmful ones. Despite the high potential and advantages of this technique, its large-scale implementation still faces some difficulties. A major challenge is to develop and to optimize photocatalytic reactors on industrial scale, studies of reactor design parameters in this area are scarce and hardly provide useful information for the scaling up of pilot equipment to the industrial phase. This work proposes the study of the influence of design parameters to develop photocatalytic reactors for VOC treatment. A cylindrical reactor of 1 m in length and internal diameter of 69 mm was employed and inside of it a 55 mm internal diameter quartz tube and a 100 W UV-C lamp were centered. The catalytic layers were made with P25 titanium dioxide coated on different parts of the equipment and the inlet and outlet concentrations were measured with a continuous total hydrocarbons analyzer. With this base system and some adaptations, n-octane and 2,2,4-trimethylpentane photodegradation tests were conducted in different situations, exploring the desired parameters. The conversion of n-octane by heterogeneous photocatalysis in the base system was from 66.1% to 95.8% for the spatial time range of 15.3 to 39 seconds; in these values adsorption contribution was 1.25% in average and photolysis contribution was 3.8% for stainless steel reactor and 14.5% for titanium reactor. An optimized design resulted in significant improvement achieving from 81.2 to 99.5% conversion in the same spatial time range. Different experiments have proved limitations due to the resistance to mass transfer in the process, so both the first-order kinetic model and the Langmuir-Hinshelwood model were well fitted to the system and are useful for predicting the reactor output concentration, also for their dimensioning when a particular conversion is required. Regarding fluid dynamics, Reynolds number characterized a laminar flow ($Re_{m\acute{a}x} < 85$) so increasing the turbulence in the reactor can improve its performance. It was verified that VOC conversion is highly influenced by the irradiated catalytic area, defining the concept of modified spatial time (τ^*), a more suitable parameter to describe photocatalytic reactors than the usual spatial time (τ), which depends only on the volume and the annular area. These results are relevant because even with mass transfer limitations, it was still possible to reach high VOC conversions in low spatial times. Allying high conversion with low spatial time (within tens of seconds) is the goal for scaling up the reactor to industrial levels, since this means the ability to treat higher flows in smaller equipment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Esquema da fotocatalise heterogênea.	29
Figura 2.2 – Espectro eletromagnético.	34
Figura 2.3 – Alguns tipos de reatores fotocatalíticos para tratamento de compostos em fase gasosa.	37
Figura 2.4 – Balanço de massa para reator PFR.	39
Figura 2.5 – Conversão em função do inverso do número de Damköhler para reações de decomposição simples com ordem de $n = 1$ a $n = 5$	46
Figura 2.6 – Representação esquemática de reação catalítica heterogênea em um catalisador poroso.	48
Figura 2.7 – Obtenção da curva C_{pulso}	52
Figura 2.8 – Curva E ou RTD.	54
Figura 2.9 – Curva E_{θ}	54
Figura 2.10 – Curva E_{θ} com desvios do escoamento pistonado ideal.	56
Figura 3.1 – Esquema do sistema experimental base.	57
Figura 3.2 – Reator do sistema base.	59
Figura 3.3 – Corte axial do equipamento, vista da seção transversal demonstrando posicionamento e dimensões dos tubos.	60
Figura 3.4 – Modificações para testes com diferentes materiais de suporte.	62
Figura 3.5 – Estruturas adaptáveis de polipropileno.	63
Figura 3.6 – a) Foto dos dois tubos de quartzo de diferentes diâmetros; b) Esquema da utilização dos dois diferentes tubos no mesmo sistema experimental base.	63
Figura 3.7 – Esquema experimental com dois reatores em série.	65
Figura 3.8 – a) Foto de uma aleta em vista superior; b) Foto lateral das três aletas; c) Esquema da utilização do conjunto contendo as três aletas.	67
Figura 3.9 – Esquema da utilização de tubos de quartzo de diâmetros diferentes. ..	68
Figura 3.10 – Imagem de MEV para TiO_2	72
Figura 3.11 – Espectro de difração de Raios-X para TiO_2	72
Figura 3.12 – Comparação do espectro do DRX de TiO_2 com o espectro de anatase e rutilo.	73
Figura 3.13 – Isotermas de adsorção e dessorção para TiO_2	73
Figura 3.14 – Tipos de Isotermas de adsorção.	74
Figura 3.15 – Espectro de absorbância de luz UV e visível para TiO_2	75

Figura 3.16 – Esquema para análise de umidade.	76
Figura 3.17 – a) Degradador de ozônio; b) Esquema de medição direta e indireta. .	81
Figura 3.18 – Esquema para análise de NO _x	83
Figura 3.19 – Esquema dos experimentos realizados.....	85
Figura 4.1 – Imagens de MEV para os quatro materiais utilizados como suporte em diferentes ampliações. Figuras a) até d) sem recobrimento; Figuras e) até p) com recobrimento de TiO ₂	89
Figura 4.2 – Degradação de n-octano nos experimentos de controle.....	91
Figura 4.3 – Fotólise de n-octano em reator de titânio e de aço inox	93
Figura 4.4 – Fotodegradação de n-octano em três diferentes materiais de suporte.	95
Figura 4.5 – Fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano para dois diferentes volumes de reator.....	97
Figura 4.6 – Fotodegradação de n-octano para um e dois reatores em série, em função do tempo espacial.	99
Figura 4.7 – Fotodegradação de n-octano para um e dois reatores em série, em função da vazão volumétrica.....	101
Figura 4.8 – Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-octano.	102
Figura 4.9 – Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood para fotodegradação de n-octano	103
Figura 4.10 – Comparação entre valores experimentais da concentração de COV na saída do reator e valores preditos pelos modelos de primeira ordem e de Langmuir-Hinshelwood para fotodegradação de n-octano.....	104
Figura 4.11 – Taxa catalítica intrínseca da reação versus a vazão de entrada.....	107
Figura 4.12 – a) Curva C _{pulso} ; b) Curva E ou RTD; c) Curva E _θ ; d) Curva F.....	110
Figura 4.13 – Fotodegradação de n-octano em reator aletado e reator base	112
Figura 4.14 – Fotodegradação de n-octano em reator base com e sem tubo de quartzo com camada catalítica fina ou grossa	115
Figura 4.15 – Sete diferentes configurações testadas para a degradação de n-octano.....	116
Figura 4.16 – Esquema de possíveis caminhos para a radiação nos desenhos contendo faixas de revestimento catalítico no tubo de quartzo.	117
Figura 4.17 – Fotodegradação de n-octano para as sete configurações com diferentes porcentagens de revestimento catalítico nos tubos de quartzo.....	119

Figura 4.18 – Fotodegradação de n-octano a tempos espaciais fixos para as sete configurações com diferentes porcentagens de revestimento catalítico nos tubos de quartzo.	120
Figura 4.19 – Efeito de dispersão da radiação ao passar pelas faixas contendo revestimento catalítico nos tubos de quartzo.	122
Figura 4.20 – Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros resultando em diferentes áreas catalíticas irradiadas.....	123
Figura 4.21 – Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros com e sem revestimento catalítico.	126
Figura 4.22 – Fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano para dois diferentes volumes úteis, tempo espacial modificado na abcissa.	128
Figura 4.23 – Reapresentação da Figura 4.5: Fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano para dois diferentes volumes de reator.....	129
Figura 4.24 – Fotodegradação de n-octano em reator base com e sem tubo de quartzo revestido com camada catalítica fina ou grossa, tempo espacial modificado na abcissa.	130
Figura 4.25 – Reapresentação da Figura 4.14: Fotodegradação de n-octano em reator base com e sem tubo de quartzo com camada catalítica fina ou grossa.....	131
Figura 4.26 – Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros resultando em diferentes áreas catalíticas irradiadas, tempo espacial modificado na abcissa.	132
Figura 4.27 – Reapresentação da Figura 4.20: Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros resultando em diferentes áreas catalíticas irradiadas.....	132
Figura 4.28 – Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros com e sem revestimento catalítico, tempo espacial modificado na abcissa	134
Figura 4.29 – Reapresentação da Figura 4.21: Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros com e sem revestimento catalítico.	134
Figura 4.30 – Fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano comparando reator com tubo de titânio recoberto com TiO_2 e com TiO_2/Pt	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Técnicas para tratamento de COV..	26
Tabela 4.1 – Dados para o cálculo da taxa da reação experimental média	108
Tabela 4.2 – Constantes calculadas para os modelos estudados.	109
Tabela 4.3 – Conversões de COV estimadas para os reatores.	124
Tabela 4.4 – Dados comparando sistema com e sem o degradador de O ₃ .	138
Tabela 4.5 – Resultados da análise de geração não intencional de NO _x .	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BET - área superficial de Brunauer-Emmett-Teller
- COV - compostos orgânicos voláteis
- COVA - compostos orgânicos voláteis antropogênicos
- COVB - compostos orgânicos voláteis biogênicos
- DRX - difração de raios X
- EDS - espectroscopia de raios X por dispersão de energia
- EPA - do inglês *Environmental Protection Agency*
- FEQ - faculdade de engenharia química
- FID - do inglês *Flame Ionization Detector*
- IUPAC - do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- LBL - do inglês *Layer-by-Layer*
- LED - do inglês *Light Emitting Diode*
- LH - Langmuir-Hinshelwood
- LPDTA - laboratório de pesquisas e desenvolvimento de tecnologias ambientais
- LRAC - laboratório de recursos analíticos e de calibração
- MEV - microscopia eletrônica de varredura
- NO_x - óxidos de nitrogênio
- PFR - do inglês *Plug Flow Reactor*
- POA - processos oxidativos avançados
- PTFE - politetrafluoretileno
- PTN - potência térmica nominal
- RTD - do inglês *Residence Time Distribution*
- SO_x - compostos de enxofre
- TiO₂ - dióxido de titânio
- TiO₂/Pt - dióxido de titânio com platina
- UV - radiação ultravioleta
- UV-Vis - radiação ultravioleta e visível

LISTA DE SÍMBOLOS

- a_v - área de catalisador efetiva total por unidade de volume do reator (m^2/m^3)
- A - área sob uma curva pulso ($g.s/m^3$)
- $A_{Cat.Irr}$ - área catalítica irradiada (m^2)
- $A_{Esc.An}$ - área de escoamento anular (m^2)
- C - concentração no seio da fase gasosa (mol/m^3)
- C_0 - concentração molar de entrada (mol/m^3)
- \bar{C}_0 - concentração inicial média de COV (ppmv)
- C_A - concentração molar do componente A (mol/m^3)
- C_{A0} - concentração molar de entrada do componente A (mol/m^3)
- C_{in} - concentração de entrada do COV (ppmv)
- C_{out} - concentração de saída do COV (ppmv)
- C_{pulso} - concentração do traçador na saída para RTD com estímulo pulso (kg/m^3)
- C_s - concentração próxima à superfície fotocatalítica (mol/m^3)
- $d \dots$ - elemento diferencial
- D - coeficiente de dispersão axial (m^2/s)
- \mathcal{D} - coeficiente de difusão do COV no ar (m^2/s)
- Da - número de Damköhler da reação (adimensional)
- \mathcal{D}_e - coeficiente de difusão efetivo do COV dentro do catalisador (m^2/s)
- e^- - elétron excitado
- E - curva de distribuição de tempos de residência, ou RTD (s^{-1})
- E_r - erro relativo percentual (%)
- E_θ - curva RTD para tempo médio de residência (-)
- F - integral da curva E , fração de material mais nova que t_1 , (adimensional)
- F_A - vazão molar (mol/min)
- F_{A0} - vazão molar de alimentação do componente A, ou vazão molar do gás na entrada do reator (mol/min)
- $h\nu$ - energia de um fóton
- k - constante cinética da taxa de reação ($mol/l.min$)
- k' - constante aparente da taxa para modelo cinético de primeira ordem (min^{-1})
- k^* - constante cinética aparente da taxa de reação
- k_m - coeficiente de transferência de massa do gás para o catalisador (m/min)
- K - constante de adsorção de Langmuir-Hinshelwood (l/mol)

l^+ - lacuna positiva

L - comprimento do reator (m)

$m_{ar\ seco}$ - massa de ar seco presente em uma amostra (g)

m_{H_2O} - massa de água presente em uma amostra (g)

M - quantidade de traçador introduzido para teste RTD tipo pulso (g)

$M_{ar\ seco}$ - massa molar do ar seco (g/mol)

M_{H_2O} - massa molar da água (g/mol)

M_T - módulo de Thiele (adimensional)

M_W - módulo de Wagner-Weisz-Wheeler (adimensional)

n - ordem da reação

$n_{\text{água}}$ - número de mols da água (mol)

$n_{ar\ seco}$ - número do ar seco (mol)

$n_{ar\ \text{úmido}}$ - número do ar úmido (mol)

P_{amb} - pressão atmosférica (atm)

$P_{v\u00e1cuo}$ - pressão de vácuo (mmHg)

Q_0 - vazão volumétrica de alimentação (m^3/min ou m ou m^3/s)

$Q_{ar\ \text{úmido}}$ - vazão volumétrica de ar úmido (m^3/s)

r - taxa catalítica intrínseca da reação ($\text{mol}/\text{min}\cdot\text{m}^2$)

r^* - taxa da reação experimental por volume de catalisador ($\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^3$)

\bar{r}^* - taxa da reação experimental média por volume de catalisador ($\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^3$)

$-r_A$ - taxa da reação (mol de A que reage/ $\text{min}\cdot\text{m}^3$ de fluido)

R - constante dos gases ideais ($\text{atm}\cdot\text{l}/\text{mol}\cdot\text{K}$)

R^2 - coeficiente de determinação (adimensional)

Re - número de Reynolds (adimensional)

$Re_{C_{Sup.Cat}}$ - recobrimento da superfície catalítica (g/m^2)

$Re_{m\u00e1x}$ - número de Reynolds máximo atingido (adimensional)

R_p - raio da partícula de catalisador (m)

t - tempo (s)

\bar{t} - tempo médio de passagem, ou tempo em que a curva passa pela saída (s)

T_{amb} - temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)

$T_{amostra}$ - temperatura das amostras coletadas ($^{\circ}\text{C}$)

T_{reator} - temperatura no reator ($^{\circ}\text{C}$)

u - velocidade do gás no reator (m/min)

$u_{m\u00e1x}$ - velocidade máxima do gás no sistema (m/s)

U - umidade relativa percentual na corrente (%)
 U_{Abs} - umidade absoluta na corrente (g/m^3)
 U_{rel} - umidade relativa na corrente (g/kg)
 V - volume do reator (m^3)
 $V_{ar\ \acute{u}mido}$ - volume de ar úmido presente na amostra (L)
 $\bar{V}_{Cat.}$ - volume médio do catalisador (m^3)
 $Vm_{ar\ \acute{u}mido}$ - volume molar de ar úmido (L/mol)
 \bar{V}_{poros} - volume médio dos poros (m^3/g)
 X - conversão do COV (adimensional)
 X_A - fração convertida do componente A (adimensional)
 $X_{méd}$ - conversão média do COV
 z - posição axial no fotoreator (m)

LETRAS GREGAS

ΔT - variação da temperatura do meio reacional registrada nos experimentos ($^{\circ}\text{C}$)
 ε - porosidade do "grão" de catalisador (adimensional)
 ϕ_{eq} - diâmetro equivalente para configuração (m)
 ϕ_{ext} - diâmetro externo (m)
 $\phi_{ext\ quartzo}$ - diâmetro externo do cilindro de quartzo (m)
 ϕ_{int} - diâmetro interno (m)
 $\phi_{int\ titânio}$ - diâmetro interno do cilindro de titânio (m)
 ϕ_{rec} - diâmetro do cilindro recoberto com catalisador (m)
 γ - tortuosidade do poro do catalisador (adimensional)
 ρ - massa específica do fluido (kg/m^3)
 σ^2 - variância, ou medida do espalhamento da curva (s^2)
 Σ - somatório
 θ - tempo médio de residência (-)
 τ - tempo espacial (s)
 τ^* - tempo espacial modificado (s/m)
 μ - viscosidade dinâmica do fluido ($\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$)
 ∞ - infinito, quantidade muito grande

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	17
1- Introdução	19
1.1 Contextualização	19
1.2 Objetivos.....	20
2- Revisão da Literatura	21
2.1 Poluição ambiental	21
2.2 Compostos orgânicos voláteis	23
2.3 Técnicas de controle de COV	26
2.4 A fotocatalise heterogênea na degradação de COV	28
2.4.1 Dióxido de titânio.....	32
2.4.2 Materiais de suporte do catalisador e métodos de recobrimento	33
2.4.3 Fontes de irradiação e uso de luz UV	34
2.5 Estado da arte e design de reatores fotocatalíticos em fase gasosa.....	35
2.6 Balanço de massa de um reator PFR.....	39
2.7 Ajuste de modelos cinéticos	41
2.7.1 Determinação da etapa limitante em processos fotocatalíticos.....	43
2.7.2 Análise da transferência de massa	48
2.8 Distribuição de tempos de residência (RTD)	52
2.9 Modelo de dispersão para escoamento não ideal	55
3- Material e Métodos.....	57
3.1 Sistema experimental	57
3.1.1 Reator base.....	58
3.1.2 Reator modificado com diferentes materiais de suporte	61
3.1.3 Reator modificado com volumes distintos	63
3.1.4 Sistema modificado com dois reatores em série.....	65
3.1.5 Experimento para análise da RTD e modelo de dispersão	66
3.1.6 Reator modificado com aletas.....	67
3.1.7 Reator modificado com diferentes áreas catalíticas irradiadas	68
3.1.8 Recobrimento catalítico dos componentes.....	68
3.2 Análises e caracterizações	70
3.2.1 Caracterização do catalisador e dos recobrimentos catalíticos.....	70
3.2.1.1 Catalisador – caracterização realizada por Silveira (2017)	71
3.2.2 Análise contínua de concentração de hidrocarbonetos.....	75
3.2.3 Análise de umidade.....	76
3.2.4 Quantificação da massa de catalisador.....	78

3.3	Testes adicionais	79
3.3.1	Adição de platina ao catalisador	79
3.3.2	Geração de ozônio na fotocatalise heterogênea	80
3.3.3	Geração de compostos de nitrogênio na fotólise e na fotocatalise heterogênea com e sem adição de ozônio	81
3.4	Reagentes e compostos utilizados	83
3.5	Execução dos experimentos e procedimentos	85
4-	Resultados e Discussões	88
4.1	Caracterização dos recobrimentos catalíticos	88
4.2	Experimentos de controle: fotocatalise heterogênea, adsorção e fotólise em reator base	90
4.3	Análise de fotocatalise com diferentes materiais de suporte	95
4.4	Influência de volume anular do reator	97
4.5	Influência de transferência de massa	98
4.5.1	Dois reatores em série	99
4.5.2	Cálculo de constantes e ajuste de modelos cinéticos	102
4.6	Análise da RTD e modelo de dispersão	110
4.7	Influência da área catalítica irradiada	111
4.7.1	Reator aletado	111
4.7.2	Reator com tubo de quartzo revestido com camadas de diferentes espessuras	113
4.7.3	Reator com revestimentos parciais do tubo de quartzo	116
4.7.4	Reator com diferentes áreas recobertas	123
4.8	Proposição de tempo espacial modificado	127
4.9	Testes adicionais	135
4.9.1	Fotocatalise com adição de platina ao catalisador	135
4.9.2	Análise da geração de ozônio na fotocatalise	137
4.9.3	Análise da geração de compostos de nitrogênio na fotólise e fotocatalise com e sem adição de ozônio	139
5-	Conclusões	141
6-	Sugestões para Continuidade	143
7-	Referências Bibliográficas	145

1- Introdução

1.1 Contextualização

A poluição é o resultado de diversas atividades que afetam as características físicas e/ou químicas dos ecossistemas, degradam o meio ambiente e causam alterações danosas aos seres vivos. A poluição do ar engloba emissões diretas ou indiretas de gases, partículas sólidas, líquidos em suspensão ou materiais biológicos que lançados na atmosfera a alteram de forma adversa. A poluição atmosférica, além de gerar problemas regionais como deposição ácida, redução da qualidade do ar e distúrbios de saúde, ainda pode originar fenômenos globais como a degradação da camada de ozônio, o efeito estufa, e possíveis alterações climáticas em todo o Planeta (ALLOWAY e AYRES, 1997).

Dentre os principais poluentes atmosféricos, os compostos orgânicos voláteis, também conhecidos como COV, são de especial preocupação, pois na presença de luz muitos deles sofrem reações fotoquímicas que formam o ozônio troposférico e o chamado *smog* fotoquímico. Além disso, os COV também estão diretamente ligados a outros fenômenos globais além de serem causadores de danos diretos ao meio ambiente (fauna e flora) e saúde humana (DERWENT, 1995).

Várias tecnologias têm sido desenvolvidas para o tratamento destes compostos, sendo a fotocatalise heterogênea uma dentre as mais importantes, tanto por se tratar de uma técnica que visa oxidar completamente os poluentes, quanto pela alta eficiência aliada a custos relativamente baixos quando comparados a outras opções disponíveis (ver Tabela 2.1, página 26). A fotocatalise heterogênea utiliza um material semicondutor e uma fonte de irradiação luminosa para oxidar os compostos orgânicos voláteis a gás carbônico e água (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Apesar das muitas pesquisas acadêmicas realizadas na área e do elevado potencial deste tipo de processo, poucos trabalhos são efetivamente voltados à investigação da influência dos parâmetros de projeto de reatores fotocatalíticos sobre a eficiência de degradação que possibilitem seu uso no tratamento de fontes de emissão de COV em escala real.

O foco deste trabalho é estudar o efeito destes parâmetros de projeto e aprimorar uma configuração de reator com alta eficiência para baixos tempos espaciais, que permitirá tratar maiores vazões em equipamentos de menor tamanho.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é investigar a influência dos parâmetros de projeto e configurações de reatores fotocatalíticos sobre a eficiência da degradação de compostos orgânicos voláteis, visando obter elevadas conversões nos menores tempos espaciais possíveis em um reator de fluxo anular.

Além deste objetivo principal, que é a contribuição mais relevante do projeto, podem ser citados também alguns objetivos específicos:

- Desenvolver os sistemas experimentais necessários para a execução dos ensaios planejados;
- Estudar o desempenho do reator com a variação de alguns parâmetros como, por exemplo, o material de suporte para o catalisador, o volume interno do reator, a espessura da camada catalítica, a área catalítica irradiada, o ângulo de incidência da radiação atingindo o catalisador, entre outros;
- Comprovar a dependência das reações fotocatalíticas da área recoberta com catalisador e efetivamente iluminada e verificar até que ponto esta área pode ser maximizada sem prejudicar outros parâmetros do sistema;
- Estudar os efeitos da transferência de massa externa (entre o seio do fluido e o catalisador sólido) e interna (difusão dentro dos poros catalíticos) e verificar seus impactos no desempenho do processo;
- Caracterizar o tipo de escoamento e investigar o uso do modelo cinético de primeira ordem e do modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood, frequentemente adotados para reações fotocatalíticas;
- Avaliar a distribuição de tempos de residência (RTD) e os desvios de comportamento do reator comparando-o a um reator de escoamento pistonado ideal (PFR), avaliando a extensão da não idealidade pelo modelo de dispersão axial;
- Propor um novo parâmetro de projeto, baseado no conceito de tempo espacial modificado para uso em reatores fotocatalíticos;
- Propor uma nova configuração de recobrimento catalítico para este tipo de reator com a finalidade de melhorar a degradação de COV e analisar sua viabilidade técnica na aplicação industrial em processos reais;
- Como testes adicionais, verificar o efeito da adição de metal ao catalisador (TiO_2/Pt) e investigar a possibilidade de geração não intencional de ozônio e de compostos de nitrogênio na fotocatalise heterogênea.

2- Revisão da Literatura

2.1 Poluição ambiental

O planeta Terra, pleno dos mais diversos recursos naturais e lar de milhões de espécies de seres vivos (incluindo os seres humanos), se compõe de complexos ecossistemas que tem estado em harmonia há centenas de milhões de anos. Pouco mais de 100 elementos químicos são responsáveis pela formação de todos os compostos que possibilitam a vida e a diversidade na Terra. Entretanto, dramáticas alterações no equilíbrio do planeta vêm ocorrendo nas últimas décadas devido às ações antropogênicas que emitem toda sorte de poluentes para o meio ambiente, especialmente após o advento da revolução industrial (CLAPP, 1994).

Estima-se que em toda a história da humanidade tenham sido criados em torno de seis milhões de compostos químicos, sendo a maioria deles a partir do século vinte. Segundo Alloway e Ayres (1997) aproximadamente mil novos compostos são sintetizados a cada ano e entre sessenta e noventa e cinco mil produtos químicos estavam em pleno uso comercial no final da década de noventa, isso há vinte anos atrás.

No Brasil, a Política Nacional de Meio Ambiente define poluição como “a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos” (BRASIL, 1981).

Outra definição interessante é a de Holdgate (1979) que diz ser poluição “a introdução pelo homem no meio ambiente de substâncias ou energia passíveis de causar danos à saúde humana, aos seres vivos e aos ecossistemas e prejuízos às estruturas e comodidades, ou interferir nas utilizações legítimas do meio ambiente.” Singh e colaboradores (1991) afirmam que toda forma de poluição é uma “condição de desequilíbrio de uma condição de equilíbrio de qualquer sistema”.

Todas estas citações entendem a poluição como sendo uma intervenção nociva ao meio ambiente em equilíbrio, e ainda que haja fatores naturais causadores deste desequilíbrio, o fator essencial desta intervenção em consenso para os estudiosos é o homem. Particularmente no campo de estudo da atmosfera terrestre, toneladas de substâncias químicas vêm sendo emitidas pelo homem indiscriminadamente, chega a ser surpreendente o quão resilientes os sistemas globais têm se mostrado mediante as cargas de poluentes consecutivamente impostas a eles.

Vallero (2014) reflete que se houver contaminação dos compostos e nutrientes do solo, a vida não pode durar mais do que algumas semanas, sem água da hidrosfera, a vida não pode durar mais do que alguns dias, no entanto, sem quantidades apropriadas de oxigênio molecular e de condições adequadas na atmosfera, os seres humanos e outros animais que necessitam de ar para respirar não podem durar mais do que alguns minutos.

Os constituintes químicos da atmosfera terrestre possuem ciclos biogeoquímicos intrinsecamente interligados de maneiras complexas, a perturbação de apenas um destes componentes pode levar a significantes e não lineares mudanças nos demais elementos de forma a intensificar ou amenizar a perturbação original. Os chamados gases traço, presentes na atmosfera em concentrações menores do que uma parte por milhão (1 ppm = 1 μ mol de gás/mol de ar) desempenham um papel desproporcional a sua abundância. Juntos, os gases traços representam 0,039% da atmosfera, no entanto são responsáveis por fenômenos como *smog* fotoquímico, deposição ácida, degradação da camada de ozônio estratosférica e até alterações climáticas (SEINFELD e PANDIS, 2016).

Os poluentes atmosféricos, como por exemplo, metano (CH₄), óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos de enxofre (SO_x), ozônio troposférico (O₃) e compostos orgânicos voláteis (COV), são classificados como gases traço, por isso fundamentais na dinâmica da química atmosférica. O estudo das fontes de emissão, dos impactos causados e principalmente de técnicas de controle para os poluentes atmosféricos é de extrema importância para manter a qualidade do meio ambiente.

2.2 Compostos orgânicos voláteis

Um dos primeiros trabalhos a estudar e ressaltar a importância do impacto de poluentes antropogênicos na química atmosférica foi feito há mais de sessenta anos atrás analisando o fenômeno do *smog* fotoquímico causado por reações fotoquímicas entre compostos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis na cidade de Los Angeles (HAAGEN-SMIT, 1952). Entretanto, foi somente há poucos anos que a medição de COV na atmosfera e a elaboração de inventários de emissões destes compostos para centros urbanos e industriais tornaram-se mais efetivamente empregadas. Alguns países, como o Brasil, ainda hoje não possuem legislação específica para definir os limites de emissão permitidos em processos industriais de forma a não impactar a qualidade do ar.

Os COV podem ser definidos rigorosamente como “compostos orgânicos presentes na atmosfera em estado gasoso, mas que em condições normais de temperatura e pressão seriam líquidos ou sólidos” (DERWENT, 1995), ou seja, a 20 °C estes compostos possuem pressão de vapor dentro da faixa de 0,0013 atm a 1 atm (ou de 0,13 kPa a 101,3 kPa). Contudo, esta definição atualmente é considerada bastante restritiva e deixa de lado muitos compostos orgânicos voláteis cuja pressão de vapor não se enquadra nesta faixa, porém que ainda são relevantes nos ciclos biogeoquímicos atmosféricos.

Por isso, a maioria dos pesquisadores da área e dos órgãos ambientais internacionais adota definições baseadas diretamente nas reações que estes compostos sofrem na atmosfera. É o caso do USEPA (Agência de Proteção Ambiental Norte Americana), que define os COV como sendo “quaisquer compostos de carbono que participam de reações fotoquímicas na atmosfera, com exceção do carbono, monóxido de carbono, dióxido de carbono, carbonato de hidrogênio, carbonetos ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio, designados pelo EPA como tendo reatividade negligenciável” (USEPA, s.d.).

Desta forma, existem centenas de compostos de diversas funções químicas que consistem de carbono e hidrogênio (alguns são também oxigenados, halogenados, nitrogenados ou sulfurosos), são voláteis em temperatura e pressão ambientes e participam de importantes reações na atmosfera. Na verdade, a maior parte dos compostos orgânicos com menos de 12 átomos de carbono são considerados COV (MARTINS, 2004).

Estes compostos podem ser emitidos tanto por fontes biogênicas quanto pelas antropogênicas. No caso das fontes naturais as emissões são provenientes de incêndios e queimadas não provocados pelo Homem, de processos anaeróbios de pântanos e brejos e principalmente de plantas que liberam diversos tipos de hidrocarbonetos voláteis, especialmente isoprenos emitidos por árvores caducifólias e monoterpenos emitidos por coníferas, ambas as espécies estão presentes em grandes quantidades em florestas dos Estados Unidos e Europa (HEWITT, 1995).

Sindelarova e colaboradores (2014) calcularam a emissão global de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVB) mensalmente para o período de 1980 a 2010. Os pesquisadores estimaram a emissão de 760×10^6 toneladas de COVB por ano, total constituído por 70% de isopreno, 11% de monoterpenos, 6% de metanol, 3% de acetona, 2,5% de sesquiterpenos e o restante de outros compostos distintos. Em alguns países da região do Mediterrâneo e em localidades próximas a grandes florestas, as emissões biogênicas chegam a ser iguais ou até mesmo maiores do que as antropogênicas (HEWITT, 1995); contudo nos grandes centros populacionais e urbanos a maior parte das emissões de COV é proveniente de atividades humanas.

Entre as fontes antropogênicas, a aplicação de solventes e o uso de diferentes tipos de produtos de uso doméstico (como, por exemplo, tintas, vernizes, materiais de construção, mobiliário, materiais de limpeza, pesticidas e outros) são importantes quando se trata da qualidade do ar em ambientes internos (CRUMP, 1995; ECC CANADA, s.d.). No entanto, as fontes provenientes de veículos com motores a combustão e de processos industriais, como processos químicos, petroquímicos, e emissões fugitivas em geral são as fontes mais substanciais (KAMAL, RAZZAK e HOSSAIN, 2016).

Atividades de eliminação de lixo, lagoas de tratamento de efluentes, processos de fabricação de produtos químicos orgânicos e de manufatura de borrachas são também fontes significativas de COV em processos industriais. Especial atenção deve ser dada às emissões de COV em toda a cadeia petroquímica, desde a extração e estocagem do petróleo até a produção, distribuição e armazenamento dos combustíveis fósseis (PICCOT, WATSON e JONES, 1992; KAMAL, RAZZAK e HOSSAIN, 2016).

Piccot e colaboradores (1992) desenvolveram um inventário de emissões globais de compostos orgânicos voláteis antropogênicos (COVA) incluindo sete

classes de compostos de diferentes reatividades químicas na atmosfera. A partir dos resultados estimaram-se emissões globais de COVA em cerca de 120×10^6 toneladas no ano de 1992. Este estudo identificou os Estados Unidos como o maior emissor (21% do total de COVA global), seguido da ex-União Soviética, China, Índia e Japão. A combustão de madeira e carvão foi a maior fonte encontrada, contribuindo com 20% das emissões globais, seguida pelas queimadas de florestas e áreas verdes com 16%, armazenamento, consumo, transporte e distribuição de gasolina com outros 16%, atividades de tratamento e disposição final de resíduos com 8%, produção de borrachas, plásticos e outros compostos químicos orgânicos com 7%, uso de solventes com 7% e desmatamento para agricultura com 3%, além de outras fontes diversas com 7% de contribuição.

Os COV de fontes antropogênicas são numerosos, diversos, e presentes não apenas em áreas industriais, mas por serem facilmente propagados pela dispersão atmosférica atingem também centros urbanos e áreas de proteção ambiental. Por virem de várias fontes pontuais e dispersas, o tratamento desses poluentes não é trivial, cada contribuição se soma às demais e acaba culminando em grandes danos regionais e globais (ROCHA, ROSA e CARDOSO, 2009).

O histórico de problemas causados pela presença de COV é antigo e extenso, eles atuam como precursores na formação de importantes poluentes secundários como o ozônio troposférico e os aerossóis orgânicos, sendo estes poluentes os principais componentes para a formação do *smog* fotoquímico (HAAGEN-SMIT, BRADLEY e FOX, 1953; ALBERICI, 1996). Além disso, alguns COV são clorados e halogenados intensificando a degradação da camada de ozônio e outros se acumulam na troposfera e podem absorver a radiação infravermelha até 20 vezes mais do que o dióxido de carbono contribuindo para o aumento do efeito estufa (DERWENT, 1995; JACOBSON, 2012; SEINFELD e PANDIS, 2016).

Além dos danos indiretos causados através das reações atmosféricas, os COV também podem afetar diretamente os ecossistemas (CAPE, 2003) e a saúde humana, já que a maioria destes compostos é tóxica e muitos são cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos (THOMSON *et al.*, 1985; SPEIJERS, 1993).

Posto o cenário da poluição atmosférica, e mais especificamente da problemática de emissão de COV e seus efeitos danosos sobre o Homem e o meio ambiente, evidencia-se a extrema necessidade do aprofundamento de estudos e do desenvolvimento de novas tecnologias para mitigação desses poluentes.

2.3 Técnicas de controle de COV

Diversas técnicas para controle e tratamento de COV têm surgido e vêm sendo aprimoradas especialmente nas últimas décadas, as vantagens e desvantagens de algumas delas estão resumidas na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Técnicas para tratamento de COV. Fontes: MYCOCK, MCKENNA e THEODORE, 1995; HUNTER e OYAMA, 2000; MARTINS, 2004; GABARDO FILHO, 2005; WANG, PEREIRA e HUNG, 2005.

	Tipo de Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Técnicas não-destrutivas (geram poluentes em fase líquida ou gasosa que necessitam tratamento posterior antes da disposição final).	Condensação	<ul style="list-style-type: none"> Muito eficaz para correntes com COV em altas concentrações e que possuam alto ponto de ebulição. Adequado para pré-tratamento de fluxos, usado como precursor de outros tratamentos. A possível recuperação de solventes pode compensar os custos de operação. 	<ul style="list-style-type: none"> Desempenho relativamente sensível às condições do processo, como composição, temperatura, concentração e vazões. Para baixas concentrações ou COV com baixo ponto de ebulição os custos são elevados. Necessário considerar sistemas de utilidades na operação que em geral são bastante custosos.
	Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> Eficaz para fluxos gasosos com variações de vazão e para mistura de diferentes tipos de COV. Muito eficaz para correntes com baixas concentrações de COV. Podem tratar compostos orgânicos clorados e outros halogenados. 	<ul style="list-style-type: none"> Aumento da temperatura do leito devido ao calor da adsorção, podendo inclusive gerar fogo. Material residual deve ser regenerado ou descartado corretamente, gerando mais custos. Não é eficaz para compostos de baixa massa molar ou para fluxos com umidade elevada.
	Absorção	<ul style="list-style-type: none"> Tecnologia já conhecida, existem diversos tipos de torres de absorção existentes sendo possível adequar o projeto às necessidades da operação. Em muitos casos é possível construir instalações compactas e de simples operação. 	<ul style="list-style-type: none"> Requer grandes quantidades de água ou outro líquido absorvente no qual o COV deve ser altamente solúvel. A possível formação de produtos de reação do absorvente com alguns dos poluentes pode provocar problemas de entupimento e altos custos de manutenção.
	Controle com membranas (Permeação de Gás e Osmose Reversa)	<ul style="list-style-type: none"> Quando bem projetados as eficiências dos processos de separação por membranas são altíssimas, reportadas entre 90 a 99,99%, embora seja importante citar que eficiências maiores só são encontradas para concentrações menores na corrente de gasosa. Membranas reusáveis ou recarregáveis podem reduzir o custo de operação. 	<ul style="list-style-type: none"> Complexidade em definir tipo membrana compatível quimicamente com os constituintes da corrente de gás. Geralmente é um processo lento, e o aumento na vazão de processo é diretamente proporcional ao custo de produção. Membranas tem altos custos de fabricação e manutenção, sendo muito suscetíveis às condições de operação, o que limita o seu uso.
Técnicas destrutivas (degradam completamente os poluentes).	Biotratamento (Biofiltros)	<ul style="list-style-type: none"> Funcionam bem para baixas concentrações de COV. Alta eficiência para COV polares e solúveis em H₂O. 	<ul style="list-style-type: none"> Necessário manter bem estáveis algumas condições específicas para proteção dos microorganismos (umidade, pH, temperatura, nutrientes). Altos tempos de residência requeridos para completar as reações de oxidação biológicas e, portanto os equipamentos exigem elevadas áreas.
	Incineração térmica	<ul style="list-style-type: none"> Tecnologia largamente conhecida e testada, altamente eficaz para uma grande quantidade de COV e também para misturas de COV. Tecnologia de controle flexível que permite mudanças na concentração e na vazão dos poluentes. 	<ul style="list-style-type: none"> Potencial de geração de gases ácidos, dioxinas, furanos e outros produtos de combustão incompleta, podendo ser até mais perigosos do que os compostos iniciais. Combustível suplementar requerido para compostos de baixo poder calorífico acarretando em custos mais altos para manter a eficiência, acaba sendo viável apenas para combustíveis. Contribui com o efeito estufa formando CO₂. Sólidos gerados nas cinzas podem conter metais pesados e outros compostos tóxicos.
	Incineração catalítica	<ul style="list-style-type: none"> As mesmas vantagens da incineração térmica, adicionando-se o fato de que o uso dos catalisadores faz com que a demanda de temperatura e de combustível suplementar sejam menores, reduzindo os custos energéticos. 	<ul style="list-style-type: none"> As mesmas desvantagens da térmica porém com custos energéticos menores. Catalisadores podem ser facilmente degradados ou envenenados e o custo para troca ou regeneração geralmente é elevado. Ineficaz para muitos compostos clorados.
	Processos oxidativos avançados (POA)	<ul style="list-style-type: none"> Permitem o uso de grande variedade de agentes oxidantes, assim as condições operacionais e os sistemas são bastante flexíveis. Geram altas eficiências de remoção de COV. Mineralizam completamente os COV em CO₂ e água, ou os transformam em substâncias não tóxicas, ou menos tóxicas do que as iniciais. 	<ul style="list-style-type: none"> Dificuldade de aplicação em larga escala devido ao alto custo de reagentes e custos operacionais adicionais envolvendo fontes de energia como radiação UV. Poucos dispositivos finais de aplicação industrial existentes, carecendo mais pesquisas na área.

Uma classificação usual é dividir as técnicas de tratamento de COV em dois tipos: não-destrutivas e destrutivas. As não-destrutivas visam apenas conter os poluentes transferindo-os da fase gasosa para a fase líquida ou para a fase sólida, como por exemplo, condensação, adsorção e absorção. Nestes casos, a exigência de um tratamento posterior para eliminar o poluente da fase receptora é uma desvantagem. Já as técnicas destrutivas, degradam os poluentes em compostos menos nocivos (geralmente gás carbônico e água) como, por exemplo, tratamento biológico, incineração térmica e oxidação catalítica.

Os métodos de tratamento e controle de emissões de COV dependem da natureza do composto, do nível de concentração da corrente e das condições de temperatura, pressão e vazão. Do ponto vista comercial ou industrial, a escolha da técnica mais adequada também deve levar em conta as emissões permitidas pela legislação local, a disponibilidade de parâmetros requeridos (área superficial, utilidades, tratamento secundário), as principais características da corrente gasosa (vazão, temperatura, pressão, umidade, concentração e composição dos COV), a eficiência necessária e finalmente os aspectos econômicos envolvidos.

Vale ressaltar que a melhor opção de gestão ambiental é sempre buscar a eliminação ou redução das emissões diretamente na fonte geradora do poluente e, somente quando isto não for possível, optar pelas chamadas “tecnologias de fim-de-tubo”. Essas tecnologias tratam o poluente após sua geração e caracterizam-se pelo baixo valor econômico dos produtos tratados assim como pelo elevado custo de implantação, portanto uma cuidadosa análise de viabilidade econômica e ambiental é recomendável (MARTINS, 2004; MARINHO e KIPERSTOK, 2000).

Os processos oxidativos avançados (POA) são uma alternativa bastante interessante e vantajosa no tratamento de COV quando comparados às outras técnicas. Estes processos utilizam agentes oxidantes altamente reativos para desencadear as reações de oxirredução que degradam os poluentes. Os POA permitem o uso de grande variedade de oxidantes, suas condições operacionais e sistemas são bastante flexíveis e altos valores de degradação são alcançados. Além disso, são considerados tecnologias “limpas”, já que podem, em muitos casos, realizar a completa mineralização com transformação dos poluentes em substâncias não tóxicas, ou bem menos tóxicas (SURI *et al.*, 1993; ROCHETTO 2012). Um POA que tem sido investigado no tratamento de COV é a fotocatalise heterogênea.

2.4 A fotocatalise heterogênea na degradação de COV

A fotocatalise heterogênea é um processo de oxidação avançado muito estudado em casos de degradação de poluentes orgânicos presentes em efluentes líquidos e gasosos. Trata-se de um POA classificado como fotoquímico, pois requer uma fonte luminosa para principiar a reação e heterogêneo por empregar um catalisador sólido (em fase diferente do COV gasoso). Estas características são vantagens importantes, a adição de iluminação e de um agente catalisador possibilita um aumento expressivo na velocidade das reações de degradação dos compostos orgânicos voláteis, chegando a velocidades até cem vezes maiores que nos processos de oxidação química simples (ALBERICI, 1996; LIN *et al.*, 2013).

O fato de ser limitada a baixas concentrações de COV insere a fotocatalise heterogênea na lacuna existente entre as alternativas de tratamento para baixíssimas concentrações (adsorção, por exemplo) e para elevadas concentrações (incineração, por exemplo) e os custos de catalisador e radiação UV também podem ser gerenciados para obter um melhor custo-benefício.

Uma busca na plataforma *Web of Science* (WoS, 2018) resultou em 34.549 trabalhos científicos publicados quando pesquisada a palavra “*photocatalysis*” para todo o período de abrangência da plataforma (de 1911 a 2018). Quando pesquisado apenas o período dos últimos dez anos (2009 a 2018) a busca resultou em 27.932 trabalhos, ou seja, mais de 80% de todas as pesquisas foram publicadas na última década. Isso mostra um significativo aumento do interesse dos pesquisadores pela área de fotocatalise nos últimos anos, apenas nos últimos cinco anos foram publicados mais de 18 mil pesquisas na área (> 52%) segundo a WoS.

O catalisador utilizado no processo de fotocatalise heterogênea deve ser um material semicondutor cujos elétrons passam da banda de valência para a banda de condução ao receberem energia proveniente de fótons de uma fonte de irradiação luminosa. Esta transferência de elétrons gera diversos pares de elétrons excitados e lacunas positivas (e^-/l^+) e estas espécies podem se recombinar internamente ou migrar para a superfície do catalisador onde reagem com as espécies adsorvidas formando sítios capazes de catalisar as reações químicas, oxidando os compostos orgânicos a gás carbônico e água ou a outros possíveis intermediários (ZIOLLI e JARDIM, 1998; LIN *et al.*, 2013). A Figura 2.1 mostra um esquema deste processo.

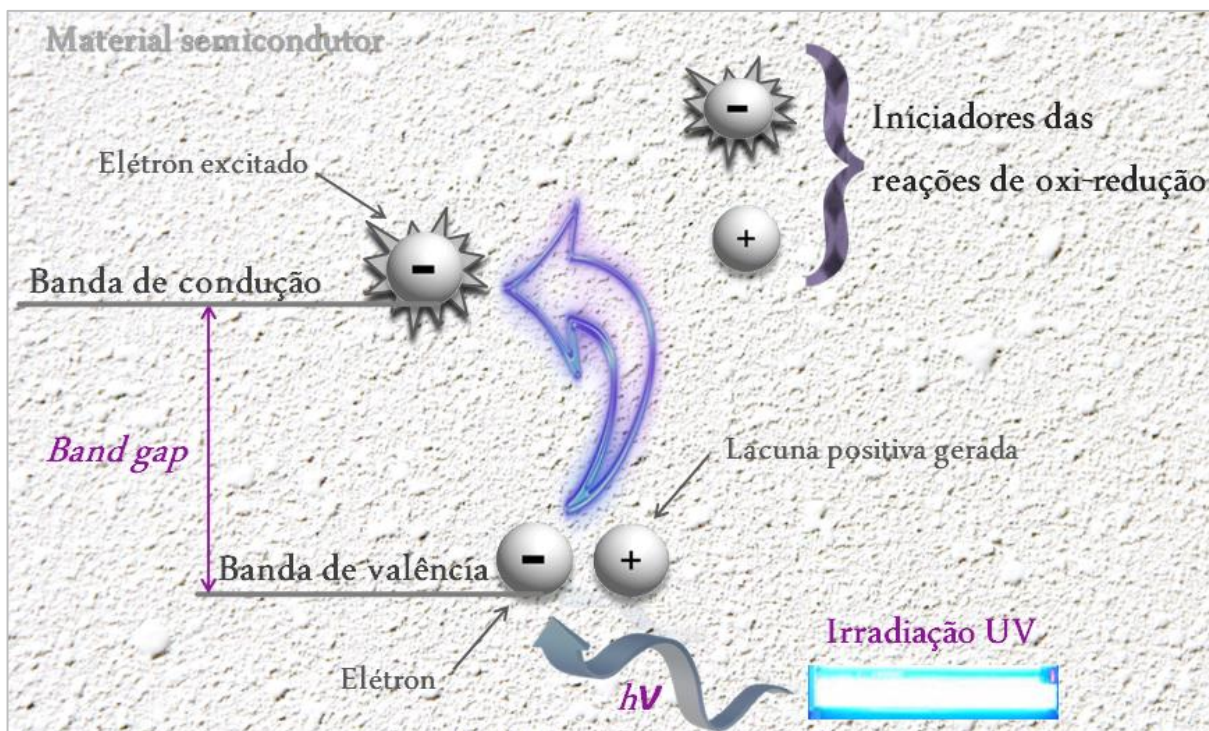


Figura 2.1 – Esquema da fotocatalise heterogenea.

No que diz respeito ao mecanismo das reações pode-se dizer que as reações fotocatalíticas heterogeneas se processam por mecanismos específicos, diferentes da catalise de superfície comuns e podem ser descritas como uma sequencia de processos. A equação 2.1 representa a excitação do semicondutor (neste caso o dióxido de titânio) a partir da energia de um fóton ($h\nu$), culminando em um elétron excitado (e^-) e uma lacuna positiva (h^+).



Na banda de valência, os elétrons doados pertencentes a compostos adsorvidos na superfície do catalisador iniciam o processo de neutralização da lacuna positiva. O doador de elétrons pode ser uma molécula de água H_2O_{ads} (equação 2.2), um íon hidroxila OH^-_{ads} (equação 2.3) ou o próprio composto orgânico a ser degradado RH_{ads} (equação 2.4), qualquer um deles previamente adsorvido na superfície do catalisador. Se o composto orgânico adsorvido tiver potencial redox negativo maior do que a lacuna positiva gerada, ele a reduzirá, gerando um radical catiônico do composto (RH^+_{ads}) que dá início ao seu processo de degradação (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; LIN *et al.*, 2013).



As moléculas de oxigênio (O_2) atuam como receptores de elétrons na banda de condução (equação 2.5) e os ânions superóxidos formados ($O_2^{\bullet-}$) podem reagir gerando outros compostos oxidantes (equações 2.6 e 2.7) como, por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que se converte na presença da radiação gerando outros radicais hidroxila (equação 2.8) (LASA, SERRANO e SALAICES, 2005).



Por fim, os radicais hidroxila atacam as moléculas de composto orgânico adsorvidas na superfície transformando-as em gás carbônico, água e em alguns casos outros produtos intermediários, conforme equação 2.9 demonstrada de forma não balanceada abaixo (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).



Quanto às principais variáveis de processo que influenciam nas reações de fotocatalise heterogênea destaca-se o papel da umidade, da temperatura e da concentração inicial.

A presença da umidade é essencial para garantir a formação dos radicais hidroxila necessários à degradação dos COV (equação 2.9); no entanto, um excesso destes radicais pode reduzir a velocidade da degradação, o que pode estar ligado tanto à competitividade entre o vapor de água e os reagentes ou compostos intermediários pela adsorção na superfície do catalisador quanto à redução da incidência e penetração de fótons devido a maior quantidade de moléculas de água presentes no sistema (FU *et al.*, 1996; ROCHETTO e TOMAZ, 2015). Assim, uma faixa ótima de umidade deve ser encontrada e mantida no meio onde a fotocatalise ocorre. Para Rochetto (2012), operando com baixas concentrações iniciais, a faixa de umidade adequada está entre 10 e 90%. Como os radicais hidroxila são consumidos nas reações é importante que sejam continuamente repostos, reidratando o sistema.

Já a temperatura não tem se mostrado um parâmetro relevante para este tipo de processo, desde que se opere com baixas concentrações iniciais dos compostos orgânicos (FU *et al.*, 1996; ROCHETTO e TOMAZ, 2015; MAMAGHANI, HAGHIGHAT e LEE, 2017). Por ser ativada através de fótons, a fotocatalise dispensa o uso de energia adicional como seria preciso em uma reação de combustão, por exemplo, permitindo sua operação em temperatura ambiente. Os trabalhos de Hewer (2006) e de Rochetto (2012) indicam que entre 15 e 80 °C a velocidade das reações de degradação independe da temperatura devido à baixa energia de adsorção deste intervalo.

No que diz respeito à concentração inicial de COV, ao operar com baixos valores (abaixo de 300 ppmv) os demais parâmetros que afetam o processo são mais facilmente controláveis e as reações de fotocatalise ocorrem com maior eficiência, em geral uma cinética de primeira ordem é detectada nestes casos. Já para valores elevados de concentração inicial dos compostos (acima de 1000 ppmv) a fotodegradação tem sua velocidade reduzida e parâmetros como a temperatura, por exemplo, passam a ser mais significantes (ALBERICI, 1996; ROCHETTO, 2012).

Apesar da teoria da fotocatalise heterogênea já ter sido exaustivamente estudada e do aumento do número de pesquisas na área, o *scale up* deste conhecimento para uma tecnologia comercializável ainda enfrenta grandes desafios.

