LEONARDO ALMEIDA DINIZ

AVANÇOS PARA A ELIMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNCOS VOLÁTEIS ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA EM LEITO FLUIDIZADO

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

LEONARDO ALMEIDA DINIZ

AVANÇOS PARA A ELIMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNCOS VOLÁTEIS ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA EM LEITO FLUIDIZADO

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

Este exemplar foi revisado e corrigido em rela responsabilidade única do autor e com a anué	ção à versão original, sob ência de seu orientador.
São Paulo, <u>31</u> de <u>Outubro</u>	de2021
Assinatura do autor:	mida Lishis
Assinatura do orientador:	. Teixeira

Catalogação-na-publicação

Diniz, Leonardo AVANÇOS PARA A ELIMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNCOS VOLÁTEIS ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA EM LEITO FLUIDIZADO / L. Diniz -- versão corr. -- São Paulo, 2021. 196 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Fotocatálise 2.Leito Fluidizado I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

A meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, pela disposição, empenho e pronto atendimento aos meus inúmeros questionamentos durante o desenvolvimento deste documento, e principalmente por sua notável competência, integridade e devoção à carreira.

Aos Profs. José Luis de Paiva e Roberto Guardani e ao Dr. Paulo Firmino Moreira, por seus ensinamentos técnicos e incentivos ligados ao desafio de estruturar uma nova unidade experimental do zero.

À Dra. Danielle Matsumoto e seu pai, Newton Matsumoto, por investirem energia e recursos nos aparatos materais que possibilitaram que este documento se materializasse de uma ideia longínqua, em 2016, ao que é apresentado aqui. Reforço o agradecimento à Dra. Danielle Matsumoto, que além do fato citado também foi uma colega que muito me inspirou e com quem muito aprendi.

Ao Dr. Thiago Lewis Reis Hewer, por compartilhar seus conhecimentos na síntese de nanopartículas de TiO_2 suportadas, e seu valioso auxílio no primeiro artigo científico publicado no âmbito desta Tese.

Ao Prof. Dr. Galo Carrilo Le Roux, pelas inspiradoras aulas e cursos na parte computacional, bem como os divertidos churrascos e confraternizações que organizou.

Ao Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento, pela cessão do cromatógrafo a gás empregado no trabalho.

Às amizades valiosas de colegas do CESQ/PQI-EPUSP, os quais estimo e torço pelo melhor futuro, Rafael David, Gustavo Zago e Caroline Satye.

À Universidade de São Paulo (USP), que me abriu as portas e deu-me a oportunidade de desenvolver este projeto de pequisa.

À Coordenadoria de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro durante o doutorado.

RESUMO

A imposição de controles para emissão de poluentes gasosos visando à proteção da saúde humana e dos ecossistemas, em conjunto com as dificuldades associadas ao tratamento dos compostos orgânicos voláteis (COV), levaram ao estudo da fotocatálise heterogênea como um campo potencialmente capaz de gerar novas soluções para este problema. No entanto, devido à complexidade associada à aplicação de reatores fotocatalíticos em soluções da Engenharia Química, diferentes tipos de reatores já foram e continuam sendo propostos na literatura da área. Neste contexto, uma das configurações que se destaca é a dos reatores fotocatalíticos de leito fluidizado (RFLF). Nesta Tese, uma variedade de experimentos foi realizada em um reator deste tipo, com diferentes tipos de fotocatalisadores operando com diferentes vazões, cargas e poluentes (n-hexano, n-pentano, benzeno e tolueno). O objetivo estabelecido nesta Tese foi coletar dados de degradação dos poluentes no reator, e levantar comparações que permitiram o entendimento da melhor forma de operação de um RFLF do ponto de vista de diferentes valores como benchmarks, tais como sua velocidade espacial (VE) e taxa de remoção específica (TRE). Para este fim, construiu-se uma unidade de testes para captação do ar, contaminação controlada e tratamento em um RFLF em operação contínua de estado estacionário. Diferentes materiais fotocatalíticos à base de dióxido de titânio (TiO₂) em fase anatase foram sintetizados, caracterizados, testados e discutidos com foco na sua aplicabilidade em um processo fluidizado, entre eles o TiO₂ comercial (Subcapítulos 1 e 2), TiO₂ agregado (Subcapítulo 2) e TiO₂ recoberto em SiO₂ amorfa (Subcapítulos 3 e 4). O conjunto de resultados obtidos ao longo dos quatro subcapítulos aqui apresentados levou à conclusão de que o RFLF construído para o tratamento de ar neste trabalho deve ser operado com fotocatalisadores com distribuição de tamanho de partículas que resulte em um comportamento de Grupo Geldart A e utilizando-se da taxa máxima de recirculação de sólidos proporcionada pelo projeto do reator, $G_s = 0.9 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$, e uma vazão de operação, com Q =12,5 L min⁻¹, que proporcionou um regime de fluidização turbulento, significando VE =16,8×10⁻³ dia⁻¹. Como generalizações, foi possível apontar que fotocatalisadores com esta distribuição de tamanhos levaram à formação de bolhas com maior concentração de partículas fotoativas quando o reator operou em velocidades mais baixas (fluidização borbulhante) e a uma distribuição mais homogênea das partículas ao longo do reator quando o mesmo operou em velocidades mais altas (fluidização turbulenta e rápida). Entre outros resultados, foi mostrado que os regimes de fluidização de alta velocidade levaram a um aumento de duas ordens de magnitude na TRE do reator, de 0,36 mg g⁻¹ h⁻¹ nos melhores resultados em regime borbulhante do Subcapítulo 1, para 32 mg g⁻¹ h⁻¹ nos melhores resultados em regimes de alta velocidade no Subcapítulo 3, uma vez que a fluidização em alta velocidade contorna as limitações de contato entre o gás tratado, o material fotoativo e a radiação UV no reator.

Palavras-chave: fotocatálise, tratamento de ar, compostos orgânicos voláteis, leito fluidizado.

ABSTRACT

The imposition of strict controls on the emission of polluting gases, aiming to protect the health and well-being of living organisms and human populations, together with difficulties associated with the treatment of volatile organic compounds (VOC) in the air, have lead to the investigation of photocatalysis as a potential manner to solve the issue. However, given the complexity associated with the application of photocatalytic reactors for Chemical Engineering solutions, different types of such reactors have been are still being proposed in the literature. In this context, one remarkable configuration for the reactor is that of a Fluidized Bed Photoreactor (FBPR). In this Thesis, a wide set of experiments were performed in a FBPR, with different types of photocatalysts submitted to different flow rates, types and loads of pollutants (e.g. n-hexane, n-pentane, benzene and toluene). The objective established in this Thesis was to collect data for the degradation of these different VOC in the reactor and bring comparisons that allowed understanding the optimal way to operate a FBPR using different values as benchmarks, such as space velocity (SV) and specific removal rate (SRR). For that, a test operation unit was constructed to capture room air, contaminate it under controlled conditions, and treat it in a a FBPR continuously in steady-state operation. Different photocatalytic composites based on anatase titanium dioxide (TiO₂) were synthesized, characterized, tested and discussed aiming attention at their applicability in a fluidized reactor, among them commercial TiO₂ (Subchapters 1 and 2), aggregated TiO₂ (Subchapter 2) and TiO₂ coated on amorphous SiO₂ (Subchapters 3 and 4). The collection of results brought by these four subchapters suggested that the FBPR should be operated with a particle size distribution of the photocatalysts leading to Geldart A Group behavior inside the reactor, submitted to the highest attainable solids recirculation rate allowed by the reactor set, $G_s = 0.9$ kg m² s⁻¹, and a flow rate of 12.5 L min⁻¹, resulting in $SV = 16.8 \times 10^{-3}$ day⁻¹. As a general conclusion, it could be observed that photocatalysts with that size distribution led to bubbles with higher presence of solids when the reactor was submitted to lower flow rates (bubbling fluidization) and a more homogeneous distribution of particles along the reactor height when it operated with higher flow rates (turbulent and fast fluidization). Among other results, it was shown that high-speed fluidization was able to raise the SRR of the FBPR in two orders of magnitude, from 0.36 mg g⁻¹ h⁻¹ obtained in the best results with bubbling fluidization from Subchapter 1, to 32 mg g⁻¹ h⁻¹ in the best results with high speed fluidization in Subchapter 3, because high-speed fluidization is able to enhance the contact between the treated gas, the photoactive material, and the UV radiation inside the reactor.