2.4.1 Dióxido de titânio

Diversos materiais semicondutores podem ser empregados como catalisadores na fotocatalise heterogênea. Em geral são utilizados óxidos de metais que podem ser divididos em três categorias: (I) dióxido de titânio; (II) óxido de zinco; e (III) outros óxidos metálicos, como óxido de vanádio, trióxido de tungstênio, óxido de molibdênio, óxido de índio, óxido de cério, e outros óxidos de ferro. Compostos não oxigenados também já foram reportados como sulfeto de cádmio, sulfeto de zinco, telureto de cádmio e outros (CHAN *et al.*, 2011; ROCHETTO, 2012).

Contudo, o catalisador mais empregado para estas reações e já conhecido há bastante tempo é o dióxido de titânio (TiO_2), também chamado de titânia. Trata-se de um pó particulado branco com energia de *band gap* de 3,2 eV, que pode ser excitado eletronicamente pela irradiação ultravioleta (HEWER, 2006). A titânia apresenta comprovada fotoatividade e estabilidade química, elevada área superficial, é quimicamente inerte e possui natureza atóxica (especialmente na forma aglomerada das nanopartículas), sendo empregada comumente em pigmentos, cosméticos e protetores solares. Pode ser utilizada em temperatura e pressão ambiente e seu custo é relativamente baixo quando comparado a outros materiais semicondutores (DAROUX *et al.*, 1985; ALBERICI, 1996; ANDREOZZI *et al.*, 1999; MAMAGHANI, HAGHIGHAT e LEE, 2017).

O TiO_2 é encontrado na natureza em três formas alotrópicas: duas tetragonais e mais abundantes (anatase e rutilo) e uma ortorrômbica e menos comum (bruquita). Devido às diferenças estruturais cada forma possui densidades e bandas eletrônicas diferentes, o que modifica sua fotoatividade; a fase anatase, por exemplo, é a mais fotoativa e, portanto mais utilizada na fotocatalise heterogênea. Para melhorar a eficácia do dióxido de titânio, diversas modificações têm sido investigadas, como por exemplo, a adição de metais de transição, de metais nobres ou até mesmo de não metais e sua combinação com outros semicondutores. Como os POA são baseados nas reações superficiais facilitadas pela formação de radicais reativos, sua eficácia pode ser intensificada mediante a manipulação de parâmetros como tamanho e estrutura dos poros, controle de formas e reestruturação das facetas expostas à irradiação e outras maneiras de aumentar a área superficial catalítica e a pré-adsorção na superfície (HEWER, 2006; HE *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2015; FUJIMOTO *et al.*, 2017; BOYJOO *et al.*, 2017).

2.4.2 Materiais de suporte do catalisador e métodos de recobrimento

Quanto à formação da camada catalítica em um reator para uso em fotocatalise heterogênea, quando se utilizam catalisadores em pó, como, por exemplo, o dióxido de titânio, é possível fabricar o próprio filme de TiO_2 ou revestir um material de suporte. O revestimento de um suporte é a estratégia mais prática e menos custosa, além de ser aplicável a maiores áreas superficiais possibilitando o uso em equipamentos mais robustos para tratamento de maior vazão de poluentes.

A seleção de um material de suporte para o revestimento catalítico pode impactar de forma relevante na eficiência da fotocatalise heterogênea, principalmente quando é feita a imobilização de fotocatalisadores em pó. O material de suporte deve permitir forte aderência do catalisador e fornecer adequadas propriedades de transmissão de luz para que a ativação catalítica seja facilitada.

Vários materiais têm sido utilizados como suporte para o dióxido de titânio como fibras, membranas, cerâmicas, vidro, metal, argilas e outros, contudo a utilização de materiais inertes e isentos de sofrerem reações de oxirredução como o quartzo ou o vidro mostraram melhores resultados (FERNÁNDEZ *et al.*, 1995; SHAN, GHAZI e RASHID, 2010; MAMAGHANI, HAGHIGHAT e LEE, 2017).

Os principais métodos de imobilização do catalisador em um suporte são: sol gel, térmico, deposição química de vapor, camada sobre camada e métodos de eletrodeposição. Cada um deles tem suas particularidades, vantagens e desvantagens.

O método camada sobre camada (LBL, do inglês *Layer-by-Layer*) usa duas soluções coloidais precursoras com cargas eletrostáticas opostas mergulhando ou pulverizando diversas vezes o suporte até que seja obtida a espessura desejada da camada catalítica. O catalisador adere ao suporte eletrostaticamente gerando camadas mecanicamente estáveis. Neste método, a espessura do catalisador pode ser facilmente controlada e as partículas estão bem dispersas dentro da matriz porosa, proporcionando uma área de superfície elevada. Não são necessárias elevadas pressões ou temperaturas de calcinação o que impede a deterioração das formas alotrópicas mais sensíveis (MEILLE, 2006; KROGMAN *et al.*, 2008; SHAN, GHAZI e RASHID, 2010; BOYJOO *et al.*, 2017). O método LBL oferece uma forma eficaz de deposição do catalisador ao suporte com obtenção de camadas espessas, uniformes e possíveis de serem aplicadas em grandes áreas de material.

2.4.3 Fontes de irradiação e uso de luz UV

Para que as reações fotocatalíticas ocorram, a faixa de comprimento de onda emitida pela fonte de irradiação deve ser compatível com o espectro de absorção do catalisador escolhido. No caso do dióxido de titânio a energia de *band gap* está em torno de 3,2 eV, assim seus elétrons serão excitados por fótons com energia maior do que isso e portanto provenientes de radiações com comprimento de onda menores do que 384 nm (HEWER, 2006). Na Figura 2.2 observa-se o espectro eletromagnético com a faixa de ativação do TiO_2 e valores de energia dos fótons emitidos por alguns comprimentos de onda de interesse.

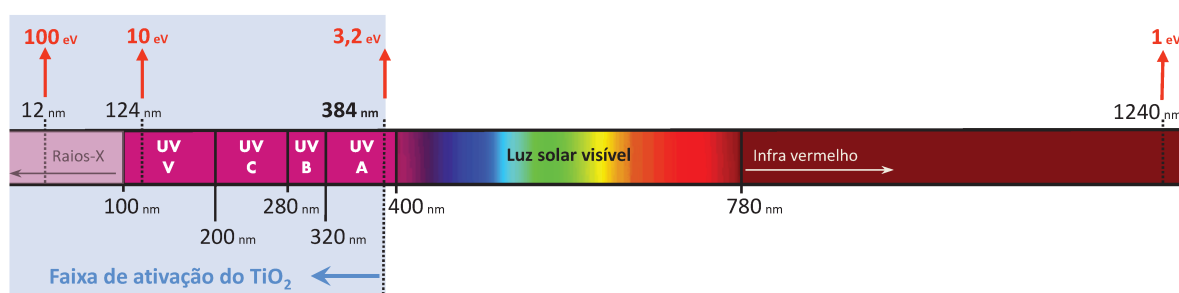


Figura 2.2 – Espectro eletromagnético.

Observa-se que o TiO_2 é excitado facilmente por quase toda a faixa de comprimentos de onda provenientes da região do UV (que vai de 100 a 400 nm) e possui energia acima de 3,2 eV, o que torna a utilização deste tipo de radiação adequada para as reações fotocatalíticas. Por outro lado, a região da luz visível (que vai de 400 a 780 nm) não está na faixa do espectro que pode ativar a titânia, portanto para utilizá-lo em combinação com a luz solar nos processos de fotocatalise é preciso modificar a energia de *band gap* do dióxido de titânio. Isso pode ser feito através da modificação estrutural do catalisador adicionando-se a ele metais ou outros elementos (CHEN *et al.*, 1999; FUJIMOTO *et al.*, 2017; SILVEIRA, 2017).

Alguns pesquisadores reportaram que mesmo dentro do espectro eletromagnético correspondente à radiação UV, comprimentos de onda menores (e, portanto com maior energia) foram mais efetivos na degradação fotocatalítica do que comprimentos de onda maiores (MATTHEWS e McEVOY, 1992; HOFSTADLER *et al.*, 1994; PUMA e YUE, 2002). Isso pode ser explicado pela maior facilidade de penetração da radiação mais energética nos poros do catalisador.

2.5 Estado da arte e design de reatores fotocatalíticos em fase gasosa

A fotodegradação catalítica de COV já foi amplamente estudada para soluções aquosas, nas quais contaminantes perigosos são removidos pela oxidação foto-assistida purificando a água (PERAL e OLLIS, 1992). Estudos de degradação de COV em fase gasosa eram menos comuns nas décadas passadas, no entanto este número tem crescido devido às necessidades de purificar o ar *indoor* e *outdoor*.

Diversos grupos de estudo têm trabalhado em diferentes maneiras de melhorar este processo, tais como: aprimorar o desempenho do suporte catalítico e dos métodos de impregnação de catalisadores (FERNÁNDEZ *et al.*, 1995; MEILLE, 2006; SHAN, GHAZI e RASHID, 2010; MAMAGHANI, HAGHIGHAT e LEE, 2017); modificar os catalisadores habituais, adicionando metais ou não-metais para reduzir a taxa de recombinação, acoplando semicondutores de diferentes níveis de energia ou alterando sua estrutura para melhorar propriedades distintas (CHEN *et al.*, 1999; HE *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2015; FUJIMOTO *et al.*, 2017; MAMAGHANI, HAGHIGHAT e LEE, 2017; SILVEIRA, 2017); e adicionar agentes oxidantes, como o ozônio gasoso, que ajuda a uma formação mais rápida de radicais na fase fluida (ZHANG e LIU, 2004; HUANG e LI, 2011; HUANG *et al.*, 2009).

Alguns pesquisadores analisaram os efeitos de fatores de operação como umidade, concentração de COV, temperatura e pressão de oxigênio (OBEE e BROWN, 1995; FU *et al.*, 1996; DRIESSEN *et al.*, 1998; ROCHETTO e TOMAZ, 2015; MAMAGHANI, HAGHIGHAT e LEE, 2017) e outros fizeram abordagens envolvendo rendimento quântico e eficiência fotônica, limitações de transferência de massa, parâmetros cinéticos e modelagem usando fluidodinâmica computacional (ZHANG e LIU, 2004; ZHANG e ANDERSON, 2013; BOYJOO, ANG e PAREEK, 2013; CORBEL *et al.*, 2014; VERBRUGGEN, LENAERTS e DENYS, 2015).

No entanto, não há muitos relatos de pesquisas com a finalidade de desenvolver reatores fotocatalíticos projetados para aplicações gasosas industriais aliando eficiência técnica e viabilidade econômica. As poucas propostas de reator em escala relatadas na literatura ainda apresentam alguns obstáculos a serem superados, como baixas conversões de COV, limitações de transporte de massa, desativação do catalisador e tempos espaciais elevados (dezenas ou centenas de minutos) necessários para realizar a fotodegradação (IMBERDORF *et al.*, 2007; PAZ, 2010; ROCHETTO e TOMAZ, 2015; BOYJOO *et al.*, 2017).

É importante notar que um reator fotocatalítico capaz de operar industrialmente deve funcionar com alta eficiência de degradação especialmente para vazões de trabalho elevadas, o que significa tempos espaciais baixos. Diminuir o tempo espacial no sistema é essencial para reduzir o tamanho do equipamento, principalmente quando este se destina à utilização industrial. Assim sendo, ainda existe uma lacuna entre as pesquisas teóricas em fotocatalise heterogênea para degradação de COV em fase gasosa e as suas possíveis aplicações industriais.

Segundo diversos autores como Alberici (1996), Nogueira e Jardim (1998), Imoberdorf e colaboradores (2007) e Paz (2010), apesar do alto potencial de aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento dos COV, um dos grandes desafios para sua implantação em larga escala é o desenvolvimento (e a otimização) de reatores fotocatalíticos em escala industrial, no qual uma interface com a engenharia faz-se necessária. Os estudos de parâmetros de projetos de reatores nessa área são escassos e dificilmente visam fornecer informações úteis para realização do *scale up* dos equipamentos pilotos para a fase industrial.

O projeto de reatores fotocatalíticos deve considerar um design que tenha elevada área superficial catalítica, contudo é igualmente importante que haja a melhor interação possível entre o catalisador, o COV e a radiação para um bom desempenho. Alguns exemplos de geometrias de reatores fotocatalíticos disponíveis na literatura são: placa plana, placa ondulada, multi-placas, leito empacotado fixo, leito fluidizado, monolítico, fluxo anular e fluxo multi-anular (BOYJOO *et al.*, 2017), conforme brevemente relatados abaixo:

- Reatores do tipo placa – não são capazes de tratar gases à altas vazões, por isso, não são comercializáveis; no entanto, eles são de grande importância em estudos de determinação de parâmetros cinéticos.
- Reatores de leito empacotado fixo – são de simples construção e podem obter alta conversão por unidade de massa de catalisador, contudo apresentam elevados gradientes de radiação radial o que gera variabilidade no processo; outra desvantagem é a sua manutenção que pode ser difícil.
- Reatores de leito fluidizado – permitem alta conversão e baixa queda de pressão, porém são difíceis de controlar e tendem a sofrer perdas de catalisador por arraste, o que significa que é necessário substituir o catalisador periodicamente ou adicionar um equipamento que possa separar e retornar o catalisador arrastado de volta para o reator, como um ciclone, por exemplo.

- Reatores do tipo monolítico – são compactos e têm as mesmas vantagens dos de leito fluidizado, entretanto a intensidade da luz diminui rapidamente através do material monolítico; isso pode ser resolvido pelo uso de fibras ópticas individuais passando por cada bloco, o que ainda é um desafio devido ao pequeno tamanho dos poros desses materiais.

- Reatores de fluxo anular – são também bastante utilizados para calcular parâmetros cinéticos, apresentam boa distribuição radial da luz emitida pela lâmpada centralizada em seu interior e apresentam alta conversão de COV, contudo em geral necessitam de altos tempos espaciais para tratar os gases, portanto a capacidade ainda é insuficiente para aplicações industriais.

Cada projeto e geometria de reator têm suas características, vantagens e desvantagens. Alguns tipos de reatores são mostrados na Figura 2.3:

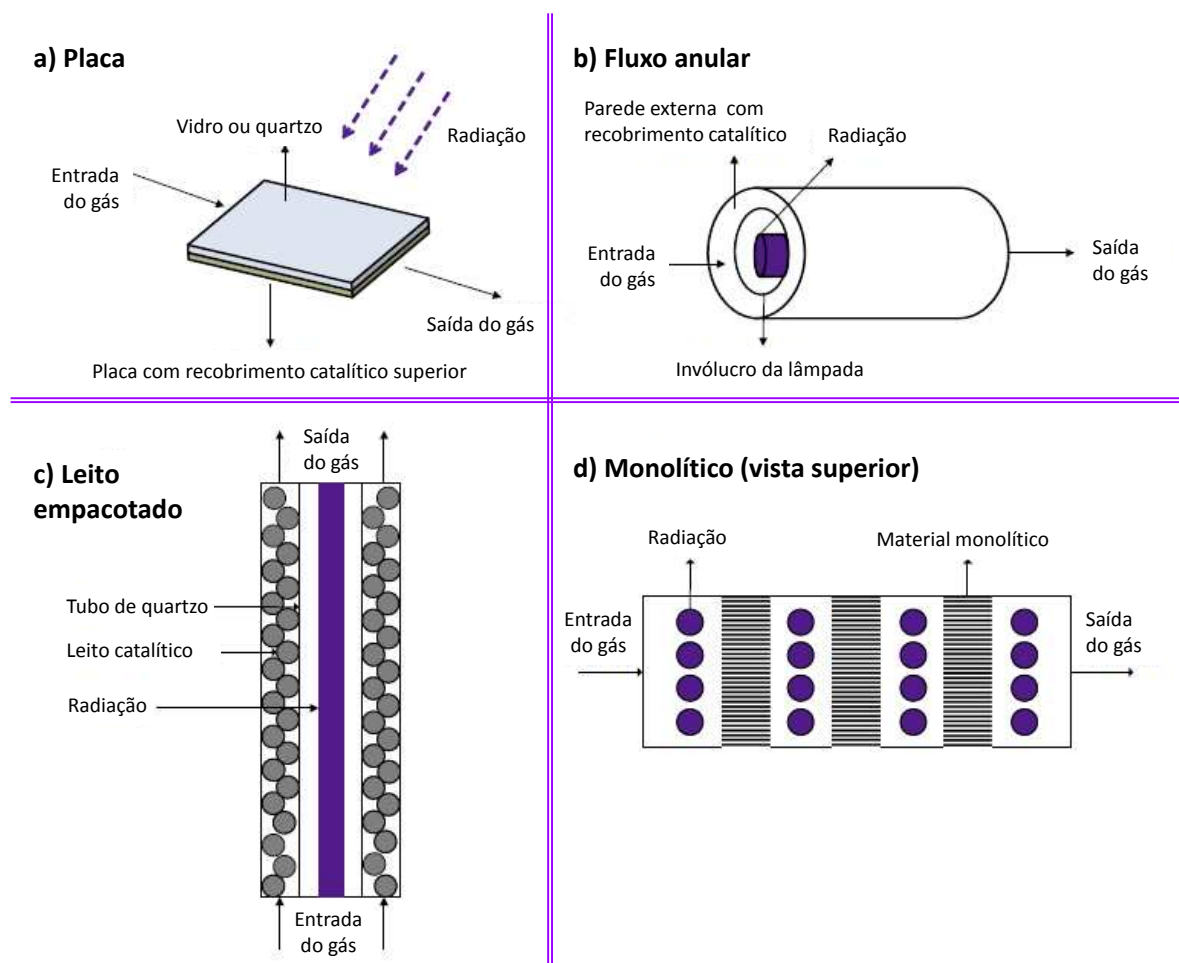


Figura 2.3 – Alguns tipos de reatores fotocatalíticos para tratamento de compostos em fase gasosa. Fonte: Adaptada de BOYJOO *et al.*, 2017.

Sobre os fatores de engenharia que podem ser aprimorados em reatores fotocatalíticos, Lee e colaboradores (2012) mostraram que uma simples alteração de design mecânico para reatores anulares, reposicionando a entrada dos gases em uma única corrente tangente, apresentou melhor desempenho fotocatalítico quando comparado ao reator base com entrada normal, ou a um reator com defletor de seis aletas na entrada. Os autores atribuíram essa melhora ao fluxo em espiral formado sobre a parede catalítica, que aumentou o tempo de contato entre os poluentes e a superfície recoberta com catalisador. Destailats e colaboradores (2012) também concluíram que o tempo de contato é um parâmetro crítico a ser considerado ao investigar o desempenho de reatores fotocatalíticos em condições realistas (isto é, câmara grande, misturas de gases e baixas concentrações de poluentes).

Para aprimorar o design de reatores monolíticos, Singh, Salvadó-Estivill e Li Puma (2007) desenvolveram um fator de eficiência fotônica total para a máxima absorção de fótons; este fator era dependente somente de parâmetros adimensionais de design do reator monolítico, e a partir dele os pesquisadores determinaram a proporção ótima do material monolítico, a melhor relação lâmpada/comprimento e a distância ótima do material monolítico até a lâmpada.

Em uma abordagem mais avançada, pesquisas recentes avaliaram a combinação da fotocatalise heterogênea com o plasma não térmico, uma tecnologia que pode gerar elétrons de alta energia a partir de uma fonte inicial pouco energética. Estes elétrons de alta energia são capazes de ionizar as moléculas de gás produzindo espécies quimicamente ativas. Os estudos mostraram uma sinergia entre os fenômenos, ou seja, o efeito combinado foi maior do que a soma dos efeitos individuais e, portanto, significativamente melhoraram a oxidação de poluentes no tratamento de ar contaminado com COV (ASSADI *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2014).

Assim, ainda é necessário desenvolver projetos de reatores que apresentem características de engenharia favoráveis às reações fotocatalíticas: elevadas conversões de COV, uso ótimo da radiação incidente, baixa queda de pressão, baixos tempos espaciais, tamanho compacto, fácil manutenção e pouca ou nenhuma perda de catalisador (BOYJOO *et al.*, 2017). Além disso, investigar os parâmetros de projeto para reatores fotocatalíticos objetivando o *scale up* de equipamentos pilotos para nível industrial é de suma importância.

2.6 Balanço de massa de um reator PFR

Para um reator PFR (*Plug Flow Reactor*) com escoamento pistonado (ou seja, sem variação de propriedades no sentido radial), o fluido tem sua composição variando ao longo do comprimento do reator, portanto pode-se fazer um balanço de massa em um elemento diferencial de volume dV , representado pela Figura 2.4 e pelas equações 2.10 e 2.11:

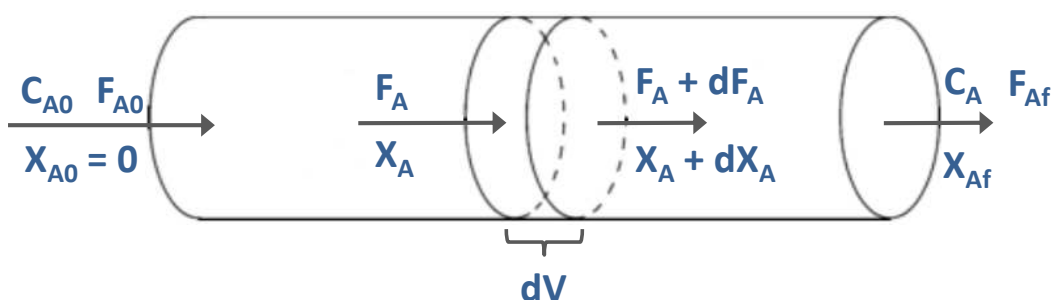


Figura 2.4 – Balanço de massa para reator PFR.

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A).dV \quad (2.10)$$

$$-dF_A = (-r_A).dV \quad (2.11)$$

Sendo:

F_A = corrente de entrada = vazão molar (mol/min)

$F_A + dF_A$ = corrente de saída = vazão molar (mol/min)

$(-r_A).dV$ = consumo do componente A pela reação = taxa da reação (mol de A que reage/min.m³ de fluido) x volume do elemento (m³)

O termo de acúmulo foi considerado nulo por se tratar de um sistema em pseudo estado estacionário. Considerou-se também que a mistura no sentido radial é extremamente rápida, de modo que em cada camada de fluido a temperatura, pressão e composição sejam uniformes; que não existe mistura no sentido longitudinal e que todos os elementos de volume se movem com a mesma velocidade. Sendo X_A a fração convertida do componente A (ou seja, a conversão), temos:

$$dF_A = d(F_{A0}(1 - X_A)) = -F_{A0}dX_A \quad (2.12)$$

E substituindo a equação 2.12 na equação 2.11 temos a equação de balanço de massa para o componente A em uma seção diferencial do reator de volume dV (equação 2.13):

$$F_{A0}dX_A = (-r_A) \cdot dV \quad (2.13)$$

A equação pode ser integrada para todo o reator, sendo a vazão de entrada (F_{A0}) constante e a taxa da reação ($-r_A$) dependente da conversão, equação 2.14:

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (2.14)$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (2.15)$$

O termo à esquerda da equação 2.15 pode ser reescrito utilizando-se o chamado tempo espacial (τ), este parâmetro é a medida mais apropriada para o desempenho de reatores que operam em sistemas contínuos (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2006). O tempo espacial (equação 2.16) é definido como o tempo necessário para tratar um volume de alimentação, ou seja, um volume do reator:

$$\tau = \frac{V}{Q_0} = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} \quad (2.16)$$

Sendo:

V = volume do reator (m^3)

Q_0 = vazão volumétrica de alimentação (m^3/min)

C_{A0} = concentração molar de entrada do componente A (mol/m^3)

F_{A0} = vazão molar de alimentação do componente A (mol/min)

Combinando as equações 2.15 e 2.16 tem-se:

$$\frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (2.17)$$

Para sistemas com densidade de fluido constante (reações com líquidos, ou reações gasosas isotérmicas e com número não variável de mols) utiliza-se:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (2.18)$$

$$dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A0}} \quad (2.19)$$

Em que C_A é a concentração molar de saída do componente A (mol/m³), portanto, a equação 2.17 pode ser expressa em termos de concentrações:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = -\frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (2.20)$$

$$\tau = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (2.21)$$

As equações 2.15, 2.17, 2.20 e 2.21 escritas em termos de conversão ou de concentração permitem relacionar quatro importantes parâmetros: a taxa de reação, a extensão da reação, o volume do reator e a taxa de alimentação. Isto possibilita encontrar um deles que seja desconhecido a partir dos outros três.

2.7 Ajuste de modelos cinéticos

Modelos cinéticos visam descrever os fenômenos decorrentes em uma reação ou em um sistema de reações químicas de forma quantitativa e qualitativa. O estudo da cinética é crucial para analisar como essas reações ocorrem, investigar suas etapas elementares e mecanismos, além de possibilitar a determinação da constante de velocidade absoluta para a reação ou suas etapas (ALBUQUERQUE, 2013). Esta determinação é feita avaliando-se a dependência da velocidade em relação a cada componente de uma dada reação através de curvas de concentração versus tempo.

Diversos modelos cinéticos foram desenvolvidos, testados e representam adequadamente numerosos sistemas existentes, contudo, os mecanismos envolvidos nos processos de fotodegradação catalítica de compostos orgânicos voláteis são bastante complexos e ainda pouco investigados. Além da dificuldade de se levar em conta todos os parâmetros que afetam a degradação (por exemplo, quantidade de sítios ativos disponíveis no catalisador, intensidade e alcance da fonte de irradiação nestes sítios, área catalítica efetivamente iluminada, resistência à transferência de massa, presença de umidade, taxa de recombinação interna de elétrons e lacunas no semicondutor, natureza molecular do composto, entre outras), ainda devem ser considerados os processos de adsorção que ocorrem antes e depois das reações químicas na superfície do catalisador e envolvem um equilíbrio entre o fluido e as espécies adsorvidas (ZHAO e YANG, 2003).

Assim, por ser difícil desenvolver modelos exatos para representar essas reações, muitos autores utilizam simplificações, como o modelo cinético de primeira ordem ou ainda o modelo de Langmuir-Hinshelwood que inclui o fenômeno da adsorção (ZHANG e LIU, 2004; ZHANG e ANDERSON, 2013; ROCHETTO e TOMAZ, 2015; VERBRUGGEN, LENAERTS e DENYS, 2015; FUJIMOTO *et al.*, 2017; SILVEIRA, 2017).

Considerando-se uma reação irreversível monomolecular de primeira ordem, ocorrendo a volume constante, pode-se determinar a expressão cinética para a taxa de consumo do componente A (r_A), ou taxa de reação, dada em mol/min.m³:

$$r_A = -k' C_A \quad (2.22)$$

Sendo:

k' = constante para modelo cinético de primeira ordem (min⁻¹)

dt = elemento diferencial de tempo (-)

Substituindo-se a equação 2.22 na equação 2.21, tem-se:

$$\tau = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k' C_A} \quad (2.23)$$

$$\tau = - \frac{1}{k'} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} \quad (2.24)$$

Integrando nos devidos limites de concentração inicial e final do componente A e reorganizando os termos, tem-se:

$$\tau \cdot k' = -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (2.25)$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k' \cdot \tau \quad (2.26)$$

Assim, a partir de dados experimentais coletados é possível plotar uma curva de $\ln(C_{A0}/C_A)$ em função de τ , obtendo-se o valor da constante cinética de primeira ordem (k') através do coeficiente angular da reta.

2.7.1 Determinação da etapa limitante em processos fotocatalíticos

Enquanto que para reatores em fase líquida a taxa de transferência de massa dos reagentes para a superfície do catalisador é muito grande e não limitante, esta pode ser de suma importância no caso de reatores em fase gasosa, especialmente quando se utiliza o catalisador suportado em uma fase inerte (LIN, RAVIKRISHNA e VALSARAJ, 2002; BOUZAZA, VALLET e LAPLANCHE, 2006). Geralmente para reatores com catalisador imobilizado, a área de superfície do catalisador é reduzida, portanto, os reagentes precisam percorrer distâncias mais longas antes de atingir os locais fotocataliticamente ativos, o que resulta em limitações de transferência de massa. A transferência de massa é conduzida por um gradiente em potencial químico ou por gradientes de convecção dentro dos reatores (TURCHI e OLLIS, 1988; TOKODE *et al.*, 2017).

No reator tubular contínuo é importante analisar qual é a etapa limitante, se a transferência de massa ou a cinética da reação. Os balanços de massa nas fases sólida e gasosa para reator contínuo no estado estacionário são dados por:

$$\text{Fase gasosa: } u \frac{\partial C}{\partial z} + k_m a_v (C - C_s) = 0 \quad (2.27)$$

$$\text{Fase sólida: } k_m a_v (C - C_s) = k \frac{K C_s}{1 + K C_s} \quad (2.28)$$

Sendo:

u = velocidade do gás no reator (m/min)

C = concentração no seio da fase gasosa (mol/m³)

C_s = concentração próxima à superfície fotocatalítica (mol/m³)

z = posição axial no reator (m)

k_m = coeficiente de transferência de massa da superfície do gás para o catalisador (m/min)

a_v = área de catalisador efetiva total por unidade de volume do reator (m²/m³)

k = constante cinética da taxa de reação (mol/l.min)

K = constante de adsorção de Langmuir-Hinshelwood (l/mol)

Na equação 2.28 assumiu-se o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para a reação de fotodegradação dos COV, abordagem frequentemente utilizada na literatura (MILLS e LEHUNTE, 1997; LIN, RAVIKRISHNA e VALSARAJ, 2002; BOUZAZA, VALLET e LAPLANCHE, 2006; ROCHETTO e TOMAZ, 2015; FUJIMOTO *et al.*, 2017). Usualmente é possível assumir para baixas concentrações (C_s) que $KC_s \ll 1$, portanto a equação 2.28 fica:

$$\text{Fase sólida: } k_m a_v (C - C_s) = k K C_s \quad (2.29)$$

A equação 2.30 reapresenta a equação 2.27 considerando que a concentração deve variar somente no eixo z (no comprimento do reator) em uma quantidade infinitesimal e tendo o valor de C_s substituído por aquele isolado na equação 2.29. As equações seguintes (2.30 a 2.38) mostram o rearranjo dos termos e a integração para o reator com comprimento variando de 0 a L considerando-se a variação da concentração no seio da fase gasosa entre os limites de C_0 a C_s :

$$u \frac{dC}{dz} + k_m a_v \left(C - \frac{k_m a_v C}{k_m a_v + k K} \right) = 0 \quad (2.30)$$

$$u \frac{dC}{dz} + k_m a_v C = k_m a_v \frac{k_m a_v C}{(k_m a_v + k K)} \quad (2.31)$$

$$\frac{u}{k_m a_v} \frac{dC}{dz} = \frac{k_m a_v C}{(k_m a_v + k K)} - C \quad (2.32)$$

$$\frac{u}{k_m a_v} \frac{dC}{dz} = \frac{k_m a_v C - k_m a_v C_0 - kKC}{(k_m a_v + kK)} \quad (2.33)$$

$$\frac{u}{k_m a_v} dC = \frac{-kKC}{(k_m a_v + kK)} dz \quad (2.34)$$

$$\frac{u}{kKC} dC = \frac{-k_m a_v}{(k_m a_v + kK)} dz \quad (2.35)$$

$$\frac{u}{kK} \int_{C_0}^{C_s} \frac{1}{C} dC = \frac{-k_m a_v}{(k_m a_v + kK)} \int_0^L dz \quad (2.36)$$

$$\frac{u}{kK} ((\ln C_s) - (\ln C_0)) = \frac{-k_m a_v}{(k_m a_v + kK)} (L - 0) \quad (2.37)$$

$$\ln \left(\frac{C_s}{C_0} \right) = - \frac{L k_m a_v kK}{u(k_m a_v + kK)} \quad (2.38)$$

A equação 2.38 reduz-se à equação para o modelo cinético de primeira ordem (equação 2.26) se a concentração (C_s) for considerada igual ao valor da concentração de saída, se a concentração (C_0) for considerada igual à concentração de alimentação do gás, se a razão (L/u) for substituída pelo tempo espacial (τ) e sendo a constante (k^*) definida como constante cinética aparente da taxa de reação, dada em unidade inversa ao tempo (s^{-1} , por exemplo):

$$k^* = \frac{k_m a_v kK}{(k_m a_v + kK)} \quad (2.39)$$

A constante cinética aparente da taxa de reação k^* é um parâmetro de simplificação e pode ser rearranjado na equação 2.40 para permitir observar-se que leva em consideração tanto a taxa da reação na superfície do catalisador, o primeiro termo à direita da equação 2.40, quanto a resistência à transferência de massa do reagente para a superfície fotocatalítica, o segundo termo à direita da equação 2.40 (TURCHI e OLLIS, 1988; LIN, RAVIKRISHNA e VALSARAJ, 2002; BOUZAZA, VALLET e LAPLANCHE, 2006):

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{kK} + \frac{1}{k_m a_v} \quad (2.40)$$

Outra definição é o número de Damköhler (Da), um número adimensional para reações catalíticas heterogêneas que obedecem à equação de Langmuir-Hinshelwood, representa a razão entre a taxa de reação heterogênea e a taxa de transferência de massa:

$$Da = \frac{\text{Taxa de reação}}{\text{Taxa de transferência de massa}} \quad (2.41)$$

$$Da = k' C_{A0}^{n-1} \tau \quad (2.42)$$

Em que n é a ordem da reação; portanto para uma reação de primeira ordem ($n = 1$), o número de Damköhler independe da concentração inicial de COV e se reduz à multiplicação da constante cinética pelo tempo espacial. Um número de Damköhler acima da unidade indica que a escala de tempo da difusão do COV é menor do que a da cinética da reação, portanto, o processo geral é limitado pela transferência de massa; para um número de Damköhler inferior a unidade o processo sofre limitações devido à cinética da reação (TOKODE *et al.*, 2017).

Na Figura 2.5 pode-se observar a conversão (X) de um reagente em uma simples reação de decomposição com ordem variando de $n = 1$ a $n = 5$ em função do inverso do número de Damköhler ($1/Da$). A linha vermelha representa a reação de primeira ordem, a linha laranja a reação de segunda ordem, e assim por diante.

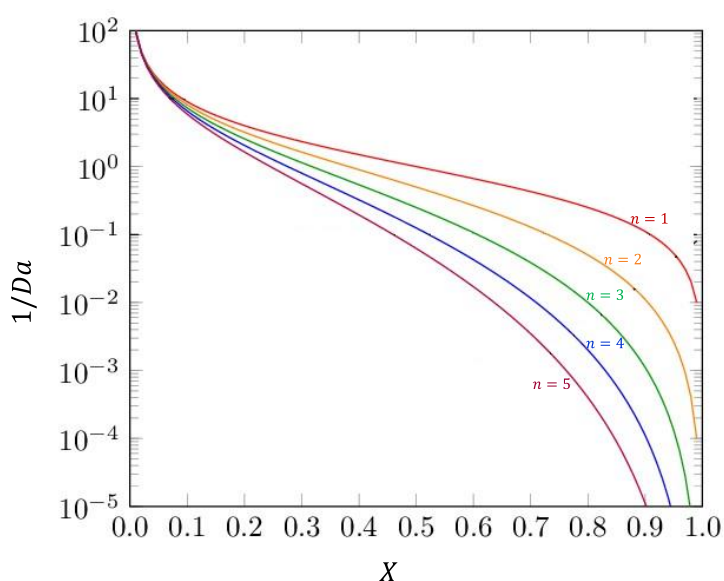


Figura 2.5 – Conversão em função do inverso do número de Damköhler para reações de decomposição simples com ordem de $n = 1$ a $n = 5$. Fonte: Adaptada de OLLODART, 2016.

O valor de Da também fornece uma estimativa rápida do grau de conversão que pode ser alcançado nas reações. Como regra geral, quando $Da < 0,1$ as conversões alcançadas são menores do que 10%, e quando $Da > 10$, esperam-se conversões maiores que 90% (FOGLER, 2006).

Supondo-se que a transferência de massa não seja a etapa limitante e negligenciando-se o efeito de possíveis subprodutos ou produtos intermediários gerados, a taxa de degradação do COV em um reator PFR em estado estacionário pode ser expressa pela soma das equações 2.27 e 2.28, ou seja:

$$u \frac{dC}{dz} + \frac{kKC}{1+KC} = 0 \quad (2.43)$$

Segue nas equações 2.44 a 2.51 o rearranjo dos termos e a integração na interface para o reator de comprimento variável de 0 a L considerando-se a integral com os limites de C_0 a C_s :

$$u \frac{dC}{dz} = -\frac{kKC}{1+KC} \quad (2.44)$$

$$-\frac{1+KC}{kKC} dC = \frac{1}{u} dz \quad (2.45)$$

$$-\frac{1}{kK} \left(\frac{1}{C} + K \right) dC = \frac{1}{u} dz \quad (2.46)$$

$$-\frac{1}{kK} \int_{C_0}^{C_s} \left(\frac{1}{C} + K \right) dC = \frac{1}{u} \int_0^L dz \quad (2.47)$$

$$-\frac{1}{kK} \left((\ln C_s) - (\ln C_0) \right) + K(C_s - C_0) = \frac{1}{u} (L - 0) \quad (2.48)$$

$$-\ln \left(\frac{C_s}{C_0} \right) - K(C_s - C_0) = \frac{kKL}{u} \quad (2.49)$$

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_s} \right) + K(C_0 - C_s) = \frac{kKL}{u} \quad (2.50)$$

$$\frac{\ln \left(\frac{C_0}{C_s} \right)}{(C_0 - C_s)} = \frac{kKL}{(C_0 - C_s)u} - K \quad (2.51)$$

E substituindo-se L/u por τ , tem-se:

$$\frac{\ln\left(\frac{C_0}{C_s}\right)}{(C_0 - C_s)} = kK \frac{\tau}{(C_0 - C_s)} - K \quad (2.52)$$

Baseado na equação 2.52 é possível testar se o modelo de LH é válido para um sistema construindo-se uma curva de: $\frac{\ln(C_0/C_s)}{(C_0 - C_s)}$ versus $\frac{\tau}{(C_0 - C_s)}$, que deve ter um comportamento linear. O coeficiente linear de tal curva indicará o valor da constante K e o coeficiente angular indicará o valor de kK . Uma comparação entre os valores de kK e k' pode ser realizada, permitindo a análise do efeito da resistência à transferência de massa nas reações de fotodegradação de COV.

2.7.2 Análise da transferência de massa

As reações catalíticas heterogêneas resultam de vários processos físicos e químicos que devem ocorrer na sequência apropriada (HILL, 2014). Alguns autores (HOUGEN e WATSON, 1947; HILL, 2014) definiram as sete etapas seguintes em uma escala molecular, esquematizadas na Figura 2.6:

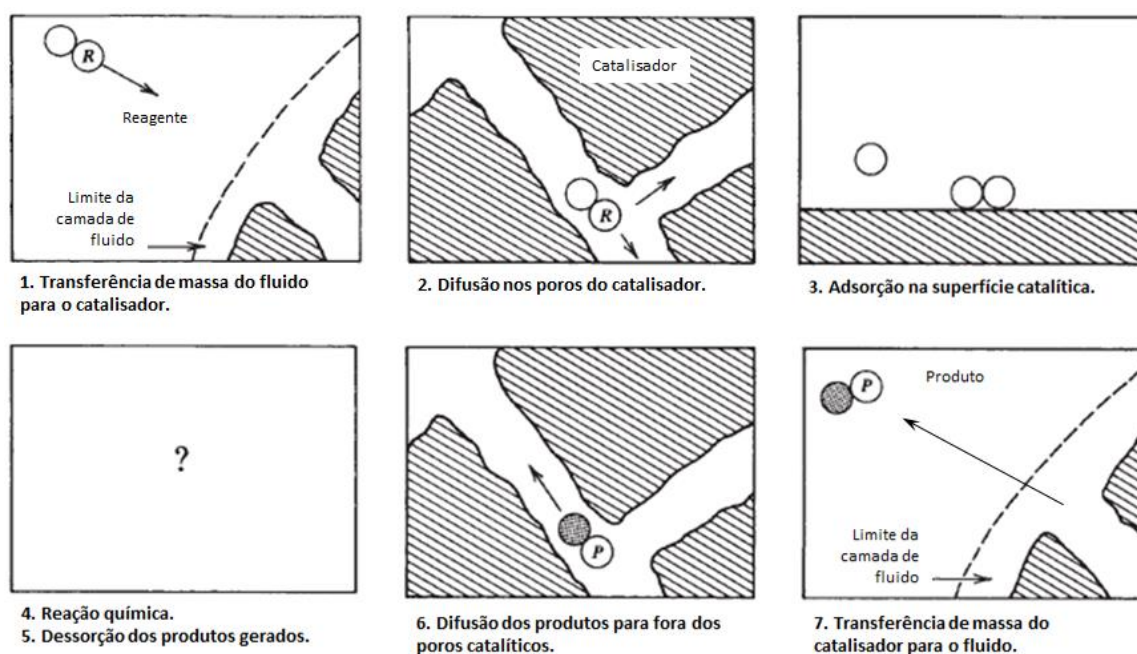


Figura 2.6 – Representação esquemática de reação catalítica heterogênea em um catalisador poroso. Fonte: Adaptada de HILL, 2014.

1. Transferência de massa dos reagentes do seio do fluido para a superfície externa da partícula de catalisador;
2. Difusão molecular e/ou difusão de Knudsen dos reagentes da superfície externa da partícula de catalisador para o interior do poro catalítico;
3. Adsorção (química) de pelo menos um dos reagentes na superfície do catalisador;
4. Reação na superfície (que pode envolver várias etapas);
5. Dessorção de espécies quimicamente adsorvidas da superfície do catalisador;
6. Transferência de produtos do interior dos poros catalíticos para a superfície externa do catalisador por difusão molecular e/ou difusão de Knudsen;
7. Transferência de massa dos produtos da superfície externa da partícula para o seio do fluido.

Para catalisadores não porosos os passos 2 e 6 estão ausentes. As etapas 1, 2, 6 e 7 abordam processos físicos, enquanto as etapas 3, 4 e 5 tratam de processos com caráter químico. As velocidades ou taxas de cada etapa dependem de vários fatores além dos perfis de concentração dos reagentes e produtos.

Os passos 1 e 7 que envolvem transferência de massa são bastante dependentes das características do escoamento do fluido, ou seja, de parâmetros como velocidade mássica da corrente, tamanho das partículas, e características difusionais das várias espécies moleculares presentes. Essas etapas limitam a taxa global observada apenas quando a reação catalítica é muito rápida e a transferência de massa é lenta. Assim, se a transferência de massa for o processo limitante do sistema, qualquer efeito que tende a aumentar os coeficientes de transferência de massa aumentará as taxas desses processos (HILL, 2014). Limitações geradas por dificuldades na transferência de massa podem comprometer a eficiência do processo catalítico, da mesma forma pode ocorrer nos processos fotocatalíticos.

Em sistemas contendo fluidos e sólidos é importante avaliar a eficácia da transferência de massa entre as fases presentes, especialmente nos processos fotocatalíticos, nos quais é essencial que os poluentes na fase gasosa sejam adequadamente transferidos até a fase sólida onde reagirão com o catalisador (etapa 1) e da mesma forma que os produtos desta reação sejam adequadamente transferidos de volta para a saída do reator (etapa 7).

Para identificar limitações relacionadas à transferência de massa externa (etapas 1 e 7) é possível analisar o comportamento da taxa da reação de acordo com a variação da velocidade do gás. Se o sistema não apresentar limitações deste tipo a taxa de reação em um reator de leito fixo deve ser independente da velocidade do gás (DOUCET *et al.*, 2006). Entretanto, o cálculo da taxa de reação usualmente adotado em sistemas catalíticos (baseado na quantidade de massa catalisador) não é o mais apropriado para reações fotocatalíticas, uma vez que estas dependem intrinsecamente da área de catalisador que é efetivamente irradiada. A equação 2.53 mostra uma forma mais prática de se calcular a chamada taxa catalítica intrínseca da reação (DOUCET *et al.*, 2006; PUDDU *et al.*, 2010):

$$r = \frac{XF_{A0}}{A_{Cat.Irr}} \quad (2.53)$$

Sendo:

r = taxa catalítica intrínseca da reação (mol/min.m²)

X = conversão do COV (adimensional)

F_{A0} = vazão molar do gás na entrada do reator (mol/min)

$A_{Cat.Irr}$ = área catalítica irradiada (m²)

Também é possível expressar a mesma taxa em termos da vazão de alimentação (Q_0), dada em m³/min e da concentração molar de entrada do componente A (C_{A0}), dada em mol/m³:

$$r = \frac{XC_{A0}Q_0}{A_{Cat.Irr}} \quad (2.54)$$

As etapas 2 e 6 (Figura 2.6) referem-se à difusão das moléculas dentro dos poros do catalisador, uma ocorrência de transferência de massa interna.

Quanto a estas limitações relacionadas à transferência de massa interna, pode-se avaliá-las mediante o cálculo do módulo de Wagner-Weisz-Wheeler (M_W), que é uma versão modificada do módulo de Thiele (M_T), contudo baseado em variáveis mais facilmente observáveis e mensuráveis (LEVENSPIEL, 2000; DOUCET *et al.*, 2006).

$$M_W = \frac{-r^* R_p^2}{C_A \mathcal{D}_e} \quad (2.55)$$

Sendo:

r^* = taxa da reação experimental por volume de catalisador (mol/s.m³)

R_p = raio da partícula de catalisador (m)

C_A = concentração molar do componente A (mol/m³)

\mathcal{D}_e = coeficiente de difusão efetivo do COV dentro do catalisador (m²/s)

A concentração molar do componente A (C_A) refere-se, neste caso, à concentração média na superfície catalítica e pode ser dada pela concentração do COV na entrada no reator, considerando-se que a resistência externa à transferência de massa seja muito pequena. O coeficiente de difusão efetivo do COV dentro de um sólido poroso (catalisador) pode ser calculado pela equação 2.56:

$$\mathcal{D}_e = \mathcal{D} \frac{\varepsilon}{\gamma} \quad (2.56)$$

Sendo:

\mathcal{D} = coeficiente de difusão do COV no ar (m²/s)

ε = porosidade do “grão” de catalisador (adimensional)

γ = tortuosidade do poro do catalisador (adimensional)

Geralmente assume-se que há limitações devidas à transferência de massa interna quando o M_W é maior do que 1 (LEVENSPIEL, 2000). O também chamado módulo de Weisz é relevante para a catálise térmica convencional, na qual as propriedades são consideradas uniformes. Este não é o caso de processos com reações de fotocatalise heterogênea, já que estas dependem fortemente da absorção da luz, a qual não é uniforme nos poros do catalisador. Entretanto se um valor muito baixo é encontrado para o módulo de Weisz, pode-se considerar que não há limitações por transferência de massa interna (DOUCET *et al.*, 2006).

Para o TiO_2 P25, a porosidade (ε) é 0,5 e a tortuosidade do poro do catalisador (γ) é em torno de 3 para poros com 10 nm de diâmetro (DOUCET *et al.*, 2006). Por tratar-se de um sólido extremamente fino, e de baixa porosidade espera-se que esteja livre de resistência à transferência de massa interna nos poros.

2.8 Distribuição de tempos de residência (RTD)

O projeto de reatores reais deve levar em conta os desvios da idealidade devido à formação de canais preferenciais, oscilações de temperatura e umidade, aparecimento de regiões estagnadas, escoamento laminar segregado ou outros fenômenos não considerados em modelos ideais. Muitas vezes problemas de escoamento não ideal estão relacionados ao aumento de escala, pois em unidades piloto é preciso possuir o controle de todas as variáveis envolvidas no processo. A intensidade da não idealidade varia proporcionalmente ao tamanho da unidade, assim, ao fazer um *scale up* estes desvios podem ser mais relevantes. A distribuição de tempos de residência (RTD, sigla do inglês *Residence Time Distribution*) é uma importante análise da idealidade do escoamento de um reator químico.

A RTD considera que elementos de fluido que seguem rotas diferentes dentro do reator levam tempos diferentes para passar através dele. De acordo com Levenspiel (2000), “A distribuição destes tempos para a corrente de fluido saindo do vaso é chamada distribuição de idade de saída, E (do inglês *exit*), ou RTD do fluido”.

Para projetar um reator com escoamento não ideal é usual o estudo da RTD pela técnica experimental de estímulo e resposta. Os experimentos podem ser realizados com alimentação de vários tipos: pulso, degrau, periódica ou aleatória, sendo que as duas últimas são de interpretação mais complexa. Para usar a função pulso parte-se de um fluido escoando a determinada vazão volumétrica inicial (Q_0) em reator de volume (V). Deve-se introduzir instantaneamente, no fluido de entrada, uma quantidade (M) de composto traçador e tanto a concentração quanto o tempo deste traçador na saída do reator devem ser registrados. Esta será a curva C_{pulso} :

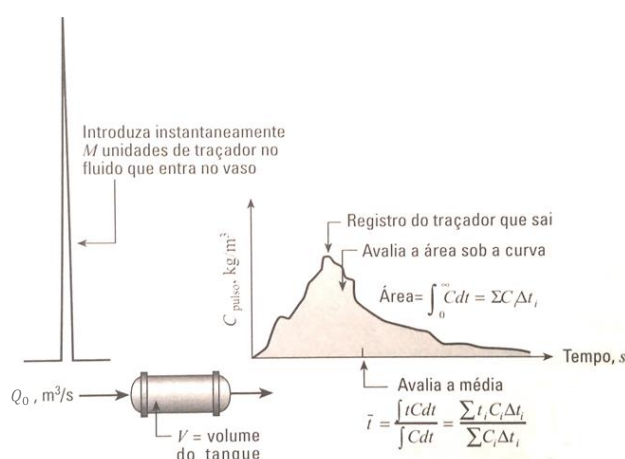


Figura 2.7 – Obtenção da curva C_{pulso} . Fonte: Adaptada de Levenspiel, 2000.

Pelo balanço de massa do reator encontra-se a equação 2.57 que descreve a área sob a curva C_{pulso} e a equação 2.58 para a média da curva C_{pulso} , ou seja, o tempo médio de passagem do fluido pela saída (\bar{t}), em segundos:

$$A[g \cdot s/m^3] = \int_0^{\infty} C dt \cong \sum_i C_i \Delta t_i \quad (2.57)$$

$$\bar{t} [s] = \frac{\int_0^{\infty} t C dt}{\int_0^{\infty} C dt} = \frac{\sum_i t_i C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} \quad (2.58)$$

Obtém-se a curva E (RTD) com uma normalização da distribuição, ou seja, modifica-se a escala de concentração da curva C_{pulso} fazendo com que a área sob ela se iguale à unidade, equação 2.59:

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad (2.59)$$

Considera-se escoamento estacionário, sem reação química ou variação da densidade de um único fluido através do reator. Assume-se a condição de contorno de vaso fechado, na qual não há escoamento, difusão ou redemoinhos ascendentes na entrada ou saída do sistema, cada elemento de fluido só pode cruzar uma única vez o contorno do reator. A fração da corrente de saída com idade entre t e $t + dt$ é representada por $E dt$; a equação 2.60 mostra a fração de material mais nova que uma idade t_1 , também chamada de curva F ; e a equação 2.61 a fração mais velha que t_1 ; para as quais o termo “idade” indica o tempo gasto por um elemento dentro do reator.

$$F = \int_0^{t_1} E dt \quad (2.60)$$

$$\int_{t_1}^{\infty} E dt = 1 - \int_0^{t_1} E dt \quad (2.61)$$

A curva de distribuição de tempos de residência RTD ou E (mostrada na Figura 2.8) é a distribuição necessária para considerar um escoamento não ideal.

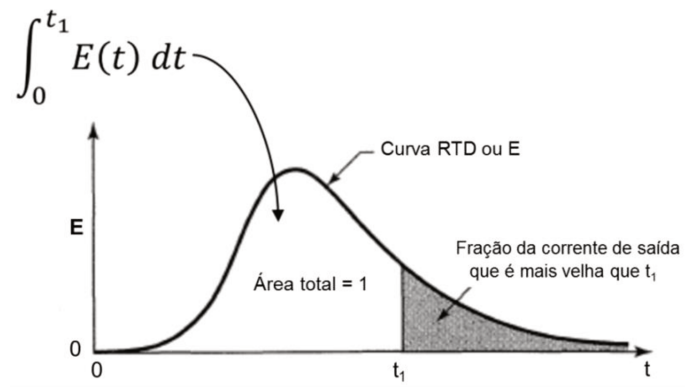


Figura 2.8 – Curva E ou RTD. Fonte: Adaptada de Levenspiel, 2000.

Outra curva importante é E_θ , uma função RTD que considera o tempo médio de residência (θ), equação 2.62. Esta curva é utilizada para modelos de escoamento reais e considera os desvios de comportamento com relação ao escoamento empistonado de um reator PFR, conforme equação 2.63 e Figura 2.9.

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad (2.62)$$

$$E_\theta = \bar{t} E \quad (2.63)$$

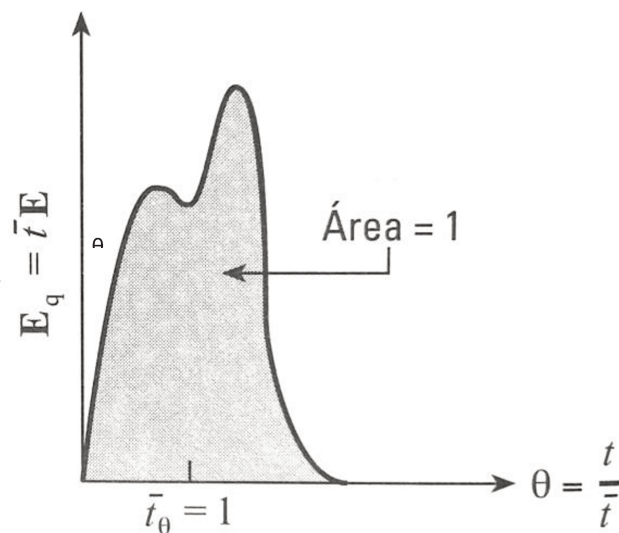


Figura 2.9 – Curva E_θ . Fonte: Adaptada de Levenspiel, 2000.

Ressalta-se que estas relações são válidas somente para reatores operando em sistemas fechados. A partir disto é possível obter experimentalmente a RTD e a taxa média de escoamento do fluido em um reator.

2.9 Modelo de dispersão para escoamento não ideal

Avaliar o escoamento em reatores reais é possível a partir de modelos, que são importantes para diagnosticar escoamentos ruins e para prever problemas no possível *scale up*. Para sistemas com pequenos desvios do escoamento pistonado existem dois modelos possíveis: o modelo da dispersão e o modelo de tanques-em-série. Ambos são úteis para casos de escoamento não ideal, como por exemplo, regime turbulento, laminar em tubos longos, leitos recheados, altos-fornos, transportadores em parafuso, entre outros. Ambos os modelos são equivalentes, porém o modelo de dispersão axial (também chamado de dispersão longitudinal para diferenciá-lo da difusão molecular) tem como vantagem o fato de ser usado por todas as correlações para escoamento em reatores reais (LEVENSPIEL, 2000).

Supondo uma alimentação de traçador em pulso feita de forma ideal, é possível analisar o espalhamento deste pulso na medida em que passa através do reator. O modelo de dispersão considera que um processo parecido com a difusão ocorre no escoamento pistonado não ideal. O coeficiente de dispersão axial D (m^2/s) caracteriza este espalhamento do pulso; se o valor de D for grande indica um espalhamento rápido, D pequeno indica espalhamento lento e D igual a zero indica nenhum espalhamento, ou seja, tem-se um escoamento pistonado ideal.

Além de D , também há um grupo adimensional que caracteriza o espalhamento em todo o reator. Conhecido como número de dispersão axial do reator (equação 2.64) ele mede a extensão desta dispersão decorrente da não idealidade do escoamento na direção axial do mesmo. Se o valor de D/uL for elevado (tendendo ao infinito) isto indica abundante dispersão, caracterizando um escoamento do tipo mistura perfeita; já se D/uL for pequeno (tendendo a zero) indica uma dispersão desprezível, caracterizando um escoamento pistonado ideal.

$$\frac{D}{uL} \quad (2.64)$$

Tanto D quanto D/uL estão ligados diretamente ao tempo médio de passagem (\bar{t} , equação 2.61) e à variância (σ^2 , ou medida do espalhamento da curva), apresentada nas formas contínua e discreta na equação 2.65:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (t-\bar{t})^2 c dt}{\int_0^\infty c dt} = \frac{\int_0^\infty t^2 c dt}{\int_0^\infty c dt} - \bar{t}^2 \cong \frac{\sum (t_i - \bar{t})^2 c_i \Delta t_i}{\sum c_i \Delta t_i} = \frac{\sum t_i^2 c_i \Delta t_i}{\sum c_i \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (2.65)$$

A variância representa o quadrado do espalhamento da distribuição na medida em que ela passa através da saída do reator; este parâmetro é conveniente para fazer coincidir as curvas experimentais com as teóricas. A equação 2.66 relaciona a variância e o número de dispersão axial para um vaso fechado:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) - 2 \left(\frac{D}{uL} \right)^2 * \left(1 - e^{-\frac{uL}{D}} \right) \quad (2.66)$$

Assim, ao calcular D/uL é possível analisar a grandeza do desvio em relação ao escoamento pistonado, se $(D/uL) < 0,01$ existem pequenos desvios do escoamento pistonado, mas se $(D/uL) > 0,01$ os desvios do escoamento pistonado são maiores, neste caso será preciso considerar outros problemas, como por exemplo, as condições de contorno (Figura 2.10). Reatores tubulares de laboratório usualmente apresentam desvios maiores do escoamento empistonado ideal, uma vez que dificilmente a vazão é suficiente para garantir um regime turbulento.

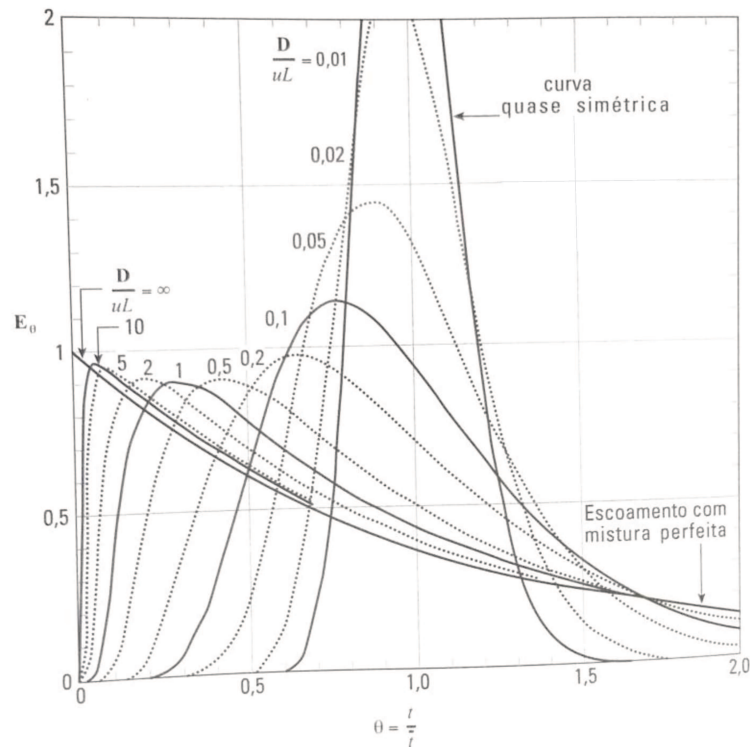


Figura 2.10 – Curva E_θ com desvios do escoamento pistonado ideal. Fonte: Adaptada de Levenspiel, 2000.

3- Material e Métodos

3.1 Sistema experimental

Utilizou-se um esquema experimental já existente no Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA/FEQ) conforme Figura 3.1, denominado de “Sistema experimental base”, descrito a seguir.

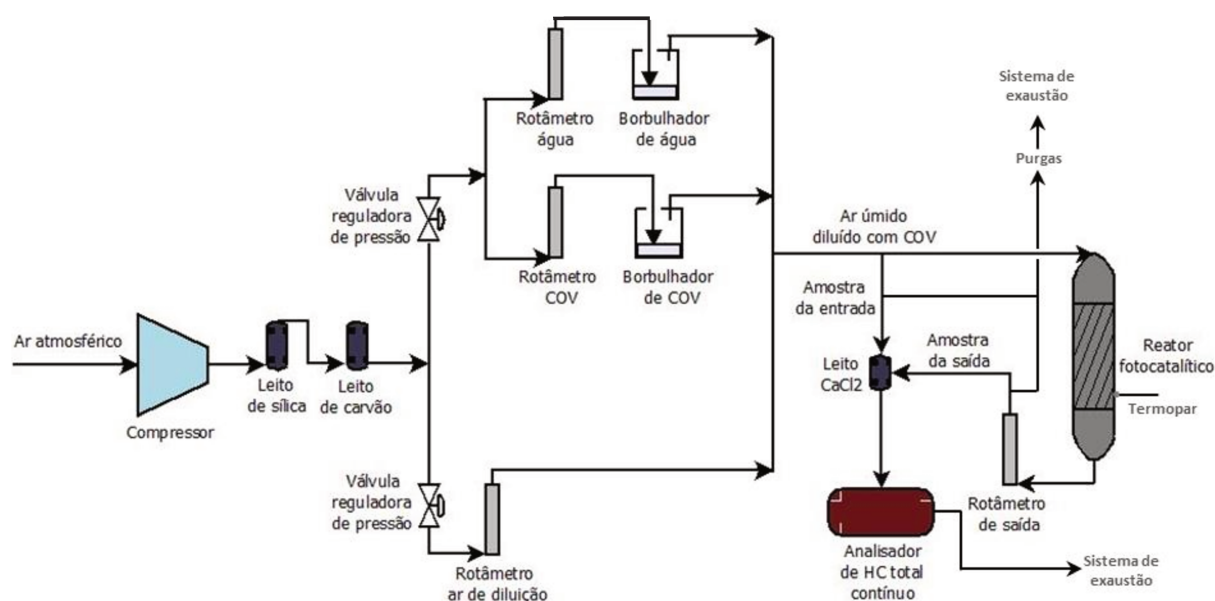


Figura 3.1 – Esquema do sistema experimental base.

O ar atmosférico é captado por meio de um compressor e passa por dois leitos consecutivos, sendo um de sílica gel (para remoção da umidade não controlada) e um de carvão ativado (para remoção de compostos orgânicos e outras impurezas em geral). A partir deste ponto a corrente é distribuída para duas válvulas reguladoras de pressão. Uma das válvulas é utilizada para controlar uma corrente de maior vazão que será utilizada com ar de diluição. A outra válvula separa duas correntes, uma que será umidificada por meio de um borbulhador de água e a outra que será contaminada por meio do borbulhamento do COV. Todas as correntes passam por medição e controle da vazão em rotômetros de alta precisão.

Quando as três correntes se unem elas formam a corrente de entrada do reator fotocatalítico, contendo ar umidificado e contaminado com COV em concentrações controladas. Uma amostra desta corrente de entrada vai para o

analisador contínuo de hidrocarbonetos totais (*Thermo Scientific – Modelo 51i LT*) antes passando por uma secagem em leito de cloreto de cálcio para evitar danos ao equipamento, sensível à umidade. A outra parte entra no reator fotocatalítico dentro do qual ocorrem as reações de oxi-redução.

A corrente que deixa o reator também passa por um rotâmetro para medição de vazão, e da mesma forma tem sua umidade removida no leito de cloreto de cálcio antes de ir para a análise. A temperatura no reator é medida por meio de um termopar tipo K (Instrumentos digitais, modelo DM6802B) acoplado à parede externa do reator. O sensor fica isolado do ambiente externo por meio de uma manta de isolamento evitando a interferência externa, desta forma pode-se considerar que a temperatura lida pelo termopar é a mesma dentro do reator, uma vez que a parede de titânio pode ser considerada relativamente fina (espessura de 4 mm) e muito condutora.

Purgas removem o excesso de vazão das amostras de entrada e de saída e também da saída do analisador, todas elas são direcionadas ao sistema de exaustão garantindo segurança na operação do sistema. Chaves reversoras permitem a leitura das correntes de entrada e saída de forma ágil apenas alterando suas posições, uma vez que o analisador pode ler apenas uma corrente por vez.

Este sistema experimental já foi bastante estudado e utilizado em trabalhos anteriores (ROCHETTO, 2012; ROCHETTO e TOMAZ, 2015; FUJIMOTO, 2014; PONGZEK, 2014; FUJIMOTO *et al.*, 2017; SILVEIRA, 2017), possuindo comprovada estabilidade e reprodutibilidade dos dados experimentais. O sistema experimental base foi utilizado para realização dos testes experimentais sendo adaptado para cada tipo de ensaio modificando-se principalmente a estrutura interna do reator fotocatalítico, conforme detalhamento dos itens seguintes.

3.1.1 Reator base

A Figura 3.2 apresenta o reator fotocatalítico base, já utilizado nos trabalhos anteriormente citados. O reator é constituído de um casco cilíndrico de titânio com 69 mm de diâmetro interno e 850 mm de comprimento. No interior desta estrutura estão fixados concentricamente um tubo cilíndrico de quartzo de 55 mm de diâmetro externo e 850 mm de comprimento, e uma lâmpada UV de 15 mm de diâmetro externo (Figura 3.3).

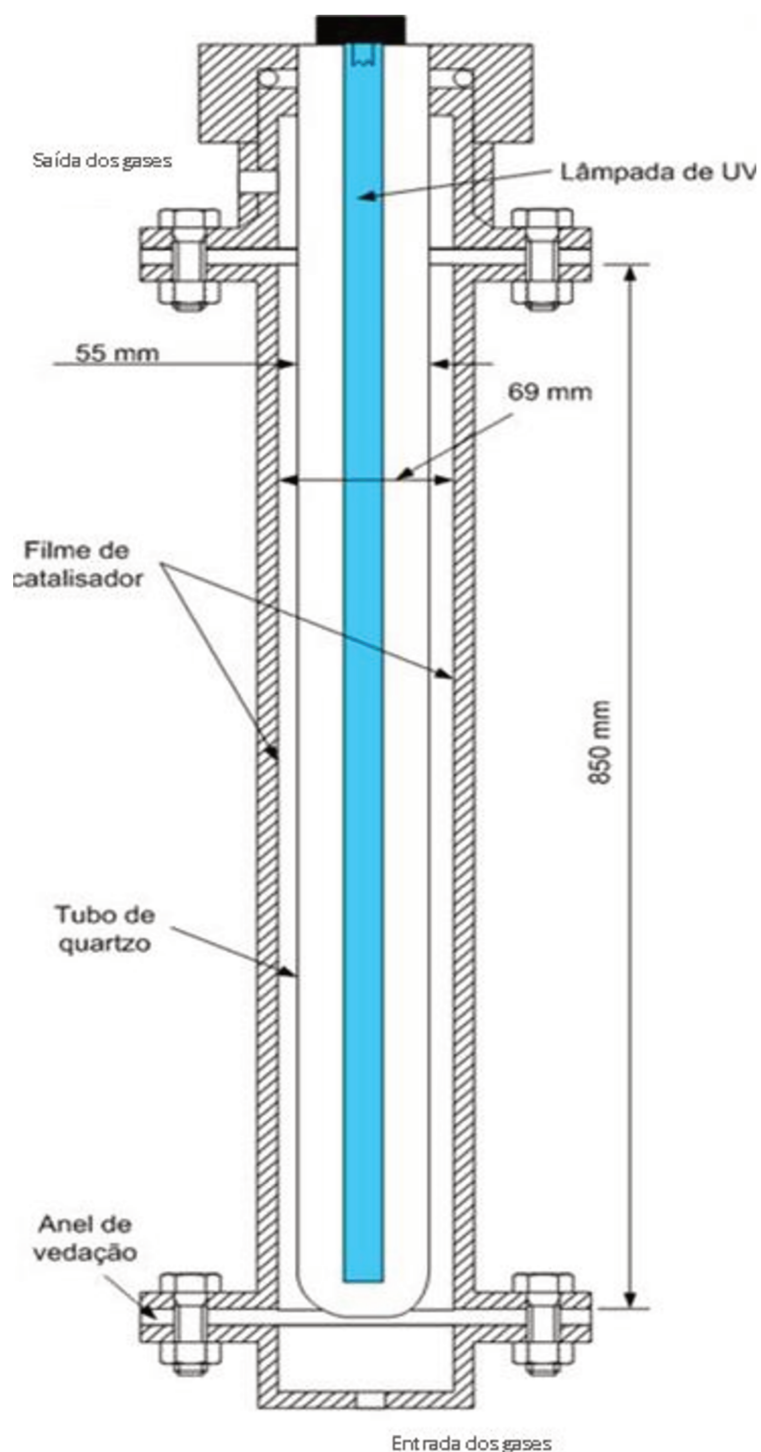


Figura 3.2 – Reator do sistema base. Fonte: ROCHETTO, 2012.

Duas diferentes áreas podem ser calculadas neste sistema, a área de escoamento anular ($A_{Esc.An}$), utilizada para o cálculo do volume do reator, e a área catalítica irradiada ($A_{Cat.Irr}$), que efetivamente contribui para as reações fotocatalíticas, ou seja, é a área recoberta pelo catalisador e que recebe a irradiação UV, conforme equações 3.1 e 3.2:

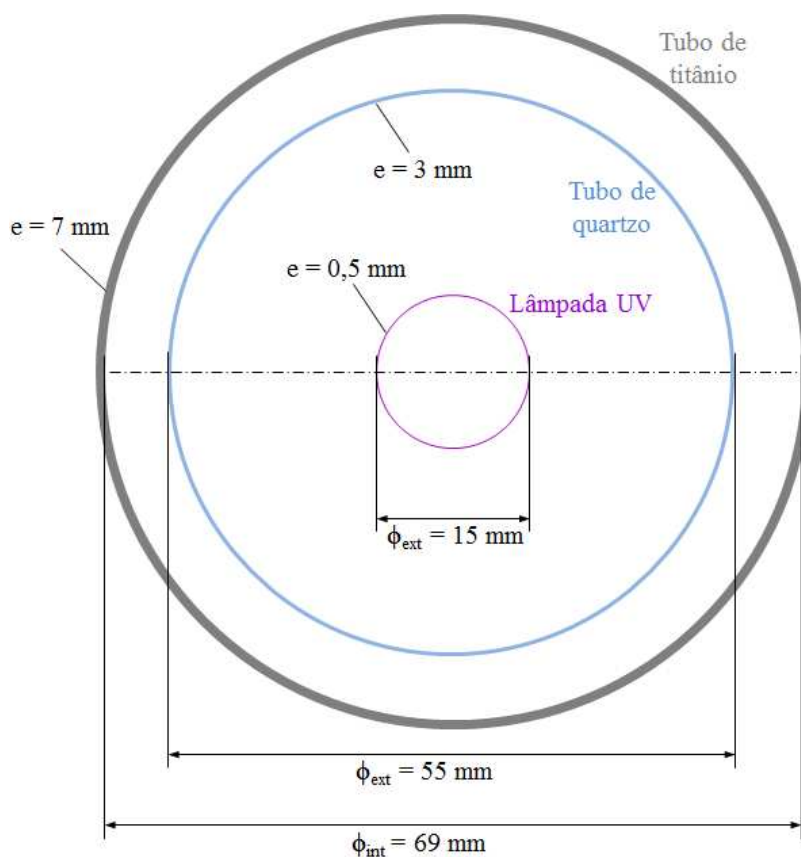


Figura 3.3 – Corte axial do equipamento, vista da seção transversal demonstrando posicionamento e dimensões dos tubos.

$$A_{Esc.An} = \frac{\pi(\phi_{ext}^2 - \phi_{int}^2)}{4} \quad (3.1)$$

$$A_{Cat.Irr} = \pi\phi_{rec} \cdot L \quad (3.2)$$

Sendo:

ϕ_{ext} = diâmetro do cilindro externo, feito em titânio (m)

ϕ_{int} = diâmetro do cilindro interno, feito em quartzo (m)

ϕ_{rec} = diâmetro do cilindro recoberto com catalisador (m)

L = comprimento do reator (m)

O volume (V) do reator, dado em m^3 , pode ser calculado utilizando-se a área de escoamento anular, dada em m^2 , e o comprimento do reator (L), em m:

$$V = A_{Esc.An} \cdot L \quad (3.3)$$

Neste cálculo foram desconsiderados os volumes mortos existentes nas peças de polipropileno das partes superior e inferior do sistema, pois uma vez que a reação de fotodegradação somente ocorre nas superfícies recobertas com catalisador, entende-se que os volumes mortos não influenciam de forma impactante nos resultados por localizarem-se em posições mais afastadas e não recobertas.

O quartzo, por não absorver a radiação UV, permite a passagem dos fótons provenientes da lâmpada através de suas paredes até a superfície interna do reator onde se encontra o filme de catalisador. A inserção do tubo de quartzo também auxilia na redução do volume do reator e impede o contato da lâmpada UV com a corrente contaminada com os COV protegendo-a de possíveis danos.

A lâmpada UV (*Trojan Technologies Company, n° 602654-004, modelo 602807*) é do tipo germicida de 100 W de potência com emissão típica na banda UV-C. A emissão se caracteriza por comprimentos de onda com pico em 254 nm, adequados para excitar os elétrons do dióxido de titânio, que necessitam de comprimentos de onda menores do que 384 nm; ou seja, a energia emitida pelos fótons (emissão com pico em 4,9 eV) é maior do que a energia de *band gap* do catalisador, em média de 3,2 eV (ver Figura 2.2).

A entrada dos gases é feita por uma tubulação na base do reator e passa pela região anular entre o casco de titânio revestido internamente com o catalisador e o tubo de quartzo. A saída dos gases é feita pela parte superior do reator. Anéis de borracha, peças de polipropileno e conexões com boa vedação asseguram a estanqueidade do reator e de todo o sistema; estas peças não são atacadas pelo COV por este estar presente em baixas concentrações no meio reacional.

3.1.2 Reator modificado com diferentes materiais de suporte

Para estudar a influência do material de suporte no qual o recobrimento catalítico é feito, três tipos de materiais foram testados: cobre, aço inoxidável e quartzo (Figura 3.4).

No primeiro teste, um tubo de cobre com 52 mm de diâmetro interno foi inserido no reator de titânio e sua parede interna foi revestida com dióxido de titânio. No segundo teste o mesmo foi feito com um tubo de aço inox com diâmetro interno de 53 mm. Para acoplar estes dois tubos em ambos os casos foi utilizado um tubo

de quartzo interno com diâmetro menor ($\phi_{ext} = 20\text{ mm}$) e sem revestimento, apenas com a função de proteção da lâmpada UV. Já no terceiro experimento a parede externa do próprio tubo de quartzo maior ($\phi_{ext} = 55\text{ mm}$) é que foi revestida com catalisador. O casco de titânio permaneceu limpo em todos os experimentos, ou seja, sem catalisador, apenas com a função de suporte estrutural.

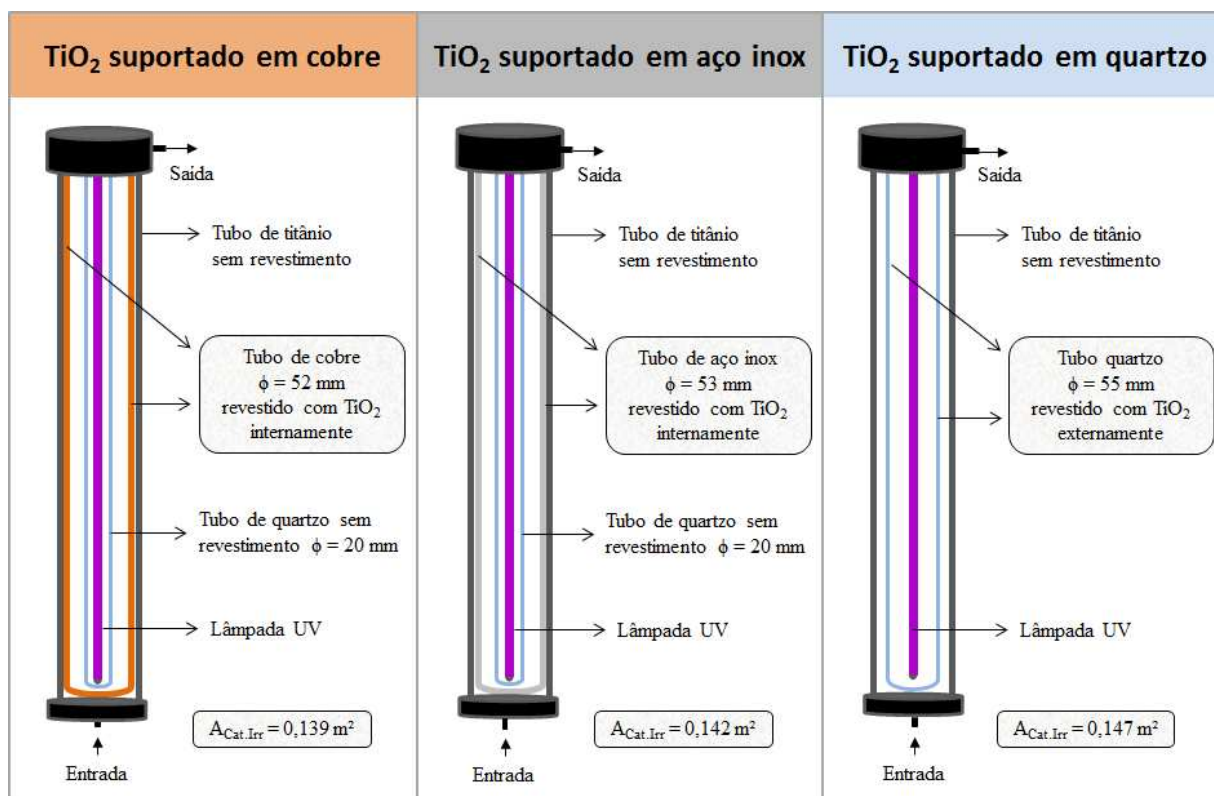


Figura 3.4 – Modificações para testes com diferentes materiais de suporte.

Neste teste os diâmetros internos de cada configuração eram muito próximos ($\phi_{int} = 52\text{ a }55\text{ mm}$) e os comprimentos dos tubos mantiveram-se os mesmos; assim como as áreas catalíticas irradiadas nas três configurações permitindo a comparação dos resultados.

As peças de polipropileno tanto do topo quanto da base do reator foram ambas adaptadas para possibilitar o encaixe adequado dos tubos de cobre com as devidas vedações. Também foram construídos anéis de polipropileno para acoplar os tubos de diferentes diâmetros ao sistema (Figura 3.5).



Figura 3.5 – Estruturas adaptáveis de polipropileno.

3.1.3 Reator modificado com volumes distintos

Para estudar a influência do volume do reator nas reações de fotodegradação o mesmo sistema experimental base foi utilizado (Figura 3.1), porém aumentando-se o volume interno útil do reator por meio de um tubo de quartzo de diâmetro menor ($\phi_{ext} = 20\text{ mm}$). Neste sistema a lâmpada UV, o casco de titânio e todos os demais componentes do sistema base foram os mesmos. A Figura 3.6 representa: a) uma foto dos dois tubos de quartzo utilizados para comparação; e b) um esquema da vista superior em corte do reator nos dois casos.

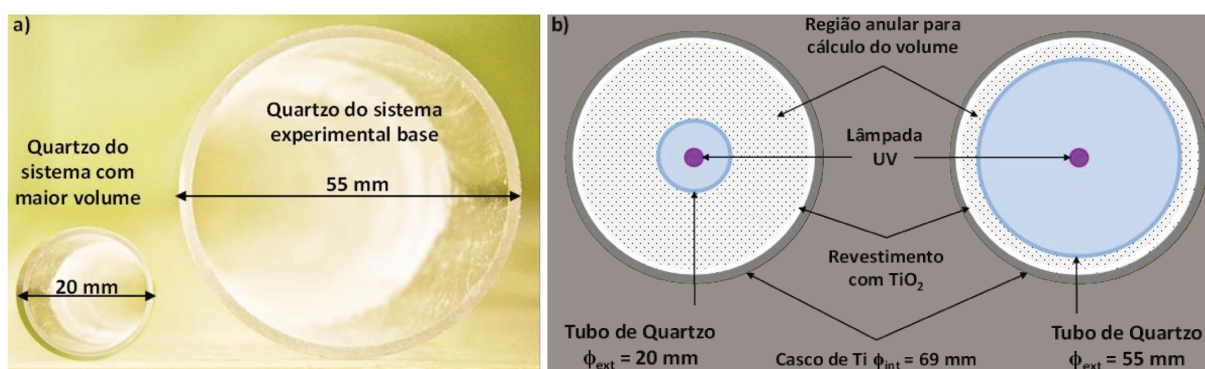


Figura 3.6 – a) Foto dos dois tubos de quartzo de diferentes diâmetros; b) Esquema da utilização dos dois diferentes tubos no mesmo sistema experimental base.

Neste experimento também foi considerada a possibilidade de mudança na fluidodinâmica do sistema, uma vez que para validar o teste é preciso que as condições da corrente permaneçam as mesmas. O número de Reynolds, que caracteriza o escoamento pode ser calculado pela equação 3.4, sendo que os valores de massa específica e viscosidade dinâmica permaneceram constantes em todos os cálculos por tratar-se do mesmo tipo de fluido em todos os testes (corrente de entrada composta por ar de diluição, umidade e o COV):

$$Re = \frac{\rho u \phi_{eq}}{\mu} \quad (3.4)$$

Sendo:

Re = número de Reynolds (adimensional)

ρ = massa específica do fluido (kg/m^3)

u = velocidade do gás (m/s)

ϕ_{eq} = diâmetro equivalente para configuração (m)

μ = viscosidade dinâmica do fluido (kg/m.s)

A velocidade do gás (u) pode ser calculada pela equação 3.5 que utiliza a vazão de alimentação (Q_0) e a área de escoamento anular ($A_{Esc.An}$):

$$u = \frac{Q_0}{A_{Esc.An}} \quad (3.5)$$

O diâmetro equivalente (ϕ_{eq}) para uma configuração de fluxo anular entre tubos cilíndricos concêntricos é encontrado subtraindo-se o diâmetro externo do tubo de quartzo do diâmetro interno do reator de titânio:

$$\phi_{eq} = \phi_{int \text{ titânio}} - \phi_{ext \text{ quartzo}} \quad (3.6)$$

Apenas dois tubos foram utilizados neste teste, uma vez que seu objetivo não é traçar uma curva de comportamento ou varrer uma faixa de volumes diferentes, e sim apenas verificar se a alteração do volume do reator representa influência significativa na degradação do COV.

3.1.4 Sistema modificado com dois reatores em série

Para estudar a influência da transferência de massa nos parâmetros de projeto do sistema e, conseqüentemente, na eficiência das reações de fotodegradação optou-se por uma modificação do sistema acoplando-se dois reatores em série, ambos idênticos ao reator base descrito no item 3.1.1 (Figura 3.2). Neste sistema a corrente de saída do primeiro reator seguiu para a entrada do segundo reator (Figura 3.7). O revestimento catalítico foi feito nos tubos de quartzo proporcionando uma área catalítica irradiada de 0,147 m² quando utilizado somente um reator e de 0,294 m² quando utilizados os dois reatores.

Este sistema proporcionou uma configuração com o dobro da área catalítica e o dobro do volume do reator comparando ao arranjo original. Os testes foram realizados no sistema com os dois reatores duplicando-se também as vazões volumétricas para a corrente de entrada, assim dobrou-se o número de Reynolds (equação 3.4) e aumentou-se a turbulência do escoamento anular no fluxo gasoso possibilitando a análise do sistema em um escoamento diferente.

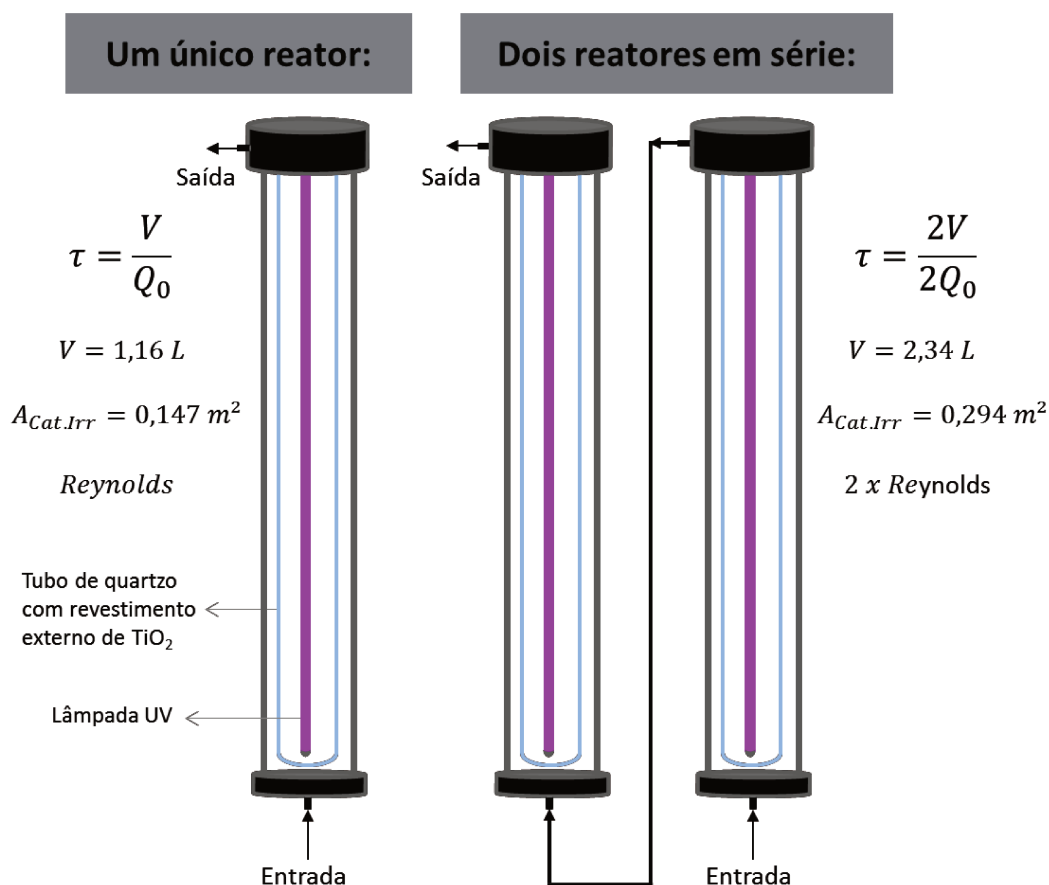


Figura 3.7 – Esquema experimental com dois reatores em série.

O tempo espacial em cada ponto foi calculado pela equação 2.16, utilizando-se o valor de 1,16 L de volume para o sistema com um reator e de 2,34 L para o sistema com dois reatores. A vazão de alimentação em cada ponto foi aferida diretamente através dos rotâmetros com as devidas curvas de calibração.

Pela Figura 3.7 é possível observar que no experimento realizado, o tempo espacial foi mantido constante, uma vez que o sistema com dois reatores foi estudado com o dobro da vazão. Dessa maneira foi avaliado o efeito da transferência de massa comparativamente aos efeitos cinéticos e o efeito do aumento do número de Reynolds.

3.1.5 Experimento para análise da RTD e modelo de dispersão

A análise de distribuição de tempos de residência foi realizada para verificar possíveis desvios na idealidade, considerando-se que o reator base assemelha-se a um reator PFR, porém não ideal. Este teste foi realizado com sistema base e reator base já descritos, entretanto nenhum componente foi recoberto com catalisador e a lâmpada UV permaneceu desligada. Optou-se por este método, pois a intenção deste experimento foi analisar a RTD e verificar os desvios da idealidade devidos à própria geometria do reator, a adição da reação fotoquímica apenas traria complexidade desnecessária ao teste.

Utilizou-se como traçador o próprio n-octano pela disponibilidade de análise no equipamento existente (Analisador Contínuo de Hidrocarbonetos). A perturbação na alimentação escolhida foi do tipo pulso pela facilidade de execução e interpretação. O sistema foi estabilizado com uma vazão constante de ar, depois uma corrente de COV com concentração conhecida foi introduzida na corrente de entrada em um pulso de poucos segundos. A concentração de saída do COV foi registrada no decorrer do tempo de 5 em 5 segundos ($\Delta t = 5s$). Obtiveram-se as curvas C_{pulso} , E e E_{θ} e calcularam-se a variância (σ_{θ}^2 , equação 2.66) relacionada ao número de dispersão axial $\frac{D}{uL}$ (equação 2.64) e o coeficiente de dispersão axial D (m^2/s). O modelo de dispersão foi investigado analisando-se os desvios do escoamento no reator.

3.1.6 Reator modificado com aletas

Para estudar a influência da área catalítica irradiada na degradação de COV, um conjunto de aletas foi introduzido no interior do reator base com intuito de aumentar a área recoberta com catalisador. Foram construídos três conjuntos de aletas feitos em aço inoxidável, cada conjunto possuindo oito aletas retangulares de 283 mm x 23 mm conectadas por dois aros metálicos de 33 mm de diâmetro no topo e na base, (Figura 3.8a e b). Os conjuntos foram posicionados um sobre o outro dentro do reator de titânio tendo no interior de sua estrutura o tubo de quartzo de 20 mm de diâmetro externo juntamente com a lâmpada UV dentro dos aros metálicos (Figura 3.8c). Neste ensaio o tubo de titânio foi internamente recoberto com catalisador, pois o objetivo foi de aumentar a área catalítica irradiada. Os resultados deste teste devem mostrar se o aumento da área catalítica irradiada com a inclusão das aletas recobertas impacta diretamente nas reações de degradação de COV.

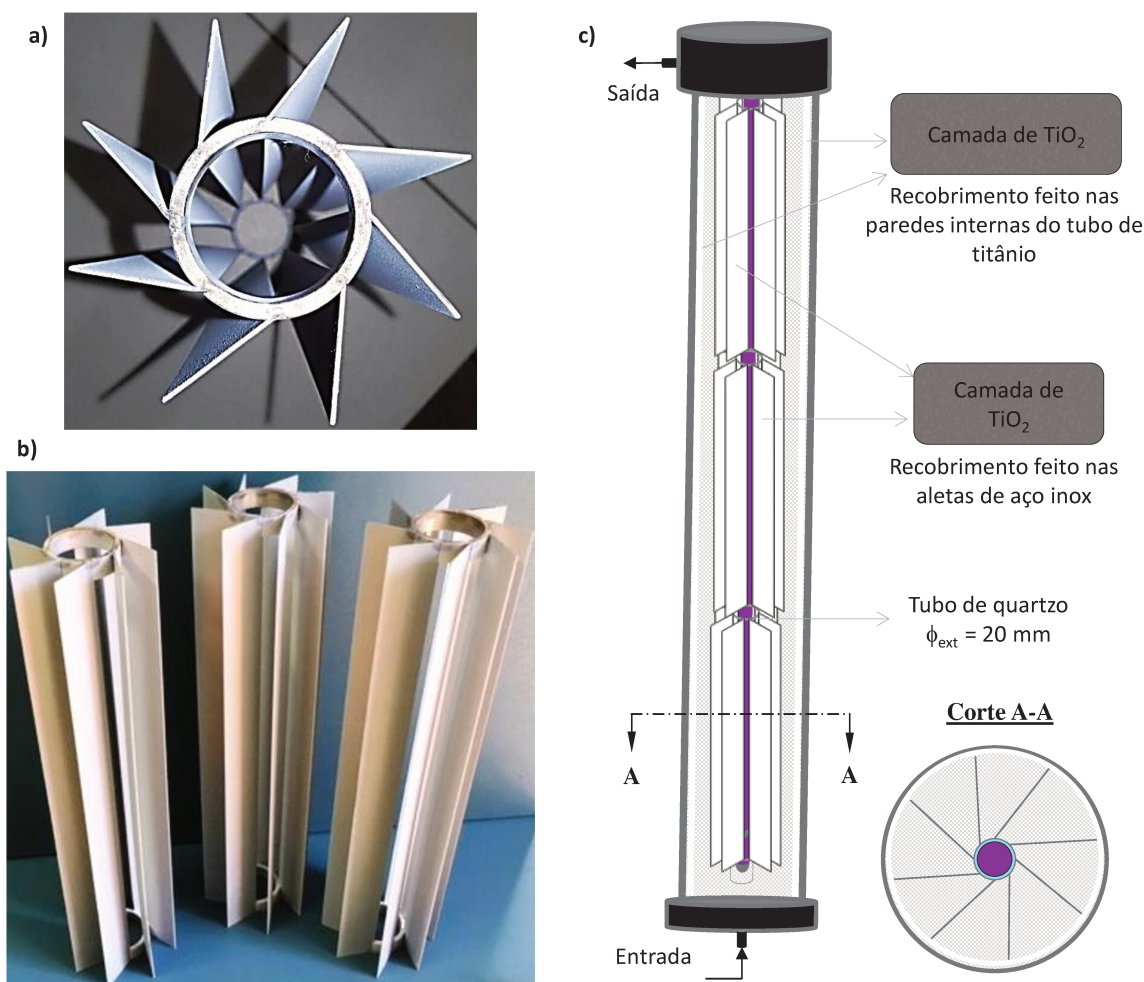


Figura 3.8 – a) Foto de uma aleta em vista superior; b) Foto lateral das três aletas; c) Esquema da utilização do conjunto contendo as três aletas.

3.1.7 Reator modificado com diferentes áreas catalíticas irradiadas

Ainda estudando a influência da área catalítica irradiada nas reações de degradação de COV, testes foram realizados utilizando-se três tubos de quartzo de diferentes diâmetros externos ($\Phi_{ext} = 30\text{ mm}; 40\text{ mm e } 50\text{ mm}$) revestidos com dióxido de titânio (Figura 3.9). A área catalítica irradiada variou em cada caso e foi recalculada para cada sistema; o volume total do reator também variou devido aos tubos internos serem de diferentes diâmetros, como a reação ocorre na área e não no volume do reator pode-se considerar esta variação de pouca influência neste teste; além disso, os fótons atingem o recobrimento nos tubos de quartzo de maneira imediata, sem ter que atravessar a área de escoamento anular do reator.

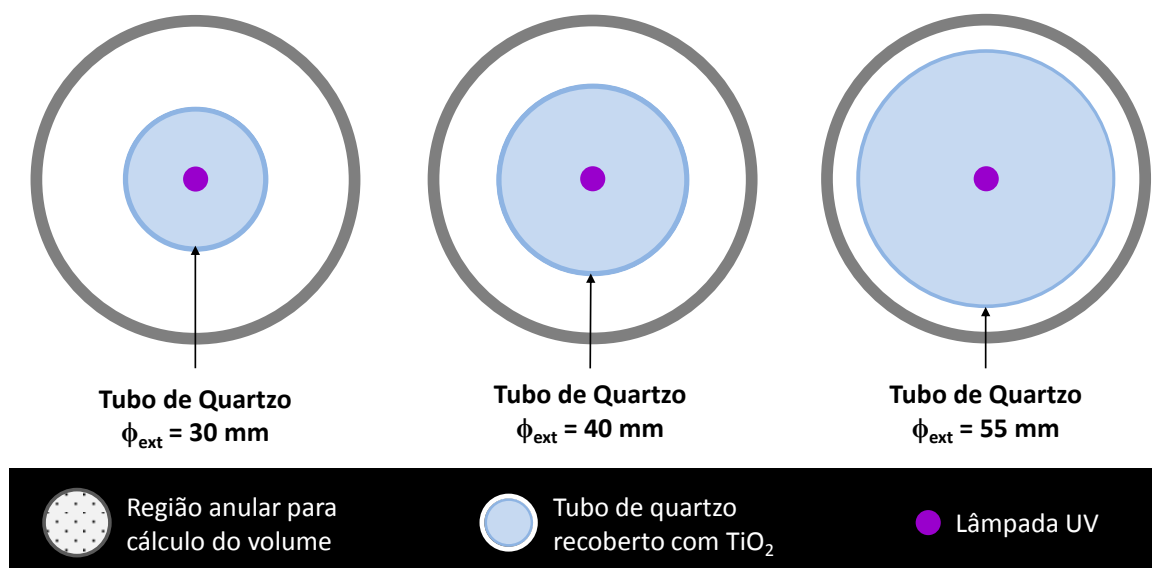


Figura 3.9 – Esquema da utilização de tubos de quartzo de diâmetros diferentes.

3.1.8 Recobrimento catalítico dos componentes

Suspensões foram preparadas com o catalisador (TiO_2) comercializado em forma de nanopartículas pela *Evonik Industries*, que adquiriu recentemente a *Degussa Chemicals*, primeira fabricante do chamado *TiO₂ P25*. As suspensões continham 10 g de dióxido de titânio, 100 ml de água e 150 ml de álcool etílico. Segundo dados do fabricante o catalisador possui área superficial específica de $50 \pm 15\text{ m}^2/\text{g}$, diâmetro médio das partículas de 30 nm e composição estrutural de 80% anatase (fase cataliticamente mais ativa) e 20% rutilo.

As suspensões foram utilizadas para revestir os componentes do reator de duas maneiras distintas. Em ambas, o método de recobrimento foi desenvolvido pelo grupo do LPDTA (Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP) e é similar ao conhecido como *Layer-by-Layer*, entretanto não foram utilizadas duas soluções com cargas elétricas diferentes. Cada superfície recebeu diversas camadas da mesma suspensão de TiO_2 através de várias etapas sequenciais de aplicação e secagem com ar frio até que ao final fosse observada uma camada visualmente uniforme e espessa, o que ocorreu após dez ou doze aplicações. Optou-se por esta metodologia por sua simplicidade, rapidez e eficácia.

Para recobrir o interior dos tubos metálicos cilíndricos (feitos de titânio, cobre ou aço inox) a suspensão foi injetada com uma seringa e dois dispositivos de madeira com rodas foram fixados em cada uma das extremidades para auxiliar no espalhamento da suspensão ao longo do comprimento. Para recobrir o exterior dos tubos de quartzo e as aletas utilizou-se uma pistola de pulverização acoplada a um compressor de ar para ir aplicando camadas da suspensão. A secagem de todos os componentes recobertos foi feita com ar natural, pois foi observado que a utilização de ar quente deixou as camadas não uniformes e houve craquelamento do sólido.

O catalisador formou um filme distribuído e homogêneo que aderiu bem a todas as superfícies que foram recobertas. Quanto à imobilização do catalisador foi possível observar no recobrimento das superfícies metálicas que a camada de catalisador aderiu perfeitamente aos metais, havendo inclusive dificuldade em removê-lo quando necessário. No revestimento em tubo de quartzo a remoção foi mais simples, uma solução com água e tensoativo friccionada com uma escova sem abrasão foi suficiente para limpar a superfície tomando cuidado para não riscá-la. Supõe-se que a primeira monocamada de dióxido de titânio seja aderida eletrostaticamente ao suporte e as demais por simples aglomeração.

Não foi observado arraste de partículas ou mesmo lixiviação, tendo o catalisador se mantido estável ao longo dos experimentos. A perda de catalisador por arraste ou lixiviação é mais comum em sistemas aquosos nos quais ocorre com maior facilidade e recomenda-se que o catalisador seja repostado após determinado tempo de utilização. Neste trabalho o fluido gasoso tem menor probabilidade de arrastar material e a proposição de aplicação de diversas camadas de suspensão do catalisador também assegura maior aderência do recobrimento.

3.2 Análises e caracterizações

Foram realizadas análises específicas para caracterização do catalisador e dos recobrimentos catalíticos nas partes internas recobertas, análises contínuas das concentrações nas correntes de entrada e saída de COV e análises pontuais de umidade na corrente de entrada do reator. A quantificação da massa de catalisador na camada de recobrimento foi feita somente para os tubos de quartzo recobertos.

3.2.1 Caracterização do catalisador e dos recobrimentos catalíticos

A caracterização do dióxido de titânio (TiO_2 Aeroxide® P25 Evonik) empregado neste trabalho já foi realizada por Silveira (2017), portanto não houve necessidade de refazer as análises. Os resultados obtidos por este autor são apresentados e comentados na seção seguinte. Para complementar, realizaram-se análises adicionais de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para amostras de diferentes suportes com e sem o recobrimento catalítico de dióxido de titânio (a saber: titânio, cobre, aço inox e quartzo). Estes resultados estão na seção 4.1.

Todas as análises foram feitas em parceria com o Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), disponível para a comunidade da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) na Unicamp, a saber: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), Difração de Raios X (DRX), área de superfície específica Brunauer-Emmett-Teller (BET) e UV-Vis com refletância difusa.

Para verificar a topografia superficial do material e a morfologia de sua estrutura cristalina foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O equipamento utilizado para o MEV (Modelo Leo 440i) utilizou corrente de sonda de 5 picoamperes (pA), tensão de aceleração de 15 kilovolts (kV) e distância de trabalho de 25 milímetros (mm).

Uma vez que o dióxido de titânio não é um material condutor, foi preciso aplicar uma cobertura ultrafina de ouro para prevenir a formação de campos elétricos estáticos durante o processo de formação da imagem e também para melhorar o contraste. Este procedimento foi realizado em um *Sputter Coater*, câmara

de vácuo que deposita o material condutor sobre a superfície da amostra. O procedimento foi realizado para uma amostra de dióxido de titânio em pó e também para outras oito amostras feitas de quatro suportes diferentes, sendo com e sem o catalisador recoberto para comparação.

Para os espectros de raios X utilizou-se uma tensão de aceleração de 20 kilovolts (kV) e corrente de feixe de 600 picoamperes (pA) no EDS Modelo 6070.

Para verificar o grau de cristalinidade do catalisador e avaliar a composição da fase cristalina foi realizada a Difração de Raios X (DRX); no caso do dióxido de titânio foi possível calcular a porcentagem das fases anatase e rutilo a partir da base de dados do equipamento utilizado: Philips modelo X'Pert, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 40 kV, 40 mA e velocidade de 1°min^{-1} , à temperatura ambiente. Os difratogramas foram obtidos na região 2θ variando de 10° a 90° . O dióxido de titânio em pó foi devidamente acomodado em um porta amostra de alumínio, padrão do equipamento para a análise.

Para determinar a área superficial do catalisador por unidade de massa foi realizada a análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A amostra do material foi caracterizada por isotermas de adsorção/dessorção utilizando nitrogênio líquido (N_2) em pressões relativas entre 0,06 e 0,2. A amostra foi previamente aquecida a 100°C por 24 horas, acomodada no porta amostra adequado ao equipamento e novamente aquecida a 150°C por mais 16 horas. Além disso, o volume e o diâmetro dos poros foram medidos com um *Micromeritics ASAP 2010 V5 03*.