Keywords: photocatalysis, air treatment, volatile organic compounds, fluidized bed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: (A) Ciclo de reação entre o O_3 e NO_x .(B) A presença de COV na atmosfera gera oxidantes fotoquímicos. (C) Os oxidantes deslocam o equilíbrio das reações O_3 -NO _x para uma maior presença de O_3 . Fonte: adaptado de ATKINSON (2000)
Figura 3-2: (A) curvatura da banda no cristal de TiO ₂ sem irradiação e; (B) achatamento das bandas após iniciar o processo de irradiação. Fonte: adaptado de Schneider <i>et al.</i> (2014)35
Figura 3-3: Representação esquemática das reações fotoquímicas de geração de cargas na superfície de um semicondutor sob irradiação
Figura 3-4: Padrões observados: (A) em um leito fixo e (B) em um leito expandido; e nos diferentes regimes de fluidização, (C) suave, (D) borbulhante, (E) turbulento, (F) em transporte pneumático e (G) em <i>slug-flow</i>
Figura 3-5: Esquema genérico que ilustra os tipos de poros em uma partícula
Figura 3-6: (A) Classificações Geldart de partículas para ar em condições ambientes. (B) diagrama do regime de escoamento para todas as regiões de contato gás-sólido, desde leitos fixos até o transporte pneumático. As letras C, A, B e D referem-se às classificações Geldart dos sólidos. Fonte: KUNII e LEVENSPIEL (1991)
Figura 3-7: Geometrias aplicadas na construção de reatores fotocatalíticos de leito fluidizado para tratamento de ar: (A) plano; (B) tubular com irradiação <i>top-down</i> em leito raso; (C) anular com lâmpada centrada; (D) tubular com irradiação lateral em leito profundo; (E) cônico jorrante
Figura 3-8: Geometrias alternativas à do reator fotocatalítico de leito fluidizado para tratamento de ar: (A) anular revestido; (B) de leito empacotado; (C) de pratos planos revestidos; (D) de canais monolíticos; (E) microrreatores
Figura 4-1: Irradiância espectral da lâmpada TUV364PTHO, com potência nominal de 75 W, medida a 30 cm da lâmpada
Figura 4-2: Esquema da unidade experimental70
Figura 4-3: Exemplo do comportamento dinâmico de um experimento de degradação no RFLF, (\blacksquare) <i>C</i> ₀ , concentração de entrada do reator, (\square) <i>C</i> , concentração de saída do reator72
Figura 4-4: Conjunto de curvas de calibração obtidas para medida das concentrações de (A) tolueno, (B) benzeno, (C) <i>n</i> -pentano, (D) <i>n</i> -hexano e (E) butanona por meio de cromatografia gasosa
Figura 5-1: Análise de DRX do óxido de titânio IV anatase – 325 mesh com alta intensidade de picos da fase anatase

Figura 5-5: Conversões por oxidação fotocatalítica obtidas no RFLF com óxido de titânio IV anatase – 325 mesh virgem e com aglomeração consolidada, com Q = 20 L min⁻¹. (A) Comportamento dinâmico do fotocatalisador virgem e (B) comportamento dinâmico do

fotocatalisador com aglomeração consolidada com relação a (\blacksquare) C_0 , (\bullet) C e (\bigstar) X; (C)

Figura 5-9: Resultados de d_p para os agregados seleciondos nas faixas de tamanho para representação dos grupos Geldart (\blacksquare)TiO₂-C (\odot)TiO₂-A (\blacktriangle)TiO₂-B (∇)TiO₂-D, obtidos por espalhamentoe estático de luz. 102

Figura 5-10: Padrões de DRX para os agregados de TiO₂ representando os diferentes grupos Geldart: (A) TiO₂-A, (B) TiO₂-B, (C) TiO₂-C, (D) TiO₂-D e (E) P25......103

Figura 5-11: Isotermas de adsorção de N₂ obtidas para os agregados de TiO₂ dos diferentes grupos Geldart: (A) TiO₂-A, (B) TiO₂-B, (C) TiO₂-C, (D) TiO₂-D e (E) P25.....104

Figura 5-12: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os agregados de TiO₂ dos diferentes grupos Geldart: (A) TiO₂-A, (B) TiO₂-B, (C) TiO₂-C, (D) TiO₂-D......105

Figura	5-14:	Imagens	fotográficas	dos	leitos	fluidizados	dos	diferentes	grupos	Geldart:	(A)
TiO ₂ -A	A, (B) '	TiO ₂ -B, (C) TiO ₂ -C, (I	D) Ti	iO ₂ -D.						107

Figura 5-20: Conversões X por oxidação fotocatalítica obtidas no RFLF com TiO₂/SiO₂ 10%, 20% e 30% de teor mássico nominal de TiO₂. Dados obtidos com com Q = 2,5 L min⁻¹, m = 100 g de TiO₂/SiO₂ e $C_0 = 120$ ppmv. As figuras mostram o comportamento dinâmico do ensaio com (A) TiO₂/SiO₂ (10% TiO₂) (B) TiO₂/SiO₂ (20% TiO₂), e (C) TiO₂/SiO₂ (30%

Figura 5-21: (A) Distribuições de d_p para os compósitos (**n**) f-TiO₂/SiO₂ e (\circ) g-TiO₂/SiO₂ e (**b**) g-TiO₂/SiO₂ e (**c**) g-TiO₂/SiO₂ = (**c**) g-

Figura 5-22: Fotografias dos comportamentos observados nos leitos fluidizados de (A) f-TiO₂/SiO₂ e (B) g-TiO₂/SiO₂ à medida que vazão era aumentada nos experimentos......129

Figura 5-23: Perfis de ε_s vs. Q para os leitos fluidizados de (A) f-TiO₂/SiO₂ e (B) g-TiO₂/SiO₂, com diferentes v_{rr} : (**a**) 30 rpm, (**b**) 60 rpm, (**b**) 100 rpm, (**b**) 130 rpm.130

Figura 5-25: Conversão obtida no RFLF com $C_0 = 150$ ppmv de *n*-hexano para diferentes Q e diferentes v_{rt} : (A) *f*-TiO₂/SiO₂, (**n**) 30 rpm, (**n**) 60 rpm, (**n**) 100 rpm, (**n**)130 rpm; (B) *g*-TiO₂/SiO₂, (**o**) 30 rpm, (**o**) 60 rpm, (**o**) 100 rpm, (**o**)130 rpm.....132

Figura 5-27: Valores de taxa de remoção obtidos no RFLF para $C_0 = 150$ ppmv e v_{rt} de 130 rpm: (A) *TRE*, (B) *TRV*, para os catalisadores (**I**) *f*-TiO₂/SiO₂ e (\circ) *g*-TiO₂/SiO₂......135

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Estrutura da atmosfera e espécies químicas presentes. Adaptado de ALVIM(2013) e ROCHETTO (2012)
Tabela 3-2: Composição química da troposfera. Fonte: SEINFIELD (1998)
Tabela 3-3: Principais COV poluentes no cenário atual e suas respectivas fontes de emissão(Fonte: KAMAL, 2016)
Tabela 3-4: Principais COV poluentes no cenário atual e suas respectivas fontes de emissão(Fonte: KAMAL, 2016)
Tabela 3-5: Legislações de controle na qualidade do ar atualmente estabelecidas pelo CONAMA e pela USEPA.
Tabela 3-6: Etapas do mecanismo de fotocatálise heterogênea baseado em TiO ₂ 34
Tabela 3-7: Descrição de cada grupo Geldart e exemplos de materiais empregados com essecomportamento, além de publicações no campo da fotocatálise. Fontes: GRACE e MATSEN(1980) e KUNII e LEVENSPIEL (1991)
Tabela 3-8: Diâmetros e fatores de forma utilizados para descrever partículas em um leito.Fonte: YANG (2003)
Tabela 3-9: Trabalhos publicados envolvendo o uso de fluidização e fotocatálise em fasegasosa simulteaneamente. Detalhes a respeito do procedimento para se obter os valores de <i>RTE</i> , <i>RTEF</i> , <i>TRE</i> e <i>EF</i> podem ser verificados no Apêndice A.47
Tabela 3-10: Resumo sobre os trabalhos publicados envolvendo o uso de outros tipos de reatores. Detalhes sobre os cálculos dos <i>benchmarks</i> podem ser verificados nos Apêndice A. Para comparação, os trabalhos marcados em cinza foram realizados em RFLF61
Tabela 4-1: Características do equipamento experimental
Tabela 4-2: Variáveis de operação do reator e faixa de valores permitidas pelos equipamentos utilizados
Tabela 4-3: Variáveis monitoradas durantes os ensaios no reator e frequência de coleta69
Tabela 4-4: Exemplo de análise dos dados da Figura 4-3, fornecidos aqui como modelo para otratamento estatísticos dos dados provenientes de um ensaio
Tabela 4-5: Parâmetros de operação do cromatógrafo a gás. 74
Tabela 4-6: Curvas de calibração para os diferentes COV medidos durante os ensaios77
Tabela 4-7: Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos diferentes COV utilizados nos experimentos. 78

variáveis C_0 e *m* no RFLF com o fotocatalisador óxido de titânio IV anatase – 325 mesh.82 Tabela 5-2: Resumo das principais características do fotocatalisador óxido de titânio IV Tabela 5-3: Tabela de resultados do planejamento experimental Doehlert proposto. $C_0 e m$ Tabela 5-4: Modelos linear-quadráticos de superfície de resposta gerados por minimização de erro quadráticos a partir dos dados da apresentados na Tabela 5-3......91 Tabela 5-5: Melhores modelos de superfície de resposta gerados a partir do ajuste de mínimos Tabela 5-6: Tabela de resultados dos ensaios de validação dos modelos obtidos a partir da Tabela 5-7: Comparação dos dados do primeiro subcapítulo de resultados com dados publicados em reator e metodologia similar existentes na literatura dos reatores fotocatalíticos de leito fluidizado......95 Tabela 5-8: Geometria do RFLF com a porção superior da lâmpada coberta para o estudo do leito fluidizado borbulhante sem reação no *freeboard*100 Tabela 5-9: Conjunto de características observadas para amostras representativas dos agregados de TiO₂-A, B, C e D a partir das técnicas de caracterização empregadas102 Tabela 5-10: Resumo das conclusões a respeito do comportamento dos diferentes grupos Geldart com relação aos seus efeitos na oxidação fotocatalítica de butanona em leito Tabela 5-11: Comparação dos resultados do segundo capítulo de resultados com dados publicados em reator e metodologia similar, existentes na literatura......114 Tabela 5-12: Vazão de alimentação de sólidos, $F_{s,En}$, medida para a rosca transportadora de Tabela 5-13: Resultados das caracterizações que forneceram a estrutura cristalina e morfológica dos compósitos fotocatalíticos TiO₂/SiO₂ com diferentes teores de TiO₂......124 Tabela 5-14: Características referentes ao comportamento em leito fluidizado dos compósitos fotocatalíticos f-TiO₂/SiO₂ e g-TiO₂/SiO₂.....128 Tabela 5-15: Parâmetros obtidos pela regressão não-linear de minimização dos quadrados dos Tabela 5-16: Comparação dos dados do terceiro subcapítulo resultados com dados publicados em reator e metodologia similar existentes na literatura de reatores fotocatalíticos de leito

Tabela 5-1: Planejamento experimental segundo desenho Doehlert para exploração das

Tabela 5-17: Constantes cinéticas de reação de superfície e de adsorção do poluente obtidas para a oxidação em fotocatalisador TiO ₂ /SiO ₂ dos quatro poluentes estudados, supondo-se escoamento PFR no reator e cinética de Langmuir-Hinshelwood
Tabela 8-1: Ensaios de fotólise do n-hexano nas condições experimentais empregadas noprimeiro subcapítulo de resultados (Seção 5.1)
Tabela 8-2: Ensaios de fotólise para a butanona nas condições experimentais empregadas no segundo subcapítulo de resultados (Seção 5.2) utilizando o reator com a lâmpada coberta e volume irradiado de 188 mL
Tabela 8-3: Ensaios de fotólise para a o n-hexano nas condições experimentais empregadas noterceiro subcapítulo de resultados (Seção 5.3).188
Tabela 8-4: Ensaios de fotólise para a o tolueno nas condições experimentais empregadas noquarto subcapítulo de resultados (Seção 5.4)189
Tabela 8-5: Ensaios de fotólise para a o tolueno nas condições experimentais empregadas no quarto subcapítulo de resultados (Seção 5.4) 189
Tabela 8-6: Ensaios de fotólise para a o tolueno nas condições experimentais empregadas no quarto subcapítulo de resultados (Seção 5.4)
Tabela 8-7: Ensaios de fotólise para a o tolueno nas condições experimentais empregadas noquarto subcapítulo de resultados (Seção 5.4)189

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABF	Agglomerate bubbling fluidization
APF	Agglomerate particle fluidization
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
BTEX	Benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno
CAA	Clear air act
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Compostos orgânicos voláteis
DRX	Difração de raios-X
e	Elétron livre na superfície do semicondutor
EF	Eficiência fotônica
h^+	Lacuna positiva na superfície do semicondutor
НОМО	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MEF	Modelo de elutriação do freeboard
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MP	Material particulado
NO _x	Óxidos de nitrogênio
NPA	Nitrato de peróxiacetil
OFCH	Oxidação fotocatalítica heterogênea
PNMA	Política Nacional do Meio Ambiente
PNQA	Programa Nacional de Melhoria na Qualidade do Ar
POA	Processo oxidativos avançados
POP	Poluentes orgânicos persistentes
PROCONVE	Programa de Controle de Emissões Veiculares
PRONAR	Programa Nacional de Controle na Qualidade do Ar
RFLF	Reator fotocatalítico de leito fluidizado
SEMA	Secretaria Nacional do Meio Ambiente

T1	Experimento do tipo 1
T2	Experimento do tipo 2
TCE	Tricloroetileno
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

LISTA DE SÍMBOLOS

а	Constante de decaimento de ε_s no leito	m^{-1}
A_s	Área de seção transversal do reator, $1,26 \times 10^{-3}$	m^2
A_I	Área de incidência da radiação	m^2
A_P	Área do pico obtido no cromatograma	u.a.
A:R	Razão de fase anatase para rutilo no TiO ₂	-
С	Velocidade da luz no vácuo, 3,0×10 ⁸	m s ⁻¹
С	Concentração na saída do reator	ppmv
C_{θ}	Concentração de entrada no reator	ppmv
d _[3,2]	Diâmetro de Sauter	μm
d_A	Diâmetro de peneira	μm
d_s	Diâmetro de superfície	μm
d_p	Diâmetro de uma partícula	μm
d_p^{*}	Diâmetro adimensional	-
Efóton	Energia de um fóton	J
E_P	Fluxo de radiação	mW cm ⁻²
E_{bg}	Energia de banda proibida	eV
EF	Eficiência fotônica	mg g ⁻¹ Einstein ⁻¹
Farraste	Taxa de arraste de sólidos do reator	g h ⁻¹
$F_{s,En}$	Vazão circulante de sólidos transportada ao reator	g s ⁻¹
F _{s,Sa}	Vazão circulante de sólidos elutriada do reator	g s ⁻¹
g	Aceleração da gravidade	m s ⁻²
ħ	Constante de Planck, $6,6 \times 10^{-34}$	Js
h	Altura do reator	m
k	Constante cinética da reação de superfície	mg g_{cat}^{-1} h ⁻¹

Ka	Constante cinética de adsorção na superfície	$m^3 mg^{-1}$
KSch	Constante de Scherrer, 0,9	-
La	Tamanho de cristal	nm
LD	Limite de detecção do cromatógrafo a gás	ppmv
LQ	Limite de quantificação do cromatógrafo a gás	ppmv
т	Massa de catalisador na parte irradiada do reator	g
<i>m</i> _T	Massa total no reator (incluindo reservatório)	g
<i>n</i> _E	Número de amostragens da entrada do reator	_
ns	Número de amostragens da saída do reator	_
NA	Número de Avogrado, 6,02×10 ²³	mol ⁻¹
NF	Número de fluidização	_
Q	Vazão de ar no reator	L min ⁻¹
r _m	Taxa de reação	$mg g_{cat}^{-1} h^{-1}$
Sbet	Área superficial específica	$m^2 g^{-1}$
VE	Velocidade espacial	dia ⁻¹
VEF	Velocidade espacial fotocatalítica	dia ⁻¹ kW ⁻¹
TRE	Taxa de remoção específica	mg g_{TiO2}^{-1} h ⁻¹
TRV	Taxa de remoção volumétrica	mg L _{reator} h ⁻¹
Т	Temperatura	°C
Ur	Umidade relativa	_
V	Velocidade	m s ⁻¹
v^{*}	Velocidade adimensional	_
Vmf	Velocidade mínima de fluidização da partícula	m s ⁻¹
v_t	Velocidade terminal da partícula	m s ⁻¹
Vrt	Velocidade da rosca transportadora	rpm

V	Volume	m^3
V_s	Volume de sólidos no reator ou reservatório	m ³
X	Conversão	_
Xi	Conversão observada em uma medida	_
β	Largura na metade da máxima altura	radianos
ΔP	Queda de pressão	Pa
ϕ	Esferecidade	_
3	Fração volumétrica de vazios	_
\mathcal{E}_S	Frações volumétrica de sólidos	_
λ	Comprimento de onda	nm
μ	Viscosidade do fluido	Pa s
ρ	Densidade	kg m ⁻³
$ ho_{ap}$	Densidade aparente	kg m ⁻³
$ ho_f$	Densidade do fluido	kg m ⁻³
$ ho_s$	Densidade do sólido	kg m ⁻³
σ	Desvio-padrão	mesma da variavel medida
ω	Parâmetros de ajuste do MEF	
τ	Tempo de residência no reator	S
θ	Ãngulo de difração do DRX	radianos
¢	Circularidade	_