Para verificar intensidade de absorção da radiação pelo catalisador em diferentes comprimentos de onda, foi realizada a análise de UV-Vis com refletância difusa. Também foi possível estimar o valor da energia de *band gap* para o material semiconductor através do método de Kubelka-Munk. Utilizou-se o equipamento Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrometer – Agilent com o acessório para refletância difusa que possibilitou a visualização dos espectros na região de 200 a 700 nm. O politetrafluoretileno (PTFE) foi usado como branco.

3.2.1.1 Catalisador – caracterização realizada por Silveira (2017)

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos por Silveira (2017) para a caracterização do dióxido de titânio (TiO_2 Aeroxide® P25 Evonik) utilizado neste trabalho e alguns comentários a respeito.

Na Figura 3.10 apresenta-se o resultado da análise da superfície do dióxido de titânio por Microscopia Eletrônica de Varredura, pode-se notar um aspecto uniforme e boa distribuição das partículas de dióxido de titânio na amostra.

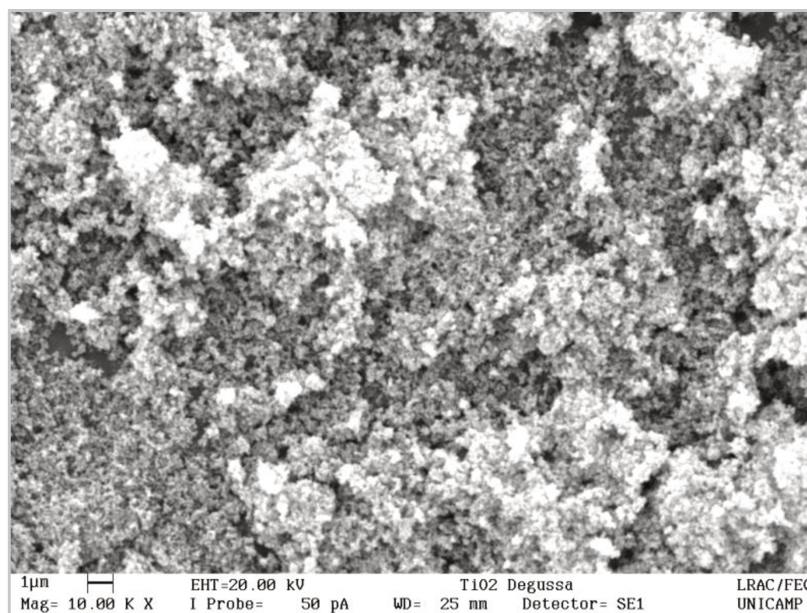


Figura 3.10 – Imagem de MEV para TiO_2 . Fonte: Silveira, 2017.

Na Figura 3.11, adaptada de Silveira (2017), pode-se observar o difratograma para o dióxido de titânio, que apresentou picos de difração bem nítidos, indicando uma fase cristalina bem definida.

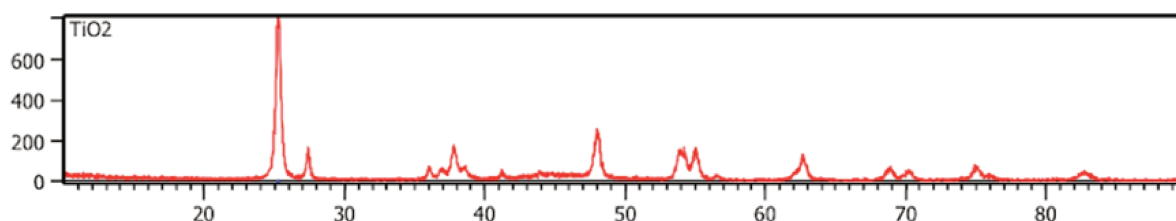


Figura 3.11 – Espectro de difração de Raios-X para TiO_2 . Fonte: Adaptada de Silveira, 2017.

Compararam-se os picos obtidos para a amostra de TiO_2 com picos existentes na base de dados do equipamento de análise para as fases anatase e rutilo (Figura 3.12). Da mesma forma, pelo próprio banco de dados do programa, foi possível quantificar a porcentagem de cada fase presente na amostra, encontrando-se a proporção de 79% de anatase e 21% de rutilo.

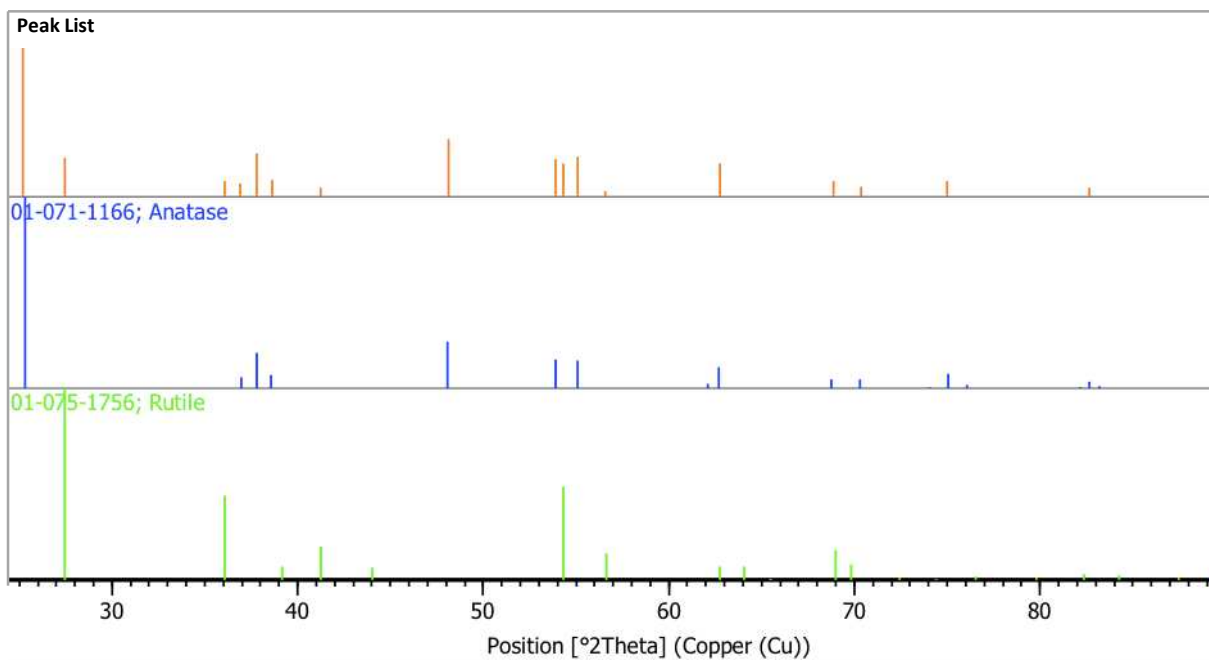


Figura 3.12 – Comparação do espectro do DRX de TiO_2 com o espectro de anatase e rutile. Fonte: Silveira, 2017.

Para o dióxido de titânio também foram realizadas análises de área superficial, volume e diâmetro de poros pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (Figura 3.13). Os resultados foram: área superficial BET = $52,21 \text{ m}^2/\text{g}$; volume médio dos poros = $0,1879 \text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro médio dos poros = $13,2 \text{ nm}$.

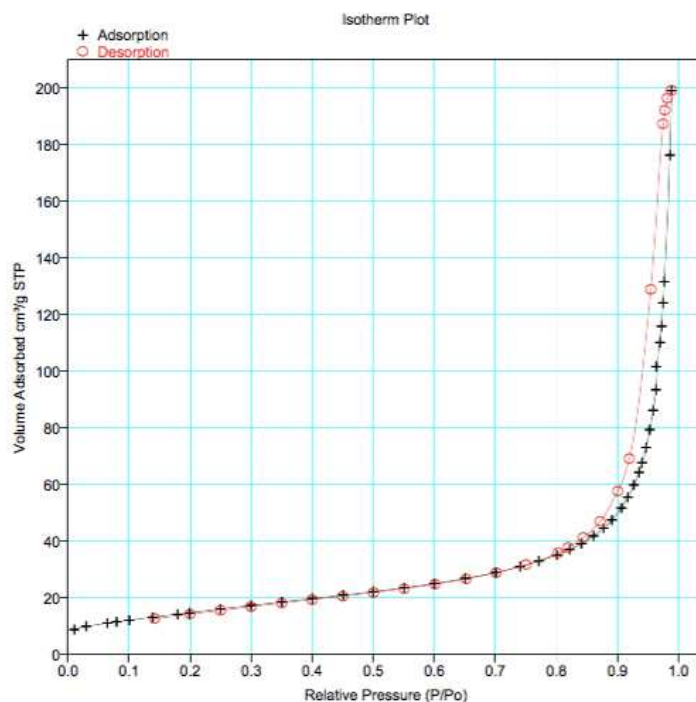


Figura 3.13 – Isotermas de adsorção e dessorção para TiO_2 . Fonte: Silveira, 2017.

Segundo o autor (SILVEIRA, 2017) a amostra é classificada pela IUPAC como um material mesoporoso do tipo IV, pois o valor de diâmetro médio de poros está na faixa de 2 a 50 nm. Outra indicação que pode ser observada na Figura 3.13 é o incremento do passo das isotermas próximo à pressão relativa de $P/P_0 = 0,9$; isto mostra a condensação capilar nos mesoporos, onde pode formar-se monocamada seguida da adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma, característica da isoterma do tipo IV (HOSSEINI *et al.*, 2007; SILVEIRA, 2017).

No entanto é possível notar a semelhança da curva obtida com a isoterma do tipo II, uma vez que a diferença entre as curvas de adsorção e dessorção não é tão significante quanto aquela apresentada na isoterma do tipo IV (Figura 3.14). Materiais caracterizados por isoterma do tipo II podem ser classificados como não porosos ou macroporosos (com poros relativamente grandes). No caso do TiO_2 conclui-se que sua isoterma aproxima-se mais da curva do tipo II e esta classificação é mais coerente para o material, que é reconhecidamente não poroso.

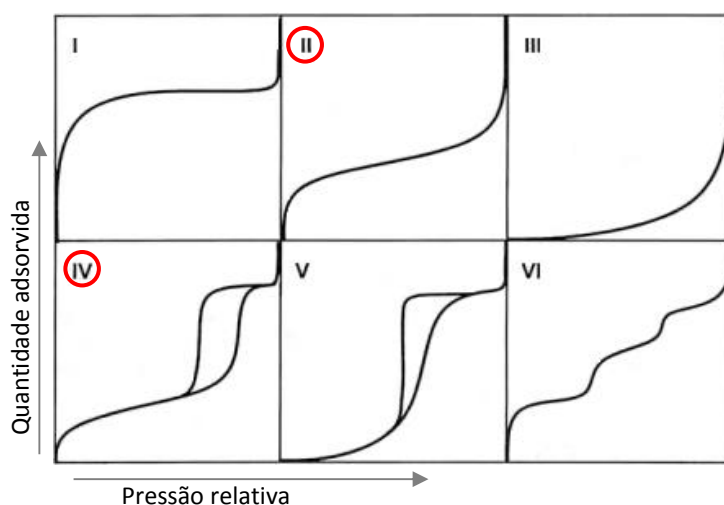


Figura 3.14 – Tipos de Isotermas de adsorção. Fonte: Adaptada de IUPAC, 1982.

É importante ressaltar que na fotocatalise uma boa área superficial é importante, principalmente para facilitar a adsorção de radicais iniciadores das reações fotocatalíticas. Os baixos valores de diâmetro e volume de poros encontrados para o catalisador são convenientes para a fotocatalise heterogênea, uma vez que os sítios ativos estando na superfície do catalisador, isto favorece seu contato com o COV e aumenta sua exposição à incidência de radiação permitindo que a reação de oxidação ocorra mais efetiva e rapidamente.

Para analisar a energia de *band gap* do catalisador foi realizada a análise de UV-Vis, sendo o espectro de absorção na faixa de radiação UV e de luz visível mostrado na Figura 3.15. Observa-se que a amostra absorveu em torno de 87,5% da radiação na faixa de comprimento de onda entre 200 e 350 nm, correspondente à radiação ultravioleta, o que a torna adequada para o uso com o TiO_2 . Já na faixa de comprimento de onda da luz visível, entre 400 e 780 nm, a amostra absorve somente de 2 a 8%, portanto o uso de luz solar neste caso não é recomendado.

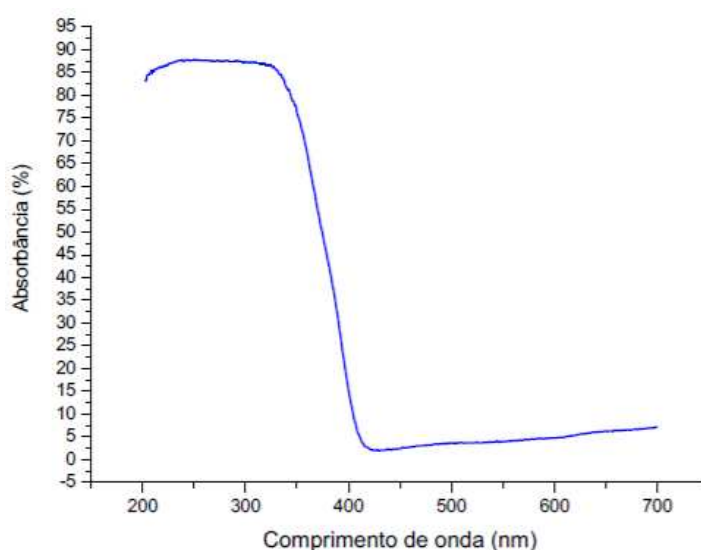


Figura 3.15 – Espectro de absorbância de luz UV e visível para TiO_2 . Fonte: Adaptada de Silveira, 2017.

Utilizando este espectro de UV-Vis, Silveira (2017) calculou a energia de fóton e pelo método de Kubelka-Munk obteve o valor de 3,30 eV para o *band gap* da amostra, valor este muito próximo ao relatado por Nagaveni e colaboradores (2004). A energia de *band gap* do catalisador, conforme já explicado, é essencial nas reações fotocatalíticas para quantificar a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência do catalisador para sua banda de condução.

3.2.2 Análise contínua de concentração de hidrocarbonetos

As concentrações de COV na entrada e na saída do reator foram obtidas por meio do monitor contínuo de hidrocarbonetos (*Thermo Scientific – Modelo 51i LT*) com detector de ionização de chama (FID). O monitor fornece os valores de concentração de hidrocarbonetos totais presentes na amostra com base no metano

(CH₄), composto com apenas um carbono, desta forma cálculos de conversão foram necessários para leitura correta das concentrações pelo equipamento.

É importante ressaltar que este tipo de analisador mede a completa mineralização do composto orgânico volátil em CO₂ e H₂O e não somente sua conversão a outras formas. Uma vez que o objetivo deste trabalho é estudar os parâmetros que influenciam nas reações fotocatalíticas do sistema experimental utilizado, não estão previstas no escopo as análises de especificação química dos possíveis produtos intermediários formados. O estudo mais detalhado da possível geração destes compostos fica como sugestão para o refinamento futuro dos testes.

O equipamento foi devidamente calibrado com gás padrão (propano) antes da execução dos testes e também periodicamente para garantir a confiabilidade dos resultados. Hidrogênio e ar (purificado com carvão ativado e sílica) são utilizados na operação do analisador de hidrocarbonetos, cuja faixa de detecção é de 0,05 a 10.000 partes por milhão volumétricas (ppmv). A conversão total do COV (X), dada em %, pode ser calculada com os dados de concentração de entrada (C_{in}), e concentração de saída (C_{out}), ambas em ppmv, equação 3.7:

$$X_A = 100 \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \quad (3.7)$$

3.2.3 Análise de umidade

Para quantificar a umidade presente na corrente de entrada de cada corrida experimental montou-se um sistema conforme apresentado na Figura 3.16:

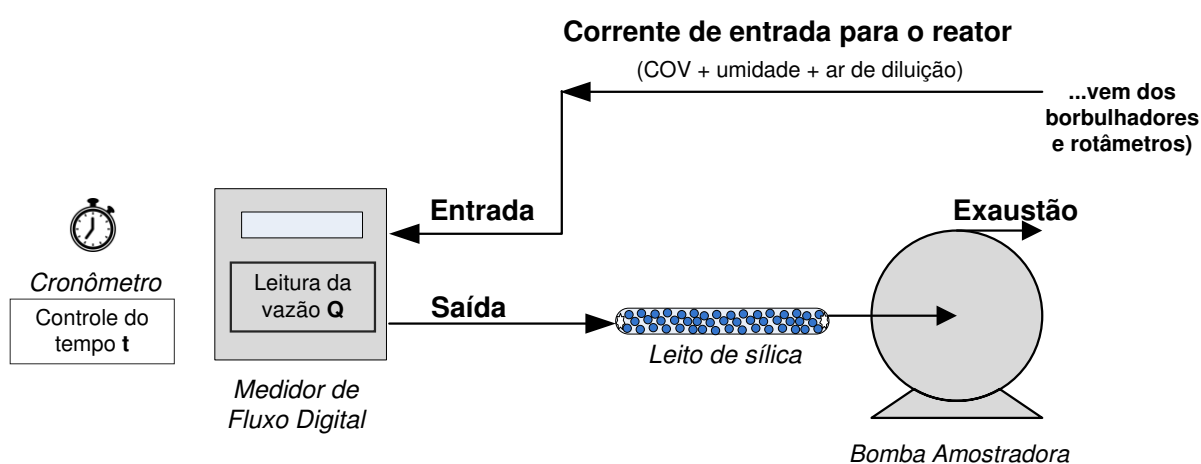


Figura 3.16 – Esquema para análise de umidade.

Utilizou-se um tubo de vidro preenchido com esferas de sílica gel azul e fechado em ambos os lados com lã de quartzo para evitar o arraste do adsorvente. Obteve-se a massa deste tubo em uma balança de precisão (A&D Company, 51304, modelo HR-120, precisão de 0,1 mg) antes e depois do procedimento obtendo-se assim a massa de água presente em uma amostra (m_{H_2O}). Considerou-se que toda a umidade presente na amostra foi adsorvida pela sílica do leito.

A corrente de entrada composta por ar de diluição, água e COV vaporizados foi bombeada (bomba centrífuga Amtek BSS100) passando por medidor de vazão digital (DryCal DC-Lite, SKC Inc.) para aferir a vazão volumétrica de ar úmido ($Q_{ar\ úmido}$) e posteriormente pelo tubo com adsorvente para remover a umidade. Manteve-se o sistema funcionando até que as esferas de sílica gel apresentassem mudança na coloração (de azul escuro para azul claro, roxo ou lilás) indicando a saturação da sílica. Após a maioria das esferas apresentarem mudança visual de coloração o sistema era interrompido e o tempo (t), medido em cronômetro, anotado. Calculou-se o volume de ar úmido presente na amostra ($V_{ar\ úmido}$) pela equação 3.8 e a umidade absoluta na corrente (U_{Abs}), equação 3.9:

$$V_{ar\ úmido} = Q_{ar\ úmido} \cdot t \quad (3.8)$$

$$U_{Abs} = \frac{m_{H_2O}}{V_{ar\ úmido}} \quad (3.9)$$

Para expressar a umidade em forma de umidade relativa na corrente (U_{rel}) utilizaram-se as equações 3.10 a 3.13 para chegar ao cálculo da razão entre a massa de água e a massa de ar seco:

$$Vm_{ar\ úmido} = \frac{RT_{amb}}{P_{atm}} \quad (3.10)$$

$$n_{ar\ seco} = n_{ar\ úmido} - n_{\text{água}} = \frac{V_{ar\ úmido}}{Vm_{ar\ úmido}} - \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \quad (3.11)$$

$$m_{ar\ seco} = M_{ar\ seco} \cdot n_{ar\ seco} \quad (3.12)$$

$$U_{rel} = \frac{m_{H_2O} [g]}{m_{ar\ seco} [kg]} \quad (3.13)$$

Para o cálculo do volume molar de ar úmido ($V_{m_{ar\ úmido}}$), dado em L/mol, foi utilizada a constante dos gases ideais de $R = 0,082 \frac{atm.L}{mol.K}$. A temperatura ambiente (T_{amb}) foi medida por um termômetro, já que a corrente de entrada era composta principalmente de ar de diluição captado pelo compressor da atmosfera. Esta corrente foi analisada antes de passar pelo reator, portanto não recebeu calor adicional proveniente do mesmo, o que poderia alterá-la. O valor da pressão atmosférica (P_{atm}) foi obtido no site do CEPAGRI – Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura (CEPAGRI, s.d.), considerando-se que o sistema se encontra em equilíbrio com a pressão ambiente.

A massa molar da água foi considerada como $M_{H_2O} = 18,05 \text{ g/mol}$ e a massa molar do ar seco $M_{ar\ seco} = 28,97 \text{ g/mol}$. Uma carta psicrométrica permitiu computar o valor da umidade relativa em porcentagem a partir da temperatura de bulbo seco (considerada como a temperatura média ambiente) e a razão entre a massa de água e a massa de ar seco (equação 3.13).

Conforme já citado anteriormente, a presença de umidade no meio reacional é importante, já que os radicais hidroxila são fundamentais para iniciar as reações de oxi-redução. Por outro lado, o excesso de umidade no sistema pode prejudicar o desempenho da fotocatalise heterogênea. Assim, manter a umidade na corrente de entrada em uma faixa ótima constantemente é essencial para a eficiência da fotodegradação do COV.

3.2.4 Quantificação da massa de catalisador

A quantificação da massa de catalisador por área superficial consistiu em delimitar algumas áreas recobertas (cinco faixas de, por exemplo, 20 cm²) e remover o catalisador cuidadosamente nestas faixas específicas. Friccionou-se um papel de filtro embebido em álcool contra cada superfície até que o material aderisse totalmente ao papel e a superfície ficasse limpa. O papel foi seco em estufa (para remoção de compostos voláteis) e em dessecador (para remoção de umidade).

Utilizou-se um papel de filtro qualitativo (granulatura de 80 g/m², espessura de 205 µm e poros de 14 µm de diâmetro) que teve sua massa registrada antes e depois do recobrimento com catalisador, possibilitando obter um valor de massa de TiO₂ por área superficial recoberta.

Este método foi aplicado somente aos tubos de quartzo, pois o revestimento catalítico foi feito nas paredes externas facilitando a remoção com o papel. Nos revestimentos realizados nas paredes internas dos tubos não foi possível quantificar a massa de catalisador utilizada.

3.3 Testes adicionais

3.3.1 Adição de platina ao catalisador

A adição de metais nobres como platina (Pt), paládio (Pd) e ouro (Au) aos semicondutores tradicionais é comum na fotocatalise e visa aumentar a degradação de COV. Uma explicação é que a adição de metais nobres aumente a eficiência de separação das cargas, intensificando a formação de oxigênio ativo, o que contribui para maior degradação do composto orgânico (SANO *et al.*, 2004; NAKATA e FUJISHIMA, 2012). Outra hipótese é que a adição do metal reduzido evite a recombinação do par elétron/lacuna na interface do catalisador com o metal (NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

Para testar esse efeito recobriu-se internamente um reator com TiO_2 puro e outro com 1% de platina em massa adicionada ao TiO_2 , (NALDONI *et al.*, 2013; FUJIMOTO *et al.*, 2017). A platina (proveniente do ácido hexacloroplatínico $H_2PtCl_6.6H_2O$) foi reduzida utilizando-se boroidreto de sódio ($NaBH_4$) um forte agente redutor muito utilizado para obter nanopartículas de íons metálicos.

O sistema base foi utilizado para os testes, porém com quartzo de 20 mm, e uma comparação simples entre os dois casos (reator com TiO_2 puro e reator com TiO_2/Pt) foi realizada. O COV empregado, ao contrário dos demais testes, foi o 2,2,4-trimetilpentano, o qual apresentou melhores condições de degradação com a adição do metal permitindo uma análise mais satisfatória. Ressalta-se que esta comparação não é objetivo principal deste trabalho, foi feita apenas como um teste adicional para avaliar a viabilidade do uso do dióxido de titânio com metal no reator estudado.

3.3.2 Geração de ozônio na fotocatalise heterogênea

Levantou-se a hipótese de geração de ozônio não intencional dentro do próprio meio reacional, seja por reações químicas complexas que poderiam ocorrer entre os compostos orgânicos voláteis e compostos de nitrogênio (uma vez que o ar de diluição contém nitrogênio) na presença da radiação UV; ou ainda a partir de reações fotoquímicas que poderiam dissociar as moléculas de oxigênio do ar de diluição, formando o oxigênio atômico que reagiria com oxigênio molecular formando ozônio (HAAGEN-SMIT, BRADLEY e FOX, 1953).

Para analisar esta possibilidade utilizaram-se dois métodos: medição direta e medição indireta com a utilização de um degradador de ozônio. O método direto baseou-se na titulação iodométrica, já utilizado neste sistema por Marchiori (2017). O método indireto foi construído com um leito fixo preenchido com microesferas de vidro (Figura 3.17a). Um polímero de silicone com base aquosa foi usado para revestir as microesferas com óxido de manganês (MnO) e uma fina tela metálica foi acoplada à saída do dispositivo evitando a perda das partículas mais finas. O óxido de manganês atua como um catalisador para a reação de quebra do ozônio formando oxigênio atômico e oxigênio molecular.

O procedimento indireto consistiu em comparar o resultado da leitura do analisador contínuo de hidrocarbonetos em duas situações: I. passando a corrente de saída pelo leito degradador de ozônio e II. conectando a corrente de saída diretamente para o analisador, sem passagem pelo leito (Figura 3.17b). Este teste qualitativo baseou-se na alta sensibilidade do analisador à presença de compostos oxidantes; o equipamento apresenta valores incomuns e divergentes caso haja presença de ozônio na corrente e se mantém inalterado na ausência do composto.

Utilizou-se o método iodométrico para analisar também a possível geração de O_3 pela própria lâmpada UV, na ausência do COV. Dentro do reator com a presença da lâmpada, o ozônio poderia formar-se da mesma maneira que ocorre na estratosfera, onde a radiação UV-C dissocia as moléculas de oxigênio permitindo sua colisão e reação resultando na formação de O_3 .

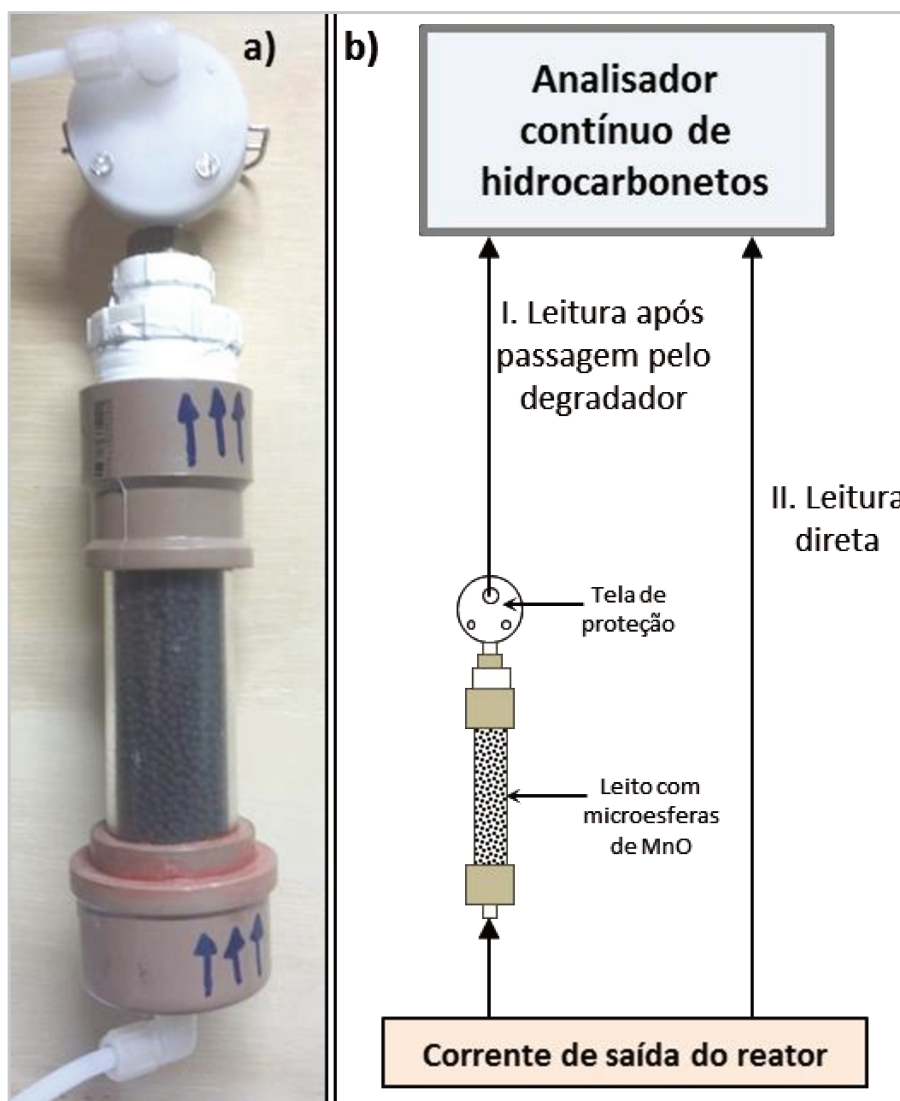


Figura 3.17 – a) Degradador de ozônio; b) Esquema de medição direta e indireta.

3.3.3 Geração de compostos de nitrogênio na fotólise e na fotocatalise heterogênea com e sem adição de ozônio

Uma vez que nitrogênio, oxigênio e radicais altamente reativos estão presentes no sistema de reação da fotocatalise heterogênea, pode-se questionar se existe a possibilidade de formação de NO_x mesmo sem a presença de chama ou de temperaturas elevadas.

Esta é uma consideração importante, uma vez que a possível geração de compostos de nitrogênio por uma técnica projetada para degradar COV pode comprometer o propósito geral da tecnologia. Neste caso a contribuição para a geração do ozônio troposférico seria ainda um agravante.

Como teste adicional investigou-se a formação de NO_x na degradação de n-octano por meio de fotólise e de fotocatalise heterogênea com e sem adição de ozônio. Comparou-se a adição de duas diferentes concentrações de O_3 por meio de um gerador de ozônio (Panozon P+25, Modelo 053371, nº D25P508010515) alimentado com ar sintético. A concentração foi medida controlando-se a vazão com um rotâmetro de alta precisão e utilizando-se uma curva de calibração previamente realizada com o método da titulação iodométrica para quantificação de ozônio, conforme procedimento de Marchiori, 2017.

O primeiro experimento foi conduzido apenas com luz UV (fotólise), sem a presença de catalisador ou ozônio. No segundo experimento testou-se a fotocatalise heterogênea utilizando-se as paredes internas do reator revestidas com TiO_2 na presença de luz UV e sem ozônio. O terceiro e quarto experimentos foram semelhantes ao segundo, no entanto, foi adicionado ozônio a 0,77 e 1,54 moles de ozônio por minuto ($\text{mol O}_3/\text{min}$), respectivamente.

A concentração de compostos de nitrogênio dos quatro diferentes processos descritos foi determinada pela metodologia EPA denominada de Método 7 - Determinação de Emissões de Óxido de Nitrogênio de Fontes Estacionárias (USEPA, 1971). A sensibilidade deste método é de 2 a $400 \text{ mg} / \text{Nm}^3$.

As amostras foram coletadas em duplicata com um balão evacuado e limpo contendo uma solução absorvente diluída (ácido sulfúrico - peróxido de hidrogênio). Os óxidos de nitrogênio foram medidos colorimetricamente usando o procedimento do ácido fenoldissulfônico (preparado por sulfonação do fenol com ácido sulfúrico fumegante) e um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-1800). Este equipamento foi calibrado com cinco massas conhecidas de NO_x ($0 \mu\text{g}$, $200 \mu\text{g}$, $400 \mu\text{g}$, $600 \mu\text{g}$ e $800 \mu\text{g}$), utilizando uma solução padrão de nitrato de potássio e a mesma solução absorvente já mencionada.

Uma ilustração original (USEPA, 1971) do trem de amostragem, bem como alguns detalhes sobre o frasco e a válvula utilizada nas medidas são mostrados na Figura 3.18. O manômetro utilizado foi do tipo *Zimmerli*, capaz de medir diretamente o vácuo feito no frasco com um Precisão de 1 mmHg .

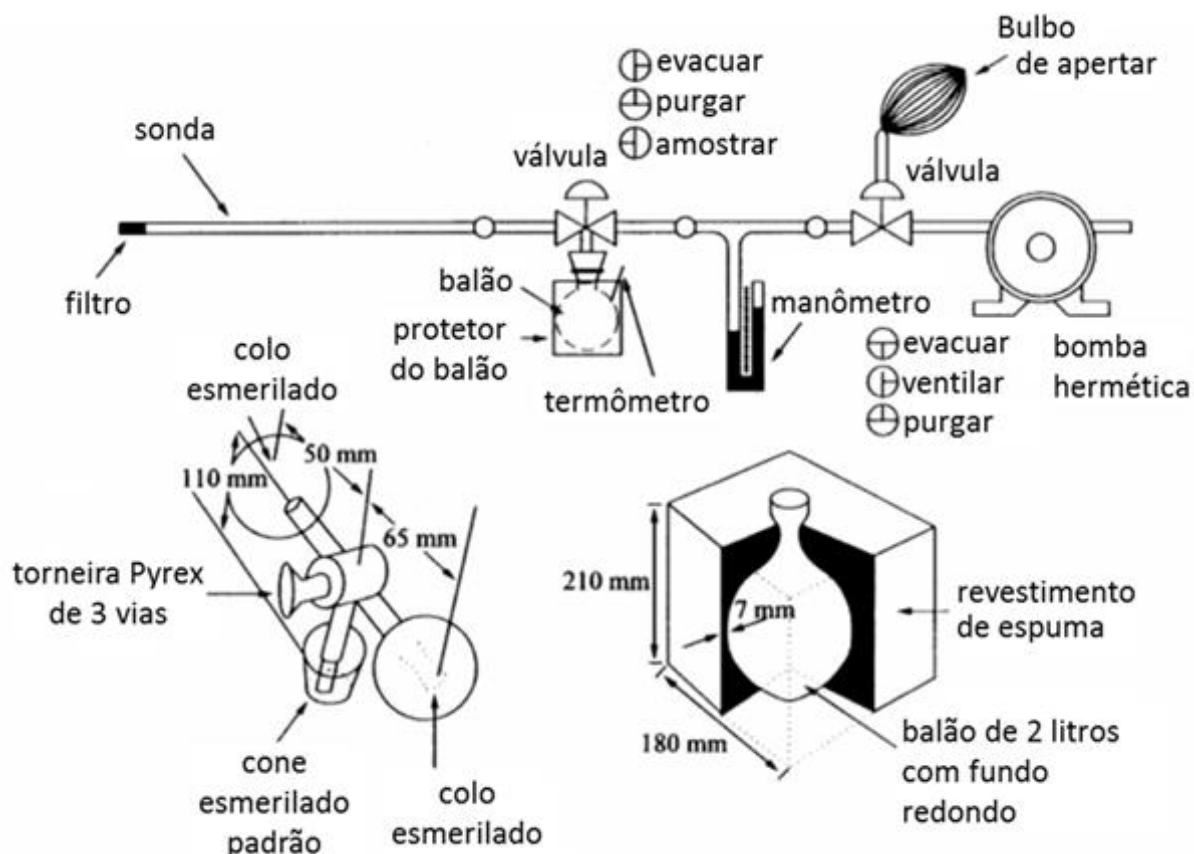


Figura 3.18 – Esquema para análise de NO_x . Fonte: Adaptado de USEPA, 1971.

3.4 Reagentes e compostos utilizados

O n-octano (C_8H_{18}) foi escolhido como composto principal neste trabalho por ser um hidrocarboneto de cadeia linear, com baixa periculosidade e volatilidade adequada para vaporização por meio da utilização do sistema de borbulhamento.

Trata-se de um composto orgânico volátil comumente utilizado na indústria como solvente e em sínteses de produtos químicos. Além disso, sua degradação já foi estudada anteriormente no mesmo sistema experimental (ROCHETTO, 2012; FUJIMOTO, 2014; PONCZEK, 2014; SILVEIRA, 2017; MARCHIORI, 2017), portanto já foram determinadas condições ótimas de umidade, concentração inicial de COV e temperaturas máximas atingidas no reator.

Apresenta-se abaixo uma lista com todos os reagentes, gases, substâncias e compostos utilizados nos experimentos executados neste trabalho:

- COV para testes de fotodegradação:

- n-octano (C₈H₁₈), 98% Sigma-Aldrich, Lote STBD9966V;
- 2,2,4-trimetilpentano (C₈H₁₈) ≥ 99% Sigma-Aldrich, Lote BCBJ0805V.

- Gases:

- hidrogênio comprimido sob alta pressão (H₂) White Martins, Lote 04405/14;
- propano sob alta pressão (C₃H₈) 300 ppm White Martins, cilindro 891045;
- ar sintético comprimido sob alta pressão (O₂: 20 ± 0,5% e N₂: 80 ± 0,5%) White Martins, Lote 06316/17.

- Substâncias para preparo da suspensão de catalisador:

- dióxido de titânio (TiO₂) Aeroxide® P25 Evonik, Lote 613121098;
- álcool etílico anidro (C₂H₆O) 99,5° INPM Chemco, Lote 22363;
- água destilada (H₂O) purificada em laboratório.

- Agentes purificadores, secantes ou isolantes:

- cloreto de cálcio (CaCl₂) 75% Êxodo Científica, Lote CC13115RA;
- esferas de sílica gel azul (SiO₂) 4-8 mm Dinâmica, Lote 68666;
- carvão ativado granulado © AC 35/3 Acticarbon, Lote 71046;
- lã de quartzo Perkin Elmer, Lote 212352.

- Compostos utilizados para adição de platina ao catalisador:

- ácido hexacloroplatínico IV hexahidratado (H₂PtCl₆.6H₂O) Sigma-Aldrich, Lote MKBJ0913V;
- boroidreto de sódio (NaBH₄) Sigma-Aldrich, Lote STBC4874V;
- hidróxido de potássio (KOH) Dinâmica.

- Compostos para degradação de O₃:

- óxido de manganês (MnO), Arte Brasil Materiais;
- microesferas de vidro 2,4-3,5 mm Potters Industrial Ltda, Lote 131109CI08;
- polímero de silicone com base aquosa, Tekbond, Lote 6A15.

- Compostos para análise de NO_x:

- peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 29% LabSynth, Lote 192318;
- ácido fênico ou fenol sólido (C₆H₆O) 99% Merck;
- ácido sulfúrico (H₂SO₄) 99% Merck;
- ácido sulfúrico fumegante (H₂SO₄ com SO₃ dissolvido) 37% Merck;
- hidróxido de sódio (NaOH) 99% LabSynth, Lote 115526;
- hidróxido de amônio (NH₄OH) 30% (dosagem NH₃) Anidrol, Lote 33.057-1;
- nitrato de potássio (KNO₃) Haifa Multi-K.

3.5 Execução dos experimentos e procedimentos

A execução dos experimentos foi organizada em oito passos, detalhados na Figura 3.19, na qual esta organização é apresentada de forma mais clara em um esquema.

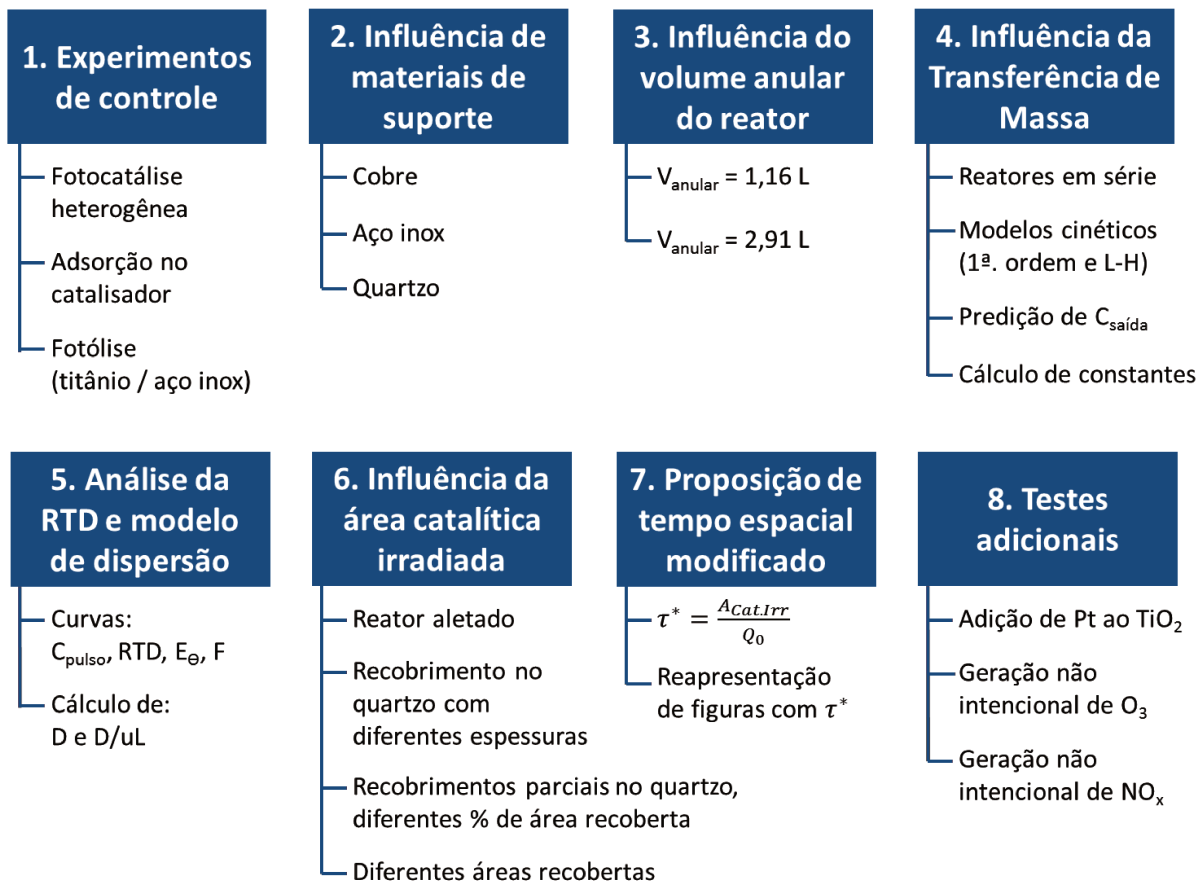


Figura 3.19 – Esquema dos experimentos realizados.

No primeiro passo foram testados os experimentos de controle, nos quais o desempenho do reator em sistema base foi avaliado mediante os processos de fotocatalise heterogênea (em presença de recobrimento de TiO_2 e radiação UV), adsorção no catalisador (somente com recobrimento de TiO_2) e fotólise (somente com radiação UV) em reatores com estrutura de titânio e de aço inox.

O procedimento experimental utilizado (descrito em maiores detalhes nos itens específicos de cada teste realizado) consistiu basicamente em varrer uma faixa de tempos espaciais a partir da variação da vazão de entrada mantendo-se a concentração inicial do COV e a umidade na entrada constantes, e medindo-se a conversão do COV, ou seja, o percentual de COV degradado (dado pela comparação percentual entre as concentrações de entrada e de saída registradas no monitor contínuo de hidrocarbonetos). Assim, foram obtidas curvas de conversão de COV ($X[\%]$) em função do tempo espacial ($\tau[s]$).

Todos os testes foram realizados em triplicata e a reprodutibilidade dos dados foi comprovada realizando-se, por exemplo, experimentos em datas distintas ao invés de sequencialmente e confirmação de alguns dados pontuais periodicamente. Essa condição permitiu evitar erros provenientes de efeitos aleatórios, ou erros humanos tendenciosos, porém não intencionais por parte do pesquisador, que poderiam afetar os resultados, direcionando-os de forma incorreta.

O condicionamento do sistema foi realizado antes de cada novo ensaio mediante a passagem de radiação UV e de uma corrente de ar úmido pelo meio reacional com duração de, no mínimo, três horas. Este procedimento garantiu que todos os testes fossem realizados a partir de um sistema descontaminado de maneira a impedir que houvessem subprodutos adsorvidos no reator, provenientes dos testes anteriores. Todos os pontos foram coletados no chamado pseudo estado estacionário, aguardando-se pelo menos quinze minutos para estabilização do sistema entre a coleta de cada dado.

A partir dos experimentos de controle, os demais passos apresentados na Figura 3.19 foram realizados a partir de alterações no sistema experimental, sendo mantido o processo de fotocatalise heterogênea, uma vez que este se mostrou mais promissor, conforme já esperado.

No segundo passo a influência dos materiais de suporte para o recobrimento catalítico de TiO_2 foi investigada em suportes de cobre, aço inox e quartzo. No terceiro passo a influência do volume anular do reator foi avaliada

utilizando-se o mesmo sistema base, porém com tubos de quartzo de diâmetros diferentes acarretando em dois reatores de volumes anulares distintos.

No quarto passo analisou-se a suspeita inicial de existência de resistência à transferência de massa no sistema a partir de quatro pilares: 1. Experimento com dois reatores idênticos em série, dobrando-se assim a área catalítica, o volume do reator e as vazões volumétricas e mantendo-se os mesmos tempos espaciais do sistema base; 2. Ajuste dos dados coletados aos modelos cinéticos de primeira ordem e de Langmuir-Hinshelwood; 3. Utilização destes modelos na predição da concentração de saída de COV no reator estudado avaliando-se sua eficácia para representar o sistema; 4. Cálculo de diversas constantes comparativas e úteis para abordar o tema da transferência de massa.

No quinto passo foi estudada a questão da idealidade do escoamento no reator com a análise da distribuição de tempos de residência a partir das curvas C_{pulso} , RTD, C_e e F. Além disso, o modelo de dispersão axial também foi aplicado para caracterizar os desvios de escoamento decorrente da não idealidade do mediante o cálculo do coeficiente de dispersão e do número de dispersão axial.

No sexto passo a influência da área catalítica irradiada foi estudada em quatro experimentos com componentes distintos: 1. Reator contendo um conjunto de aletas em seu interior; 2. Reator contendo o tubo de quartzo recoberto com diferentes espessuras de camada catalítica; 3. Reator contendo tubo de quartzo com recobrimentos parciais em faixas dimensionadas para proporcionar porcentagens específicas de recobrimento catalítico; 4. Reator contendo tubo de quartzo com diâmetros externos diferentes e, portanto, valores distintos de áreas catalíticas recobertas.

No sétimo passo foi feita a proposição do tempo espacial modificado, um parâmetro mais apropriado para estudar reatores fotocatalíticos, baseado na área catalítica irradiada no reator; bem como a reapresentação de gráficos utilizando-se este parâmetro no eixo das abcissas.

E por fim, no oitavo passo três testes adicionais completaram a investigação do sistema: 1. Adição de platina ao TiO_2 ; 2. Geração não intencional de ozônio na fotocatalise heterogênea para duas diferentes vazões; 3. Geração não intencional de óxidos de nitrogênio para fotólise e para fotocatalise heterogênea sem ozônio adicional e com duas diferentes concentrações de ozônio adicional. Seguem os resultados obtidos em cada ensaio e as discussões pertinentes a cada um.

4- Resultados e Discussões

Esta seção apresenta primeiramente os resultados obtidos nas análises de caracterização dos recobrimentos catalíticos. Os resultados específicos das análises contínuas das concentrações de entrada e saída de COV e das análises pontuais de umidade na corrente de entrada do reator estão ao longo do texto de acordo com cada resultado experimental. Os valores da quantificação da massa de catalisador na camada de recobrimento para os tubos de quartzo recobertos são mostrados juntamente com as seções de resultados experimentais correspondentes.

Na sequência são apresentados os dados coletados nos testes realizados em cada sistema experimental elaborado e discute-se de uma maneira mais fundamentada a respeito da influência dos parâmetros de projeto com a finalidade de propor um tempo espacial modificado em reatores fotocatalíticos.

Nos tópicos finais são apresentados alguns testes adicionais que foram executados durante o desenvolvimento deste trabalho, ainda que não tenham relação direta com o objetivo principal desta tese.

4.1 Caracterização dos recobrimentos catalíticos

Os recobrimentos catalíticos foram realizados com o mesmo dióxido de titânio (TiO₂ Aeroxide® P25 Evonik) já caracterizado por Silveira (2017) não havendo necessidade de se repetirem as análises para o catalisador. Seguem os resultados para as amostras com diferentes suportes com e sem recobrimento catalítico.

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia permitiu identificar os elementos químicos presentes na amostra. Detectou-se no catalisador mais de 95% de percentual mássico de titânio, sendo que o equipamento não quantifica adequadamente o oxigênio. Os outros elementos detectados em quantidade bem menor foram silício, alumínio, bário e cálcio, considerados como impurezas.

Apresentam-se na Figura 4.1 os resultados obtidos pela Microscopia Eletrônica de Varredura. As imagens da Figura 4.1a) até a Figura 4.1d) são dos suportes limpos, ou seja, sem o recobrimento catalítico, permitindo uma base de comparação. As demais imagens são dos suportes recobertos em ampliação crescente de cima para baixo e mantendo-se cada material em uma coluna.

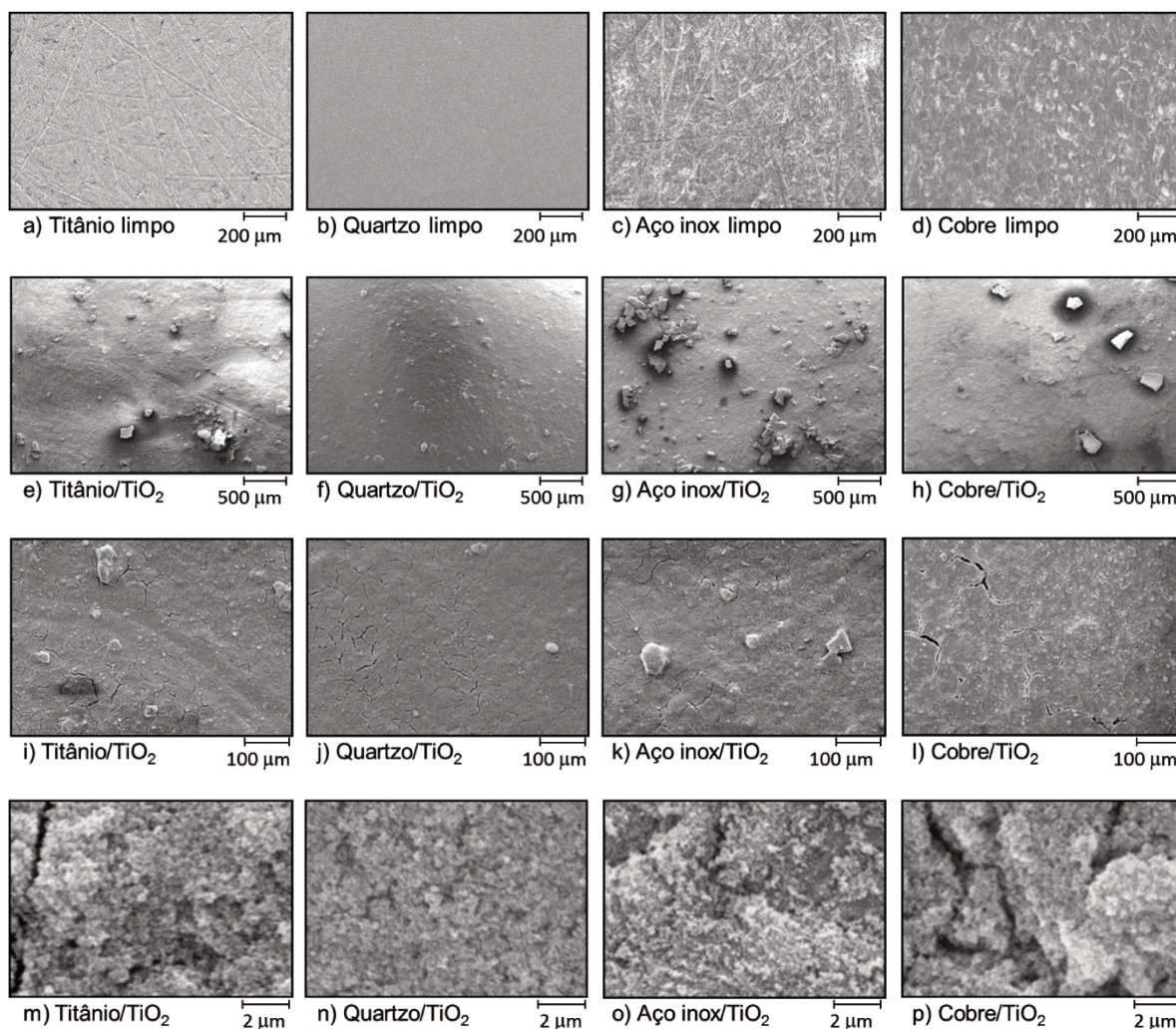


Figura 4.1 – Imagens de MEV para os quatro materiais utilizados como suporte em diferentes ampliações. Figuras a) até d) sem recobrimento; Figuras e) até p) com recobrimento de TiO_2 .