	,	
CIM	ADI	ി
SUM	AND	\mathcal{I}

1.	INTRODUÇÃO
2.	OBJETIVOS GERAIS
3.	REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA
3.1.	Tratamento de ar contaminado: uma revisão do problema dos compostos orgânicos voláteis (COV) 23
3.2.	Oxidação fotocatalítica heterogênea (OFCH)
3.3.	Fluidização
3.4.	Leitos fluidizados e fotocatálise em fase gasosa45
4.	METODOLOGIA GERAL
4.1.	Unidade experimental
4.2.	Metodologia de validação de um ponto experimental70
4.3.	Calibração do cromatógrafo a gás73
5.	RESULTADOS
5.1. para	RESULTADOS 1: Aplicação de nanopartículas de TiO ₂ com comportamento de grupo Geldart e oxidação fotocatalítica em leito fluidizado
5.2. leito	RESULTADOS 2: Comparação entre os grupos geldart C, A, B, D para oxidação fotocatalítica em fluidizado
5.3. para	RESULTADOS 3: Comparação entre os regimes de fluidização borbulhante, turbulento e rápido oxidação fotocatalítica em leito fluidizado
5.4. cov	RESULTADOS 4: Aplicação do reator com condições de operação otimizadas para degradação de e determinação de constantes cinéticas
6.	CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS
7.	REFERÊNCIAS
8.	APÊNDICE
8.1. publ	Apêndice A: conjunto de considerações feitas nos cálculos dos <i>benchmarks</i> em cada uma das icações compiladas nesta Tese
8.2.	Apêndice B: ensaios-controle de fotólise dos poluentes
8.3.	Apêndice C: códigos em MATLAB

1. INTRODUÇÃO

O avanço das atividades industriais tornou a poluição atmosférica uma notável consequência da ação antropogênica no meio ambiente. Progressivamente, vê-se a imposição de controles para emissão de poluentes gasosos visando à proteção da saúde humana e dos ecossistemas em geral. Dentro deste contexto, os compostos orgânicos voláteis (COV) são vistos como poluentes atmosféricos de preocupação emergente, dado o prejuízo que causam ao bem estar populacional e ao equilíbrio da composição atmosférica (ATKINSON, 2007). Estes compostos são responsáveis por reações fotoquímicas que resultam em ozônio troposférico e no chamado *smog* fotoquímico, um problema recorrente nos grandes centros urbanos que afeta diretamente a qualidade de vida das populações que ali habitam (BRUNEKREEF e HOLGATE, 2002). Além disso, são tóxicos quando prontamente inalados, cancerígenos e colaboram com a formação de chuvas ácidas (ATKINSON, 2000; ALBERICI e JARDIM, 1997)

As dificuldades associadas à remoção desses compostos levaram ao desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de ar. De forma geral, as técnicas mais prontamente empregadas para conter a emissão de COV são tecnologias não destrutivas, como a adsorção, que geram passivos ambientalmente problemáticos. Nesse sentido, os processos oxidativos avançados (POA) apresentam-se como uma alternativa para esse tipo de tratamento. Tais processos são caracterizados pela geração de espécies altamente reativas, capazes de oxidar diversos tipos de poluentes orgânicos a CO₂, água e ácidos minerais. Entre os POA, a fotocatálise heterogênea já demonstrou sua capacidade de degradação de uma diversa gama de COV (ALBERICI e JARDIM, 1997), não exige a adição de oxidantes adicionais e opera em condições brandas de temperatura e pressão. No entanto, o desempenho da fotocatálise heterogênea depende fortemente do bom contato entre o poluente, o fotocatalisador e a radiação, que promovem as reações de oxidação (DASHLIBORUN *et al.*, 2013). Neste cenário, trabalhos dedicados à discussão de configurações de reatores que favoreçam esse contato triplo são relevantes para a Engenharia Química e Engenharia Ambiental.

A partir do contexto apresentado, a motivação deste trabalho foi contribuir com o desenvolvimento científico dos reatores fotocatalíticos de leito fluidizado (RFLF), uma vez que a fluidização sólidos-gás é um processo que possibilita diferentes estratégias de contato entre os três agentes citados do processo.

Para este fim, esta Tese está estruturada como descrito a seguir. Primeiramente, uma revisão extensa da literatura envolvida foi coletada. Nesta revisão, a problemática dos COV foi delineada, e uma linha temporal da evolução das legislações relacionadas à emissão de poluição gasosa no cenário nacional foi apresentada. Em seguida, revisaram-se os conceitos envolvidos nos fenômenos de fotocatálise e de fluidização, todos fundamentais para o

entendimento dos resultados publicados neste trabalho. Por fim, uma detalhada coletânea de todos os trabalhos já publicados em revistas científicas internacionalmente reconhecidas tratando da combinação entre fluidização e oxidação fotocalítica é apresentada, com o intuito de informar as lacunas na literatura e contextualizar os resultados aqui obtidos frente ao estado da arte.

Seguinte à revisão, a metodologia geral utilizada neste trabalho está apresentada. Esta seção informa ao leitor os procedimentos feitos para realizar experimentos voltados ao tratamento de correntes de ar contaminadas, e quantificar os gases contaminantes nestas correntes.

Informados os métodos, os resultados desta Tese estão apresentados em quatro subcapítulos. Cada um desses subcapítulos conta com seções de contextualização da literatura e metodologia específica, de modo a detalhar a ideia que motivou e os métodos específicos que possibilitaram a realização dos experimentos cujos resultados são ali apresentados e discutidos. No primeiro subcapítulo de resultados, uma série de experimentos estatisticamente planejados foi realizado com um catalisador de TiO2 comercial, de modo a mostrar a possibilidade de um planejamento como tal de mapear o desempenho no RFLF na região estudada, e discutir as inadequações dos pós de TiO₂ comercial para a aplicação em RFLF. No segundo subcapítulo de resultados, um estudo inédito da comparação dos quatro grupos Geldart de comportamento de leitos fluidizados gás-sólido foi realizado. O terceiro subcapítulo de resultados, por sua vez, parte da ideia de melhor grupo fornecida pelo subcapítulo que o precede, e estuda os diferentes regimes de fluidização gás-sólido, baseados na vazão de operação do reator. Além disso, este subcapítulo traz o primeiro estudo da literatura a empregar um modelo fenomenológico do perfil de sólidos no reator em associação com um processo de oxidação fotocatalítica. Por fim, o último subcapítulo de resultados mostra a aplicação prática do RFLF e propõe a rota para melhoria desses reatores com base na discussão dos resultados e em modelagem matemática.

De modo geral, nesta Tese buscou-se colaborar com a literatura dos leitos fluidizados fotocatalíticos ao apresentar dados de degradação de quatro diferentes poluentes em um RFLF operando com arraste e recirculação de sólidos, uma abordagem ainda escassa na literatura. Além disso, dois estudos pioneiros surgiram da redação desta Tese: i) pela primeira vez compararam-se as diferentes classificações de grupo Geldart de sólidos visando ao seu efeito quanto à eficiência de um RFLF; ii) avaliaram-se os diferentes regimes de fluidização em um RFLF e seu efeito na eficiência do processo fotocatalítico, sendo o primeiro estudo a aplicar um modelo preditivo para a quantidade de sólidos irradiada em um RFLF operando com arraste e recirculação de sólidos.

2. OBJETIVOS GERAIS

Colocado de maneira generalizada, o objetivo desta Tese foi promover uma gama de estudos científicos que fornecessem um conjunto extenso de dados rigorosamente coletados capazes de esclarecer a melhor forma de operação de um RFLF, focando especialmente no estudo da distribuição de tamanhos do material fotoativo empregado, na vazão de operação do reator e na taxa de recirculação dos sólidos em regimes de fluidização em alta velocidade. Entende-se que há relevância no estudo dos fenômenos que regem os RFLF, tendo em vista a facilidade de aplicação de maiores cargas de poluentes e a promoção do contato entre radiação, poluente e fotocatalisador característicos dessa configuração, como sugerido pela literatura revisada.

Entre outros objetivos específicos mencionados em cada um dos subcapítulos de resultados apresentados nesta Tese, alguns dos objetivo gerais que conduziram o desenvolvimento:

- Verificar a aplicabilidade direta de TiO₂ comercial, com má qualidade de fluidização no RFLF, buscando otimizar a operação com este fotocatalisador de modo a coletar dados que permitissem medir a magnitude da melhora do processo com a melhora da qualidade de fluidização e utilização de fotocatalisadores sintéticos adequados para o processo fluidizado;
- Realizar um estudo inédito direcionado à comparação dos diferentes Grupos Geldart de leito fluidizado quando aplicados no processo fotocatalítico;
- Desenvolver um modelo preditivo da concentração de sólidos no reator operando em uma ampla faixa de vazões (Q) e taxas de recirculação de sólidos (G_s), em conjunto com a obtenção das taxas de degradação de COV nessa mesma faixa de Q e G_s;
- Aplicar o RFLF para a degradação de diferentes COV, comparando-se os resultados em cada um dos casos.

3. REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

3.1. Tratamento de ar contaminado: uma revisão do problema dos compostos orgânicos voláteis (COV)

3.1.1. Compostos orgânicos voláteis: definição, exemplos e problemas causados

A atmosfera terrestre é o compartimento de acúmulo dos gases e particulados gerados como produtos de diversos processos essenciais à vida na Terra. As moléculas que a compõe são responsáveis pela absorção de parte das radiações geradas pelo sol, tendo assim função essencial na proteção da vida terrestre e na preservação do clima (ALVIM, 2013). A estrutura da atmosfera está mostrada na Tabela 3-1. A vida na Terra concentra-se na superfície em contato com a troposfera, cuja temperatura média varia de 15 °C ao nível do mar até -60 °C em sua parte mais elevada e cuja composição química natural está mostrada na Tabela 3-2.

Tabela 3-1: Estrutura da atmosfera e espécies químicas presentes. Adaptado de ALVIM(2013) e ROCHETTO (2012).

Camada	Altitude limite	Espécies químicas características
Troposfera	10 a 16 km	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , H ₂ O, Ar
Estratosfera	50 km	O ₃ , O ₂ , O
Mesosfera	85 km	O_2^+ , NO^+
Termosfera	500 km	O, O_2, O_2^+, O^+, NO^+

Tabela 3-2: Composição química da troposfera. Fonte: SEINFIELD (1998).

Componente	Concentração (ppm)	Componente	Concentração (ppm)
N_2	780.900	CH ₄	2,3
O2	209.400	Kr	0,5
Ar	9.300	H_2	0,5
CO_2	315	Xe	0,08
Ne	18	NO_2	0,02
He	5,2	O 3	0,01 - 0,04

Dada a composição da troposfera, é crescente nos dias de hoje a preocupação com a poluição fotoquímica, as concentrações de ozônio troposférico e as alterações na composição e toxicidade dos materiais particulados¹. Esta questão é crítica especialmente nos centro urbanos. Direta ou indiretamente, estes problemas associam-se às dificuldades no controle da emissão dos compostos orgânicos voláteis (COV) (ATKINSON, 2000), que resultam na formação de cada um dos problemas mencionados através de reações com as moléculas naturalmente existentes na troposfera.

¹ Ozone pollution. Acessado em Junho de 2020, disponível em: <u>https://www.epa.gov/ozone-pollution</u>.

Na definição da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB)², considera-se *poluição do ar* a presença de qualquer substância que, devido à sua concentração, seja imprópria, nociva ou ofensiva à saúde ou que cause danos materiais, à fauna ou à flora. As atividades que causam a poluição do ar são, primariamente, a queima de combustíveis fósseis, havendo outras fontes de importância, como a indústrias petroquímicas e as de solventes orgânicos. Esta poluição atmosférica pode ser agrupada como: i) poluentes gasosos (*e.g.* SO₂, NO_x, CO, O₃ e os COV); ii) poluentes orgânicos persistentes (*e.g.* dioxinas e furanos); iii) metais pesados (*e.g.* chumbo e mercúrio); e iv) material particulado (material sólido de tamanho micrométrico) (BERNSTEIN *et al.*, 2004). Dentre esses, os COV são contaminantes que possuem potencial mutagênico e cancerígeno, e levam ao desequilíbrio na presença de espécies oxidantes na troposfera (ATKINSON, 2007), e cujas tecnologias de controle de emissão ainda são amplamente discutidas. KAMAL *et al.* (2016) revisaram os principais COV emitidos pelas indústrias e atividades comerciais, e um resumo dos mesmos está mostrado na Tabela 3-3.

Quando liberados na troposfera, os COV favorecem a formação de O3 e nitratos de peroxiacetil (NPA), levando ao fenômeno conhecido como smog fotoquímico. A cadeia de reações que levam a esse fenômeno foi bem descrita nas revisões publicadas por ATKINSON (2000; 2007). Na troposfera, a principal fonte de radicais hidroxila (HO[•]) é a fotólise do O₃ na presença de vapor d'água (Equações 3-1 a 3-4). Quando há presença acentuada de NO_x, seja proveniente de fontes naturais ou de fontes antropogênicas, ocorre a formação de radicais nitrato (NO₃) (Equações 3-5 e 3-6), cujas concentrações são maiores à noite em função da sua rápida decomposição fotolítica (Equações 3-7A e 3-7B). Independentemente da presença de COV, o ozônio é formado fotoquimicamente a partir do oxigênio molecular gerado na decomposição fotolítica do NO₂ (Equação 3-8, seguida da Equação 3-3), gerando NO. Pelo fato do O3 reagir rapidamente com NO (Equação 3-5), estabelece-se um equilíbrio de formação e consumo de O₃, como na sequência de reações ilustrada na Figura 3-1A. O problema específico da presença mais elevada de COV na troposfera está relacionado ao fato de eles serem doadores preferenciais de elétrons, reagindo com os radicais hidroxila (HO[•]) e levando à formação dos radicais peróxidos orgânicos (RO2[•]) e hidroperoxila (HO2[•]), como no mecanismo mostrado na Figura 3-1B. Esses radicais intermediários convertem NO em NO2 (Reações 3-9 e 3-10), favorecendo as reações dadas pelas Equações 3-3 e 3-8, que levam a um equilíbrio de maior concentração estacionária de O₃ (Figura 3-1C).

² Poluentes. Acessado em Junho de 2021. Disponivel em http://ar.cetesb.sp.gov.br/poluentes/;

Tabela 3-3: Principais COV poluentes no cenário a	atual e suas respectivas fontes de emissã	o (Fonte: KAMAL, 2016).
---	---	-------------------------

Função Química	Composto	Principais fontes de emissão	Danos	
Halogenado	Clorofórmio, diclorometano, triclorometano, tetracloreto de carbono. Clorobenzeno, dicloroetano, tricloroetano, tetracloroetano, tricloroetileno.	Purificação de água, sistemas de evaporação. Tintas, adesivos, drogas, polímeros, solventes e produtos de limpeza.	Destruição da camada de ozônio, geração de radicais na atmosfera.	
	Formaldeído	Degradação de álcoois e hidrocarbonetos na atmosfera		
Aldeído	Outros	Materiais de construção (ambientes internos), resinas de madeira, produtos de limpeza, cigarro, degradação de biomassa, biocombustíveis.	Irritação da garganta e dos olhos, irritação na pele, mal estar, toxicidade crônica, tumor nasal.	
Aromático	Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos.	Combustão incompleta de combustíveis, tintas, remédios, detergentes, evaporação de combustíveis do petróleo.	Tóxicos, cancerígenos, destruição da camada de ozônio, <i>smog</i> fotoquímico. Fraqueza e náusea em baixas concentrações.	
	Naftaleno, fenantreno, pireno.	Processos de combustão incompleta, plantas de asfalto, termoelétricas a carvão.	Cancerígenos, acumulativos no meio ambiente.	
Álcool	Etanol, isopropanol, benzil álcool,	Comésticos e perfumes.	Precursores de aldeídos na atmosfera, exposição alongada pode causar depressão do sistema nervoso.	
Cetona	Acetona, metacrilatos, etil acetato, butanona.	Cosméticos, perfumes, aerossóis, tíner, produtos de limpeza	Irritação nos olhos, nariz e garganta, depressão do sistema nervoso, dores de cabeça, náusea.	
Alceno	Propileno	Indústria petroquímica		
	Etileno	Industria petroquímica, agricultura, solventes, perfumes, tintas.	Alta atividade fotoquímica na geração de ozônio.	
Éter	Éter metil-terc-butílico	Aditivo em tanques de combustíveis.	Cancerígeno.	

$0_3 + h\nu \ (\lambda < 335 \text{ nm}) \rightarrow 0_2 + 0(^1\text{D})$	Eq. 3-1
$0(^{1}D) + 0_{2} \rightarrow 0(^{3}P) + 0_{2}$	Eq. 3-2
$O(^{3}P) + O_{2} \rightleftharpoons O_{3}$	Eq. 3-3
$0(^{1}\mathrm{D}) + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow 2\mathrm{HO}^{\bullet}$	Eq. 3-4
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	Eq. 3-5
$\mathrm{NO}_2 + \mathrm{O}_3 \rightarrow \mathrm{NO}_3 + \mathrm{O}_2$	Eq. 3-6
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$	Eq. 3-7A
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	Eq. 3-7B
$NO_2 + h\nu \to NO + O(^3P)$	Eq. 3-8
$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow HO^{\bullet} + NO_2$	Eq. 3-9
$\mathrm{RO}_2^{\bullet} + \mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{RO}^{\bullet} + \mathrm{NO}_2$	Eq. 3-10



Figura 3-1: (A) Ciclo de reação entre o O₃ e NO_x.(B) A presença de COV na atmosfera gera oxidantes fotoquímicos. (C) Os oxidantes deslocam o equilíbrio das reações O₃-NO_x para uma maior presença de O₃. Fonte: adaptado de ATKINSON (2000).

Além do favorecimento de oxidantes na tropofesra, entende-se que a presença de COV em baixas concentrações nos ambientes internos tais como escritórios, hospitais e escolas causa uma série de problemas relacionados à saúde ocupacional nesses espaços. Nos anos 1980, estudos constataram essa questão através da documentação da correlação entre COV e sintomas como cefaleia, irritações oculares, sintomas nasais, entre outros (PETRONI, 2009). A consequência para a saúde humana nesse caso é o fenômeno conhecido como *síndrome dos edificios doentes*, isto é, o desconforto causado pelo ar de ambientes internos (WANG *et al.*, 2007). Nesse caso, a fonte dos COV pode ser tanto a sua prenseça na troposfera, quanto sua emissão gradual por tintas, vernizes e produtos utilizados nesses espaços (PETRONI, 2009; SLEIMAN *et al.*, 2009). Para o caso de contaminantes presentes em ambientes internos, a revisão publicada por NAMIESNIK *et al.* (1992) foi consultada e os poluentes mais comuns estão mostrados na Tabela 3-4.

Composto	Fontes	Composto	Fontes		
Paradiclorobenzeno	Desodorantes	1,1,1-tricloroetileno	Roupas de lavagem a seco, aerossóis		
Cloreto de metileno	Removedor de tintas	Tetracloreto de carbono	Produtos de limpeza industriais		
Formaldeído	Madeira prensada, espuma	Hidrocarbonetos aromáticos	Tintas, adesivos, gasolina, combustíveis		
Estireno	Isolantes, têxteis, plásticos, tintas	Hidrocarbonetos alifáticos	Tintas, adesivos, gasolina, combustíveis		
Acetaldeído	Colas, combustíveis, desodorantes	Terpenos	Cigarros, comidas, polidores, desodorantes		
Acroleína	Querosene, algodão, carvalho	Cloropirigos (Dursban)	Inseticidas		
Diisocianato de tolueno	Espuma de poliuretano, aerossóis	Heptacloro	Inseticida		
Ácido ftálico anidro Ácido trimelítico Tetraminatrietileno	Resinas epóxi	Diazinon PCBs	Inseticida Transformadores, bulbos de lâmpadas fluorescentes, ladrilhos de teto		
Cloreto de benzila	Azulejos de vinila	PARS	Pilhas de incineração		
Cloreto de benzalcônico	plastificados com butil benzil ftalato	PCDDs	Pentaclorofenol		
Óxido de etileno	Esterilizadores	Álcoois	Aerossóis, limpeza de janela, tintas, tíner, cosméticos.		
Aminas	Inibidores de corrosão de tubos	Cetonas	Laquês, polidores, adesivos		
Aminas voláteis	Degradação de materiais com caseína	Éteres	Resinas, tintas, laquês, tintas, cosméticos		
Benzeno	Cigarro	Ésteres	Plásticos, resinas, perfumes, solventes de laquê		
Tetracloroetileno Clorofórmio	Roupas de lavagem a seco Água clorada de limpeza	Pentaclorofenol Lindano	Preservativos de madeira Preservativos de madeira		

 Tabela 3-4: Principais COV poluentes no cenário atual e suas respectivas fontes de emissão (Fonte: KAMAL, 2016)

3.1.2. Evolução da legislação relacionada à emissão de COV

Os anos 1960 destacaram-se no desenvolvimento da legislação ambiental brasileira pela edição de leis importantes sobre o tema. Inicialmente, o conceito de poluição e as punições legais consequentes atentavam-se aos danos causados às águas. O artigo 3º do Decreto 50.877 de 26/6/1961 descrevia poluição como "qualquer alteração de propriedades físicas, químicas e biológicas das águas que possa importar prejuízo (...)" (MACHADO, 2012). Só em 1967, passou-se a descrever poluição como matéria sólida, líquida ou gasosa que cause alteração no solo, nas águas ou no ar (Decreto nº. 303/67). Em 1972, a Declaração de Estocolmo das Nações Unidas alertou sobre a necessidade de preservação e melhoria do meio ambiente, influenciando o Direito Ambiental do Brasil e de nações do mundo todo, e dando início a um processo de globalização destas políticas. Em decorrência disto, o Brasil criou a Secretaria Nacional do Meio Ambiente (SEMA) em 1973 (Decreto 73.030 de 30 de outubro) e aprovou a Lei da Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA) em 1981 (Lei nº 6.938/81) que redefiniu o conceito legal de poluição, tornando-o mais abrangente (MACHADO, 2012). No

entendimento contemporâneo, a PNMA fundamenta os conceitos da legislação ambiental brasileira.

Tendo em vista este processo de convergência global das preocupações com o meio ambiente, a legislação sobre poluição atmosférica dos países desenvolvidos auxilia no entendimento da evolução da legislação nacional. MACHADO (2012) menciona a existência de pressões políticas dos países desenvolvidos sobre a legislação dos países em desenvolvimento. A primeira legislação específica sobre qualidade do ar nos Estados Unidos data de 1955, mas vigora atualmente o Clean Air Act (CAA), uma legislação reformada de 1990, que endureceu as penalidades legais aos poluidores e elevou a preocupação com a emissão de COV (e.g. clorofórmio, tolueno, benzeno etc.) (ARMOR, 1991). Na Europa, a legislação é atualmente guiada pela Comissão Europeia, que destaca que a poluição atmosférica é a principal causa de mortes na União Europeia dentre aquelas relacionadas a aspectos ambientais. Em 1974, foi promulgada a Lei Federal sobre Proteção contra as Emissões (BundesImissionsschutzgesets – BlmSchg) na Alemanha e decretou-se um "estado de alerta" na França que impôs a diminuição em linhas de produção e na utilização de combustíveis (MACHADO, 2012). Em 1996 na Europa, foram definidos os princípios de gerenciamento e relacionados os poluentes para os quais o padrão de qualidade do ar seria avaliado. No conselho diretivo de 2004, a lista de poluentes controlados foi ampliada, passando a incluir valores limites para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos³.

No Brasil, a legislação ambiental brasileira é normatizada pelo CONAMA, que delibera a respeito da poluição atmosférica a nível federal através de resoluções. A primeira resolução lançada pelo órgão especificamente tratando de poluição atmosférica foi o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) em 1986, objetivando reduzir emissões provindas de veículos automotores e melhorar a qualidade do ar especialmente em zonas urbanas. Esta resolução estabeleceu limites de emissão de poluentes por veículo e por tipo de combustível e atribuiu aos órgãos ambientais estaduais a expedição da Licença para Uso da Configuração de Veículos ou Motor para os fabricantes de veículos. Em 1989, a legislação brasileira comprometeu-se a seguir padrões internacionais de qualidade do ar através da disposição do Programa Nacional de Controle e Poluição do Ar (PRONAR) pela Resolução CONAMA nº 5/89. No ano seguinte, a resolução CONAMA nº 3/90 trouxe os valores específicos para os Padrões de Qualidade do Ar, que recentemente foram atualizados na Resolução nº 491/2018, e são mostrados na Tabela 3-5. Nesta mesma tabela, apresentamse os padrões de qualidade praticados pela USEPA. É possível observar que os valores nacinalmente praticados ainda se encontram levemente defasados quando comparados aos praticados pela agência norteamericana, muito embora seja relevante observar que a recente

³ *Legal content.* Acessado em Junho de 2021. Disponível em http://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/?uri=CELEX:32004L0107;

resolução de 2018 tenha aproximado consistentemente os valores a serem praticados nos dois países.