Pode-se observar que o método de impregnação proporcionou um recobrimento completo de todas as superfícies nas amostras, não sendo identificadas falhas ou fissuras que pudessem comprometer a uniformidade das camadas catalíticas. Embora as imagens não permitam identificar diferenças significativas na cobertura dos diferentes materiais, foi empiricamente notado que o recobrimento de TiO_2 no quartzo foi mais fácil e mais rápido do que sobre as superfícies metálicas (tubos de cobre, titânio ou aletas de aço inoxidável).

Esta observação é consistente com relatos na literatura que sugerem que os materiais inertes e isentos de sofrerem reações de oxirredução, tais como vidro ou quartzo, parecem ser superfícies mais adequadas para revestimento com catalisadores (FERNÁNDEZ *et al.*, 1995; SHAN, GHAZI e RASHID, 2010; MAMAGHANI, HAGHIGHAT e LEE, 2017).

4.2 Experimentos de controle: fotocatalise heterogênea, adsorção e fotólise em reator base

Antes de iniciar as corridas experimentais fundamentais para o objetivo do projeto realizou-se experimentos de controle para avaliar o desempenho do reator quanto à remoção de poluentes em três situações:

I. Fotocatálise heterogênea em reator base – neste teste o sistema contou com o revestimento de TiO_2 nas paredes internas do tubo de titânio, a corrente controlada contaminada por COV fluindo e a lâmpada UV ligada.

II. Adsorção no catalisador – neste teste o sistema contou apenas com o revestimento de TiO_2 nas paredes internas do tubo de titânio e a corrente controlada contaminada por COV fluindo; a lâmpada UV permaneceu desligada.

III. Fotólise – neste teste o sistema contou apenas com a lâmpada UV ligada e a corrente controlada contaminada por COV fluindo; entretanto nenhuma parte do equipamento foi revestida com o catalisador.

Estes ensaios objetivaram estabelecer os parâmetros preliminares para o sistema e determinar a contribuição da adsorção e da fotólise na fotodegradação total obtida pelo processo de fotocatalise heterogênea. Os testes permitiram investigar também alguns aspectos relevantes da associação entre os processos fotoquímicos e químicos.

A variável principal analisada em todos os ensaios (os de controle e os demais) é o percentual de COV degradado, conforme já esclarecido, avaliado com o monitor contínuo de hidrocarbonetos relacionando a concentração de COV na entrada e na saída do sistema reacional. Cada corrida experimental foi realizada varrendo-se uma faixa de tempo espacial de 15 a 40 segundos para isto variando-se a vazão de 0,11 a 0,27 m^3/h .

Para a fotólise e a fotocatalise foram coletados sete pontos em cada experimento (todos em triplicata), no entanto, para a adsorção, houve maior dificuldade na coleta dos dados, uma vez que a leitura da concentração de COV na saída do reator ficava instável e em poucos minutos retornava ao mesmo valor da concentração inicial, fato que será discutido em seguida. Portanto, para a curva de adsorção apenas dois pontos foram coletados (15,3 s e 39 s de tempo espacial). O desvio padrão médio calculado para a fotocatalise heterogênea foi de 0,13% a

1,40% (média de 0,73%); para a fotólise de 0,09% a 1,21% (média de 0,49%) e para a adsorção de 0,06% a 0,09% (média de 0,08%).

Os resultados para a degradação de n-octano nos experimentos de controle são apresentados na Figura 4.2, na qual a conversão do COV foi calculada pela equação 3.6 e o tempo espacial pela equação 2.16. Utilizou-se concentração inicial média de COV $\bar{C}_0 = 102 \text{ ppmv}$, umidade relativa percentual entre 70 e 80% na corrente de entrada e observou-se a temperatura registrada no termopar referente ao sistema reacional, que variou entre 48 e 52 °C.

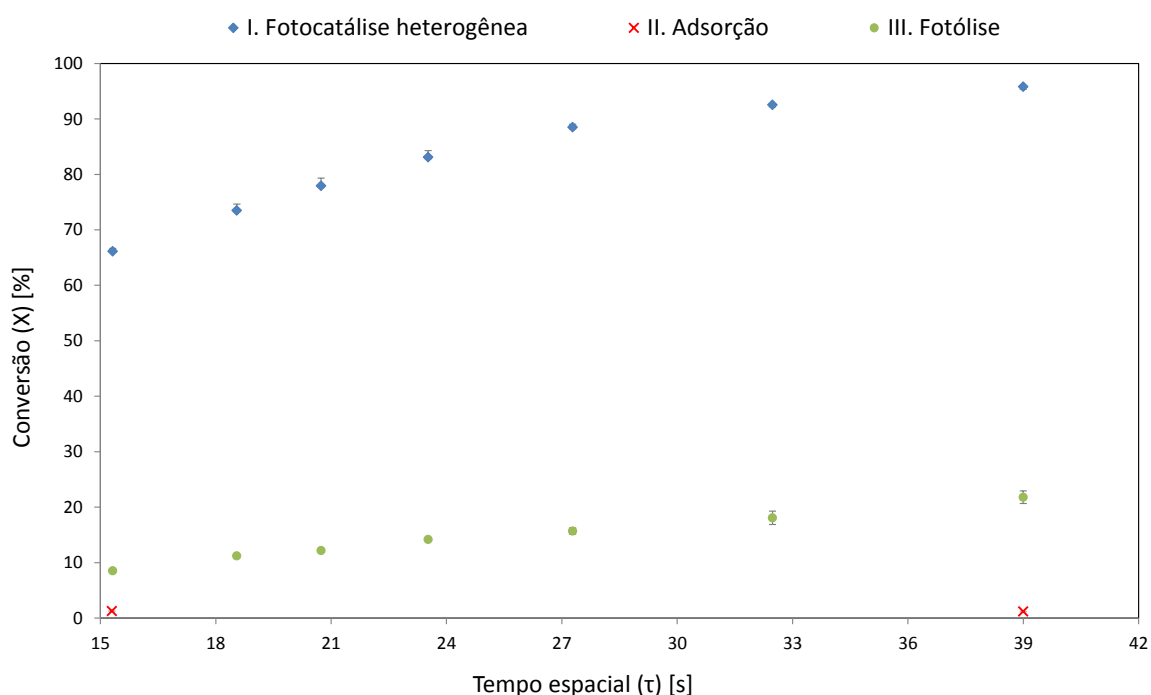


Figura 4.2 – Degradação de n-octano nos experimentos de controle
($\bar{C}_0 = 102 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 48 e 52 °C).

Ao comparar os três experimentos para um mesmo tempo espacial, por exemplo, para $\tau = 39 \text{ s}$, a fotocatálise heterogênea alcançou 95,8% de conversão do COV enquanto a fotólise converteu 22% e a adsorção apenas 1,3%.

Por meio da fotocatálise heterogênea foi possível converter de 66,1% a 95,8% do COV nas condições estudadas. Além disso, maiores conversões foram atingidas em reduzidos valores de tempos espaciais, na faixa de dezenas de segundos. Esta é a meta para que seja possível escalonar o equipamento para níveis industriais, já que uma elevada conversão obtida em pouco tempo indica que é possível tratar maiores vazões em equipamentos de menor tamanho.

Quanto à influência da temperatura nas reações fotocatalíticas sabe-se que este parâmetro não afeta diretamente as etapas fotoquímicas, estas são mais influenciadas pelo número de fótons e pela intensidade da radiação, os quais não foram aferidos neste trabalho. Ainda assim, as reações envolvendo os possíveis compostos intermediários e as etapas que envolvem a adsorção podem sofrer influência da temperatura. No caso do reator estudado testes já foram realizados para avaliar esta questão e concluiu-se que, apesar das reações serem exotérmicas, as temperaturas atingidas nos experimentos (na faixa de 40 a 50 °C) se devem unicamente à proximidade entre a lâmpada UV e a parede do reator. Observou-se também que a redução da temperatura utilizando-se banho de resfriamento no reator resultou em mínima ou nenhuma alteração dos resultados de conversão de COV (ROCHETTO, 2012).

Isso pode ser explicado devido à baixa energia de ativação das reações fotocatalíticas, que envolvem espécies altamente reativas (como, por exemplo, os radicais hidroxila), essa energia de ativação não é suficiente para fazer com que a temperatura influencie significativamente a cinética da reação (LEVENSPIEL, 2000).

No teste de adsorção, apesar de não ocorrer nenhuma reação propriamente dita, esperava-se encontrar uma diferença de concentração entre as correntes de entrada e saída do reator, dada exclusivamente pela adsorção do composto no próprio catalisador. Neste sentido, o termo “conversão” não tem o mesmo significado literal aplicado aos demais processos, no entanto, representa da mesma forma uma remoção da quantidade total de COV.

Assim sendo, conforme observado na Figura 4.2, a conversão de n-octano apenas através da adsorção do composto no catalisador sem a presença da radiação UV para ativá-lo apresentou valores muito baixos, de 1,2 a 1,3% e não foi possível observar diferença representativa entre os dois pontos coletados em diferentes tempos espaciais. Percebeu-se que após atingir um ponto máximo de adsorção a conversão ia diminuindo rapidamente e a concentração do COV na entrada passava a ser igual à sua concentração na saída sendo a conversão nula. De fato, sem a presença da iluminação UV já se esperava por este comportamento, que indica a ínfima contribuição da adsorção no catalisador para o processo de fotocatalise heterogênea.

Para a fotólise a conversão de COV foi de 8,5 a 22% na mesma faixa de tempo espacial. Apesar de contribuir mais do que a adsorção, os valores da fotólise

foram baixos, porém maiores do que os esperados em comparação a trabalhos similares da literatura, uma vez que este fenômeno ocorre na ausência de catalisador. Devido ao reator ser feito de titânio metálico é possível que suas paredes internas tenham sofrido oxidação em contato com o oxigênio gerando óxidos de titânio que podem ter afetado o resultado global do processo. Entretanto, como não foram estudados o estado de oxidação ou as fases cristalinas presentes na superfície de titânio, é possível que esta não se encontre na forma mais adequada para favorecer a degradação do COV.

Para esclarecer este cenário, imaginou-se que se a fotólise fosse estudada em um reator feito de material inerte, menores valores de conversão seriam obtidos. Desta forma realizou-se a fotólise para o sistema descrito no item 3.1.2 com a utilização do tubo de aço inox de diâmetro interno de 53 mm inserido no interior do tubo de titânio. Mantiveram-se as mesmas condições do teste anterior com fotólise em reator de titânio, porém neste caso a corrente passava somente na região entre o aço inox e o tubo de quartzo, não havendo revestimento catalítico em nenhum dos componentes. Na Figura 4.3 apresentam-se os resultados da fotólise obtida nos reatores com os dois materiais; no caso da fotólise em aço inox o desvio padrão médio calculado foi de 0,05% a 0,12%, com média de 0,08%.

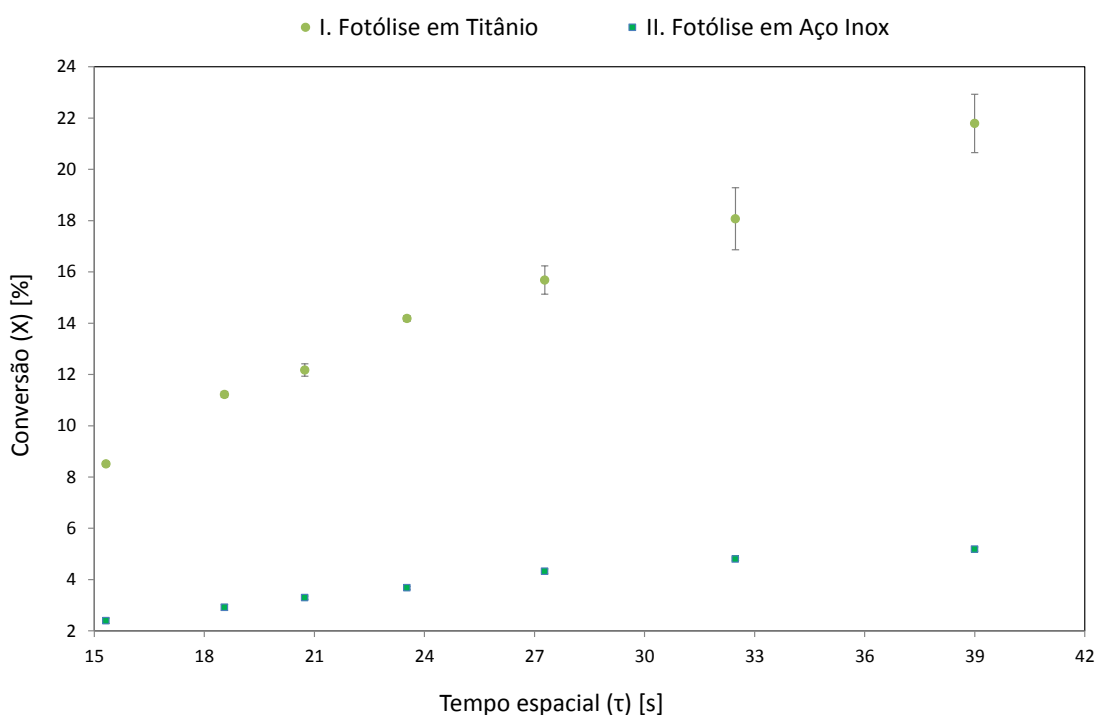


Figura 4.3 – Fotólise de n-octano por fotólise em reator de titânio e de aço inox ($\overline{C_0} = 102 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 48 e 52 °C).

No reator de aço inox a conversão do n-octano pela fotólise foi de 2,4% a 5,2%, valores muito abaixo daqueles encontrados para o mesmo processo no reator de titânio. As diferenças de conversão de COV entre os dois reatores de materiais diferentes para o processo de fotólise foram de 6,1 unidades percentuais para o menor tempo espacial (15,3 s) e de 16,8 unidades percentuais para o maior τ (39 s), em média diferença total de 10,7 unidades percentuais. Isto comprova a hipótese de que o titânio contribuiu para as reações de fotodegradação do composto orgânico.

Assim, pode-se concluir que a degradação do n-octano no sistema estudado resulta principalmente do fenômeno da fotocatalise heterogênea, maior contribuinte para os elevados valores obtidos (Figura 4.2). A fotólise, quando utilizado o reator de titânio contribui em média com 14,5 unidades percentuais para a fotodegradação total do COV e, quando utilizado o reator de aço inox, com apenas 3,8 unidades percentuais em média (ambos os valores representam as médias para a faixa de tempo espacial estudado). Já a contribuição da adsorção é muito pequena, média de 1,25 unidades percentuais, no entanto este fenômeno é fundamental para que a fotocatalise ocorra, conforme descrito na Figura 2.6.

Para avaliar o tipo de escoamento avaliou-se a fluidodinâmica do sistema pelo cálculo do número de Reynolds máximo atingido nos ensaios (equação 3.4). Considerou-se para o fluido de entrada as propriedades do ar atmosférico a 1 atm e 330 K: $\rho = 1,07 \text{ kg/m}^3$ e $\mu = 1,981 \times 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m}} \cdot \text{s}$ (LIENHARD IV e LIENHARD V, 2017); a velocidade máxima do gás no sistema foi considerada $u_{m\acute{a}x} = 0,055 \text{ m/s}$ para o reator base com tubo de quartzo de 55 mm de diâmetro e $u_{m\acute{a}x} = 0,022 \text{ m/s}$ para o reator modificado com tubo de quartzo de 20 mm de diâmetro; o diâmetro equivalente calculado pela equação 3.6 foi de $\phi_{eq} = 0,014 \text{ m}$ para o reator base e $\phi_{eq} = 0,049 \text{ m}$ para o reator modificado. Assim obtiveram-se os valores aproximados de $Re_{m\acute{a}x} = 42$ para o sistema com o quartzo maior (menor volume) e $Re_{m\acute{a}x} = 58,5$ para o tubo de quartzo menor (maior volume).

Ambos os valores de Reynolds calculados indicam escoamento em regime laminar ($Re < 2.300$ é a referência para a transição entre escoamento laminar e turbulento no caso de tubos lisos, segundo LIENHARD e LIENHARD, 2017), para o qual a corrente comporta-se de maneira ordenada fluindo em camadas lineares paralelas ao eixo de escoamento. Neste caso há forte suspeita de resistência à transferência de massa, que será confirmada nos ensaios seguintes.

4.3 Análise de fotocatalise com diferentes materiais de suporte

A influência do material de suporte na fotocatalise heterogênea pode ser verificada na Figura 4.4, utilizou-se concentração inicial média de COV $\bar{C}_0 = 103 \text{ ppmv}$, umidade relativa percentual entre 70 e 80% e observou-se a temperatura que variou entre 47 e 54 °C. Todos os dados foram coletados em triplicata e o desvio padrão médio calculado para cada teste foi: de 0,59% a 1,17% (média de 0,81%) para o cobre; de 0,25% a 0,76% (média de 0,38%) para o aço inoxidável; e de 0,08% a 0,91% (média de 0,46%) para o quartzo. Estes valores foram representados na Figura 4.4, porém as barras de erros ficaram pequenas na dimensão da Figura.

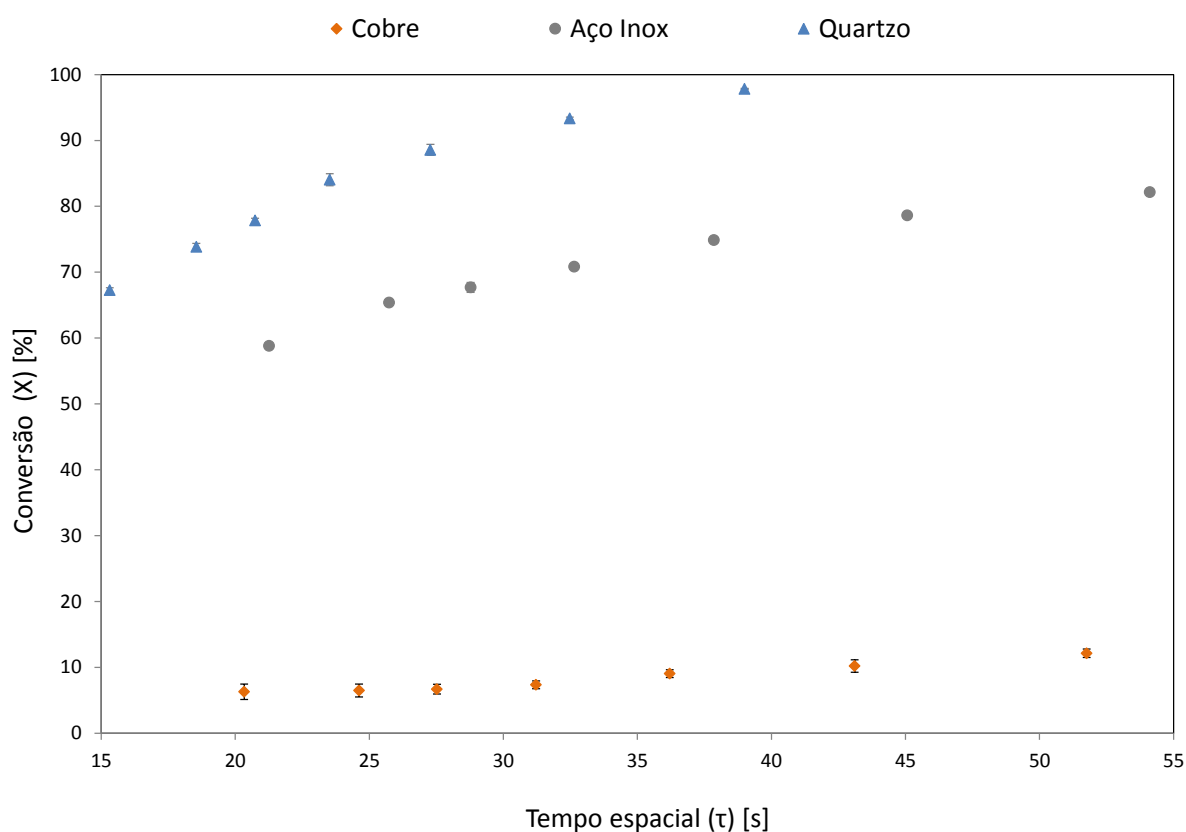


Figura 4.4 – Fotodegradação de n-octano em três diferentes materiais de suporte ($\bar{C}_0 = 103 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 47 e 54 °C).

O tempo espacial ficou um pouco defasado ao comparar os três ensaios, pois os volumes foram levemente alterados pela diferença da distância entre o casco de titânio e a camada catalítica em cada configuração, o diâmetro equivalente (ϕ_{eq})

foi 32 mm para o sistema com o tubo de cobre, 33 mm para o sistema com o tubo de aço inox e apenas 14 mm quando utilizado o próprio tubo de quartzo revestido. Isto pode ter contribuído para a obtenção de melhores resultados no sistema com quartzo, pois apesar da área catalítica irradiada ter se mantido praticamente a mesma em todas as configurações, quando o volume do reator é menor e, portanto a área de escoamento anular também é menor, mais moléculas de COV podem se aproximar da camada catalítica e serem degradadas. No entanto, as influências do volume do reator e da área catalítica irradiada serão estudadas em experimentos específicos apresentados a seguir.

Os resultados mais baixos de conversão de n-octano foram obtidos para o sistema com o cobre, de 7,7 a 12,7%, valores muito inferiores aos obtidos quando utilizado quartzo ou aço inoxidável (Figura 4.4). A grande diferença pode ser atribuída principalmente a um possível efeito de inibição das reações fotocatalíticas causado pela oxidação do cobre gerando um problema de ancoragem do TiO_2 , usualmente um catalisador do tipo *n* (FERNÁNDEZ *et al.*, 1995). Semicondutores do tipo *p*, como por exemplo, Ti/CuO ou $\text{Ti/Cu}_2\text{O}$ apresentam efeito de foto-redução, fenômeno oposto ao desejado na foto-oxidação requerida para a degradação de poluentes (ALVES, 2016). No caso do quartzo e do aço inox isso não ocorre e a fotodegradação ocorre de forma efetiva.

Os melhores resultados foram obtidos para o quartzo revestido, o que corrobora com a observação empírica de que este material apresentou maior facilidade ao recobrimento e permitiu a formação de uma camada catalítica mais homogênea e uniforme. A melhor condição alcançada foi de 97,8% de conversão de n-octano em 39 segundos.

Os valores de conversão do COV obtidos com o tubo de quartzo foram cerca de 20 unidades percentuais em média maiores do que quando utilizado o tubo de aço inoxidável, ao comparar tempos espaciais semelhantes. Uma vez que o quartzo e o aço inoxidável são ambos suportes inertes, a diferença de desempenho pode ser explicada pela adesão de TiO_2 . O revestimento no quartzo é mais fácil devido à sua porosidade, já o metal não é tão suave e pode precisar de um pré-tratamento de superfície antes da impregnação de semicondutores, conforme reportado por Shan, Ghazi e Rashid, (2010). Neste trabalho não foram realizados testes para caracterizar a superfície dos materiais de suporte de recobrimento catalítico, uma vez que este não era o foco da pesquisa.

4.4 Influência de volume anular do reator

Neste teste utilizou-se o 2,2,4-trimetilpentano, um composto orgânico volátil que possui, assim como o n-octano utilizado em outros testes, oito carbonos na sua cadeia, entretanto possui cadeia ramificada. As condições utilizadas foram concentração inicial média de COV $\bar{c}_0 = 105 \text{ ppmv}$, umidade relativa percentual entre 70 e 80% e observou-se a temperatura que variou entre 49 e 58 °C.

Para cada caso foi calculado o volume do reator (equação 3.3) obtendo-se $V = 2,91 \text{ L}$ para o sistema com tubo de quartzo de 20 mm de diâmetro e $V = 1,16 \text{ L}$ com o tubo de quartzo de 55 mm de diâmetro, ou seja, o segundo sistema possuía em torno de duas vezes e meia mais volume do que o primeiro. Nestes ensaios os tubos de quartzo permaneceram limpos e sem revestimento, o tubo de titânio foi recoberto com TiO_2 mantendo-se a mesma área catalítica irradiada para ambos os casos ($A_{\text{Cat.Irr}} = 0,184 \text{ m}^2$).

Os valores médios de conversão do COV (dados feitos em triplicata) são mostrados na Figura 4.5 com as barras de erros:

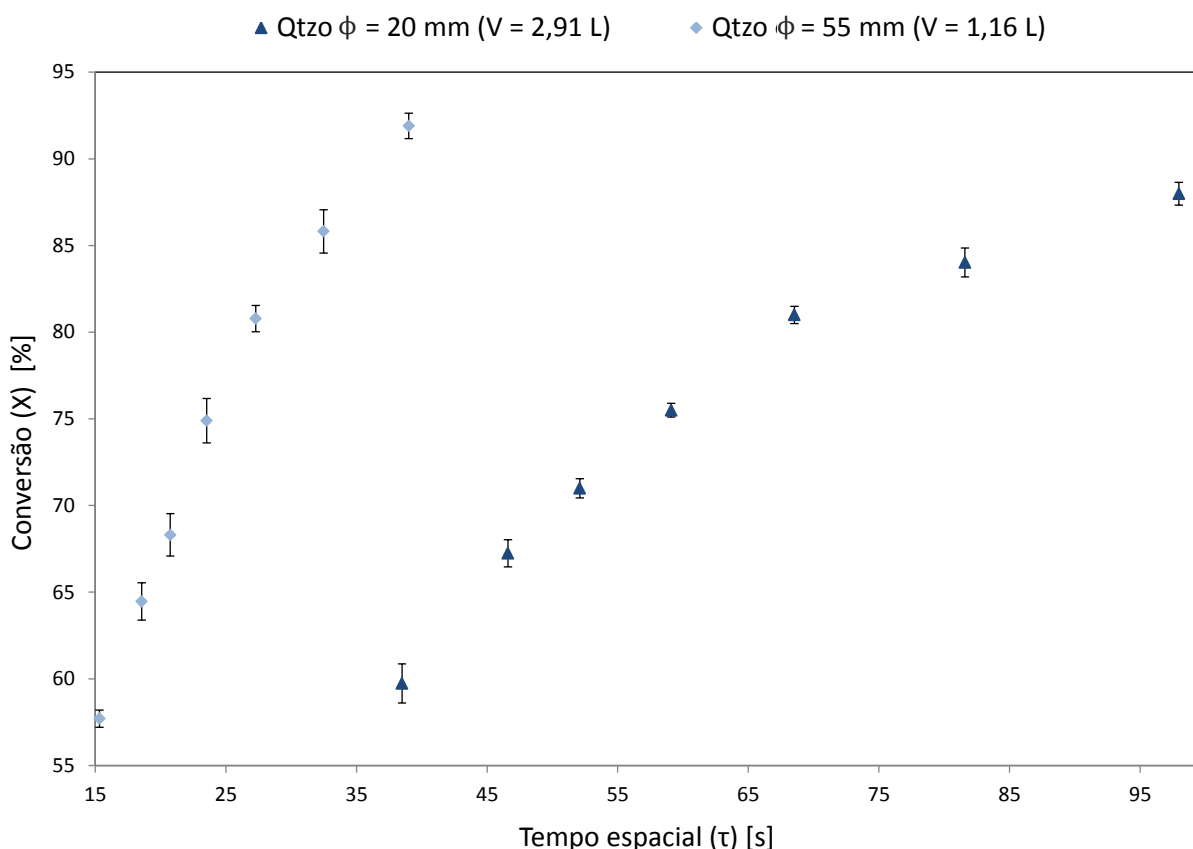


Figura 4.5 – Fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano para dois diferentes volumes de reator ($\bar{c}_0 = 105 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 49 e 58 °C).

O desvio padrão médio foi de 0,39% a 1,13% (média de 0,69%) para o quartzo com 20 mm e de 0,50% a 1,28% (média de 0,97%) para o quartzo com 55 mm. Para um mesmo tempo espacial é possível observar que no sistema com menor volume anular a conversão do COV foi muito mais elevada, por exemplo, para $\tau = 39 \text{ s}$ obteve-se 92% de conversão para o sistema de menor volume anular (quartzo de 55 mm) e 60% de conversão no sistema com maior volume anular (quartzo de 20 mm). Pode-se concluir que quanto maior o volume anular mais tempo espacial é requerido para degradar uma mesma concentração do composto.

Da mesma forma, é possível analisar linhas de isoconversão de COV, por exemplo, para alcançar a conversão de 75%, o sistema de menor volume anular requer menos de 24 segundos de tempo espacial, enquanto que o sistema de maior volume anular precisa de 58 segundos para atingir o mesmo resultado. Em outro exemplo de isoconversão, para atingir $X = 88\%$, $\tau = 34 \text{ s}$ no menor volume anular e $\tau = 98 \text{ s}$ no maior volume anular, ou seja, quase três vezes mais tempo espacial.

Apesar de a área catalítica irradiada ser a mesma para os dois ensaios, houve variação no diâmetro equivalente, assim, no caso do sistema com menor ϕ_{eq} (ou seja, maior diâmetro do tubo de quartzo e, portanto menor volume anular) as moléculas de COV estão mais próximas da camada catalítica e podem reagir com mais facilidade.

Este comportamento poderia ser explicado por mudança no regime de escoamento, porém, uma vez que o número de Reynolds indica escoamento laminar em todos os pontos para ambos os sistemas não é o caso. Outra explicação refere-se à resistência à transferência de massa, já que esta é menor no sistema com menor volume, aumentando a conversão de COV.

No entanto, uma abordagem mais interessante será feita no item 4.8 sugerindo-se o uso de um tempo espacial modificado para este tipo de sistema.

4.5 Influência de transferência de massa

Já que as reações de degradação de compostos orgânicos voláteis pela fotocatalise heterogênea ocorrem na superfície de um catalisador, é importante considerar cuidadosamente a resistência à transferência de massa. Esta limitação pode ocorrer na chegada dos reagentes da corrente de entrada até a superfície do

catalisador, na saída dos produtos após reação para o seio do fluido ou ainda dentro dos poros catalíticos. Este fenômeno é relevante quando as reações possuem uma cinética muito rápida, entretanto a transferência de massa é lenta, afetando o desempenho global do processo. Em reatores tubulares, limitações devido à resistência à transferência de massa foram reportadas em reatores cilíndricos cujo diâmetro era muito maior do que o comprimento (MATTHEWS, 1991).

4.5.1 Dois reatores em série

Um teste de degradação de n-octano foi realizado utilizando-se o sistema com dois reatores conectados em série. Utilizou-se concentração inicial média de COV $\bar{C}_0 = 102 \text{ ppmv}$, umidade relativa percentual entre 70 e 80% e observou-se a temperatura variando entre 50 e 58 °C para ambos os reatores.

Os valores médios de conversão do n-octano (experimentos feitos em triplicata) são mostrados na Figura 4.6 sendo o desvio padrão médio de 0,08% a 0,91% (média de 0,46 %) para o sistema com apenas um reator e de 0,12% a 1,86% (média de 0,85%) para o sistema com dois reatores.

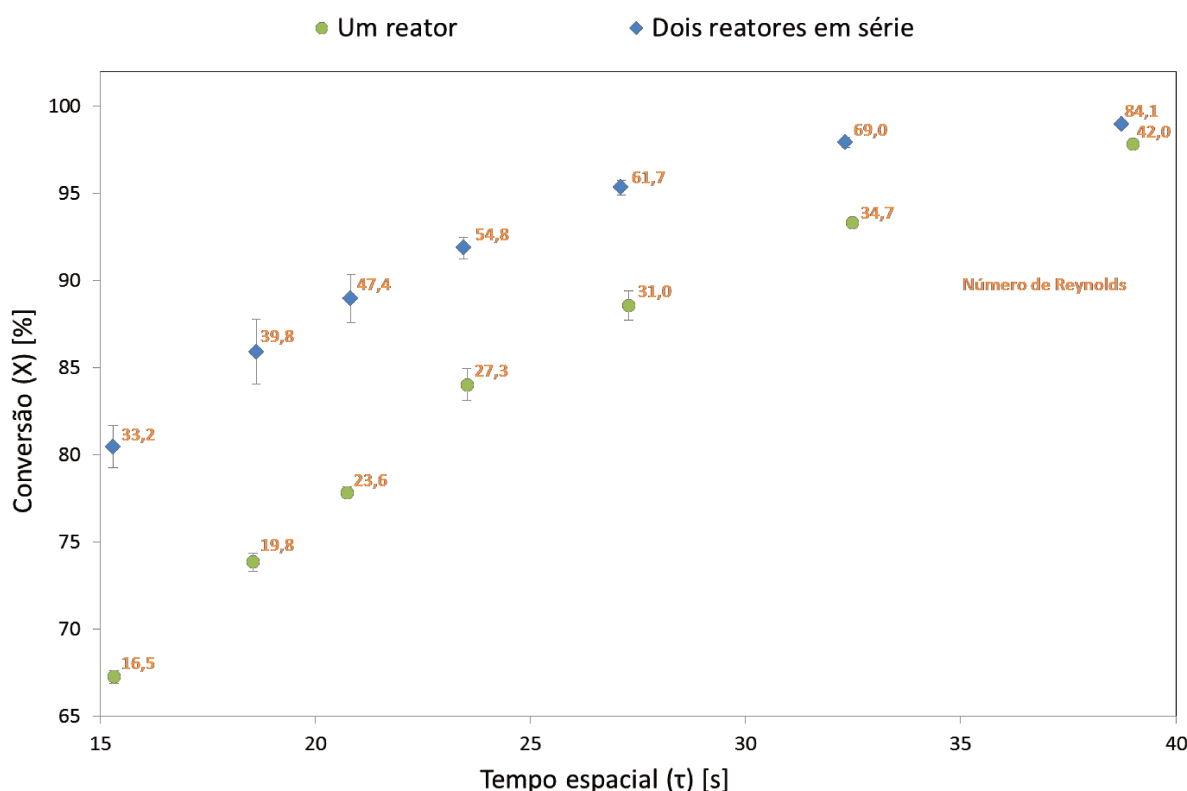


Figura 4.6 – Fotodegradação de n-octano para um e dois reatores em série, em função do tempo espacial ($\bar{C}_0 = 102 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 50 e 58 °C).

O número de Reynolds foi calculado conforme equação 3.4 para cada ponto de velocidade do fluido de entrada considerando-se as mesmas constantes utilizadas no item 4.2 ($\rho = 1,07 \text{ kg/m}^3$; $\mu = 1,981 \times 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m}} \cdot \text{s}$ e $\phi_{eq} = 0,014 \text{ m}$). Estes valores de Re estão mostrados em laranja na Figura 4.6.

Pode-se observar que o sistema com dois reatores em série teve um desempenho melhor, apresentando maior conversão de COV para os mesmos tempos espaciais quando comparado ao reator base. A diferença de desempenho das duas curvas mostra claramente que o sistema possui limitações decorrentes de resistência à transferência de massa, já que ao aumentar a vazão, e, portanto aumentar também o número de Reynolds e a turbulência do sistema, a conversão do COV foi maior. Entretanto, os números de Reynolds calculados ainda são extremamente baixos mesmo para os pontos de maior vazão estudados, caracterizando o sistema em escoamento laminar.

Além disso, a diferença de desempenho entre as duas configurações foi maior para a região de menores tempos espaciais (maiores vazões). No ponto da extremidade, por exemplo, o sistema com apenas um reator converteu 67,3% do COV enquanto o sistema com dois reatores converteu 80,5%, ou seja, 13,2 unidades percentuais de diferença de conversão. Nos pontos seguintes essa diferença vai sendo reduzida para 12,1; 11,1; 7,8; 6,8; 4,6 até chegar a 1,1 pontos percentuais de diferença no dado de maior tempo espacial, aos 39 segundos. A partir deste ponto não há diferenças significativas entre as duas configurações, ele está próximo a transitar no regime cinético, podendo-se considerar que a resistência à transferência de massa passa a ser desprezível.

Observa-se também que há certa “sobra” de reator no caso do sistema base, pois para maiores tempos espaciais, quando se opera em uma vazão menor, mais moléculas de COV são degradadas, já que há mais tempo disponível para a reação e o dimensionamento do sistema com apenas um reator é suficiente para converter a maior parte do composto presente, assim não há diferença relevante entre os dois sistemas. Já para menores tempos espaciais (e, portanto vazões maiores) um número menor de moléculas consegue reagir em ambos os casos, entretanto no sistema com dois reatores há maior extensão da área catalítica irradiada disponível para os compostos reagirem e este tem vantagem sobre o reator único.

Na Figura 4.7 reapresentam-se os mesmos resultados da Figura 4.6, agora em função da vazão volumétrica para possibilitar a comparação dos dois sistemas em pontos de vazão similares.

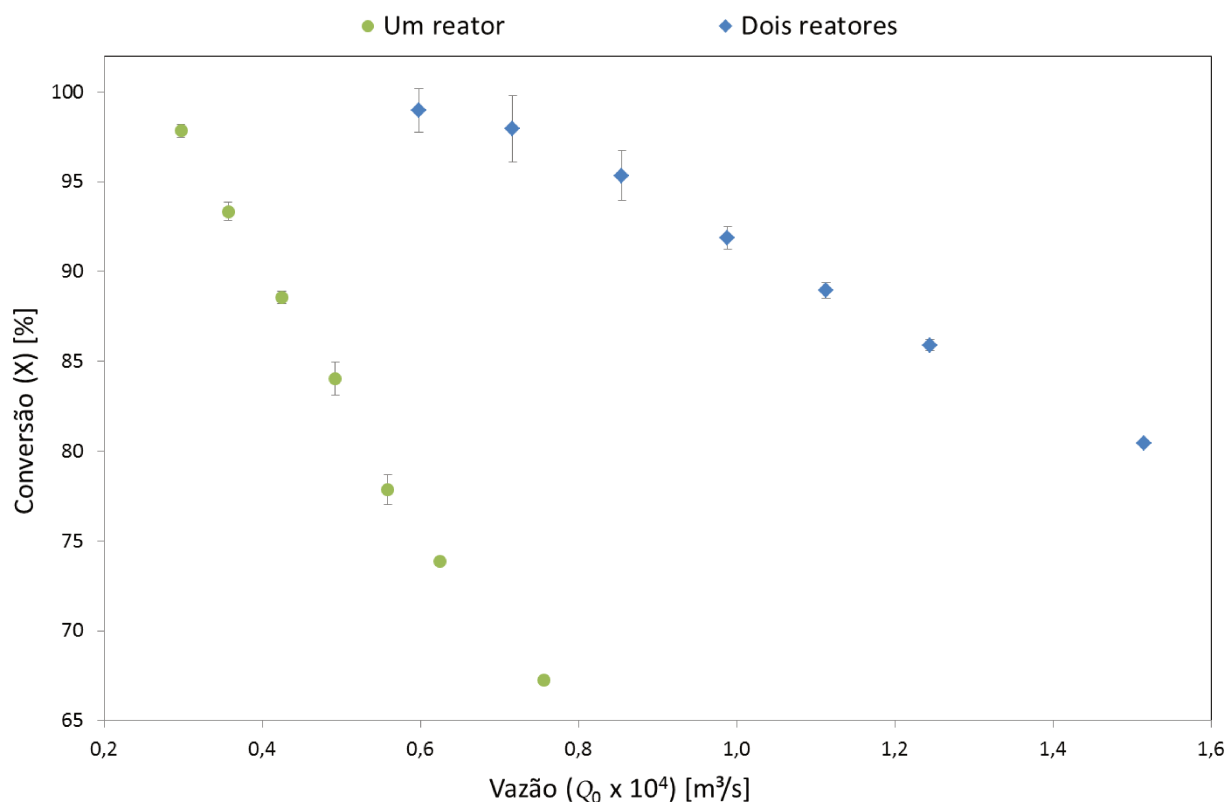


Figura 4.7 – Fotodegradação de n-octano para um e dois reatores em série, em função da vazão volumétrica ($\bar{C}_0 = 102$ ppmv; U entre 70 e 80%; ΔT entre 50 e 58 °C).

Ao comparar os dois sistemas na mesma vazão, por exemplo, em $Q_0 = 0,6 \times 10^4 m^3/s$, tem-se em torno de 23 unidades percentuais adicionais na conversão de COV para o sistema com dois reatores do que com apenas um reator, e esta diferença vai aumentando conforme a vazão aumenta. Para vazões muito altas o sistema com apenas um reator seria muito ineficiente, enquanto que para vazões baixas ambos os sistemas com um ou dois reatores apresentariam resultados similares de conversão de COV. Este teste comprova a existência de limitações decorrentes da resistência à transferência de massa e sugere que aumentar a turbulência do reator pode melhorar o desempenho do sistema.

4.5.2 Cálculo de constantes e ajuste de modelos cinéticos

Uma vez que a reação é comprovadamente limitada pela transferência de massa espera-se que a taxa de consumo dos reagentes seja descrita de forma similar a uma reação com cinética de primeira ordem, isso porque esta taxa é proporcional ao gradiente de concentração. Vale ressaltar que nestes testes não foi possível inferir nada com relação à cinética das reações, apenas o resultado na taxa de consumo, ou seja, uma cinética aparente.

Na Figura 4.8 apresenta-se o ajuste da fotocatalise heterogênea em reator base para n-octano ao considerar o modelo cinético de primeira ordem com a equação 2.26 e os mesmos dados apresentados no item 4.2.

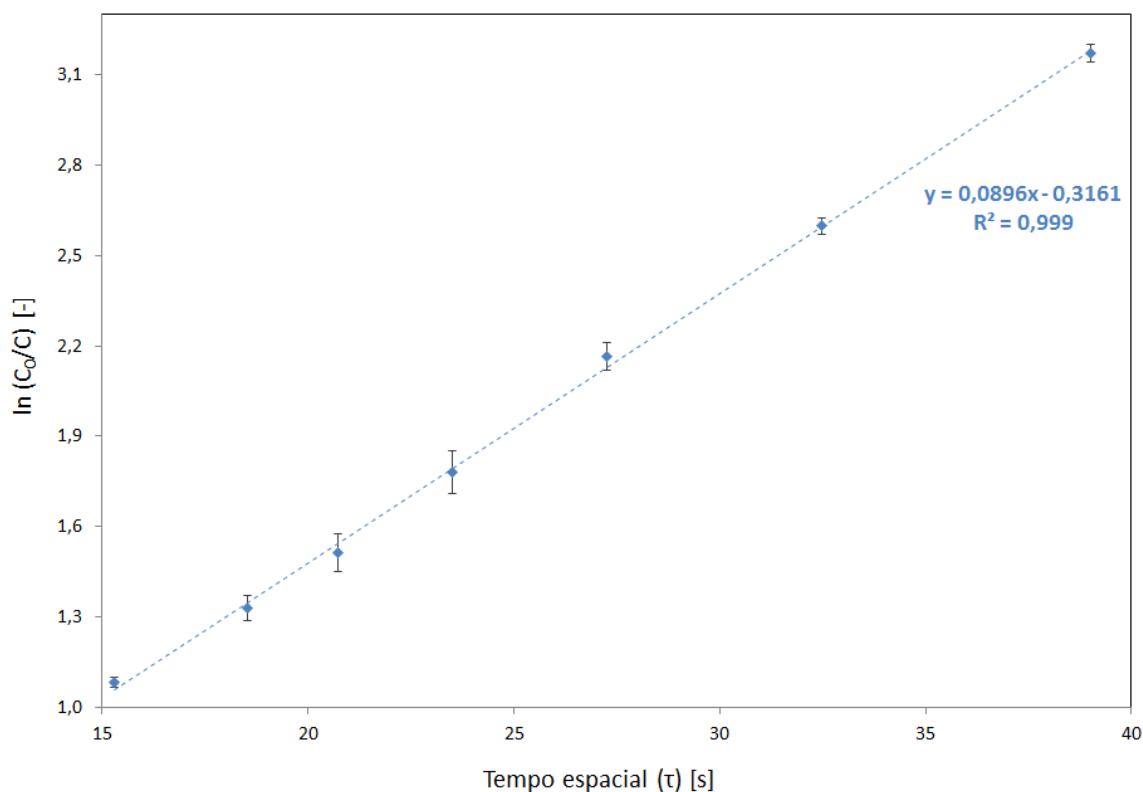


Figura 4.8 – Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para fotodegradação de n-octano ($\bar{C}_0 = 102$ ppmv; U entre 70 e 80%; ΔT entre 48 e 52 °C).

O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,999, o que indica que o modelo se ajustou de forma adequada à amostra e o desvio padrão médio para o eixo das abcissas foi de 0,015% a 0,070% (média de 0,042%).

A constante aparente da taxa para modelo cinético de primeira ordem (assim denominada, pois neste caso, leva em conta os efeitos cinéticos e de transferência de massa) foi de $k' = 0,0896 \text{ s}^{-1}$, obtida pelo coeficiente angular da reta traçada. Este valor está um pouco acima de resultados de testes semelhantes reportados na literatura, o que mostra uma cinética aparente um pouco mais rápida, por exemplo, Alberici (1996) obteve $k' = 0,0492 \text{ s}^{-1}$ na fotodegradação de isooctano com concentração inicial de 492 ppmv; Fujimoto (2014) obteve $k' = 0,0847 \text{ s}^{-1}$ na fotodegradação de n-octano com concentração inicial de 100 ppmv; e Ponczek (2014) obteve $k' = 0,0580 \text{ s}^{-1}$ na fotodegradação de n-octano com concentração inicial de 100 ppmv. Ainda assim, uma comparação adequada deste parâmetro depende das características e da configuração de cada tipo de reator utilizado.

Para avaliar a influência do fenômeno da adsorção ajustaram-se os mesmos dados do item 4.2 (ensaio de fotocatalise heterogênea em reator base para n-octano) ao modelo de Langmuir-Hinshelwood com a equação 2.52. O desvio padrão médio para o eixo das abcissas foi de 0,0003% a 0,0017% (média de 0,0011%), conforme apresentado na Figura 4.9:

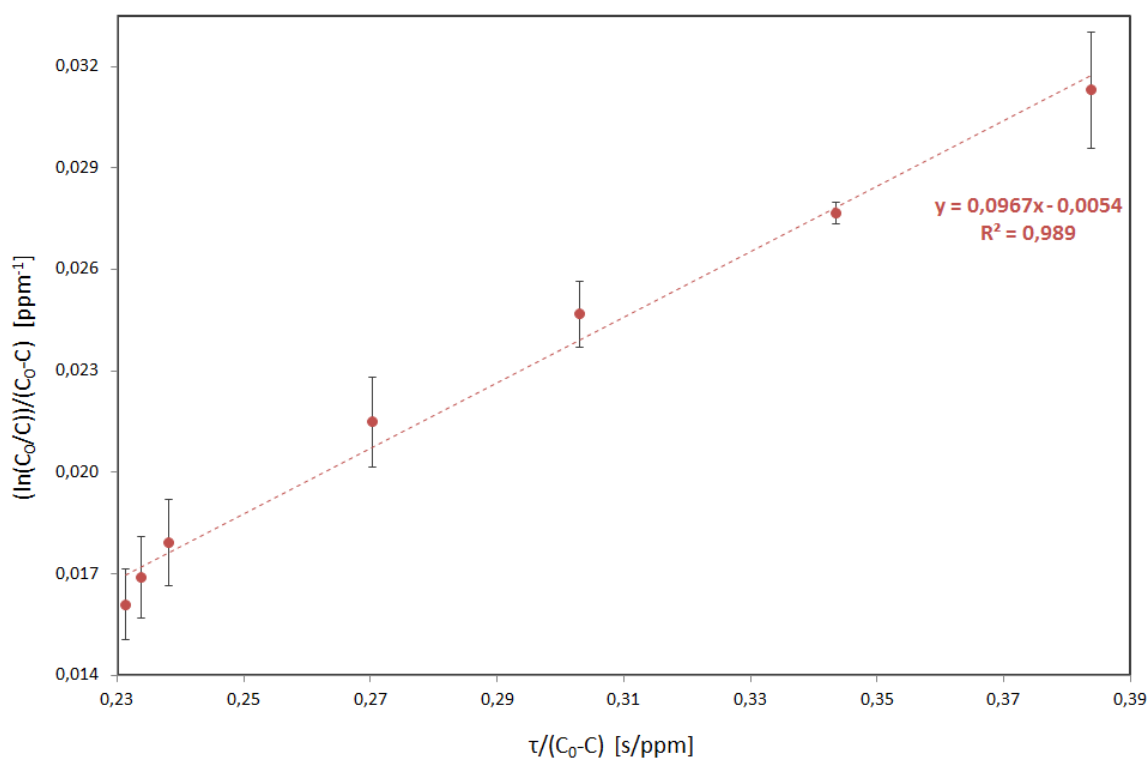


Figura 4.9 – Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood para fotodegradação de n-octano ($\bar{C}_0 = 102 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 48 e 52 °C).

O comportamento linear da curva, com elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,989$) mostra que o modelo de Langmuir-Hinshelwood é válido para o sistema em questão. O coeficiente linear da curva indica o valor da constante (aparente) de adsorção de Langmuir-Hinshelwood, que em módulo é de $K = 0,0054 \text{ ppm}^{-1}$, e o coeficiente angular indica o valor de $kK = 0,0967 \text{ s}^{-1}$; permitindo o cálculo da constante (aparente) da taxa de reação de $k = 17,9074 \text{ ppm/s}$.

A comparação entre os valores da constante aparente da taxa obtidos pelos dois modelos ($k' = 0,0896 \text{ s}^{-1}$ para modelo cinético de primeira ordem e $kK = 0,0967 \text{ s}^{-1}$ para modelo de Langmuir-Hinshelwood) mostra uma pequena diferença de 7,92%, concluindo-se que está presente certo efeito de resistência à transferência de massa possivelmente devido às dificuldades na adsorção, ainda que a diferença numérica não se apresente de forma tão relevante neste caso.