Em 1994, o governo federal encaminhou o Programa Brasileiro de Eliminação da Produção e do Consumo das Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio, de acordo com as recomendações do Protocolo de Montreal. Pela Resolução nº 13/1995, proibiu-se a utilização de compostos clorados em sistemas de refrigeração e em aerossóis. No ano de 2001, o Brasil tornou-se signatário da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POP), que se trata de um compromisso de monitoramente das emissões do grupo das dioxinas e furanos. Em seguida, em 2006, a Resolução CONAMA nº 382/06⁴ (posteriormente complementada pela Resolução nº 436/2011) pela primeira vez estabeleceu padrões nacionais para os limites de emissões gasosas de fontes fixas. Estas resoluções definiram para estas fontes os limites de emissão para CO, NO_x, SO_x, H₂S e material particulado (MP), além de padronizar seus métodos de medição. Nesta mesma resolução, definiu-se o conceito de "compostos orgânicos voláteis (COV)" como: "compostos orgânicos que possuem ponto ebulição de até 130 °C na pressão atmosférica e podem contribuir na formação dos oxidantes", algo até então inédito na legislação ambiental nacional. No entanto, não há ainda em nível nacional limites definidos para a emissão de COV e nem padronização em seus métodos de medição. Em 2009, o Ministério do Meio Ambiente (MMA) lançou um documento oficial intitulado Compromisso pela Qualidade do Ar e da Saúde Ambiental, mostrando a crescente preocupação com a poluição atmosférica para os anos 2010. Este documento informou sobre o início da elaboração de um Plano Nacional de Qualidade do Ar (PNQA), com o objetivo definido de reduzir as concentrações de contaminantes na atmosfera. Para as fontes fixas, o documento cita a necessidade de regulamentação para prevenir as emissões específicas de COV, a partir da definição de regiões prioritárias, de um projeto de monitoramento destas emissões e o estabelecimento de medidas especiais para áreas críticas em relação às concentrações de NO_x e O₃. Finalmente, em 2015, o MMA emitiu o Plano Nacional de Implementação da Convenção de Estocolmo. No mesmo, aponta-se a necessidade de complementar/atualizar a legislação a respeito destas emissões⁵. Ademais, a necessidade do enrijecimento da legislação atual para os limites máximos de emissões atmosféricas é endossada na análise do arcabouço legislativo nacional⁶. O plano mostra que o parque nacional de tecnologias para disposição final dos poluentes orgânicos é defasado⁷, contando com tecnologias das décadas de 1970/1980.

⁴ Em "Anexos"

⁵ Cap. 5, seção 5.3

⁶ Cap. 8, item 9

⁷ Cap 9, Figura 20

Padrões nacionais (CONAMA)				Padrões dos EUA (USEPA)					
Poluente	Modo de Avaliação	Padrão 1º (µg m ⁻³)	Padrão 2° (μg m ⁻³)	Padrão 3° (μg m ⁻³)	Poluente ¹	Padrão	Frequência	Nível (µg m ⁻³) [*]	Modo de Avaliação
СО	8 horas, máxima da média móvel	-	-	9 ppm	СО	1°	8 horas 1 hora	$10.000 \\ 40.000$	Não exceder mais de 1× ano.
NO_2	1 hora, média horária	260	240	220	NO ₂	1°	1 hora	110	98° percentil de máxima diária de 1 em 1 hora.
	Anual, media aritimética	60	50	45		1° e 2°	1ano	60	Média anual.
O ₃	8 horas, não exceder mais de $1 \times$.	140	130	120	O ₃	1º e 2º	8 horas	78	4ª maior máxima diária de 8 horas anual. Média de 3 anos.
SO_2	24 horas, não exceder mais de 1×.	125	50	30	SO ₂	1°	1 hora	83	99° percentil da máxima diária de 1 em 1 hora. Média de 3 anos.
	Anual, media aritimética.	40	30	20	_	2°	3 horas	555	Não exceder mais de 1× ano.
Pb	Anual, media aritimética.	-	-	0,5	РЬ	1º e 2º	Média móvel de 3 meses	0,15	Não deve ser excedido.
MD	24 horas, não exceder mais de $1 \times$.	60	50	37	MD	1°	lano	12	Média anual. Média de 3 anos.
IVIP _{2.5}	Anual, media aritimética.	20	17	15	MIP _{2.5}	2°	1ano	15	Média anual. Média de 3 anos.
	24 horas, não exceder mais de 1×.	120	100	75		1° e 2°	24 horas	35	98º percentil. Média de 3 anos.
MP ₁₀	Anual, media aritimética.	40	35	30	MP ₁₀	1° e 2°	24 horas	150	Não exceder mais de 1× ano. Média de 3 anos.

Tabela 3-5: Legislações de controle na qualidade do ar atualmente estabelecidas pelo CONAMA e pela USEPA.

*Originalmente em ppmv, convertido para µg m⁻³. Fontes: Governo Federal⁸, USEPA⁹

⁸ RESOLUÇÃO CONAMA N.º 491 de 19 de novembro de 2018. Acessado em Junho de 2021. Disponível em https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895;

⁹ *NAAQS-Table* da USEPA. Acessado em Junho de 2021. Disponível em: https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table.

No contexto descrito, a diversidade de moléculas que compõem os COV implica em dificuldade regulatória, mas é évidente a conclusão de que existe um constante enrijecimento nas medidas acerca do tema. Em função desse cenário, esta Tese propõe uma série de estudos que objetivam a melhor compreensão e a correta aplicação de um tipo específico de tecnologia para o combate da emissão de COV. Esta tecnologia é baseada no príncipio da oxidação fotocatalítica e a próxima seção deste capítulo dedica-se a revisar os fundamentos desse tipo de processo.

3.2. Oxidação fotocatalítica heterogênea (OFCH)

A oxidação fotocatalítica heterogênea (OFCH) é uma maneira potencialmente amigável ao meio ambiente de se oxidar uma enorme variedade de moléculas, independentemente da natureza dessas moléculas ser inorgânica ou orgânica, reativa ou recalcitrante. A OFCH é um tipo de processo oxidativo avançado (POA), *i.e.*, um processo mediado pela geração de radicais altamente reativos e pouco seletivos que, caso as condições apropriadas estejam estabelecidas, possuem em muitos casos a capacidade de mineralizar completamente moléculas orgânicas complexas, transformando-as em moléculas inorgânicas estáveis. Tecnologias baseadas nesse processo são potencialmente interessantes por sua capacidade de serem conduzidas por energia solar, que é o reservatório de energia mais inesgotável, seguro e limpo disponível no planeta.

O estudo de reações oxidativas utilizando-se de superfícies fotoativadas surgiu a partir da descoberta do Efeito Honda-Fujishima (HONDA e FUJISHIMA, 1972). Kenichi Honda e Akira Fujishima demonstraram que uma célula eletrolítica com acoplamento de dióxido titânio (TiO₂) e platina (Pt) requer uma corrente de polarização relativamente menor para ocorrência de eletrólise da água quando o ânodo de TiO₂ foi simultaneamente irradiado por radiação ultravioleta (UV) (HONDA e FUJISHIMA, 1972). A partir deste, surgiram mais estudos a respeito dos fundamentos sobre a separação de cargas induzida por luz em semicondutores, tais como aqueles publicados por ANPO et al. (1985). Esses autores mostraram que a atividade de um fotocatalisador está diretamente associada características como o tamanho do cristal, o fato de o semicondutor estar dispersado em suporte ou não, ou o fato de ele ser dopado com espécies metálicas ou não, e como as mesmas são nele dispersadas (ANPO et al., 1985; ANPO et al., 1999; ANPO et al., 2009). Apesar de diversos semicondutores tais como sulfeto de cádmio (CdS), óxido de tungstênio (WO3) e óxido de zinco (ZnO) serem fotoativados pelo mecanismo de irradiação, o TiO₂ é o mais largamente estudado para aplicações com finalidade ambiental. Isso ocorre porque o TiO₂ possui atividade mais destacada para promover reações de oxidação de moléculas orgânicas, e também porque é um semicondutor estável e de alegada baixa toxicidade (WANG et al., 2007).

Empregando a técnica conhecida como *laser flash photolysis*, HOFFMAN *et al.* (1995) propuseram um mecanismo geral para o comportamento das cargas na superfície do TiO₂ irradiado, e estimaram a escala de tempo de cada passo do mecanismo (Tabela 3-6). Este mecanismo é aqui brevemente resumido, utilizando como referência os estudos de espectroscopia resolvida no tempo de MARTIN *et al.*, (1994a,b) e a revisão da literatura fundamental publicada por HOFFMAN *et al.* (1995). O processo inicia-se pela irradiação de fótons com energia $\hbar v$ na superfície do TiO₂, em que \hbar é a constante de Planck e v a frequência dos fótons irradiados, o que leva à etapa muito rápida de separação de cargas,