Em outra abordagem, apresenta-se na Figura 4.10 a possível utilização dos modelos cinético de primeira ordem e de Langmuir-Hinshelwood para prever a concentração de saída do reator estudado.

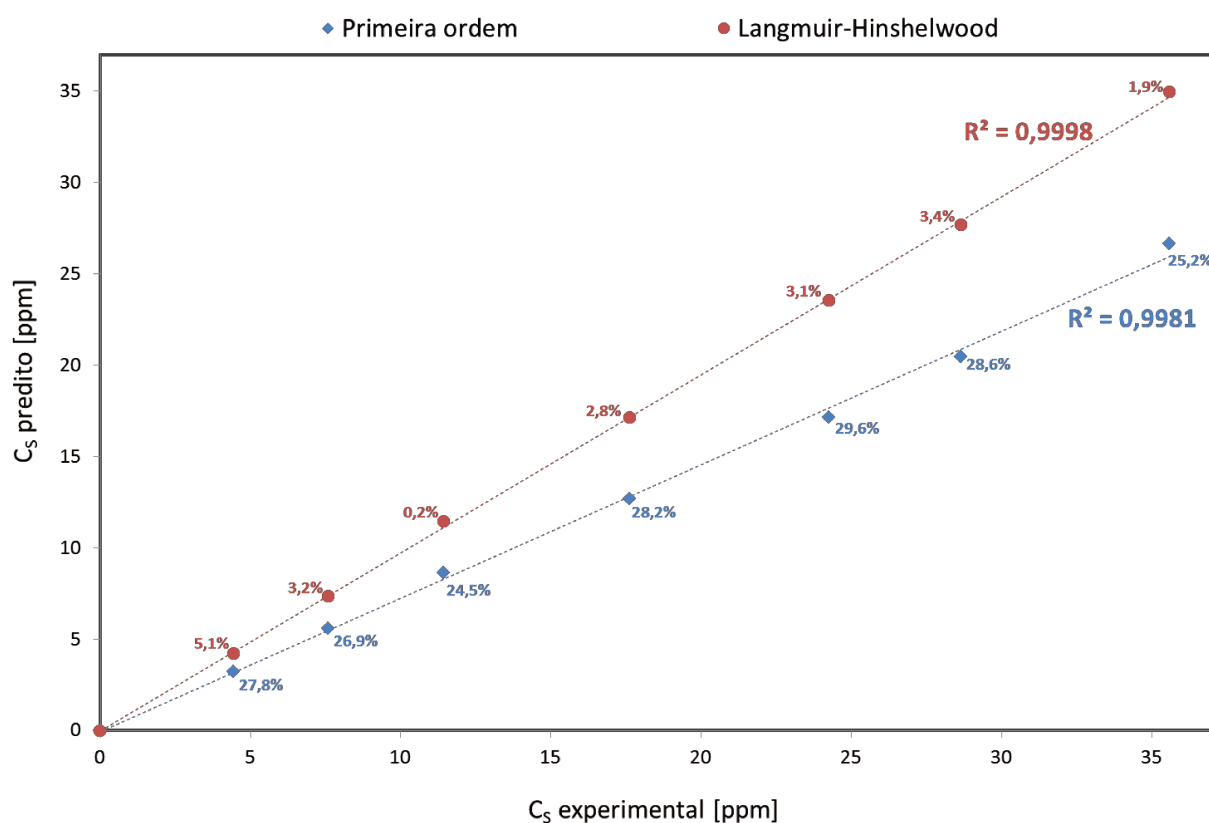


Figura 4.10 – Comparação entre valores experimentais da concentração de COV na saída do reator e valores preditos pelos modelos de primeira ordem e de Langmuir-Hinshelwood para fotodegradação de n-octano ($\bar{C}_0 = 102 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 48 e 52 °C).

O coeficiente de determinação é elevado para os dois modelos ($R^2 = 0,9981$ para primeira ordem e $R^2 = 0,9998$ para L-H) sugerindo que ambos são úteis na predição dos resultados. Entretanto, ao observar a diferença entre os valores experimentais e preditos e os erros relativos percentuais constantes na figura junto a cada ponto (E_r de 24,5% a 29,6%, média de 27,2% para primeira ordem e E_r de 0,2% a 5,1%, média de 2,8% para Langmuir-Hinshelwood) conclui-se que o modelo L-H representa melhor o sistema.

A equação cinética de primeira ordem (equação 2.26) é do tipo $y = ax$, mas o ajuste dos dados experimentais gerou uma reta do tipo $y = ax + b$, ou seja, com um coeficiente linear adicional não considerado no modelo, este pode ser o motivo da diferença numérica entre os valores experimentais e os preditos por este modelo. Já no caso do modelo L-H, tanto a equação do modelo (equação 2.52) quanto o ajuste dos dados experimentais são representados por uma reta do tipo $y = ax + b$, ou seja, ambas consideram também o coeficiente linear. Este coeficiente é a constante (aparente) de adsorção de Langmuir-Hinshelwood (K), o que pode indicar que a adsorção é uma etapa importante e possivelmente limitante neste tipo de processo.

Portanto, pode-se concluir que, por levar em consideração os efeitos limitantes de resistência à transferência de massa ligados à etapa de adsorção, o modelo de L-H foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Assim, a equação 2.52 pode ser útil para determinar o tamanho do reator necessário para atingir uma determinada conversão requerida.

A equação 2.39 permite calcular o coeficiente de transferência de massa da superfície do gás para o catalisador (k_m) a partir das constantes já calculadas e da área de catalisador efetiva total por unidade de volume do reator (a_v), considerando-se a constante cinética aparente da taxa de reação como a constante aparente da taxa para modelo cinético de primeira ordem, ou seja, $k^* = k' = 0,0896 \text{ s}^{-1}$ e o termo $\frac{1}{kK} = \frac{1}{0,0967} = 10,34 \text{ s}$ representa a taxa da reação na superfície do catalisador:

$$a_v = \frac{A_{Cat.Irr}}{V} = \frac{0,184 \text{ m}^2}{0,00116 \text{ m}^3} = 158,99 \text{ m}^2/\text{m}^3 \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{0,0896} = \frac{1}{0,0967} + \frac{1}{k_m \cdot 158,99} \quad \rightarrow \quad k_m = 7,68 \times 10^{-3} \text{ m/s} \quad (4.2)$$

Observa-se que o termo que representa a taxa da reação na superfície do catalisador (primeiro termo à direita da equação 4.2, igual a 10,34) é em torno de 12,6 vezes maior que o termo que representa a resistência à transferência de massa do reagente para a superfície fotocatalítica (segundo termo à direita da equação 4.2, igual a 0,82). Assim, comprova-se a mesma conclusão de que a resistência à transferência de massa prevalece sobre a cinética da reação para o caso estudado.

O cálculo do número de Damköhler pela equação 2.42 considerada a reação de primeira ordem, resultou em valores de $Da = 1,37$ para o menor tempo espacial de 15,3 segundos e de $Da = 3,49$ para o maior tempo espacial de 39 segundos, em média na faixa estudada $\overline{Da} = 2,26$. Estes valores estando acima da unidade indicam que o processo geral é limitado pela transferência de massa.

A estimativa feita para a conversão do reagente baseada no cálculo dos valores inversos ao número de Damköhler em uma reação de primeira ordem foi razoável para a região de menor tempo espacial, com um erro crescente ao aumentar este parâmetro. Pela Figura 2.5 para o menor tempo espacial de 15,3 segundos ($\frac{1}{Da} = 0,73$) a conversão deveria ser em torno de 58,7%, sendo obtida nos ensaios experimentais a conversão média de 66,1% (7,4 unidades percentuais a mais). Para o maior tempo espacial de 39 segundos ($\frac{1}{Da} = 0,29$) a conversão deveria ser em torno de 77,7%, quando nos ensaios experimentais a conversão média foi de 95,8% (18,1 unidades percentuais a mais). Além disso, para tempos espaciais acima de 30 segundos, conversões acima de 90% foram atingidas mesmo com número de Damköhler abaixo de 10 (por exemplo, $\bar{X} = 92,55\%$ para $\tau = 32,5 \text{ s}$ e $Da = 2,91$).

Calculou-se também a taxa catalítica intrínseca da reação ($r \text{ [mol/s.m}^2\text{]}$) a partir da equação 2.54 para cada ponto de vazão de alimentação ($Q_0 \text{ [m}^3\text{/s]}$) e de concentração molar de entrada do COV ($C_{A0} \text{ [mol/m}^3\text{]}$), os dados seguem retratados na Tabela 4.1, página 108. Os resultados são apresentados na Figura 4.11 para a qual foram utilizados os dados de conversão obtidos experimentalmente e a área catalítica recoberta para o reator base.

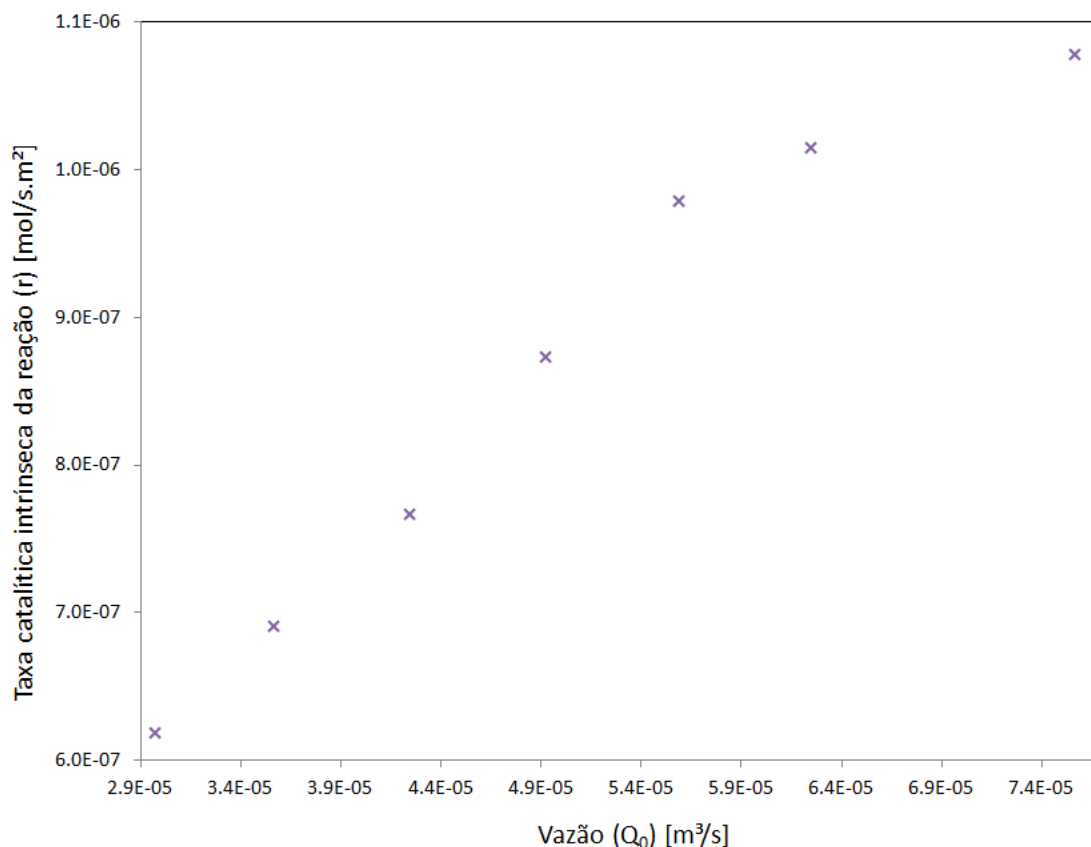


Figura 4.11 – Taxa catalítica intrínseca da reação versus a vazão de entrada
 ($\bar{C}_0 = 102 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 48 e 52 °C).

Pode-se observar que a taxa catalítica intrínseca da reação aumenta conforme aumenta a vazão do gás na alimentação. Isto indica que, na região de escoamento estudada, o sistema apresenta limitações decorrentes da resistência à transferência de massa, pois a taxa não é independente da velocidade do gás.

Quanto às limitações relacionadas à transferência de massa interna, calculou-se o módulo de Wagner-Weisz-Wheeler (M_W) com a equação 2.55, utilizando-se:

- a taxa da reação experimental média para a faixa estudada, que foi estimada por volume de catalisador em $\bar{r}^* = 0,718 \text{ mol/s.m}^3$ (dados explicitados na Tabela 4.1);

- o raio da partícula de catalisador $R_p = 6,6 \times 10^{-9} \text{ m}$;

- a concentração média na superfície catalítica (considerada como a concentração de COV na entrada, assumindo-se que não há resistência à transferência de massa) $\bar{C}_A = 3,96 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$;

- e o coeficiente de difusão efetivo do COV dentro do catalisador $D_e = 1,13 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, calculado pela equação 2.56 com os valores de:

- porosidade do grão de catalisador ($\varepsilon = 0,5$) (DOUCET *et al.*, 2006);
- tortuosidade do poro do catalisador ($\gamma = 3$) (DOUCET *et al.*, 2006);
- e coeficiente de difusão binária do n-octano no ar a pressão de 1 atm e corrigido para temperatura de operação do reator de 323 K (a partir do valor base $D_{273 \text{ K}} = 5,05 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ de PERRY e GREEN, 2008) ($D_{323 \text{ K}} = 6,78 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$).

Assim, o valor médio do módulo de Wagner-Weisz-Wheeler na faixa estudada foi calculado em $M_W = 7 \times 10^{-9}$ para a fotodegradação de n-octano no reator investigado e sob as condições já anteriormente descritas. As limitações devidas à transferência de massa interna aos poros são consideradas relevantes quando $M_W > 1$, portanto neste caso conclui-se que elas podem ser desprezadas, conforme já era esperado devido ao catalisador ter sido considerado não poroso (análise feita na página 74).

Tabela 4.1 – Dados para o cálculo da taxa da reação experimental média (\bar{r}^* [mol/s.m³]).

X [%]	C_{A0} [mol/m ³]	Q_0 [m ³ /s]	$F_{A0} (C_{A0} \times Q_0)$ [mol/s]		r (por área de catalisador) [mol/s.m ²]	r* (por volume de catalisador) [mol/s.m ³]
95,80	4,00E-03	2,97E-05	1,19E-07	Volume médio dos poros = 0,1879 cm ³ /g = 1,9E-07 m ³ /g	6,18E-07	0,516
92,55	3,85E-03	3,57E-05	1,37E-07	$A_{Cat.Irr} = 0,184 \text{ m}^2$	6,91E-07	0,577
88,51	3,76E-03	4,25E-05	1,60E-07	Recobrimento da superfície catalítica = 6,37 g/m ²	7,67E-07	0,640
83,10	3,93E-03	4,93E-05	1,94E-07	Volume médio do catalisador = 2,2E-07 m ³	8,73E-07	0,729
77,92	4,14E-03	5,59E-05	2,31E-07		9,79E-07	0,817
73,50	4,07E-03	6,25E-05	2,54E-07		1,01E-06	0,847
66,13	3,97E-03	7,57E-05	3,00E-07		1,08E-06	0,900
					8,60E-07	0,718
					r médio/área	r* médio/volume

Na Tabela acima os valores de conversão (X) e de concentração molar de entrada do COV (C_{A0}) foram calculados a partir das médias dos dados coletados em triplicata para o sistema com reator base (Item 4.2). O volume médio dos poros (\bar{V}_{poros}) foi obtido pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (página 73), a área catalítica irradiada $A_{Cat.Irr}$ foi calculada para o sistema somente com o tubo de titânio recoberto com catalisador pela equação 3.2 (página 61) e o recobrimento da superfície catalítica ($Rec_{Sup.Cat}$) foi aproximado ao mesmo valor quantificado para a configuração contendo o tubo de quartzo recoberto com camada

grossa, apenas como uma estimativa mais aproximada da situação testada (método de quantificação da massa de catalisador descrito na página 79 e resultado obtido na página 114). Multiplicando-se estes três valores obteve-se o volume médio do catalisador $\bar{V}_{Cat.}$ conforme equação 4.3 abaixo.

$$\bar{V}_{Cat.} = \bar{V}_{poros} \times A_{Cat.Irr} \times Re_{cSup.Cat} \rightarrow \bar{V}_{Cat.} = 2,2 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \quad (4.3)$$

Assim, a taxa da reação experimental média para a faixa estudada, foi calculada por volume de catalisador pela equação 4.4:

$$\bar{r}^* = \frac{XF_{A0}}{\bar{V}_{Cat.}} \rightarrow \bar{r}^* = 0,718 \text{ mol/s.m}^3 \quad (4.4)$$

Na Tabela 4.2 apresentam-se, de forma resumida, as constantes calculadas neste tópico e uma breve análise sobre cada uma:

Tabela 4.2 – Constantes calculadas para os modelos estudados.

Designação	Valor Calculado	Base de cálculo	Análise
Constante aparente da taxa para modelo cinético de primeira ordem	$k' = 0,0896 \text{ s}^{-1}$	Coefficiente angular da reta traçada pela equação 2.26.	Excelente ajuste dos dados ($R^2 = 0.999$), representa uma cinética rápida, pouco acima do reportado na literatura.
Constante aparente de adsorção de Langmuir-Hinshelwood	$K = 0,0054 \text{ ppm}^{-1}$	Negativo do coeficiente linear da reta traçada pela equação 2.52	Excelente ajuste dos dados ($R^2 = 0.989$), representa valor de adsorção relativamente baixo.
Constante cinética aparente de primeira ordem para L-H	$kK = 0,0967 \text{ s}^{-1}$	Coefficiente angular da reta traçada pela equação 2.52.	Excelente ajuste dos dados ($R^2 = 0.989$), apenas 7.92 % de diferença do mesmo valor obtido pelo modelo cinético de primeira ordem.
Constante cinética aparente da taxa de reação por L-H	$k = 17,9074 \text{ ppm/s}$	Coefficientes linear e angular da reta traçada pela equação 2.52.	Excelente ajuste dos dados ($R^2 = 0.989$), representa valor de cinética relativamente alta.
Termo que representa a taxa da reação na superfície do catalisador por L-H	$\frac{1}{kK} = 10,34 \text{ s}$		O termo que representa a taxa da reação é em torno de 12,6 vezes maior que o termo que representa a resistência à transferência de massa. O valor do coeficiente de transferência de massa corrobora para a conclusão de que a cinética da reação prevalece sobre a transferência de massa para o caso estudado.
Termo que representa a resistência à transferência de massa do reagente para a superfície fotocatalítica por L-H	$\frac{1}{k_m a_v} = 0,8195 \text{ s}$	Constantes obtidas pela equação 2.52 e equação 2.39.	
Coefficiente de transferência de massa da superfície do gás para o catalisador por L-H	$k_m = 7,68 \times 10^{-3} \text{ m/s}$		
Número de Damköhler médio para a faixa estudada	$\bar{Da} = 2,26$	Equação 2.42 considerando a reação de primeira ordem.	$Da > 1$ indica que o processo geral não é limitado pela cinética da reação e sim pela transferência de massa.
Coefficiente de difusão efetivo do n-octano dentro do catalisador	$D_e = 1,13 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$	Equação 2.56 e valores de referência.	Valor típico para difusão binária de compostos orgânicos voláteis em ar.
Módulo de Wagner-Weisz-Wheeler	$M_W = 7 \times 10^{-9}$	Equação 2.55, demais constantes e valores de referência.	Para $M_W < 1$ as limitações devidas à transferência de massa interna aos poros são consideradas irrelevantes.

4.6 Análise da RTD e modelo de dispersão

Em uma vazão volumétrica inicial de ar ($Q_0 = 3,353 \text{ L/min}$) estabilizada na entrada do reator base adicionou-se uma corrente de 800 ppmv de n-octano em um pulso de 5 segundos. Neste pulso injetaram-se aproximadamente $921 \mu\text{g}$ (M) do composto traçador e gerou-se a curva C_{pulso} (Figura 4.12a) com a concentração e o tempo de saída do reator registrados de 5 em 5 segundos ($\Delta t = 5\text{s}$). Com a normalização da distribuição desta curva obteve-se a curva E ou RTD (Figura 4.12b). Com o tempo médio de residência (θ) obteve-se a curva E_θ (Figura 4.12c), considerando os desvios de comportamento com relação ao escoamento empistonado. E, para complementar o estudo, a partir da integração da curva E obteve-se a curva F (Figura 4.12d).

Pode-se observar nas três curvas o tempo de resposta do analisador de 40 segundos para iniciar a detecção do traçador introduzido no pulso. Além disso, uma clara assimetria é perceptível com relação ao comportamento de curva gaussiana esperada para reatores ideais (Figura 2.10).

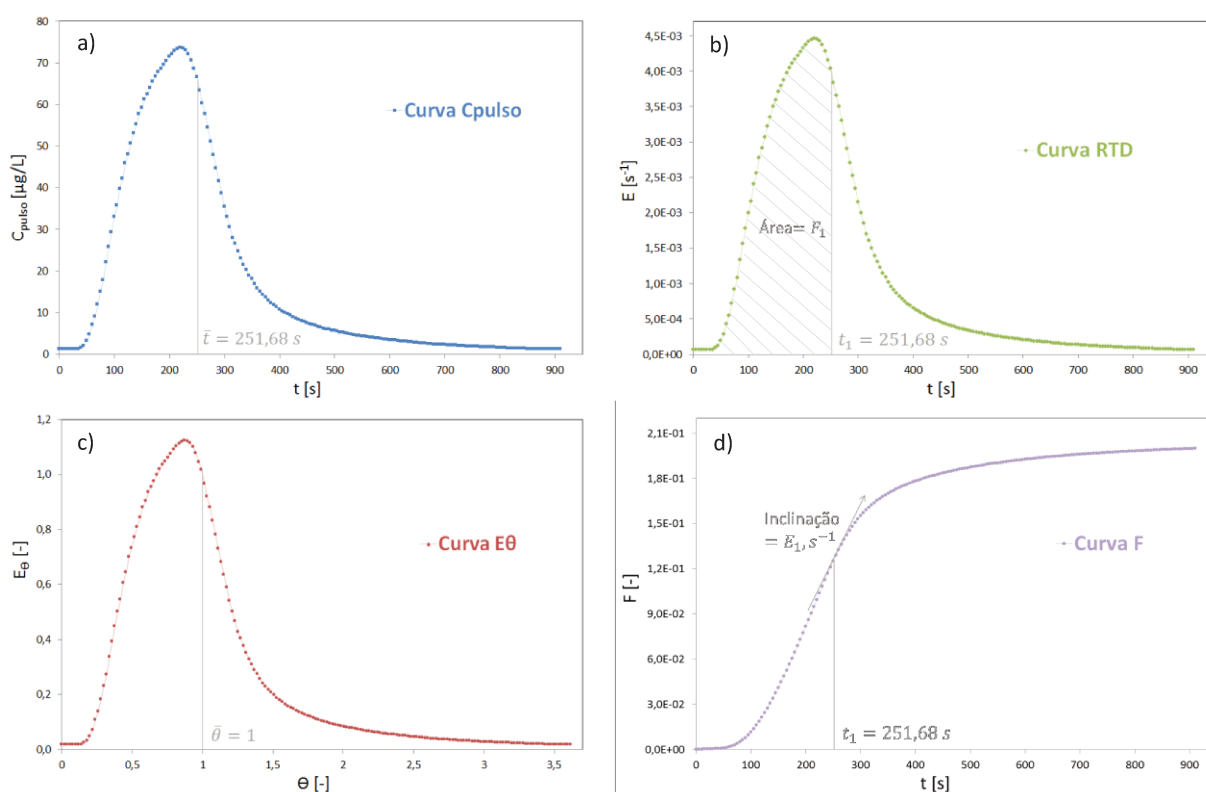


Figura 4.12 – a) Curva C_{pulso} ; b) Curva E ou RTD; c) Curva E_θ ; d) Curva F .

As constantes calculadas foram: a área sob a curva C_{pulso} ($A = 0,0165 \text{ g. s} / L$); o tempo médio de passagem do fluido pela saída ($\bar{t} = 251,68 \text{ s}$); a variância ($\sigma^2 = 19.154,72 \text{ s}^2$); a variância para o tempo médio de residência θ ($\sigma_\theta^2 = 0,3024$); o número de dispersão axial ($D/uL = 0,1854$) e o coeficiente de dispersão axial ($D = 0,0076 \text{ m}^2/\text{s}$). O coeficiente de dispersão axial é pequeno, indicando um espalhamento lento, porém sendo diferente de zero tem-se um escoamento pistonado não ideal. Para o grupo adimensional (número de dispersão axial do reator) observou-se um valor relativamente baixo, mas que indica a existência de dispersão decorrente da não idealidade do escoamento. Conforme Figura 2.10 o valor de referência para indicar pequenos desvios é $(D/uL) < 0,01$. Como o valor calculado foi em torno de 18 vezes acima disso, conclui-se que há desvios de idealidade significativos no reator investigado em comparação a um PFR ideal. Este resultado era esperado uma vez que se trata de um escoamento real em regime comprovadamente laminar.

4.7 Influência da área catalítica irradiada

Quatro experimentos distintos foram propostos para estudar a influência da área catalítica irradiada na conversão de COV por processos de fotocatalise heterogênea: inserção de aletas recobertas com catalisador dentro do reator base; recobrimento adicional do tubo de quartzo com diferentes espessuras de camada catalítica; recobrimento parcial do tubo de quartzo diferentes porcentagens de recobrimento catalítico; e recobrimento de tubos de quartzo com diferentes áreas. Seguem os resultados obtidos e as discussões pertinentes para cada ensaio.

4.7.1 Reator aletado

Uma maneira de aumentar a conversão de COV é aumentar a área catalítica irradiada, já que as reações fotocatalíticas ocorrem na superfície de um material catalisador cuja superfície deve receber fótons para se excitar os elétrons da banda de valência. O ensaio com as aletas aumentou a área catalítica do sistema em $0,312 \text{ m}^2$ devido à área adicional das aletas recobertas, ou seja, para o reator

base a área catalítica era de $0,184 \text{ m}^2$ e para o sistema aletado passa a ser $0,496 \text{ m}^2$ (em torno de 2,7 vezes maior). O tempo espacial na comparação dos dois reatores ficou um pouco defasado, pois o sistema com aletas usou o tubo de quartzo com diâmetro de 20 mm, e perdeu uma fração do volume útil pela presença das aletas no seu interior, assim o volume neste sistema já descontando os conjuntos de aletas é de $V = 0,0285 \text{ m}^3$.

Neste ensaio utilizou-se concentração inicial média de COV $\bar{C}_0 = 106 \text{ ppmv}$, umidade relativa percentual entre 70 e 80%, a temperatura variou entre 48 e 52 °C e o desvio padrão médio foi de 0,63% a 1,62% (média de 1,17%) para o sistema com aletas, para o sistema base os dados são os mesmos da Figura 4.2. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 4.13:

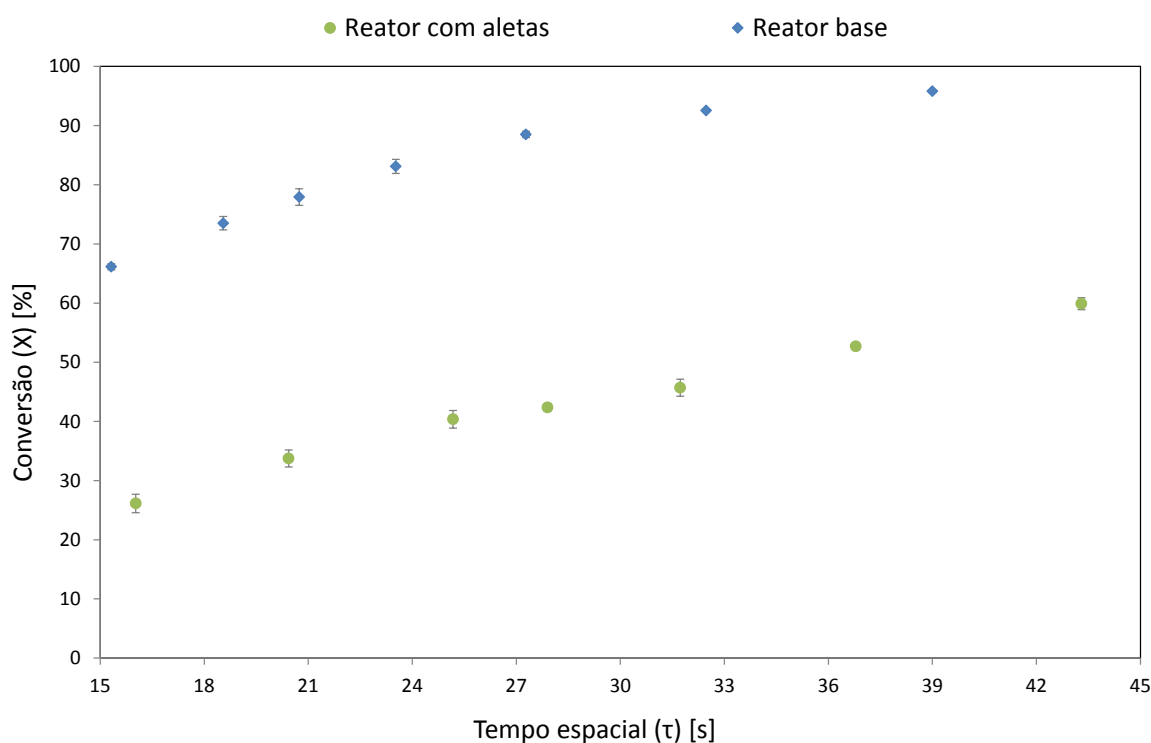


Figura 4.13 – Fotodegradação de n-octano em reator aletado e reator base
*($\bar{C}_0 = 106 \text{ ppmv}$ para reator aletado e $\bar{C}_0 = 102 \text{ ppmv}$ para reator base,
 U entre 70 e 80% e ΔT entre 48 e 52 °C para ambos os sistemas).*

Apesar da inserção do conjunto de aletas ter aumentado a extensão da área catalítica em aproximadamente 2,7 vezes, a conversão do COV diminuiu. Isto ocorreu provavelmente devido às sombras que as aletas formaram na superfície interna de titânio revestida fazendo com que a radiação não alcançasse a cobertura

catalítica incidindo em 90° , que seria sua maior intensidade. Além disso, uma parte dos fótons que atinge as aletas pode ser parcialmente absorvida e parcialmente refletida antes de atingir as paredes de titânio, diminuindo desse modo o desempenho de todo o processo. Como resultado da inserção das aletas, as conversões foram cerca de 40 unidades percentuais menores do que no reator base.

Pelos resultados deste teste percebe-se que a conversão de COV é fortemente influenciada pelo ângulo de incidência dos fótons na camada de catalisador, entretanto uma investigação mais aprofundada quanto a este parâmetro requer experimentos específicos para analisar a conversão mediante a variação do ângulo de incidência. Neste trabalho propõem-se outras maneiras de aumentar a conversão mantendo-se o ângulo de incidência em 90° e trabalhando com o aumento da área catalítica irradiada.

4.7.2 Reator com tubo de quartzo revestido com camadas de diferentes espessuras

Para aumentar a área catalítica irradiada no sistema mantendo-se o ângulo de incidência em 90° , um tubo de quartzo recoberto com TiO_2 foi inserido no reator base já contendo a parede interna de titânio também recoberta com o catalisador. A área catalítica total deste sistema foi de $0,331 \text{ m}^2$, somando-se $0,147 \text{ m}^2$ da área revestida do tubo de quartzo mais $0,184 \text{ m}^2$ para o titânio.

Dois tipos de recobrimento foram testados no tubo de quartzo, inicialmente oito camadas foram aplicadas com um pincel chato, resultando em uma cobertura mais espessa e opaca, pela qual observou-se que apenas uma pequena fração de luz era capaz de atravessar. Depois foi desenvolvido um método mais eficiente utilizando-se a pistola de pulverização acoplada a um compressor que resultou em uma camada final mais fina e translúcida pela qual boa parte da luz podia atravessar. Assim, neste teste foram comparados os resultados da fotodegradação de n-octano utilizando-se o reator base e os reatores com área catalítica aumentada devido ao quartzo revestido com camada grossa ou fina.

A massa média de catalisador por área de superfície revestida foi de $0,85 \text{ g/m}^2$ para todas as configurações com camada fina e de $6,37 \text{ g/m}^2$ para as demais configurações com camada grossa. A diferença de espessura foi de quase 7,5 vezes maior no caso da camada grossa, este resultado é coerente uma vez que

a técnica de recobrimento com pistola de pulverização gerou uma camada final visualmente muito mais fina do que a técnica de recobrimento com pincel ou com deposição lenta em diversos estágios, usada no recobrimento do interior dos tubos metálicos, por exemplo.

Esta quantidade seria muito importante para as reações catalíticas, em que a taxa de reação pode ser avaliada em função da massa ou volume do catalisador. No entanto, nas reações fotocatalíticas, o parâmetro mais importante a ser levado em conta é a área catalítica irradiada ($A_{Cat.Irr}$), uma vez que essas reações ocorrem apenas na superfície catalítica que é diretamente atingida e ativada pelos fótons. Entretanto, é importante considerar os efeitos da refração da luz através do quartzo e da difusão de COV dentro da camada de catalisador, assim é importante manter uma espessura mínima da camada de catalisador no tubo de quartzo (PADOIN e SOARES, 2017). Esta espessura deve ser suficiente para proporcionar uma quantidade mínima de partículas de catalisador suficiente para reagir com o COV presente.

Também foram feitos testes utilizando-se somente os tubos de quartzo recobertos das duas diferentes formas mantendo-se o tubo de titânio limpo. A Figura 4.14 mostra os resultados obtidos para os testes com concentração inicial média de COV $\bar{C}_0 = 103 \text{ ppmv}$, umidade relativa percentual entre 70 e 80 %, e temperatura variando entre 49 e 56 °C.

Os desvios padrões de cada teste estão representados na Figura 4.14 e foram de 0,32% a 1,88% (média de 1,35%) para “Quartzo camada fina”; de 1,49% a 2,79% (média de 2,08%) para “Quartzo camada grossa”; de 0,13% a 1,40% (média de 0,73%) para “Titânio – reator base”; de 0,08% a 1,10% (média de 0,43%) para “Titânio e quartzo camada grossa”; e de 0,07% a 1,53% (média de 0,93%) para “Titânio e quartzo camada fina”.

Conforme esperado o aumento da conversão foi proporcional ao aumento da área catalítica irradiada, isto pode ser visto na curva que representa o reator somente com o tubo de titânio recoberto ($A_{Cat.Irr} = 0,184m^2$) cujos valores de conversão do COV foram de 6 a 8,5 unidades percentuais maiores do que os obtidos para o reator somente com o quartzo recoberto com camada grossa ($A_{Cat.Irr} = 0,147m^2$) e de 18 a quase 30 unidades percentuais maiores do que os obtidos para o reator somente com o quartzo recoberto com camada fina (*mesma* $A_{Cat.Irr} = 0,147m^2$).

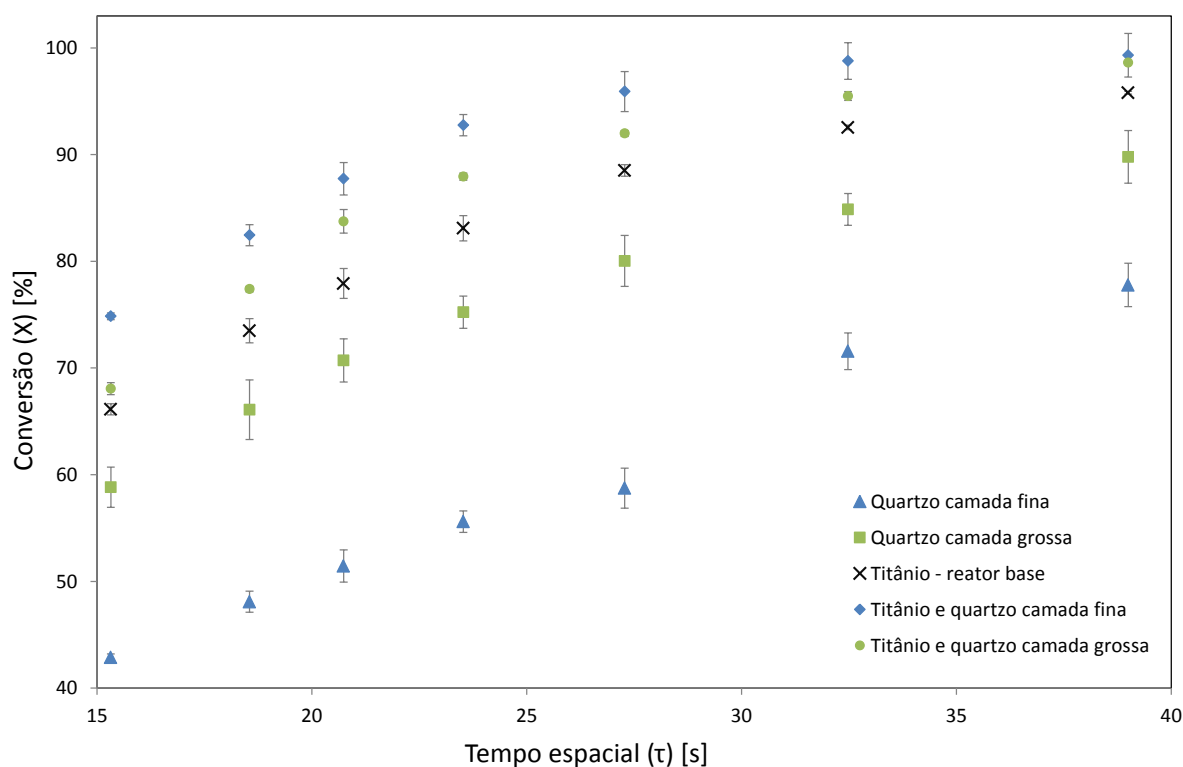


Figura 4.14 – Fotodegradação de n-octano em reator base com e sem tubo de quartzo com camada catalítica fina ou grossa ($\bar{C}_0 = 103 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 49 e 56 °C).

A diferença obtida na espessura da camada catalítica em cada tubo de quartzo fez com que o sistema com camada mais fina apresentasse menores conversões de COV, uma vez que recebeu menor quantidade de catalisador. Nesta comparação a espessura da camada prejudicou o desempenho do sistema, já que era a única superfície recoberta. É importante ressaltar que este não é um mero efeito de variação de espessura, mas sim de aumento de massa de catalisador.

Entretanto, ao comparar os sistemas com dupla área catalítica (tubo de titânio e tubo de quartzos ambos revestidos) a situação se inverte. Quando aplicada a camada mais grossa a conversão do COV foi de 0,7 a 6,8 unidades percentuais menor do que com a camada mais fina. Isso ocorre porque neste caso os fótons impactam primeiramente no revestimento do tubo de quartzo e depois, se conseguirem atravessar, atingem a parede de titânio. Assim, na camada mais fina uma fração maior de luz consegue atravessar a camada catalítica do quartzo atingindo a camada no titânio e convertendo mais moléculas nesta região, entretanto na situação com a camada mais grossa a conversão fica restrita à camada catalítica do tubo de quartzo já que pouca ou nenhuma luz ultrapassa esta camada. A

conversão com tubo de titânio revestido mais quartzo revestido com camada fina foi em média 8 unidades percentuais maior do que somente com o titânio revestido.

Conclui-se que a espessura da camada de dióxido de titânio é um fator importante e que distribuir a irradiação nas duas superfícies (parede interna de titânio e parede externa do quartzo) é uma boa maneira de aperfeiçoar o sistema aumentando a conversão de COV. Esta estratégia será explorada nos testes seguintes revestindo-se parcialmente os tubos de quartzo.

4.7.3 Reator com revestimentos parciais do tubo de quartzo

Neste ensaio foi avaliado o desempenho de sete configurações de reatores, cada uma contendo o tubo de quartzo com uma fração diferente de revestimento catalítico parcial que foi de 0 até 100%. Todos os desenhos usaram o mesmo reator base com parede interna de titânio revestida com TiO_2 , diferindo somente na quantidade de catalisador impregnado nas paredes externas do tubo de quartzo. Na Figura 4.15 vê-se esquema com os sete diferentes desenhos propostos:

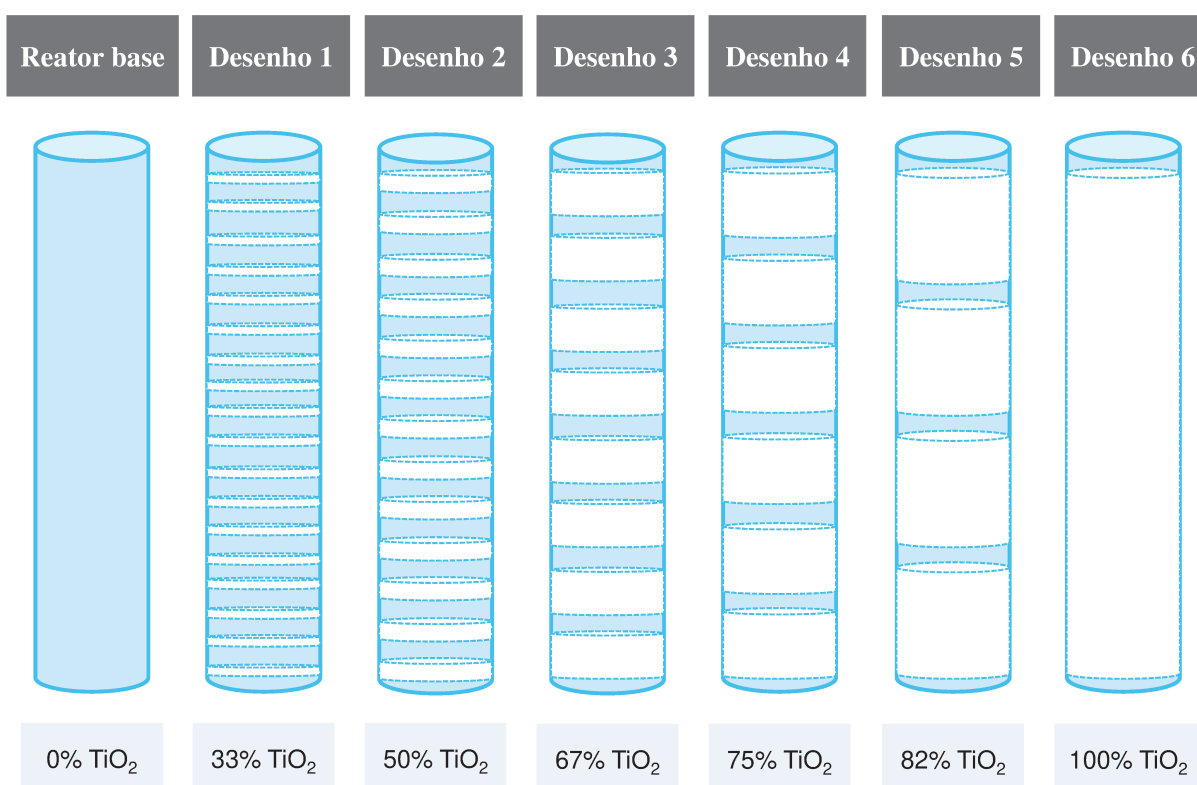


Figura 4.15 – Sete diferentes configurações testadas para a degradação de n-octano (as porcentagens de recobrimento catalítico em cada tubo são indicadas, $\bar{C}_0 = 102 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 48 e 52 °C).

O primeiro sistema continha tubo de quartzo limpo sem impregnação de catalisador (0% TiO_2), contando somente com a camada catalítica recoberta no tubo de titânio (resultados já apresentados na Figura 4.14, curva “Titânio – reator base”). Todos os outros tubos de quartzo receberam revestimento de TiO_2 em porcentagens diferentes utilizando-se a mesma técnica que resultou em camada fina. Isto foi realizado através da cobertura de faixas de tamanhos diferentes em cada tubo, de modo que, no final, a porcentagem de revestimento desejada fosse alcançada em cada desenho. Para todas as configurações o recobrimento com TiO_2 foi realizado com a mesma espessura de camada catalítica. A última configuração (Desenho 6) teve o tubo de quartzo completamente recoberto com camada fina de catalisador (100% TiO_2) e segue na figura apenas para comparação, sendo os resultados já apresentados no item 4.7.2, Figura 4.14, curva “Titânio e quartzo camada fina”.

Este sistema composto de dupla superfície fotocatalítica recoberta, sendo uma delas o tubo de quartzo em faixas para otimizar a passagem dos fótons, foi objeto de uma patente (UNICAMP, 2016). Na Figura 4.16 descrevem-se possíveis caminhos para um fóton emitido pela lâmpada UV, para os Desenhos 1 a 5:

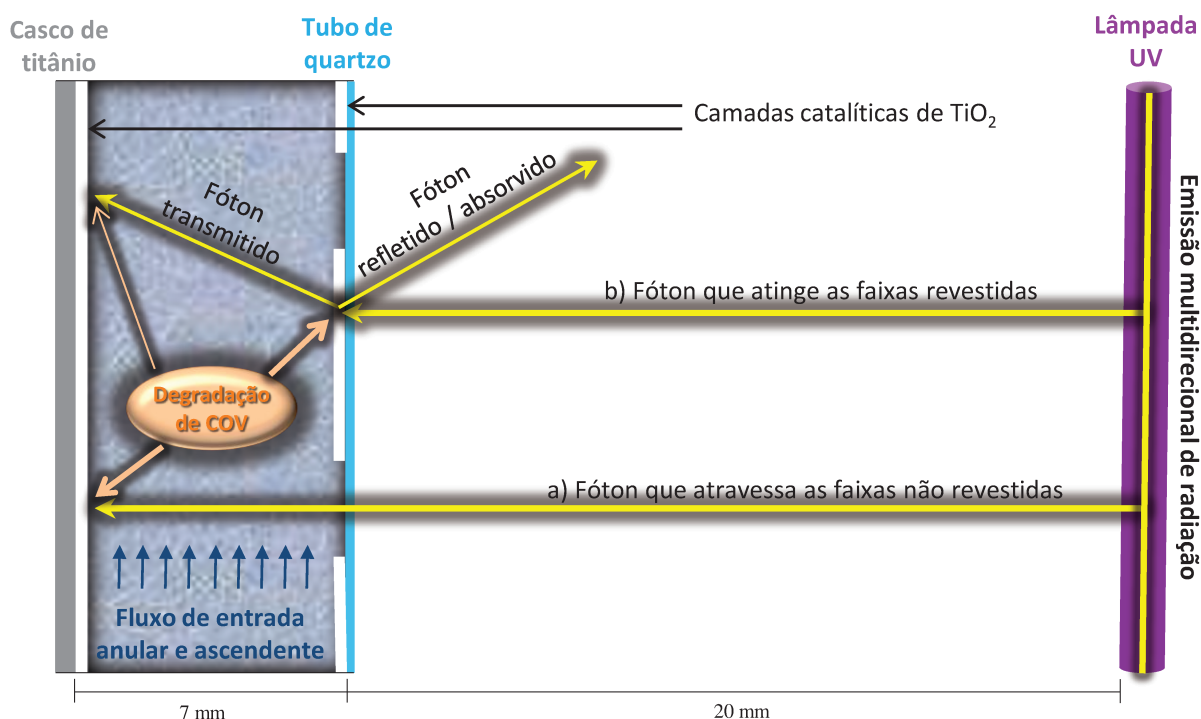


Figura 4.16 – Esquema de possíveis caminhos para a radiação nos desenhos contendo faixas de revestimento catalítico no tubo de quartzo.

A radiação é emitida de forma multidirecional pela lâmpada UV, no entanto ao analisar o caminho de um fóton este quando chega ao tubo de quartzo pode atingir: a) uma faixa limpa (não revestida); ou b) uma faixa revestida com catalisador. No caso a) o fóton é transmitido através do quartzo e atinge a camada catalítica recoberta na parede interna de titânio; o catalisador é excitado e as moléculas de COV próximas são degradadas. No caso b) o fóton pode ser refletido ou absorvido e transformado em calor; pode ser transmitido através da camada de catalisador, sendo parte absorvido por este que o excita e assim desencadeia as reações de degradação de COV nesta região; ou ainda pode ser transmitido para fora do tubo de quartzo atingindo a camada catalítica no titânio com menor intensidade e ângulo de incidência modificado. Nesta terceira possibilidade provavelmente a conversão será menos efetiva, mas ainda gerará um incremento na oxidação total de COV. Para o reator base apenas o caminho a) ocorre, já que o tubo de quartzo não foi revestido e para o Desenho 6 apenas o caminho b) ocorre, pois o revestimento do tubo de quartzo é completo e não parcial.

A conversão de n-octano para todos os testes foi medida no mesmo intervalo de tempo espacial (de 15 a 39 segundos), a concentração inicial média de COV foi de $\bar{C}_0 = 103 \text{ ppmv}$, umidade relativa percentual entre 70 e 80%, e temperatura variando entre 47 e 57 °C.

Na Figura 4.17 apresentam-se os resultados obtidos, porém os desvios padrão de cada teste não foram representados para manter uma maior nitidez nas curvas de conversão e possibilitar a comparação entre elas já que os pontos foram bem próximos uns dos outros. Ainda assim, seguem os valores mínimos, máximos e médios de desvio padrão obtidos para os pontos coletados em triplicata: de 0,13% a 1,40% (média de 0,73%) para “0% TiO₂”; de 0,04% a 1,01% (média de 0,25%) para “33% TiO₂”; de 0,07% a 0,85% (média de 0,43%) para “50% TiO₂”; de 0,04% a 1,02% (média de 0,49%) para “67% TiO₂”; de 0,01% a 0,98% (média de 0,38%) para “75% TiO₂”; de 0,30% a 1,91% (média de 1,27%) para “82% TiO₂”; e de 0,08% a 1,10% (média de 0,43%) para “100% TiO₂”.

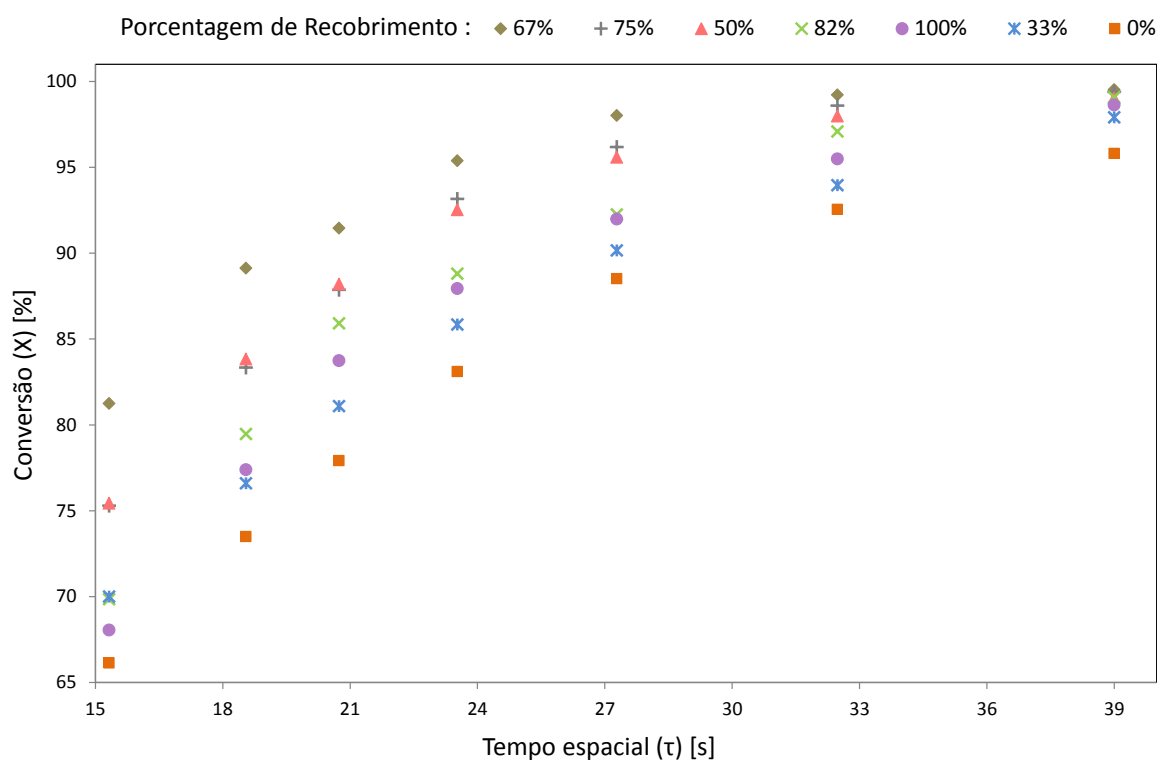


Figura 4.17 – Fotodegradação de n-octano para as sete configurações com diferentes porcentagens de recobrimento catalítico nos tubos de quartzo
 $(\bar{C}_0 = 103 \text{ ppmv}; U \text{ entre } 70 \text{ e } 80\%; \Delta T \text{ entre } 47 \text{ e } 57 \text{ }^\circ\text{C}).$

Todos os testes para as sete configurações apresentaram altas conversões de n-octano, acima de 65% para o menor tempo espacial estudado (15 segundos) e acima de 95% para o maior tempo espacial (39 segundos). Em todas as corridas experimentais, conforme esperado, à medida que o tempo espacial aumentou (o que significa menores vazões volumétricas), a conversão de n-octano também aumentou. Isso pode indicar uma redução no fenômeno de resistência à transferência de massa para os pontos nos quais a vazão de operação é mais alta assim como a turbulência.

Para o maior tempo espacial investigado (39 segundos), a diferença entre os resultados das sete configurações não foi significativa. Nessa situação, a melhor conversão de n-octano alcançada foi de 99,5% para o Desenho 3 (tubo de quartzo 67% recoberto) e o pior foi de 95,8% para o reator base (tubo de quartzo sem catalisador), uma diferença de apenas 3,7 unidades percentuais.

Na região de menor tempo espacial, as configurações apresentaram maiores diferenças de desempenho nas conversões de n-octano. Por exemplo, ao

comparar as conversões para o menor tempo espacial investigado (15 segundos), a diferença principal é entre o Desenho 3, que alcançou 81,2% e o reator base, que atingiu apenas 66,1%, uma diferença de 15,1 unidades percentuais entre as configurações. Aumentar a conversão de COV em tempos espaciais baixos é um avanço importante para permitir o uso da oxidação fotocatalítica no tratamento de emissões industriais, uma vez que estas ocorrem em vazões mais elevadas e, portanto, menores tempos espaciais. Um reator que trabalhe com elevada eficiência de conversão em tempos espaciais reduzidos pode ser escalonado para um piloto de volume reduzido aplicável em emissões industriais.

Os mesmos dados da Figura 4.17 estão representados na Figura 4.18 cujos tempos espaciais foram fixos para cada curva, a conversão de n-octano [%] no eixo das ordenadas foi plotada em função da área de superfície recoberta [%] no eixo das abcissas.

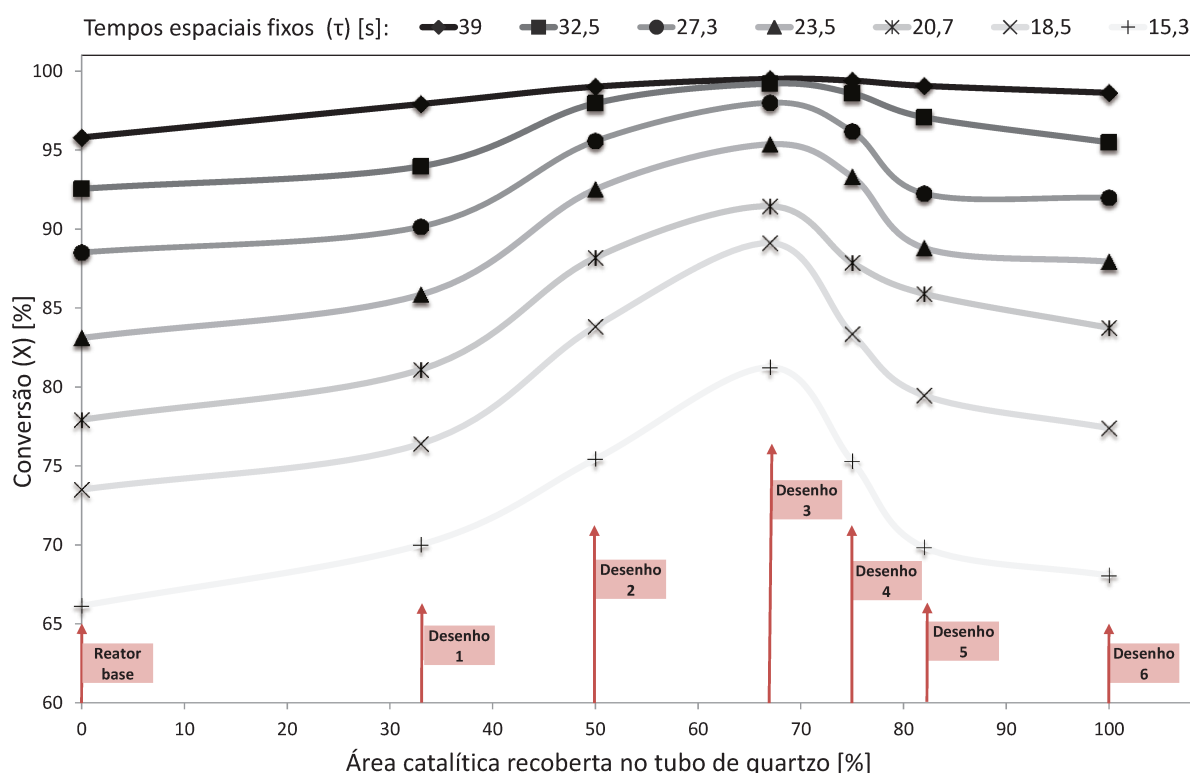


Figura 4.18 – Fotodegradação de n-octano a tempos espaciais fixos para as sete configurações com diferentes porcentagens de recobrimento catalítico nos tubos de quartzo ($\bar{C}_0 = 103 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 47 e 57 °C).

O Desenho 3 (tubo de quartzo 67% revestido) apresentou o melhor desempenho em todos os tempos espaciais investigados, esta, portanto foi a configuração “otimizada” para o sistema. Os Desenhos 2 e 4 (tubo de quartzo 50% e 75% revestidos, respectivamente) apresentaram resultados de conversão de n-octano semelhantes, bem como os Desenhos 1 e 5 (tubo de quartzo 33% e 82% revestido, respectivamente), embora o Desenho 5 tenha apresentado conversões levemente melhores que o 1. A partir dessas semelhanças, é possível observar uma tendência do sistema para melhorar a conversão quando se aproxima da configuração do Desenho 3, esta tendência também valida este desenho como o desenho que obteve máximo desempenho.

Novamente ao comparar os resultados do reator base (quartzo limpo) e do Desenho 6 (quartzo totalmente revestido), o último apresentou conversões de n-octano ligeiramente superiores, isso corrobora com a suposição de que uma fração da radiação conseguiu passar pela camada de catalisador no tubo de quartzo e atingir a parede interna recoberta no tubo de titânio com intensidade suficiente para ativar a camada de catalisador que a recobre, ainda que esta contribuição tenha sido somente de 2 a 6 unidades percentuais no acréscimo da conversão.

É possível imaginar que os melhores resultados deveriam ser obtidos na configuração com maior área catalítica irradiada total, ou seja, a soma de todas as superfícies revestidas do sistema (área total revestida na parede interna de titânio mais áreas das faixas revestidas na parede externa do tubo de quartzo). No entanto, esta suposição não está correta, uma vez que o Desenho 6 que contém a maior área catalítica irradiada total não possui a maior conversão e não apresenta o melhor desempenho. Para uma mesma porcentagem de área revestida no tubo de quartzo, não foi possível obter uma correlação simples e direta entre os valores de conversão de n-octano e a área catalítica irradiada total.

O efeito de dispersão dos fótons que ocorre devido à diferença do índice de refração, e à distribuição do campo de radiação na propagação do feixe de luz pode ter contribuído para esta complexidade. Após atravessar as faixas de quartzo limpas a radiação atinge o recobrimento do tubo de titânio em uma área diretamente iluminada e o efeito de dispersão faz com que a luz atinja uma área de superfície adicional, iluminada por esta radiação dispersa (Figura 4.19).

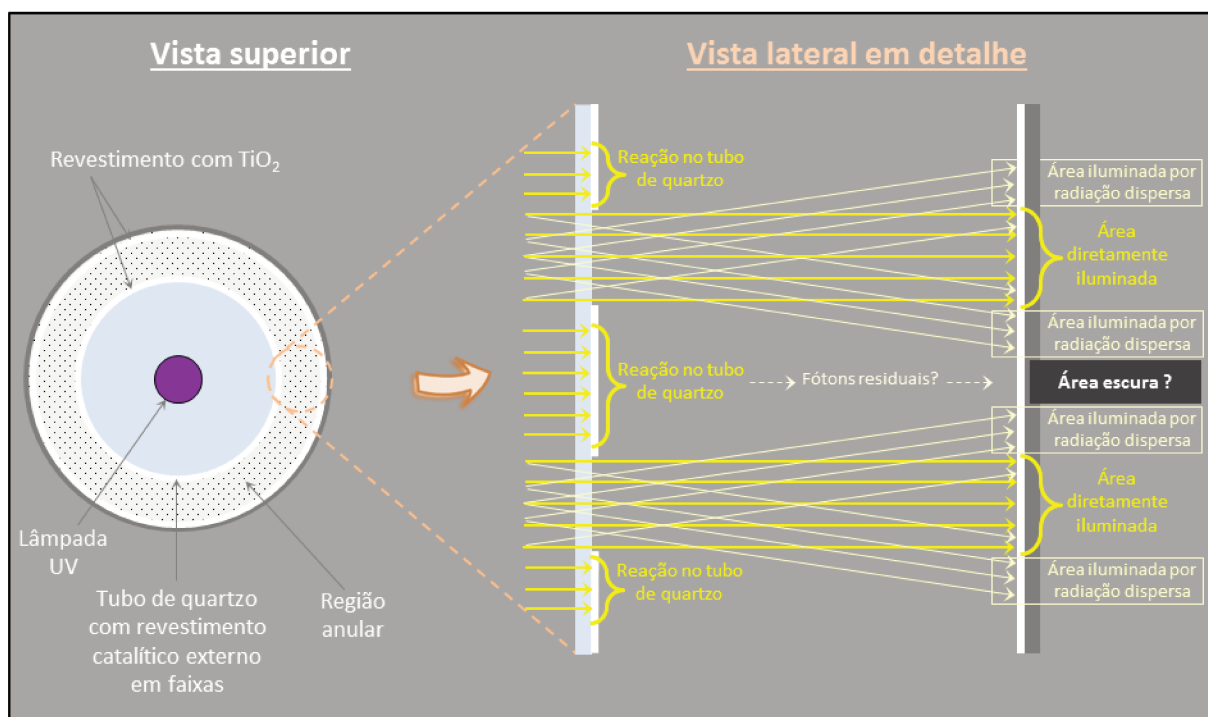


Figura 4.19 – Efeito de dispersão da radiação ao passar pelas faixas contendo revestimento catalítico nos tubos de quartzo.

A luz que atinge as faixas recobertas do quartzo interage com a camada catalítica degradando as moléculas de COV nas proximidades, e é possível que ainda restem fótons residuais que alcancem a superfície recoberta do titânio, uma vez que a absorção pode ser incompleta no quartzo. Para comprovar esta hipótese, deve-se estudar no futuro a transmitância do material em espectrofotômetro; porém, caso isso não ocorra uma área escura se formará na superfície de titânio. O efeito da dispersão dos fótons e a distribuição da conversão total de COV (parte da conversão no quartzo e parte da conversão no titânio) pode explicar o motivo pelo qual o Desenho 3 apresentou melhores resultados.

No entanto, estes são fenômenos interligados e não triviais, portanto investigações mais aprofundadas são necessárias para melhor descrevê-los. A modelagem do sistema com fluidodinâmica computadorizada incluindo a componente fotônica é um importante passo nesta direção, sugerida para estudos futuros.

4.7.4 Reator com diferentes áreas recobertas

Neste teste manteve-se o tubo de titânio limpo, sem revestimento e revestiu-se a parede externa de cada tubo de quartzo. As áreas catalíticas irradiadas e os volumes anulares foram calculados para cada sistema de acordo com os diâmetros dos tubos de quartzo revestidos, sendo obtidos: $A_{Cat.Irr} = 0,147 \text{ m}^2$ e $V = 1,16 \text{ L}$ para tubo de quartzo com $\Phi_{ext} = 55 \text{ mm}$; $A_{Cat.Irr} = 0,107 \text{ m}^2$ e $V = 2,11 \text{ L}$ para tubo de quartzo com $\Phi_{ext} = 40 \text{ mm}$; e $A_{Cat.Irr} = 0,080 \text{ m}^2$ e $V = 2,58 \text{ L}$ para tubo de quartzo com $\Phi_{ext} = 30 \text{ mm}$. Os tempos espaciais foram calculados para cada ponto de vazão coletado utilizando-se o volume anular de cada sistema conforme equação 3.3.

Os resultados são apresentados na Figura 4.20 a partir da concentração inicial média de COV de $\bar{C}_0 = 103,3 \text{ ppmv}$, umidade relativa percentual entre 70 e 80%, e temperatura variando entre 47 e 56 °C.

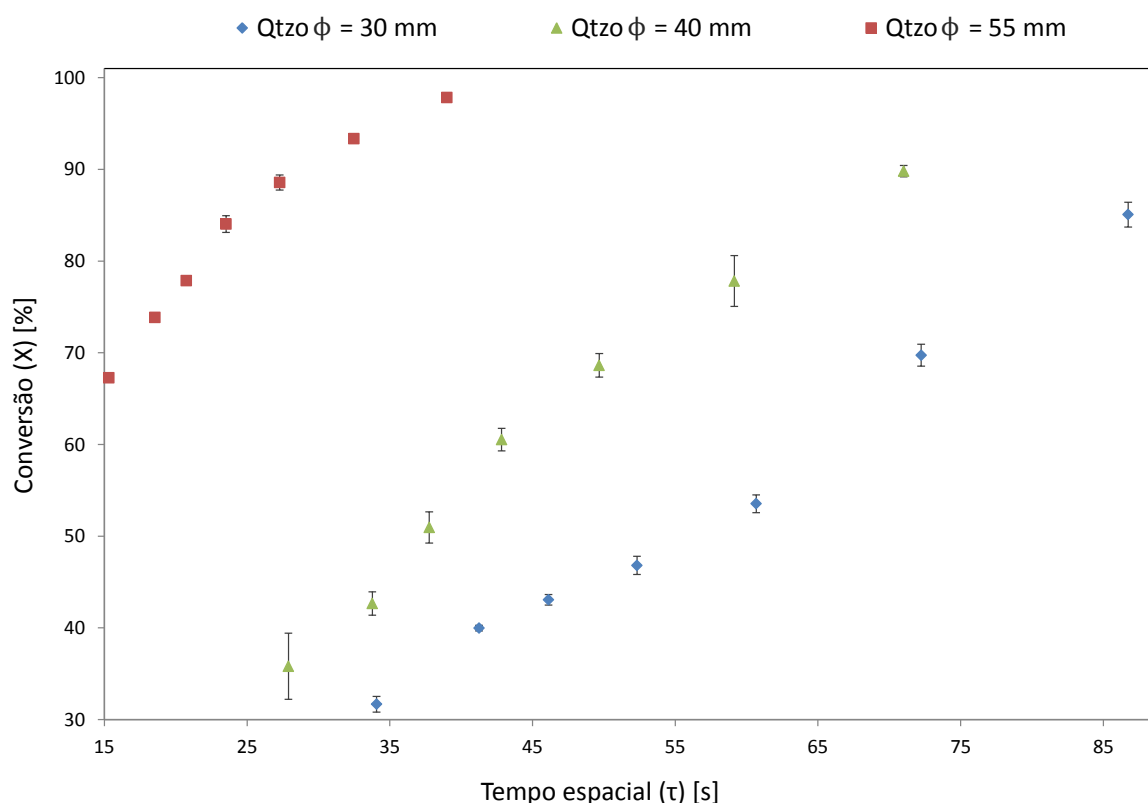


Figura 4.20 – Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros resultando em diferentes áreas catalíticas irradiadas ($\bar{C}_0 = 103,3 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 47 e 56 °C).

Na Figura 4.20 também são apresentadas as barras de erros com os valores mínimos, máximos e médios de desvio padrão obtidos para os pontos coletados em triplicata, a saber: de 0,08% a 0,91% (média de 0,46%) para “Quartzo $\phi = 55$ mm”; de 0,62% a 3,61% (média de 1,79%) para “Quartzo $\phi = 40$ mm”; e de 0,30% a 1,36% (média de 0,89%) para “Quartzo $\phi = 30$ mm”.

Neste ensaio, como a fonte de irradiação atinge a camada catalítica de forma direta, sem passar pelo volume anular de escoamento, entende-se que apesar do volume ser bastante diferente em cada configuração, este parâmetro não é relevante. Por outro lado, a área catalítica irradiada é essencial na conversão de cada reator. O reator com maior área catalítica irradiada apresentou o melhor desempenho, atingindo conversões de COV bem mais elevadas que os outros, de 67,3% a 97,8% e em menores tempos espaciais, de 15 a 39 segundos. O segundo reator (de 40 mm de diâmetro, portanto com área catalítica irradiada intermediária) apresentou resultados intermediários, melhores do que o reator com menor área e piores do que o reator com maior área, comprovando-se assim a tendência de que ao aumentar a área catalítica irradiada tem-se o aumento da conversão do COV.

Para baixos tempos espaciais (por exemplo, 15 segundos) o reator com maior área conseguiu atingir mais de 67% de conversão de COV enquanto os outros ainda estão abaixo dos 20% de conversão. Ou seja, mesmo na região de baixos tempos espaciais o reator com menor área catalítica irradiada alcançou conversões elevadas de COV enquanto que na mesma região de tempo espacial os reatores com menores áreas tiveram desempenho inferior.

Na Tabela 4.3 apresentam-se valores (empíricos e extrapolados ou interpolados com as curvas linearizadas dos pontos experimentais) de conversão de n-octano para quatro diferentes tempos espaciais (28, 34, 39 e 42 segundos), permitindo uma comparação mais objetiva dos três reatores estudados.

Tabela 4.3 – Conversões de COV estimadas para os reatores.

$\Phi_{\text{ext}} =$	30 mm	40 mm	55 mm
$A_{\text{Cat.Irr}} =$	0,08 m ²	0,107 m ²	0,147 m ²
$\tau = 28$ s	22%	36%	89%
$\tau = 34$ s	32%	43%	94%
$\tau = 39$ s	37%	52%	98%
$\tau = 42$ s	41%	60%	100%

A área catalítica irradiada do reator com tubo de 40 mm é em torno de 25% maior que a do reator com tubo de 30 mm. Contudo, esta diferença gerou resultados de 11 a 19 unidades percentuais a mais para o reator com maior área. Comparando-se o reator com tubo de 40 mm e o de 55 mm, o último possui área catalítica irradiada em torno de 27% maior, entretanto a diferença de desempenho entre os dois sistemas foi de 40 a 53 unidades percentuais a mais para o reator com tubo de quartzo de maior diâmetro.

Pela Tabela 4.3 observa-se que o reator com maior área catalítica irradiada deve alcançar 100% de conversão em 42 segundos de tempo espacial, neste mesmo tempo o reator com área intermediária atingiu 60% de conversão e o reator com menor área apenas 41%. Estes resultados são independentes do volume anular e mostram a forte influência da área catalítica irradiada ($A_{Cat.Irr}$) na conversão dos COV. Este parâmetro é importante na avaliação do desempenho de reatores fotocatalíticos e uma proposição de tempo espacial modificado baseado nesta área será feita no próximo tópico.

Na Figura 4.21 foram adicionados aos resultados da Figura 4.20 três testes realizados com os mesmos tubos de quartzo, porém limpos, sem revestimento catalítico, e com o tubo de titânio recoberto internamente com TiO_2 . Neste caso obteve-se uma área catalítica irradiada maior do que na Figura anterior ($A_{Cat.Irr} = 0,184 m^2$) porém idêntica nos três ensaios adicionais.

As condições de concentração inicial média de COV, umidade relativa percentual e temperatura mantiveram-se as mesmas em todos os testes.

Na Figura 4.21, para as novas curvas apresentadas também foram inseridas as barras de erros com os valores mínimos, máximos e médios de desvio padrão obtidos para os pontos coletados em triplicata, a saber: de 0,03% a 1,12% (média de 0,43%) para “Quartzo Limpo $\phi = 55$ mm”; de 0,10% a 0,37% (média de 0,20%) para “Quartzo Limpo $\phi = 40$ mm”; e de 0,17% a 0,68% (média de 0,38%) para “Quartzo Limpo $\phi = 30$ mm”.

Nestes ensaios adicionais a diferença de desempenho se dá devido às diferenças de volumes anulares dos sistemas, ou ainda a um parâmetro mais específico que é a distância efetiva entre a camada catalítica (nestes casos recoberta no tubo de titânio) e o exterior dos tubos de quartzo, que são o limite por onde o fluxo anular contendo o COV passa. Esta distância, que seria a metade do

diâmetro equivalente (ϕ_{eq}) definido na equação 3.6 para o sistema com reator base, foi de 19,5 mm para o reator com quartzo de 30 mm, de 14,5 mm para o reator com quartzo de 40 mm e de 7 mm para o reator com quartzo de 55 mm.

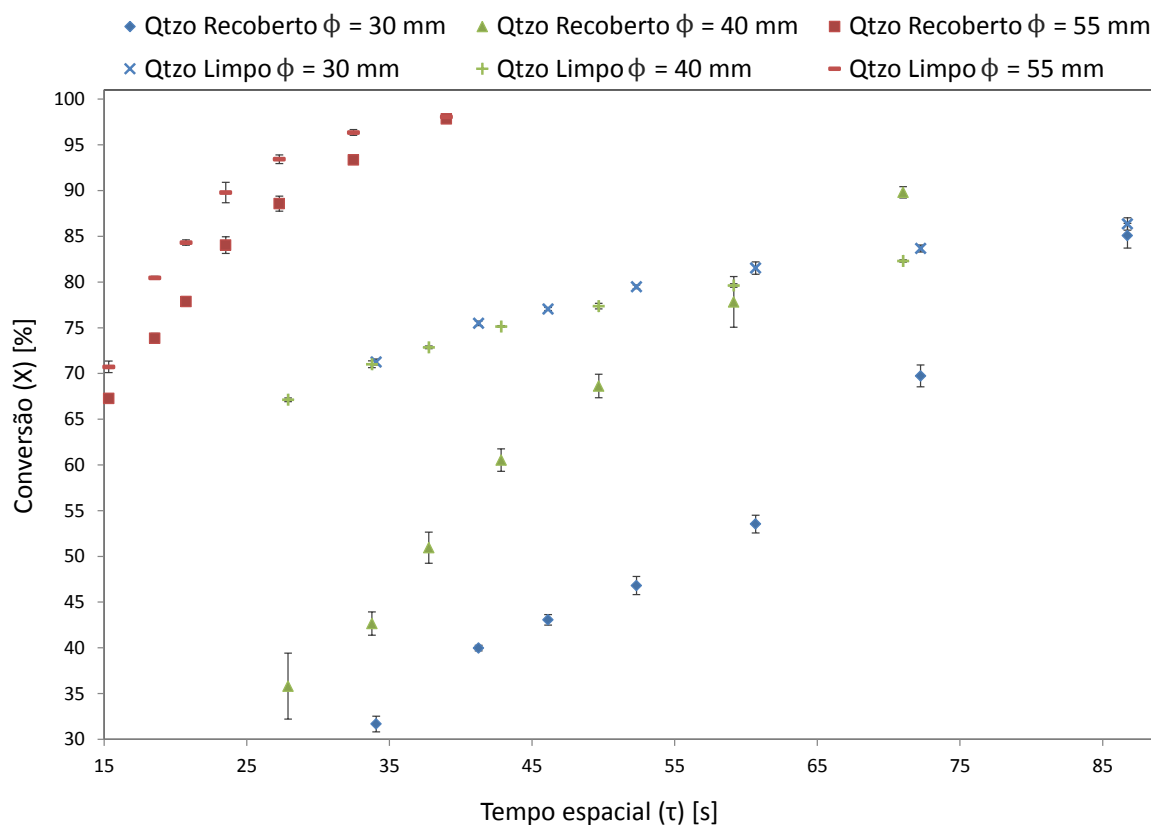


Figura 4.21 – Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros com e sem recobrimento catalítico ($\bar{C}_0 = 103,3 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 47 e 56 °C).

Comparando-se os novos ensaios é possível observar que entre os sistemas com tubo de quartzo de 30 mm e 40 mm não houve diferença significativa de desempenho, as conversões foram de 0,5 a 1 unidade percentual maiores para o reator com maior tubo de quartzo, quando observados os mesmos tempos espaciais. Neste caso a diferença entre a distância efetiva era mínima, de 5 mm. Quando se compara o sistema com tubo de quartzo de 55 mm com qualquer dos outros dois, por exemplo, com o sistema que contém tubo de quartzo de 30 mm, a diferença da distância efetiva foi de 12,5 mm, e a diferenças das conversões em torno de 25 unidades percentuais maiores no reator com menor distância efetiva.

Portanto, a distância efetiva é também um parâmetro importante para avaliar o desempenho de reatores fotocatalíticos.

Outra observação importante na Figura 4.21 é que o perfil da curva de conversão ficou bem diferente entre os ensaios somente com o tubo de quartzo recoberto e os ensaios somente com o tubo de titânio recoberto. Após certo tempo espacial ambos os conjuntos atingem altas conversões, porém na região de baixos tempos espaciais os ensaios com titânio recoberto apresentam maiores conversões. Esta diferença no perfil da curva é mais perceptível para os tubos de quartzo menores (30 mm e 40 mm), uma vez para estes sistemas há uma maior diferença entre as áreas catalíticas irradiadas quando se recobre o quartzo ou o titânio. No caso do tubo de quartzo de 55 mm a área catalítica revestida não é tão distinta quando se recobre o quartzo ou o titânio, fazendo com que não haja diferenças tão significativas no perfil das duas curvas.

4.8 Proposição de tempo espacial modificado

O tempo espacial (τ), conforme já descrito, é um importante parâmetro no estudo dos reatores químicos. Fundamentalmente, o volume do reator (no qual o cálculo de τ se baseia) procura levar em conta toda a região em que é possível que as reações ocorram. Contudo, para o caso de reatores que operam com fotocatalise heterogênea, é preciso levar em conta que as reações só ocorrem nas proximidades da camada que contém o revestimento catalítico e não no volume total percorrido pelo fluido.

Assim, um parâmetro mais apropriado para reatores fotocatalíticos deveria ser baseado não no volume do reator, mas sim na área da camada catalítica presente no reator, e ainda melhor, quando possível, na área catalítica que recebe irradiação direta a 90° (ver conclusões a respeito quando utilizado o reator aletado no item 4.7.1). Essa é a proposição deste trabalho para o que será chamado de “tempo espacial modificado”, τ^* , dado em unidade de tempo por unidade de comprimento linear, conforme equação 4.5:

$$\tau^* [s/m] = \frac{A_{Cat.Irr} [m^2]}{Q_0 [m^3/s]} \quad (4.5)$$

As Figuras: Figura 4.5, Figura 4.14, Figura 4.20 e Figura 4.21, foram refeitas para os mesmos dados já apresentados, contudo utilizando-se o tempo espacial modificado proposto no eixo das abcissas. Desta forma, levou-se em conta não o volume, mas sim a área catalítica irradiada em cada sistema. As Figuras originais elaboradas em função do tempo espacial τ seguem reapresentadas com numeração sequencial após cada Figura refeita em função de τ^* , para facilitar a comparação.

No estudo da fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano para dois diferentes volumes úteis (item 4.4 - Influência de volume anular do reator), refez-se a Figura 4.5 alterando-se o tempo espacial pelo tempo espacial modificado no eixo das abcissas, obtendo-se a Figura 4.22:

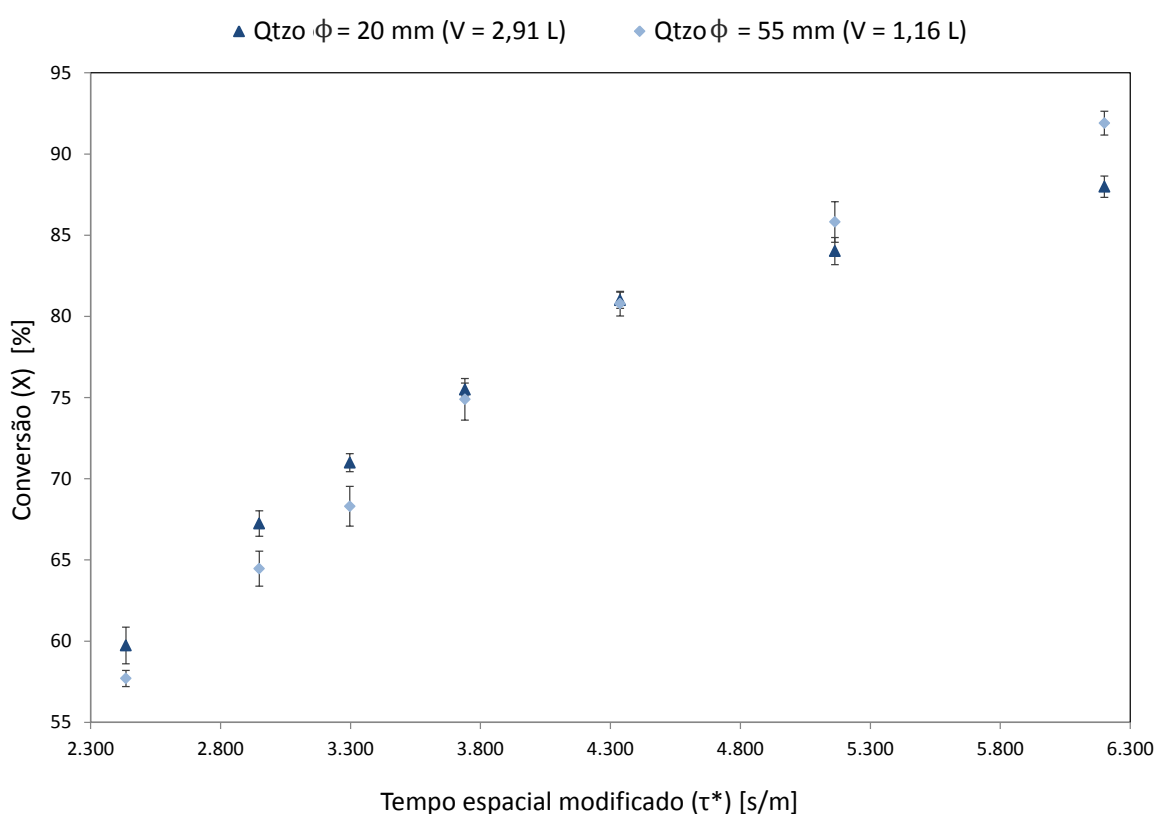


Figura 4.22 – Fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano para dois diferentes volumes úteis, tempo espacial modificado na abcissa ($\bar{C}_0 = 105$ ppmv; U entre 70 e 80%; ΔT entre 49 e 58 °C).

Na Figura 4.22 os pontos coincidem na mesma curva, com uma pequena variação de 0,6 a 3,9 unidades percentuais (média de 2 unidades percentuais) mostrando que quando se utiliza o tempo espacial modificado não há diferença

significativa nos valores de conversão dos dois sistemas. Comparando-se as duas Figuras (Figura 4.22 e Figura 4.5, rerepresentada na Figura 4.23 abaixo) é possível observar que a utilização do parâmetro τ^* eliminou a discrepância dos dados devido aos volumes entre os sistemas serem bastante distintos e a área catalítica irradiada ser a mesma ($A_{Cat.Irr} = 0,184 \text{ m}^2$). Reapresenta-se a Figura 4.5 na Figura 4.23:

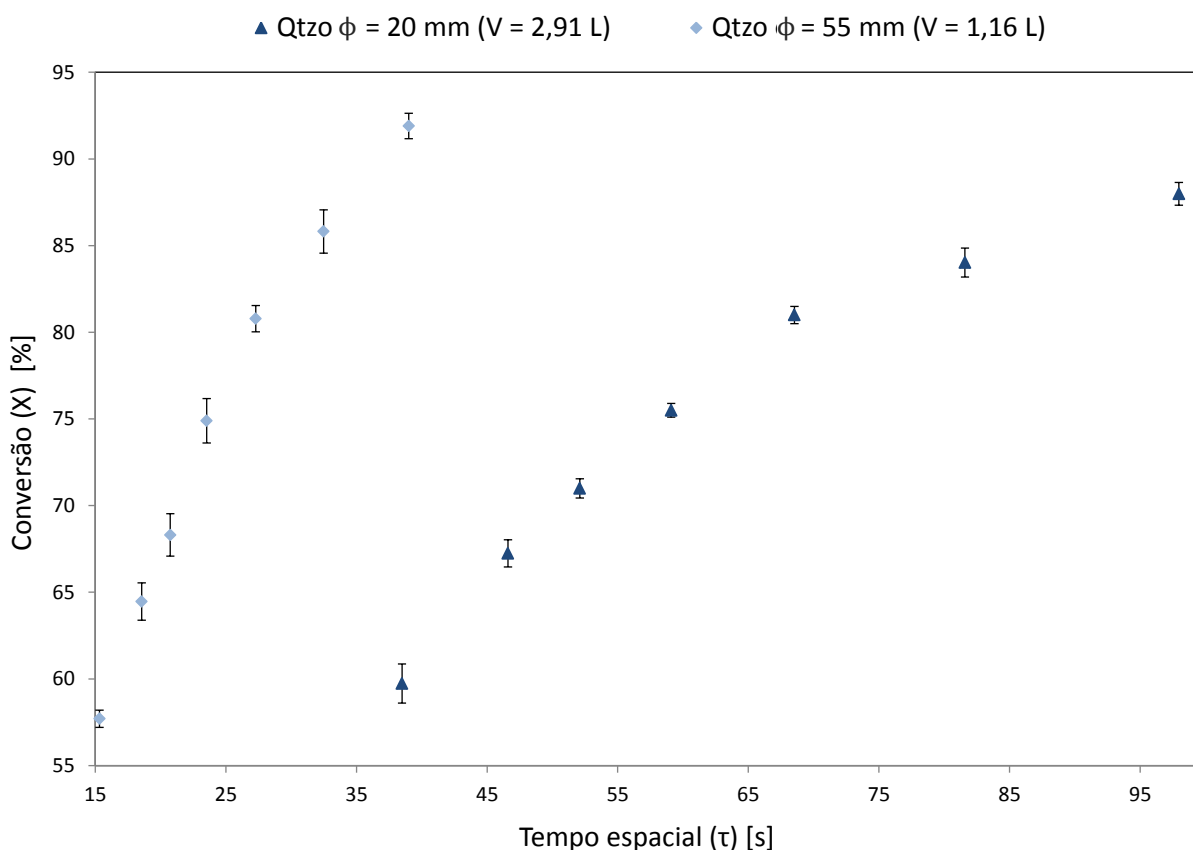


Figura 4.23 – Reapresentação da Figura 4.5: Fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano para dois diferentes volumes de reator ($\bar{C}_0 = 105 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 49 e 58 °C).

No estudo da fotodegradação de n-octano em reator base com e sem tubo de quartzo revestido com camada catalítica fina ou grossa (item 4.7.2 - Reator com tubo de quartzo revestido com camadas de diferentes espessuras), refez-se a Figura 4.14 alterando-se o tempo espacial pelo tempo espacial modificado no eixo das abcissas, obtendo-se a Figura 4.24, na qual também foram inseridos os valores de área catalítica irradiada de cada sistema. Par isto considerou-se que no sistema com titânio e quartzo recoberto com camada fina ambas as áreas são irradiadas completamente, portanto a área catalítica irradiada total é a soma das duas áreas recobertas (*); já para o sistema com titânio e quartzo recoberto com camada

grossa considerou-se que somente a área do quartzo seja irradiada, pois a espessura de seu revestimento bloqueia boa parte da passagem de fótons, assim a área catalítica irradiada total foi aproximada para a área externa do quartzo recoberto (**).

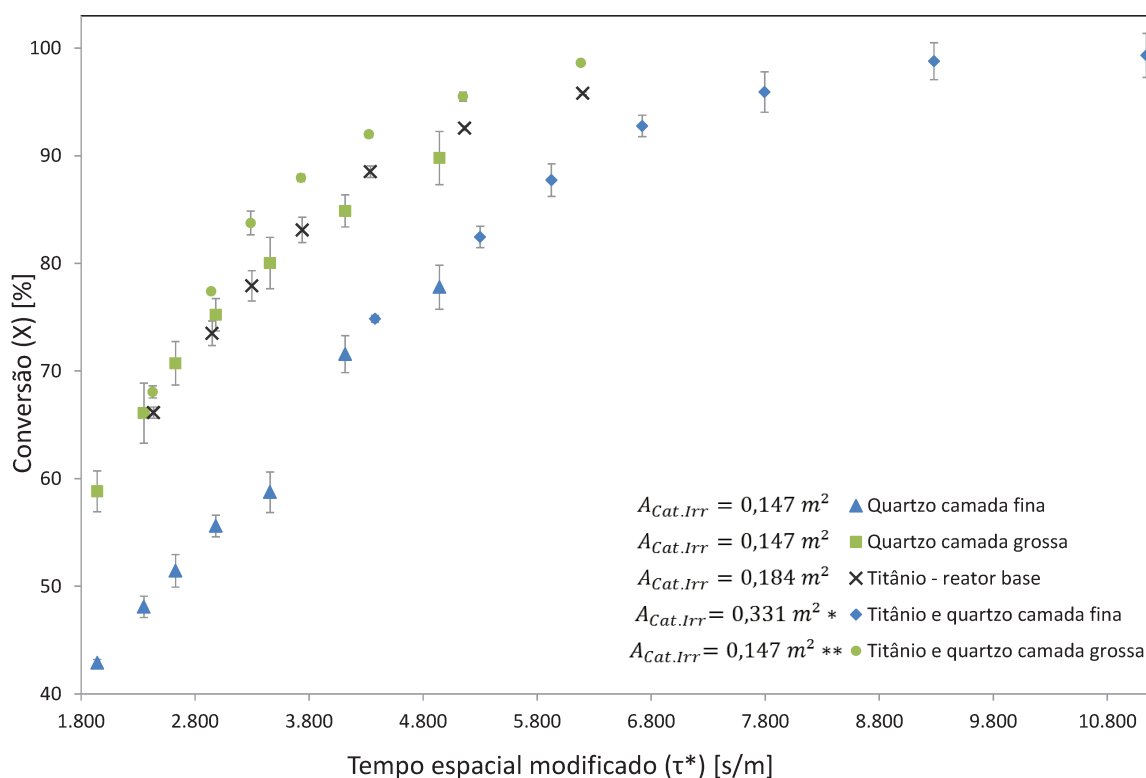


Figura 4.24 – Fotodegradação de n-octano em reator base com e sem tubo de quartzo revestido com camada catalítica fina ou grossa, tempo espacial modificado na abcissa ($\bar{C}_0 = 103 \text{ ppmv}$; U entre 70 e 80%; ΔT entre 49 e 56 °C).

Na Figura 4.24 para os dois reatores contendo camadas catalíticas grossas de revestimento no tubo de quartzo as curvas foram coincidentes, pois ao recobrir o quartzo com camada espessa de TiO_2 , a maior parte das reações fotocatalíticas ocorreram direto em sua superfície tendo apenas uma pequena fração de luz atravessado a camada e atingido o tubo de titânio. O uso do tempo espacial modificado também aproxima estas curvas à curva do sistema somente com o tubo de titânio revestido, uma vez que a área catalítica irradiada nos sistemas é bem parecida e o parâmetro τ^* extingue as disparidades decorrentes devido aos volumes serem distintos. Já os dois sistemas contendo quartzo recoberto com fina camada catalítica apresentaram curvas coincidentes entre si, porém com conversões um pouco menores (para os mesmos tempos espaciais modificados) do que as dos

sistemas com camada catalítica espessa. Esta diferença pode ser explicada devido à própria quantidade (massa) de catalisador presente nas camadas, que é naturalmente menor quando se aplica uma camada mais fina. Ainda assim, a validação do uso de τ^* permanece.

Reapresenta-se a Figura 4.14 na Figura 4.25 (abscissas com tempo espacial τ) para facilitar sua comparação com a Figura 4.24 (abscissa com tempo espacial modificado τ^*):

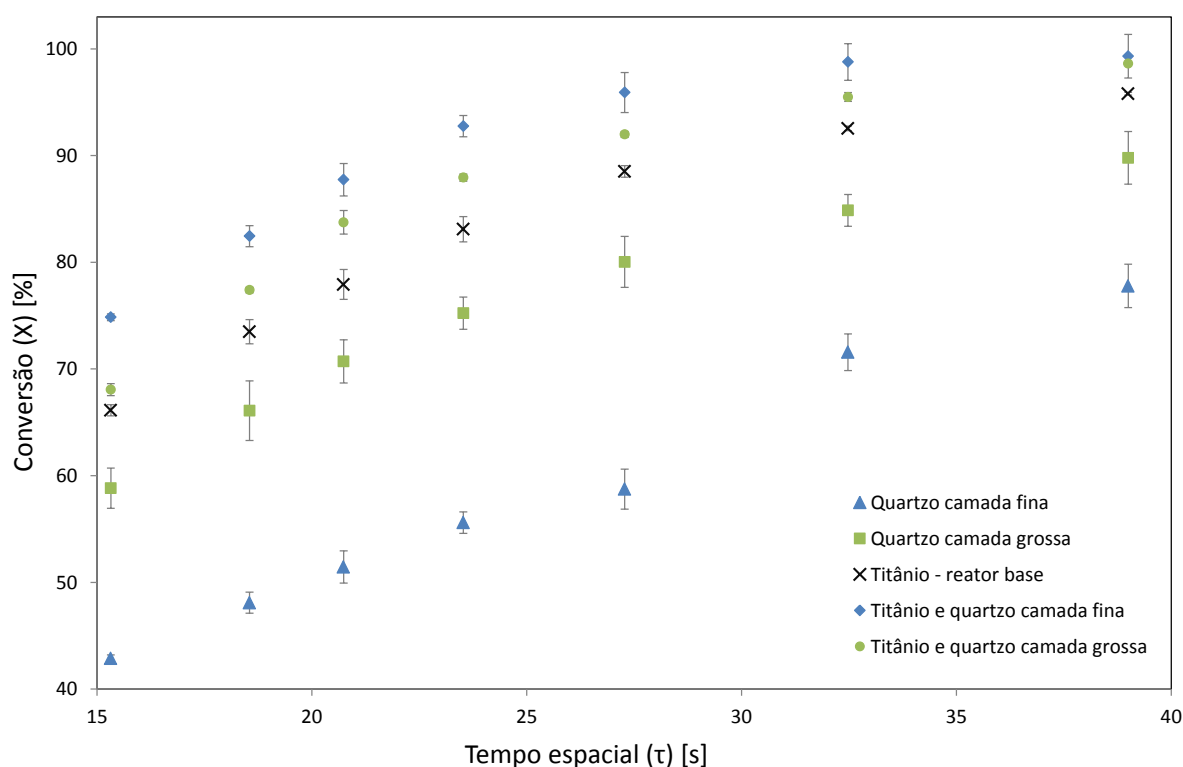


Figura 4.25 – Reapresentação da Figura 4.14: Fotodegradação de n-octano em reator base com e sem tubo de quartzo com camada catalítica fina ou grossa
 $(\bar{C}_0 = 103 \text{ ppmv}; U \text{ entre } 70 \text{ e } 80\%; \Delta T \text{ entre } 49 \text{ e } 56 \text{ }^\circ\text{C}).$

No estudo da fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros resultando em diferentes áreas catalíticas irradiadas (item 4.7.4 - Reator com diferentes áreas recobertas), refez-se a Figura 4.20 alterando-se o tempo espacial pelo tempo espacial modificado no eixo das abscissas, obtendo-se a Figura 4.26. Na sequência reapresenta-se a Figura 4.20 na Figura 4.27 (abscissas com tempo espacial τ) para facilitar sua comparação com a Figura 4.26 (abscissa com tempo espacial modificado τ^*):

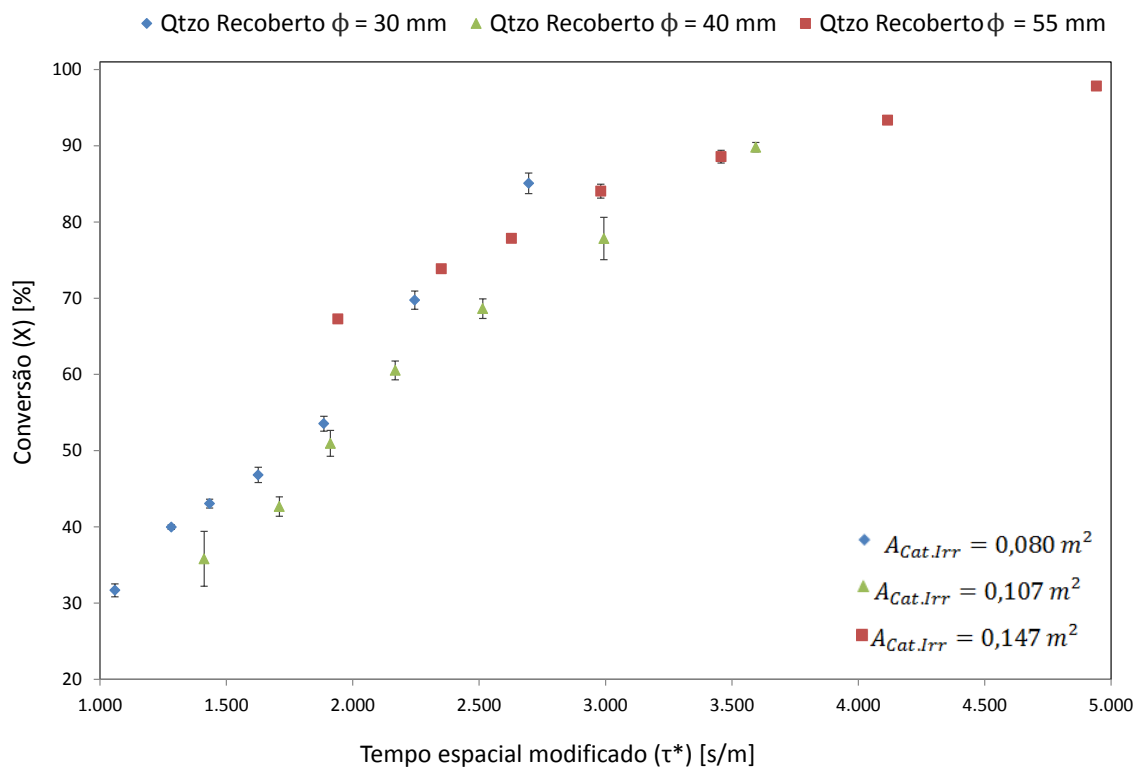


Figura 4.26 – Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros resultando em diferentes áreas catalíticas irradiadas, tempo espacial modificado na abscissa ($\bar{C}_0 = 103,3$ ppmv; U entre 70 e 80%; ΔT entre 47 e 56 °C).

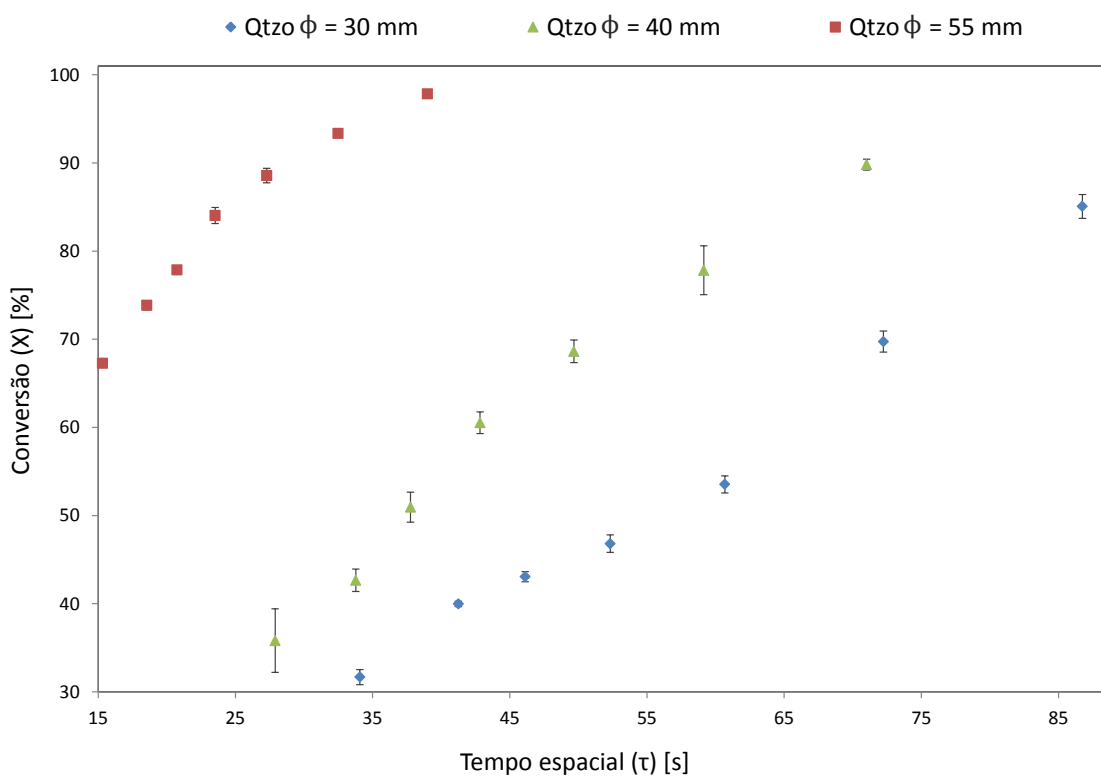


Figura 4.27 – Reapresentação da Figura 4.20: Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros resultando em diferentes áreas catalíticas irradiadas ($\bar{C}_0 = 103,3$ ppmv; U entre 70 e 80%; ΔT entre 47 e 56 °C).

Na Figura 4.26 é possível notar o mesmo perfil das curvas ao utilizar o tempo espacial modificado para os sistemas com tubos de quartzo de diferentes diâmetros recobertos, modificando-se assim as áreas catalíticas irradiadas, também mostradas na Figura. As diferenças obtidas na Figura 4.20 (reapresentada na Figura 4.27 acima) devido aos volumes distintos não aparecem, obtendo-se uma análise mais adequada dos fenômenos fotocatalíticos com o uso do tempo espacial modificado τ^* . É possível observar na Figura 4.26 que a tendência das curvas é a mesma quando utilizado o tempo espacial modificado, apesar das variações de diâmetro dos tubos (utilizado no cálculo de τ^* , conforme equação 4.5) e dos diferentes valores de $A_{Cat.Irr}$. Quando se utiliza o tempo espacial usual, estas diferenças são bem maiores já que o volume (utilizado na equação 2.16) é ainda mais distinto entre os sistemas.

No estudo da fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros com e sem recobrimento catalítico (item 4.7.4 - Reator com diferentes áreas recobertas), refez-se a Figura 4.21 alterando-se o tempo espacial pelo tempo espacial modificado no eixo das abcissas, obtendo-se a Figura 4.28. Na sequência reapresenta-se a Figura 4.21 na Figura 4.29 (abcissas com tempo espacial τ) para facilitar sua comparação com a Figura 4.28 (abscissa com tempo espacial modificado τ^*):

Na Figura 4.28 incluíram-se os resultados obtidos para os tubos de quartzo limpos e o titânio recoberto, portanto com a mesma área catalítica irradiada e diferentes volumes anulares de reator. Os valores de área catalítica irradiada de cada sistema também são mostrados e os desvios padrão foram removidos para facilitar a visualização dos pontos. Observa-se que o recobrimento do tubo de quartzo se mostrou mais vantajoso do que o recobrimento do tubo de titânio com o quartzo limpo para os três diferentes diâmetros. Em todos os casos conversões maiores foram obtidas para os mesmos tempos espaciais modificados ao se recobrir os tubos de quartzo. Uma possível explicação é a proximidade dos fótons ao quartzo eliminando os efeitos de resistência à transferência de massa.

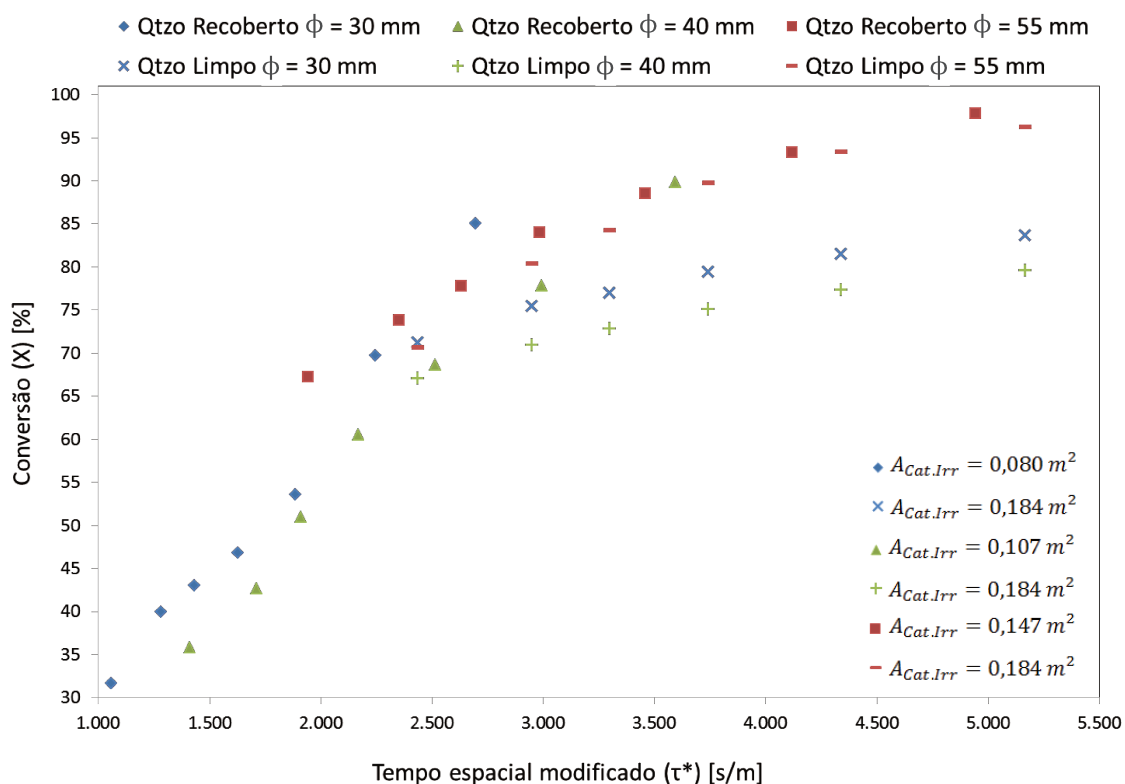


Figura 4.28 – Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros com e sem recobrimento catalítico, tempo espacial modificado na abcissa
 ($\bar{C}_0 = 103,3$ ppmv; U entre 70 e 80%; ΔT entre 47 e 56 °C).

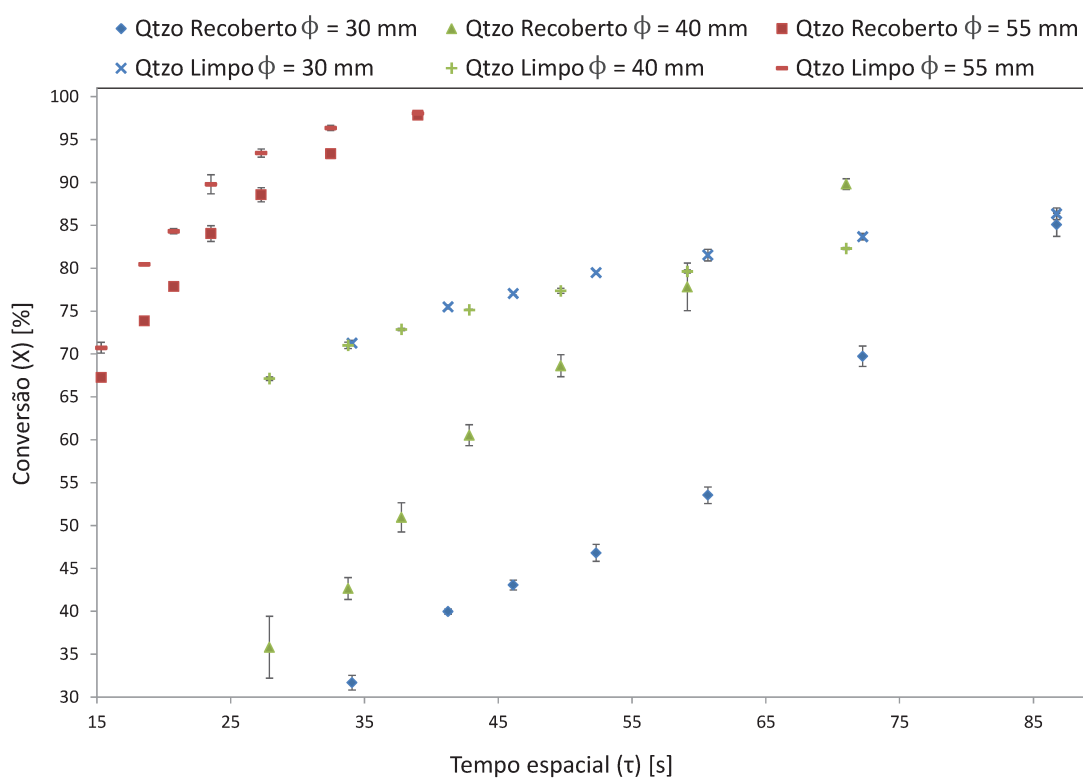


Figura 4.29 – Reapresentação da Figura 4.21: Fotodegradação de n-octano para tubos de quartzo de diferentes diâmetros com e sem recobrimento catalítico
 ($\bar{C}_0 = 103,3$ ppmv; U entre 70 e 80%; ΔT entre 47 e 56 °C).

Na Figura 4.28 o mesmo perfil pode ser observado em todas as curvas ao utilizar-se o tempo espacial modificado. Duas exceções ocorreram nas curvas referentes aos sistemas com titânio recoberto e tubos de quartzo de 30 mm e 40 mm limpos, para estas curvas o perfil ficou um pouco diferente e as conversões foram menores do que o esperado ao observarem-se as demais tendências. Isto pode ter ocorrido devido à forte influência da distância efetiva entre a camada catalítica e os tubos de quartzo: $\phi_{eq} = 0,039 m$ para quartzo de 30 mm e $\phi_{eq} = 0,029 m$ para quartzo de 40 mm, enquanto $\phi_{eq} = 0,014 m$ para quartzo de 55 mm. Além disso, a diferença de área catalítica irradiada ao utilizar-se o tubo de titânio ou o quartzo revestido é maior com os tubos de quartzo de 30 mm e 40 mm e menor com o tubo de 55 mm.

Comparando-se a Figura 4.28 e a Figura 4.21 (reapresentada na Figura 4.29 acima) nos casos dos sistemas com tubo de titânio recoberto e tubos de quartzo limpos de 30 mm ou 40 mm observa-se que o mesmo comportamento se repete para ambas as Figuras, o que corrobora com a hipótese de que distância efetiva entre a camada catalítica e os tubos de quartzo é relevante.

Concluiu-se que o tempo espacial modificado é um parâmetro adequado para descrever as reações fotocatalíticas, conforme mostrado experimentalmente. É importante ressaltar ainda que boa parte dos desvios encontrados nos testes pode ser atribuída à existência de limitações decorrentes da resistência à transferência de massa, já comprovada para este sistema experimental.

4.9 Testes adicionais

4.9.1 Fotocatálise com adição de platina ao catalisador

Na Figura 4.30 apresentam-se os resultados obtidos ao comparar a fotodegradação de n-octano em dois reatores recobertos respectivamente com TiO_2 e TiO_2/Pt (catalisador elaborado contendo teor de Pt de 1% em massa), a partir da concentração inicial média de COV de $\bar{C}_0 = 105,4 \text{ ppmv}$, umidade relativa percentual entre 60 e 70%, e temperatura variando entre 50 e 54 °C. Como o tubo de quartzo utilizado foi o de 20 mm, em ambos os sistemas trabalhou-se com volume dos reatores de 2,91 L e com área catalítica irradiada de 0,184 m², não havendo diferença destes parâmetros nos dois sistemas.

Pode-se observar que em ambos os casos os valores de conversão máxima atingidos foram acima de 88% para o maior tempo espacial estudado (98 segundos). Para o menor tempo espacial (38,5 s), as conversões de COV foram de 59,7% para o reator com TiO_2 puro e de 62% para o reator com TiO_2/Pt .

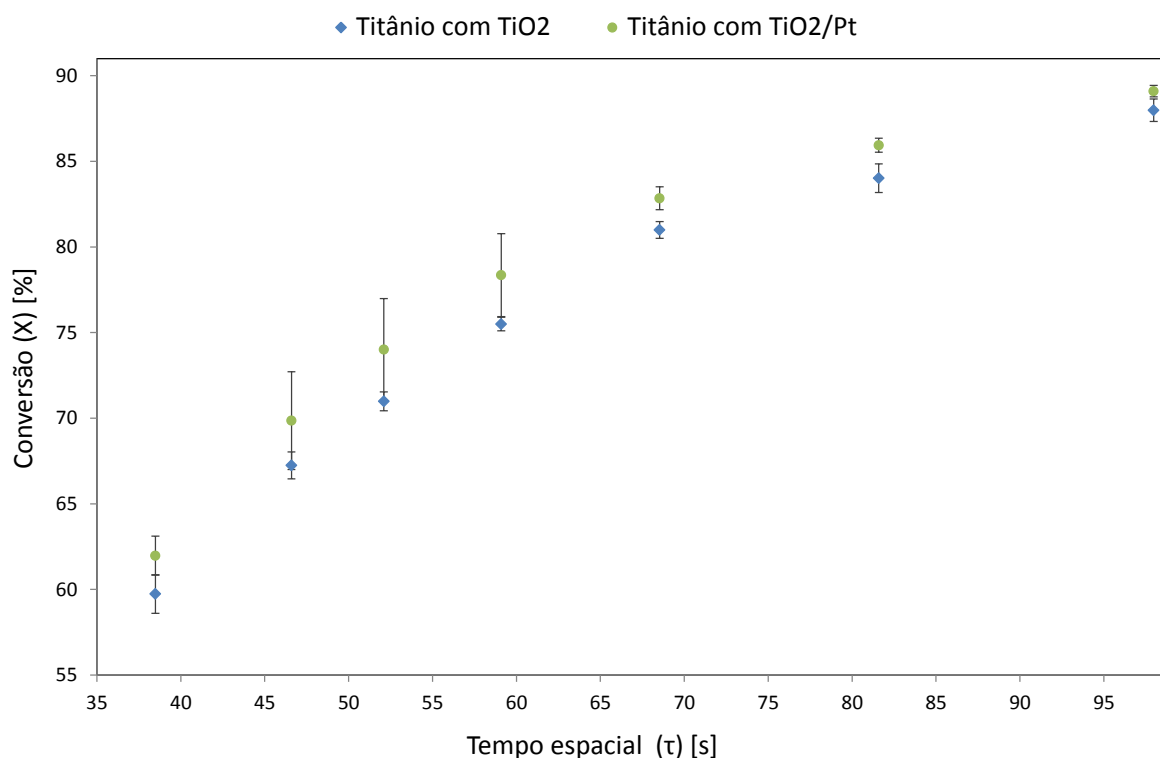


Figura 4.30 – Fotodegradação de 2,2,4-trimetilpentano comparando reator com tubo de titânio recoberto com TiO_2 e com TiO_2/Pt ($\overline{C}_0 = 105,4 \text{ ppmv}$; U entre 60 e 70%; ΔT entre 50 e 54 °C).

Apesar da diferença de valores encontrada, esperava-se que a adição do metal (Pt) ao catalisador contribuísse para um aumento mais significativo na conversão do 2,2,4-trimetilpentano. No entanto, para a situação específica estudada, o aumento da conversão de COV devido à adição de platina foi pequeno, cerca de 1 a 3 unidades percentuais. Estes resultados não são significativos, uma vez que os desvios padrões foram de 0,39 a 1,13% (média de 0,69%) para o sistema com TiO_2 puro e de 0,33 a 2,98% (média de 1,54%) para o reator com TiO_2/Pt . Ou seja, para o sistema estudado não foi encontrada vantagem efetiva na adição do metal que pudesse justificar sua utilização. Além disso, o custo do metal (que em geral é bastante elevado) também é um fator essencial que deve ser levado em conta ao avaliar os benefícios da adição de metais na fotocatalise.

Trabalhos semelhantes relataram que a adição de metais ao catalisador pode ser mais relevante nos casos em que se opera a fotodegradação de compostos orgânicos aromáticos, pois tal medida pode impedir a desativação catalítica do TiO_2 (HUANG *et al.*, 2015; FUJIMOTO *et al.*, 2017; MAMAGHANI, HAGHIGHAT e LEE, 2017; SILVEIRA, 2017).

Melhores resultados também são obtidos ao se combinar o uso de catalisadores com adição de metais a diferentes comprimentos de onda como fonte de irradiação (ZHANG e ANDERSON, 2013; PUDDU *et al.*, 2010; FUJIMOTO *et al.*, 2017). Fujimoto e colaboradores (2017) e Silveira 2017 estudaram espectros de absorção de paládio para melhorar a atividade fotocatalítica, aumentando a eficiência de separação da carga. Em ambos os estudos foi observado, usando reflexões difusas UV-Vis entre 200 e 400 nm, que TiO_2 puro e TiO_2 com paládio absorveram a mesma quantidade de luz ultravioleta, entretanto na faixa de luz visível a adição do metal aumentou de 55 a 70 unidades percentuais a intensidade de absorção.

O teor de metal impregnado ao semicondutor também pode afetar a conversão do COV, assim como a própria natureza química dos compostos orgânicos, pois a adição de metal pode favorecer mais ou menos a degradação de cada tipo de poluente (SILVEIRA, 2017). Por não ser o foco principal desta pesquisa, um maior aprofundamento no papel da impregnação de metais em catalisadores para a fotocatalise heterogênea não será abordado, ficando como sugestão para trabalhos futuros.

4.9.2 Análise da geração de ozônio na fotocatalise

Na Tabela 4.4 apresentam-se os resultados obtidos pelo método indireto na análise de geração de ozônio não intencional por fotocatalise heterogênea em duas vazões distintas. A concentração inicial média de COV foi de $\bar{C}_0 = 104,4 \text{ ppmv}$, umidade relativa percentual entre 70 e 80%, e temperatura variando entre 53 e 54 °C. Como o tubo de quartzo utilizado foi o de 20 mm, em ambos os sistemas trabalhou-se com volume dos reatores de 2,58 L e com área catalítica irradiada de 0,184 m², não havendo diferença destes parâmetros nos dois sistemas. Dois pontos foram coletados para cada sistema em triplicata, cada um em uma vazão diferente.

Tabela 4.4 – Dados comparando sistema com e sem o degradador de O₃.

Método Indireto						
		Q ₀ = 2,55 L/min τ = 60,67 s			X _{méd} (%)	Desvio Padrão (%)
		C _{in} (ppmv)	C _{out} (ppmv)	X (%)		
I. Passa pelo degradador O ₃	1a	108,9	20,0	81,6	81,6	0,046
	1b	106,9	19,8	81,5		
	1c	101,9	18,8	81,6		
I. Não passa pelo degradador O ₃	1a	108,9	19,9	81,7	81,5	0,162
	1b	106,9	19,8	81,5		
	1c	101,9	19,0	81,3		
		Q ₀ = 4,54 L/min τ = 34,07 s			X média (%)	Desvio Padrão (%)
		C _{in} (ppmv)	C _{out} (ppmv)	X (%)		
I. Passa pelo degradador O ₃	2a	100,0	28,8	71,3	71,2	0,030
	2b	102,5	29,5	71,2		
	2c	106,3	30,6	71,2		
I. Não passa pelo degradador O ₃	2a	100,0	28,5	71,5	71,3	0,182
	2b	102,5	29,4	71,3		
	2c	106,3	30,8	71,1		

As triplicatas foram feitas com pequenas diferenças nos valores de concentração inicial do COV (C₀) anotando-se o valor da concentração final (C) após vinte minutos. Os resultados de conversão média (X_{méd}) foram muito semelhantes com ou sem a passagem da corrente de saída pelo degradador de ozônio e isto para ambos os pontos coletados em diferentes vazões. Os baixos valores de desvios padrões calculados também mostram que os dados são representativos. Este teste comprova de forma indireta que não há geração de O₃ na fotocatalise heterogênea, ao menos dentro dos parâmetros utilizados no sistema estudado.

Para os mesmos pontos obteve-se a partir do método direto de titulação iodométrica a quantificação de ozônio de $9,72 \times 10^{-7}$ mol/min para ambas as vazões testadas. Ou seja, foram obtidos 0,0467 mg/min de ozônio para ambos os testes, um valor muito baixo e próximo ao limite de detecção do método (que é de 0,023 mg/min) nas condições utilizadas. Também pelo método iodométrico avaliou-se a geração de O₃ pela própria lâmpada UV, obtendo-se valores abaixo do limite de detecção do método para o sistema na ausência do COV com iluminação UV.

Assim, observou-se que ambos os métodos testados corroboram para a conclusão de que a fotocatalise heterogênea não gera quantidades relevantes de ozônio. Com o último teste (somente lâmpada UV sem COV) descartou-se a hipótese de que o ozônio pudesse estar sendo consumido na própria reação por ser um oxidante altamente reativo.

4.9.3 Análise da geração de compostos de nitrogênio na fotólise e fotocatalise com e sem adição de ozônio

Todos os experimentos de análise de geração de compostos de nitrogênio foram realizados mantendo-se o tempo espacial em 15,3 segundos e a concentração inicial média de n-octano em $\bar{C}_0 = 99,7 \text{ ppmv}$. A umidade dentro do reator foi mantida entre 70 e 80% e as temperaturas (no interior do reator, no ambiente, e na corrente onde as amostras foram coletadas) foram medidas com o termopar para cada ponto coletado.

Os dados de vazão ($Q_{0 \text{ amostra}}$) e pressão de vácuo ($P_{\text{vácuo}}$) nas amostras coletadas, as temperaturas medidas e os resultados de conversão de COV e geração de NO_x são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Resultados da análise de geração não intencional de NO_x .

$Q_0 = 4,54 \text{ L/min}$ $\tau = 15,3 \text{ S}$	$Q_{0 \text{ amostra}}$ (l/min)	$P_{\text{vácuo}}$ (mmHg)	T_{reator} (°C)	T_{amb} (°C)	T_{amostra} (°C)	X (%)	NO_x (mg/Nm ³)
Fotólise	1,96	19	37,0	25,0	27,0	12,6	0,19
Fotocatalise sem O_3	1,97	9	38,5	25,5	26,0	72,3	6,49
Fotocatalise + O_3 (0,77 mol/min)	1,96	13	40,0	25,0	25,5	72,1	6,59
Fotocatalise + O_3 (1,54 mol/min)	1,96	15	40,0	26,0	24,4	72,8	6,82

As temperaturas registradas no interior do reator foram mais altas que as temperaturas no ambiente e nas amostras coletadas ($T_{\text{reator}} > T_{\text{amb}} \cong T_{\text{amostra}}$) isso se deve principalmente ao calor liberado pela lâmpada UV. Os dados de vazão e de pressão de vácuo estão dentro dos limites aceitos pelo método e não apresentaram grandes variações para os diferentes sistemas.

As conversões de COV seguiram o comportamento dos testes anteriores. A fotólise converteu menos de 13% de n-octano, já esperado uma vez que este processo se baseia na degradação do COV apenas pela presença de radiação UV sem catalisador. A fotocatalise heterogênea degradou o poluente a altas conversões, acima de 72% para todos os casos. A inserção do O_3 não mostrou melhoria relevante no processo, para ambas as concentrações os resultados de conversão se mantiveram similares aos da fotocatalise heterogênea sem O_3 .

Quanto à geração de compostos de nitrogênio, os valores encontrados para a fotólise foram desprezíveis, inclusive abaixo do limite inferior de detecção do método, que é de 2 mg/Nm³. Nos outros processos obteve-se uma pequena quantidade de geração de NO_x (de 6,49 a 6,82 mg/Nm³), que não representa qualquer preocupação com os aspectos ambientais. A adição de ozônio não aumentou significativamente essa quantidade em nenhuma das vazões investigadas.

A Resolução CONAMA 382 de 26 de Dezembro de 2016 (BRASIL, 2016) estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas e limita a emissão de NO_x (como NO₂) para processos de geração de calor a partir da combustão externa de óleo combustível (derivado líquido obtido de material fóssil) em 1.600 mg/Nm³ para potência térmica nominal (PTN) menor do que 10 MW e em 1.000 mg/Nm³ para PTN maior do que 10 MW. Para a emissão de NO_x proveniente de processos de geração de calor a partir da combustão externa de gás natural, a mesma legislação permite até 320 mg/Nm³ para potência térmica nominal menor do que 70 MW e até 200 mg/Nm³ para potência igual ou maior que 70 MW. Os valores devem ser considerados em base seca e 3% de excesso de oxigênio.

Nesta legislação o valor mais restritivo para emissão de NO_x se aplica às turbinas de geração de energia elétrica movidas a gás natural, em ciclo simples ou combinado, sem queima suplementar, com potência elétrica acima de 100 MW. Neste caso o limite máximo de emissão de NO_x (como NO₂) permitido é de 50 mg/Nm³ em base seca e 15% de excesso de oxigênio.

Mesmo considerando o valor mais restritivo todos os resultados encontrados estão ainda bem distantes do máximo permitido pela legislação. De qualquer forma, é importante monitorar a geração de óxidos de nitrogênio nos processos fotocatalíticos, uma vez que os mecanismos de formação destes compostos neste tipo de tecnologia ainda não foram investigados e não são bem conhecidos.

5- Conclusões

No presente trabalho estudou-se um reator cilíndrico de fluxo anular útil para a degradação de compostos orgânicos voláteis por meio da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio e luz UV-C. O desempenho deste reator foi analisado de acordo com a investigação de alguns parâmetros determinados.

A adsorção e a fotólise de n-octano no sistema estudado apresentaram resultados de remoção do COV muito baixos; por outro lado, por meio da fotocatalise heterogênea foi possível converter de 66,1 a 95,8% do COV a gás carbônico e água nas condições estudadas (tempo espacial de 15,3 a 39 segundos).

Quanto ao recobrimento catalítico, a técnica desenvolvida (similar ao método LBL) mostrou-se eficaz e resultou em um filme bem distribuído e homogêneo que aderiu bem a todas as superfícies recobertas, não sendo identificadas falhas ou fissuras que pudessem comprometer a uniformidade das camadas catalíticas. A impregnação do TiO_2 sobre o tubo de quartzo como suporte foi empiricamente mais fácil e mais rápida do que sobre as superfícies metálicas (cobre, titânio e aço inoxidável) e apresentou melhores resultados (a melhor condição alcançada foi de 97,7% de conversão de n-octano em 39 segundos para o tubo de quartzo como suporte).

Diferentes ensaios comprovaram a existência de limitações decorrentes da resistência à transferência de massa no sistema. Esta etapa limita a taxa global observada indicando que a reação catalítica é muito rápida e a transferência de massa é lenta. O cálculo do módulo de Wagner-Weisz-Wheeler ($M_W < 1$) indicou que estas limitações não estão relacionadas à transferência de massa interna, ou seja, dentro dos poros catalíticos, e sim à externa, que pode ocorrer na chegada dos reagentes da corrente de entrada até a superfície do catalisador e/ou na saída dos produtos após a reação para o seio do fluido. Quanto à fluidodinâmica do sistema, o número de Reynolds caracteriza um escoamento em regime laminar ($Re_{máx} < 85$) portanto, aumentar a turbulência do reator pode ser uma boa estratégia para melhorar seu desempenho.

Os dados coletados foram bem ajustados tanto ao modelo cinético de primeira ordem quanto ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, obtendo-se elevados coeficientes de determinação, baixos desvios padrão e tendo sido calculadas também as constantes aparentes cinéticas e de adsorção. Ambos os modelos se

mostraram úteis para prever a concentração de saída do reator estudado, entretanto a análise dos erros relativos percentuais mostrou que o modelo L-H representa melhor o sistema, e pode inclusive ser utilizado no dimensionamento de reatores fotocatalíticos quando uma determinada conversão é requerida.

Na distribuição de tempos de residência uma clara assimetria foi perceptível com relação ao comportamento de curva gaussiana para reatores ideais. Isto mostra que há desvios de idealidade significativos no reator, resultado já esperado por tratar-se de escoamento real em regime laminar.

Comprovou-se que a conversão de COV é altamente influenciada pela área catalítica irradiada, definindo-se assim o conceito de tempo espacial modificado (τ^*), um parâmetro mais adequado para tratar reatores fotocatalíticos do que o usual tempo espacial (τ), que é dependente somente da vazão volumétrica e do volume do reator.

O tubo de quartzo que na maioria dos trabalhos tem apenas a função de proteção da lâmpada UV, foi aqui utilizado como suporte de recobrimento fornecendo uma extensão da área catalítica irradiada e conseqüentemente aumentando a mineralização de n-octano no sistema. Testaram-se várias configurações para este recobrimento parcial do tubo de quartzo obtendo-se a melhor delas com 2/3 da área total do tubo (67%) recoberta com uma camada fina de TiO_2 . O sistema alcançou conversão de 99,5% de n-octano em 39 segundos de tempo espacial e de 81,2% em 15,3 segundos. Esta configuração “otimizada” teve uma patente requerida pelos autores a qual se encontra depositada no INPI.

Estes resultados são importantes, pois mesmo com a comprovação das limitações de transferência de massa, ainda foi possível atingir elevada conversão do COV em baixos tempos espaciais. Obter maiores conversões em baixos valores de tempo espacial (na faixa de dezenas de segundos) é a meta para que seja possível escalonar o equipamento para níveis industriais, uma vez que isto significa a capacidade de tratar maiores vazões em equipamentos de menor tamanho.

A adição de platina ao TiO_2 pouco contribuiu para o aumento da conversão do COV estudado (cerca de 1 a 3 unidades percentuais), não justificando a utilização do metal neste caso. Quanto à geração não intencional de ozônio e de compostos de nitrogênio, os valores encontrados foram muito baixos, não representando qualquer preocupação com os aspectos ambientais.

6- Sugestões para Continuidade

Após finalizar as investigações desta tese de doutorado seguem sugestões para trabalhos futuros a serem realizados na mesma linha de pesquisa e possivelmente com o mesmo sistema experimental:

- Investigar a possível geração de compostos intermediários na fotocatalise heterogênea e avaliar maneiras de evitá-los ou minimizá-los;
- Realizar novos testes com outros compostos orgânicos voláteis de diferentes classes químicas, compostos aromáticos e misturas de COV;
- Estudar o desempenho do sistema com a adição de outros agentes oxidantes como, por exemplo, o ozônio e até mesmo o peróxido de hidrogênio por meio de aspersão de microbolhas. Esta sugestão se aplica mais especificamente na tentativa de evitar a desativação catalítica do dióxido de titânio ao operar com compostos orgânicos voláteis aromáticos;
- Desenvolver sistemas combinados para a utilização da fotocatalise heterogênea tradicional com adição de ozônio e uso da dupla camada catalítica com faixas de recobrimento de catalisador no tubo de quartzo, conforme apresentado neste trabalho;
- Aprofundar a análise da efetividade da impregnação de metais em catalisadores para melhorar o desempenho da fotocatalise heterogênea considerando os diversos aspectos de influência, tais quais: degradação de compostos aromáticos e de natureza química diferente dos COV aqui avaliados; uso de outras fontes de irradiação com diferentes comprimentos de onda; impregnação com diferentes metais e com diferentes teores de metais; entre outros;
- Realizar campanhas de longa duração para avaliar o tempo de vida útil do catalisador e a possibilidade de sua desativação após longo prazo, mediante testes de caracterização após o ensaio. Neste tópico cabe também propor uma estratégia de regeneração do catalisador caso haja necessidade;
- Aprofundar o estudo da influência do ângulo de incidência dos fótons na camada catalítica para a fotocatalise heterogênea, visando elaborar um reator de geometria aperfeiçoada e refinar o tempo espacial modificado aqui proposto;
- Investigar a potência radiante presente no sistema com a inserção de sensores de radiação em pontos internos distribuídos no interior do reator. Outra

possibilidade é investigar a influência do desempenho da fotocatalise heterogênea com o uso de lâmpadas de diferentes potências radiantes e de diferentes tipos como, por exemplo, lâmpadas dimerizáveis e de lâmpadas de LED (do inglês *Light Emitting Diode*);

- Realizar a modelagem do reator, incluindo a componente fotônica e a fluidodinâmica computacional para desenvolver uma geometria ideal para o sistema;
- Modificar o reator aplicando-se uma configuração capaz de eliminar as limitações devido à resistência à transferência de massa que foram detectadas. Uma opção seria prover uma entrada tangencial para forçar o fluxo do tipo ciclônico ou ainda inserir discos ao redor do tubo de quartzo minimizando as possíveis sombras geradas por estes aparatos e intensificando a turbulência no sistema;
- Construir um novo reator capaz de tratar maiores vazões contaminadas com COV e misturas de COV prevendo uma aplicação industrial. Neste caso o reator deverá ser maior e mais robusto, possivelmente será preciso utilizar um número maior de módulos unitários com diversas lâmpadas UV e tubos de quartzo recobertos com faixas catalíticas; além disso, um fluxo de entrada transversal em contracorrente pode evitar o problema da transferência de massa.

7- Referências Bibliográficas

ALBERICI, R. M. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 112 p. **Tese** (Doutorado).

ALBUQUERQUE, B. L. Estudos Cinéticos de uma Reação de Heck Intramolecular em Meio Aquoso Catalisadas por Nanopartículas de Paládio Suportadas em Polietilenoimina Ramificada. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013. 110 p. **Dissertação** (Mestrado).

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2 ed. Glasgow, UK: Blackie Academic & Professional, 1997, 399 p. ISBN 0-7514-0380-6.

ALVES, A. da S. Fotocatalise Heterogênea com uso de Ti/Cu₂O Aplicado na Redução de Nitrato. Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, 2016. 73 p. **Dissertação** (Mestrado).

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovering. **Catalysis Today**. v.53, n.1, p.51-59, October 1999.

ASSADI, A. A.; PALAU, J.; BOUZAZA, A.; PENYA-ROJA, J.; MARTINEZ-SORIAN, V.; WOLBERT, D. Abatement of 3-methylbutanal and trimethylamine with combined plasma and photocatalysis in a continuous planar reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.282, p.1-8, May 2014.

ASSADI, A. A.; BOUZAZA, A.; VALLET, C.; WOLBERT, D. Use of DBD plasma, photocatalysis, and combined DBD plasma/photocatalysis in a continuous annular reactor for isovaleraldehyde elimination – synergetic effect and byproducts identification. **Chemical Engineering Journal**. v.254, p.124-132, October 2014.

BOUZAZA, A.; VALLET, C.; LAPLANCHE, A. Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor: Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.177, n.2-3, p.212-217, January 2006.

BOYJOO, Y.; ANG, M.; PAREEK, V. Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. **Chemical Engineering Science**. v.101, p.764-784, September 2013.

BOYJOO, Y.; SUN, H.; LIU, J.; PAREEK, V. K.; WANG, S. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. **Chemical Engineering Journal**. v.310, n.2, p. 537-559, February 2017.

BRASIL. **Política Nacional do Meio Ambiente**, Lei 6.938 de 31 de Agosto de 1981, Art.3º, III. Acessado em 17 de Novembro de 2016. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 382**, de 26 de Dezembro de 2016. Publicada no D.O.U. nº 1, de 2 de janeiro de 2007, Seção 1, página 131-137.

CAPE, J. N. Effects of airborne volatile organic compounds on plants. **Environmental Pollution**. v.122, n.1, p.145-157, March 2003.

CEPAGRI. **Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura**. Acessado de Maio a Setembro de 2016. Disponível em <http://www.cepagri.unicamp.br/>.

CHAN, S. H. S.; WU, T. Y.; JUAN, J. C.; TEH, C. Y. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v.86, n.9, p.1130-1158, September 2011.

CHEN, J.; OLLIS, D. F.; RULKENS, W. H.; BRUNINGA, H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂

suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence. **Water Research**. v.33, n.3, p.661-668, Fevereiro 1999.

CLAPP, B. W. **An Environmental History of Britain**. 1 ed. New York, USA: Longeman Group Limited, 1994, 282 p. ISBN 0-582-22626-0.

CORBEL, S.; BECHEIKH, N.; ROQUES-CARMES, T.; ZAHRAA, O. Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor. **Chemical Engineering Research and Design**. v.92, n.4, p.657-662, April 2014.

CRUMP, D. R. **Volatile Organic Compounds in Indoor Air**. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. Volatile organic compounds in the atmosphere: Issues in Environmental Science and Technology. Cambridge, UK: The Royal Society Of Chemistry, 1995, Cap.7, v.4, p.09-123. ISBN 0-85404-215-6.

DAROUX, M.; KLVANA, D.; DURAN, M.; BIDEAU, M. Photocatalytic oxidation of ethane over TiO₂. **Canadian Journal of Chemical Engineering**. v.63, n.4, p.668-673, August 1985.

DERWENT, R. G. **Sources, distributions and fates of VOCs in the atmosphere**. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. Volatile organic compounds in the atmosphere: Issues in Environmental Science and Technology. Cambridge, UK: The Royal Society Of Chemistry, 1995, Cap.1, v.4, p.1-15. ISBN 0-85404-215-6.

DESTAILLATS, H.; SLEIMAN, M.; SULLIVAN, D. P.; JACQUIOD, C.; SABLAYROLLES, J.; MOLINS, L. Key parameters influencing the performance of photocatalytic oxidation (PCO) air purification under realistic indoor conditions, **Applied Catalysis B: Environmental**. v.128, p.159-170, November 2012.

DOUCET, N.; BOUCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor. **Chemosphere**. v.65, n.7, p.1188-1196, November 2006.

DRIESSEN, M. D.; GOODMAN, A. L.; MILLER, T. M.; ZAHARIAS, G. A.; GRASSIAN, V. H. Gas-Phase Photooxidation of Trichloroethylene on TiO₂ and ZnO:

Influence of Trichloroethylene Pressure, Oxygen Pressure, and the Photocatalyst Surface on the Product Distribution. **Journal of Physical Chemistry B**. v.102, n.3, p.549-556, January 1998.

ECC CANADA. Environment and Climate Change Canada. **Volatile Organic Compounds**. Acessado em 05 de Janeiro de 2017. Disponível em <http://www.ec.gc.ca/cov-voc/>.

FERNÁNDEZ, A.; LASSALETTA, G.; JIMÉNEZ, V. M.; JUSTO, A.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R.; HERMANN, J. -M. Hermann, TAHIRI, H., AIT-ICHOU, Y. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.7, n.1-2, p.49-63, December 1995.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4 ed. New Jersey, USA: Upper Saddle River, 2006, 1120 p. ISBN 0-13-047394-4.

FU, X.; CLARK, L. A.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. Effects of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene. **Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry**. v.97, n.3, p.181-186, July 1996.

FUJIMOTO, T. M. Oxidação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO₂ e TiO₂/Pd. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2014. 102 p. **Dissertação** (Mestrado).

FUJIMOTO, T. M.; PONCZEK, M.; ROCHETTO, U. L.; LANDERS, R.; TOMAZ, E. Photocatalytic oxidation of selected gas-phase VOCs using UV light, TiO₂ and TiO₂/Pd. **Environmental Science & Pollution Research**. v.24, n.7, p.6390-6396, March 2017.

GABARDO FILHO, H. Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 156 p. **Dissertação** (Mestrado).

HAAGEN-SMIT, A.J. Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog. **Industrial & Engineering Chemistry**. v.44, n.6, p.1342-1346, June 1952.

HAAGEN-SMIT, A. J.; BRADLEY, C. E.; FOX, M. M. Ozone Formation in Photochemical Oxidation of Organic Substances. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.45, n.9, p.2086-2089, September 1953.

HE, F.; LI, J. L.; LI, T.; LI, G. X. Solvothermal synthesis of mesoporous TiO₂: the effect of morphology, size and calcination progress on photocatalytic activity in the degradation of gaseous benzene. **Chemical Engineering Journal**. v.237, p.312-321, 2014.

HEWER, T. L. R. Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 109 p. **Dissertação** (Mestrado).

HEWITT, C. N.; CAO, X. -L.; BOISSARD, C.; DUCKHAM, S. C. **Atmospheric VOCs from Natural Sources**. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. Volatile organic compounds in the atmosphere: Issues in Environmental Science and Technology. Cambridge, UK: The Royal Society Of Chemistry, 1995, Cap.2, v.4, p.17-36. ISBN 0-85404-215-6.

HILL, C. G. **Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design**. 2 ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc., 2014, 557 p. ISBN978-1-118-36825-1.

HOFSTADLER, K.; BAUER, R.; NOVALIC, S.; HEISLER, G. New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol. **Environmental Science & Technology**. v.28, p.670-674, April 1994.

HOLDGATE, M. W. **A Perspective on Pollution**. 1 ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1979, 278 p. ISBN 0521221978.

HOSSEINI, M.; SIFFERT, S.; TIDAHY, H. L.; COUSIN, R.; LAMONIER, J. -F.; ABOUKAIS, A.; VANTOMME, A.; ROUSSEL, M.; SU, B. -L. Promotional effect of gold added to palladium supported on a new mesoporous TiO₂ for total oxidation of volatile organic compounds. **Catalysis Today**. v.122, n.3-4, p.391-396, April, 2007.

HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M. **Chemical Process Principles**. Part 3, Kinetics and Catalysis. New York, USA: John Wiley & Sons Inc., 1947.

HUANG, H.; LI, W. Destruction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis: performance and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.102, n.3-4, p.449-453, February 2011.

HUANG, H. B.; HUANG, H. L.; ZHANG, L.; HU, P.; YE, X. G.; LEUNG, D. Y. C. Enhanced degradation of gaseous benzene under vacuum ultraviolet (VUV) irradiation over TiO₂ modified by transition metals. **Chemical Engineering Journal**. v.259, p.534-541, January 2015.

HUANG, X.; YUAN, J.; SHI, J.; SHANGGUAN, W. Ozone-assisted photocatalytic oxidation of gaseous acetaldehyde on TiO₂/H-ZSM-5 catalysts. **Journal of Hazardous Materials**. v.171, n. 1-3, p. 827-832, November 2009.

HUNTER, P.; OYAMA, S. T. **Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies**. 1 ed. New York, USA: John Wiley & Sons Inc., 2000, 279 p. ISBN 978-0-471-33369-2.

IMBERDORF, G. E.; IRAZOKI, H. A.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Scaling-up from first principles of a photocatalytic reactor for air pollution remediation. **Chemical Engineering Science**. v.62, n.3, p.793-804, February 2007.

IMBERDORF, G. E.; CASSANO, A. E.; IRAZOKI, H. A.; ALFANO, O. M. Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors. **Catalysis Today**. v.129, n.1-2, p.118-126, November 2007.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**. v.54, p.2201-2218, 1982.

JACOBSON, M. Z. **Air pollution and global warming**. 2 ed. Stanford University, California: Cambridge University Press, 2012, 375 p. ISBN 9781139109444.

KAMAL, M. S.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. **Atmospheric Environment**. v.140, p.117-134, September 2016.

KROGMAN, K. C.; ZACHARIA, N. S.; GRILLO, D. M.; HAMMOND, P. T. Photocatalytic Layer-by-Layer Coatings for Degradation of Acutely Toxic Agents. **Chemistry of Materials**. v.20, n.5, p.1924-1930, February 2008.

LASA, H. SERRANO; B. SALAICES, M. **Photocatalytic Reaction Engineering**. 1 ed. New York, USA: Springer International Publishing AG, 2005, 199 p. ISBN 978-0-387-27591-8 (e-book).

LEE, D. M.; YUN, H. J.; YU, S.; YUN, S. J.; LEE, S. Y.; KANG, S. H.; YI, J. Design of an efficient photocatalytic reactor for the decomposition of gaseous organic contaminants in air. **Chemical Engineering Journal**. v.187, p.203-209, April 2012.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 1 ed. São Paulo, Brasil: Edgard Blücher, 2000, 563 p. ISBN 85-212-0275-X.

LIENHARD, J. H. IV; LIENHARD, J. H. V. **A heat transfer textbook**. 4 ed. Cambridge, USA: Phlogiston Press, Cambridge, 2017, 757 p.

LIN, H. F.; RAVIKRISHNA, R.; VALSARAJ, K. T. Reusable adsorbents for dilute solution separation: 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst. **Separation and Purification Technology**. v.28, n.2, p. 87-102, August 2002.

LIN, L.; CHAI, Y.; ZHAO, B.; WEI, W.; HE, D.; HE, B.; TANG, Q. Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs. **Open Journal of Inorganic Chemistry**. v.3, n.1, p.14-25, January 2013.

MAMAGHANI, A. H.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. -S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.203, p.247-269, April 2017.

MARCHIORI, L. A. Estudo da influência da concentração de ozônio sobre a conversão de compostos orgânicos voláteis por meio de fotocatalise em fase gasosa com TiO₂ e luz UV. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2017. 130 p. **Dissertação** (Mestrado).

MARINHO, M.; KIPERSTOK, A. Ecologia Industrial e prevenção da poluição: uma contribuição ao debate regional. **Tecbahia**. v.15, n.2, p.47-55, 2000.

MARTINS, D. O. Estudo do controle de emissões de compostos orgânicos voláteis em tanques de armazenamento de produtos químicos. Salvador: Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2004, 162 p. **Dissertação** (Mestrado).

MATTHEWS, R. W. **Environment: photochemical and photocatalytic processes degradation of organic compounds**. in: PELIZZETTI, E.; SCHIAVELLO, M. Photochemical conversion and storage of solar energy. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991, p.427-449.

MATTHEWS, R. W.; McEVOY, S. R. A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.66, n.3, p.355-366, June 1992.

MEILLE, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. **Applied Catalysis A: General**. v.315, p.1-17, October 2006.

MILLS, A.; LEHUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.108, n.1, p.1-35, July 1997.

MYCOCK, J. C.; MCKENNA, J. D.; THEODORE, L. **Handbook of air pollution control engineering and technology**. 1 ed. USA: CRC Press Inc., 1995, 416 p. ISBN 9781566701068.

NAGAVENI, K.; HEDGE, M. S.; RAVISHANKAR, N.; SUBBANNA, G. N.; MADRAS, G. Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO₂ with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity. **Langmuir**. v.20, n.7, p.2900-2907, March 2004.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v.13, n.3, p.169-189, September 2012.

NALDONI, A.; D'ARIENZO, M.; ALTOMARE, M.; MARELLI, M.; SCOTTI, R.; MORAZZONI, F.; SELLI, E.; DAL SANTO, V. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.130-131, p.239-248, February 2013.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. v.21, n.1, p.69-72, Julho 1998.

OBEE, T. N.; BROWN, R. T. TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene and 1,3-Butadiene. **Environmental Science and Technology**. v.29, n.5, p.1223-1231, May 1995.

OLLODART, D. **Dämkholer plots**. Criado em 22 de Novembro de 2016. Acessado em 25 de Setembro de 2017. Disponível em <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=53488415>.

PADOIN, N.; SOARES, C. An explicit correlation for optimal TiO₂ film thickness in immobilized photocatalytic reaction systems. **Chemical Engineering Journal**. v.310, n.2, p.381-388, February 2017.

PAZ, Y. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview, **Applied Catalysis B: Environmental**. v.99, n.3-4, p.448-460, September 2010.

PERAL, J.; OLLIS, D. F. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation. **Journal of Catalysis**. v.136, n.23, p. 554-565, February 1992.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. 8 ed. New York, USA: McGraw-Hill, 2008. 2700 p. ISBN 9780071422949.

PICCOT, S. D.; WATSON, J. J.; JONES, J. W. A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources. **Journal of Geophysical Research**. v.97, n.9, p.9897-9912, Janeiro 1992.

PONCZEK, M. Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa através da fotocatalise com luz UV, TiO₂ e TiO₂/Pt. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2014. 133 p. **Dissertação** (Mestrado).

PUDDU, V.; CHOI, H.; DIONYSIOU, D. D.; LI PUMA, G. TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.94, n.3-4, p. 211-218, February 2010.

PUMA, G. L.; YUE, P. L. Effect of the Radiation Wavelength on the Rate of Photocatalytic Oxidation of Organic Pollutants. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v.41, n.23, p.5594-5600, October 2002.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre, Brasil: Bookman, 2009, 256 p. ISBN 978-85-7780-469-6.

ROCHETTO, U. L. Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO₂/UV. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012. 103 p. **Dissertação** (Mestrado).

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**. v.65, n.7, p.810-817, February 2015.

SANO, T.; NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K.; MATSUZAWA, S. Degradation of toluene and acetaldehyde with Pt-loaded TiO₂ catalyst and parabolic trough concentrator. **Solar Energy**. v.77, n.5, p.543-552, November 2004.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3 ed. New Jersey, USA: John Wiley and Sons Inc. 2016. 1120 p. ISBN 9781118947401.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. Mohd.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**. v.389, n.1-2, p.1-8, December 2010.

SPEIJERS, G. J. A. **VOCs and the environment and public health - health effects**. In: BLOEMEN, H. J. Th.; BURN, J. Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment. Springer Science+Business Media B.V., 1993, Cap. 2, v.1, p.25-91. ISBN 978-94-011-2152-1 (e-book).

SILVEIRA, A. E. C. Análise da influência do teor de paládio em matriz de TiO₂ para degradação de compostos orgânicos voláteis. Campinas, São Paulo: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2017. 128 p. **Dissertação** (Mestrado).

SINDELAROVA, K; GRANIER, C.; BOUARAR, I.; GUENTHER, A.; TILMES, S.; STAVRAKOU, T.; MULLER, J. -F.; KUHN, U.; STEFANI, P.; KNORR, W. Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. **Atmospheric Chemistry and Physics**. v.14, p.9317-9341, September 2014.

SINGH, M.; SALVADÓ-ESTIVILL, I.; LI PUMA, G. Radiation field optimization in photocatalytic monolith reactors for air treatment. **AIChE Journal**. v.53, n.3, p.678-686, March 2007.

SINGH, S. K.; RAO, D. N.; AGRAWAL, M.; PANDEY, J.; NARYAN, D. Air pollution tolerance index of plants. **Journal of Environmental Management**. v.32, n.1, p.45-55, January 1991.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental Research**. v.65, n.5, p.665-673, August 1993.

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 Air Pollution Control Association**. v.35, p.535-540, March 1985.

TOKODE, O.; PRABHU, R.; LAWTON, L. A.; ROBERTSON, P. K. J. A photocatalytic impeller reactor for gas phase heterogeneous photocatalysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.5, n.4, p. 3942-3948, August 2017.

TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst. **Journal of Physical Chemistry B**. v.92, n.23, p. 6852-6853, November 1988.

UNICAMP. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, São Paulo. Ursula Luana Rochetto e Edson Tomaz. **Componente Fotocatalítico**. BR 10 2016 031052 0. 22 de Dezembro de 2016.

USEPA. **Code of Federal Regulations**. 40: Chapter 1, Subchapter C, Part 51, Subpart F, 51100 and EPA's Terms of Environment Glossary, Abbreviations, and Acronyms. 2003. Acessado em 17 de Agosto de 2016. Disponível em <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=387a1dbfd3f26c488ff218f51bc0dc3f&mc=tr%20ue&tpl=/ecfrbrowse/Title40/40C1subchapC.tpl>.

USEPA. **Code of Federal Regulations**. Title 40, Part 60, Test Method 7. U.S. National Archives and Records Administration. Appendix A-4 (1971).

VALLERO, D. A. **Fundamentals of Air Pollution**. 5 ed. USA: Academic Press, Elsevier Inc., 2014, 996 p. ISBN 978-0-12-401733-7.

VERBRUGGEN, S. W.; LENAERTS, S.; DENYS, S. Analytic versus CFD approach for kinetic modeling of gas phase photocatalysis, **Chemical Engineering Journal**. v.262, p.1-8, February 2015.

WANG, L. K.; PEREIRA, N. C.; HUNG, Y. T. **Advanced Air and Noise Pollution Control (Handbook of Environmental Engineering)**. New Jersey, USA: Humana Press, v.2, 2005, 526 p. ISBN 978-1-59259-779-6 (e-book).

WoS. **WEB OF SCIENCE**, Editor: Thomson Reuters Scientific. Acessado em 20 de Junho de 2018. Disponível em https://apps.webofknowledge.com/Search.do?product=WOS&SID=8FcK1ntRBwbbgNFZNYL&search_mode=GeneralSearch&prID=ad273989-de82-4597-94d3-110066007568.

ZHANG, L.; ANDERSON, W. A. Kinetic analysis of the photochemical decomposition of gas-phase chlorobenzene in a UV reactor: Quantum yield and photonic efficiency. **Chemical Engineering Journal**. v.218, p.247-252, February 2013.

ZHANG, P.; LIU, J. Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: kinetic study. **Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry**. v.167, n.2-3, p.87-94, October 2004.

ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. **Building and Environment**. v.38, n.5, p.645-654, May 2003.

ZHU, R.; CHE, S.; LIU, X.; LIN, S.; XU, G.; OUYANG, F. A novel fluidized-bed optical-fibers photocatalytic reactor (FBOFPR) and its performance. **Applied Catalysis A: General**. v.471, n.10, p.136-141, February 2014.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**. v.21, n.3, p.319-325, Maio/Junho 1998.