mostrada na Equação 3-11, gerando pares e^- e h^+ . A energia $\hbar v$ deve exceder aquela relacionada à energia de banda proibida (bandgap) Ebg do TiO₂ (ca. 3,2 eV para a fase anatase), que é a diferença entre as energias do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) e o orbital molecular ocupado de mais alta energia do semicondutor (HOMO). A capacidade que as cargas separadas possuem para participar de reações redox depende das suas energias potenciais, dos seus tempos de vida na superfície do semicondutor e do contato entre o semicondutor e doadores/aceptores de elétrons. Enquanto este contato entre o semicondutor e as moléculas doadoras/aceptoras está associado à maneira como o semicondutor é disposto no processo, os potenciais e o tempo de vida das cargas e^{-/h^+} dependem da natureza do material semicondutor. Composição química, defeitos e impurezas afetam a maneira como as cargas são aprisionadas e reagem de acordo com as reações representadas pelas Equações 3-12 a 3-18. No esquema da Tabela 3-6, sTiOH representa o TiO₂ reativo presente na superfície do semicondutor; e_{BC} , e_{tr} e h_{BV}^+ representam, respectivamente, elétrons da banda de condução (BC), elétrons aprisionados e lacunas da banda de valência (BV), enquanto Red representa um doador de elétrons e Ox, um aceptor de elétrons. Nessa reações, forma-se sTi^{IV}OH• quando uma vacância na BV é aprisionada na superfície e liga-se com grupos hidroxila do meio reacional, deixando assim um elétron com spin desenparelhado. Da mesma maneira, forma-se sTi^{III}OH quando um elétron da BC é aprisionado, seja através da etapa dada pela Equação 3-13, que representa o equilíbrio dinâmico de armadilhas rasas, ou da Equação 3-14, que representa o de armadilhas profundas¹⁰ na superfície do semicondutor. Armadilhas profundas podem aumentar a fotoatividade do sólido por resultarem em maior tempo de vida do e, mas também diminuí-la caso resultem em um potencial redox menor na BC. Quando as cargas contrárias reagem com os estados oxidados/reduzidos da superfície, um fenômeno conhecido como recombinação ocorre, retornando os estados de superfície para o neutro Ti^{IV}OH, o que é representado pelas Equações 3-15 e 3-16. Por fim, a transferência de cargas pode ocorrer de acordo com as Equações 3-17 e 3-18 quando os polos eletroquímicos se estabelecem como os pares e^{-h^+} aprisionados e as moléculas aceptora e doadora.

A eficiência quântica da fotocatálise para transferência de cargas para uma molécula alvo é baixa. Por exemplo, experimentos de condutividade por microondas resolvidos no tempo aplicados para o TiO₂ P25, o tipo de fotocatalisador de TiO₂ mais amplamente empregado, mostraram que apenas 1,5% dos *e*⁻ gerados foram transferidos para uma sonda aceptora, sendo que este valor é ainda inferior em outros materiais semicondutores (MARTIN *et al.*, 1994a). A questão da baixa eficiência quântica compõe um braço inteiro de pesquisa no campo da fotocatálise, e vem sendo abordado por diferentes autores (ZALESKA *et al.*, 2008, GAO *et*

¹⁰ A diferença entre armadilhas rasas e profundas está associada ao nível das perturbações existentes na rede cristalina, e uma explicação mais aprofundada foge do escopo deste texto. Para tanto, recomenda-se aqui os exemplos fornecidos em CHADI e CHANG (1989).

al., 2018). Não obstante, a aplicação de TiO₂ para a promoção de reações de fotocatálise já trouxe inúmeros resultados promissores para aplicações na área ambiental (ROSS, 2019).

Geração dos portadores de carga						
$TiO_2 + h\nu \rightarrow h_{\nu b}^+ + e_{cb}^-$	1 fs (muito rápido)	Eq. 3-11				
Aprisionamento dos porta	adores de carga					
$h_{vb}^+ + sTi^{IV}OH \rightarrow \{sTi^{IV}HO^{\bullet}\}^+$	10 ns (rápido)	Eq. 3-12				
$e_{cb}^- + sTi^{IV}OH \leftrightarrows \{sTi^{III}OH\}$	10 ² ps (equilíbrio)	Eq. 3-13				
$e_{cb}^- + sTi^{IV} \rightarrow sTi^{III}$	10 ns (rápido)	Eq. 3-14				
Recombinação dos portadores de carga						
$e_{cb}^- + \{sTi^{IV}HO^{\bullet}\}^+ \rightarrow Ti^{IV}OH$	10^2 ns (devagar)	Eq. 3-15				
$h_{vb}^+ + \{sTi^{III}OH\} \rightarrow Ti^{IV}OH$	10 ns (rápido)	Eq. 3-16				
Transferência de cargas na interface						
${sTi^{IV}HO^{\bullet}}^{+} + Red \rightarrow sTi^{IV}OH + Red^{\bullet^{+}}$	10^2 ns (devagar)	Eq. 3-17				
$e_{tr}^- + Ox \rightarrow sTi^{IV}OH + Ox^{\bullet -}$	1 ms (muito devagar)	Eq. 3-18				

Tabela 3-6: Etapas do mecanismo de fotocatálise heterogênea baseado em TiO₂.

Partindo desse mecanismo generalizado apresentado na Tabela 3-6, o caminho através do qual a oxidação de moléculas orgânicas ocorre depende da estrutura química dessa molécula. Para se entender isso, deve-se primeiro mencionar que a ocorrência de aprisionamento de cargas e^{-} na superfície do TiO₂ é pouco comum quando comparado com o aprisionamento de cargas h^+ . Isso ocorre devido à curvatura positiva na energia potencial da banda de condução do TiO₂ quando observada do corpo para a superfície da partícula, fenômeno que é ilustrado na Figura 3-2A (PANG et al., 2013). Essa curvatura é causada pela adsorção no escuro¹¹ de moléculas presentes nos meios em que o semicondutor é mais comumente aplicados (água e ar), tais como O₂ e H₂O (SCHNEIDER, 2014), e deve ser ressaltado que, de um ponto de vista holístico da química de superfície do TiO2, o sentido dessa curvatura depende do meio em que o semicondutor se encontra. Quando a iluminação com fótons de energia superior à da banda proibida do TiO₂ inicia-se, a formação das cargas livres leva ao achatamento da banda de condução (Figura 3-2B), que no caso da curvatura positiva significa a migração dos elétrons da superfície para o corpo do semicondutor (BREDOW e JUG, 1995). GRÄTZEL (1987) relatou que esse efeito de achatamento da banda é menos presente quando o tamanho dos cristais de TiO₂ diminui. Em todo o caso, há consenso na literatura de que são as cargas h^+ que ficam aprisionadas na superfície, havendo discussão se o aprisionamento é em sua maioria promovido pelos orbitais dos átomos de oxigênio das moléculas OH⁻ adsorvidas ou pelos orbitais de átomos de oxigênio da rede cristalina de TiO₂ (JUG et al., 2005; SCHNEIDER, 2014). É justamente por essas razões que quando a fotocatálise é utilizada para promoção de reações de redução (ao invés de oxidação), ela deve ser mediada por técnicas de modificação de superfície tal como a deposição de metais nobres no TiO₂, ou o encolhimento

¹¹ O termo *escuro* nesse contexto refere-se à ausência de radição de energia suficiente para promover a separação de cargas na superfície do semicondutor.

do tamanho de cristal (MOHAMED et al., 2011).



Figura 3-2: (A) curvatura da banda no cristal de TiO₂ sem irradiação e; (B) achatamento das bandas após iniciar o processo de irradiação. Fonte: adaptado de Schneider *et al.* (2014).

A migração da superfície para o corpo não ocorre com a mesma intensidade nos h^+ fotogerados. Aliado a isso, a maior parte das moléculas orgânicas-alvo nos processo fotocatalíticos agem efetivamente como doadores de elétrons, (*i.e.*, armadilhas de h^+) (SCHNEIDER et al., 2014), e a presença de moléculas de oxigênio no meio serve como destino para o e⁻ durante o processo de oxidação, formando assim os dois polos eletroquímicos (PANAVOTOV et al., 2012). O esquema generalizado do processo aqui descrito está ilustrado na Figura 3-3. Ainda, é necessário mencionar que a dissociação de H₂O em OH⁻ na superfície do TiO₂ e a oxidação desses ânions hidróxido por cargas h^+ resultando em radicais reativos HO' não raramente são assumidas como mecanismos relevantes, capazes de competir com a oxidação direta das moléculas orgânicas nas vacâncias (HOFFMAN et al., 1995; KIM e HONG, 2002). Essa afirmação, no entanto, é controversa, uma vez que trabalhos tais como os de HOWE e GRÄTZEL (1972) e de MONTOYA et al. (2014) afirmam que, à temperatura ambiente, os radicais HO[•] não são produto relevante da reação das vacâncias com OH⁻ adsorvidos. Independentemente da controvérsia, o papel dos radicais HO[•] em mecanismos intermediários que inibem o envenenamento dos sítios reativos no TiO2 é bem estabelecido na literatura (MARTRA et al., 1999), de modo que em processos de tratamento de ar a presença de umidade é desejável para a promoção da OFCH.



Figura 3-3: Representação esquemática das reações fotoquímicas de geração de cargas na superfície de um semicondutor sob irradiação
3.3. Fluidização

3.3.1. Fundamentos, regimes de fluidização e grupos de sólidos

Para que a fluidização seja aplicada para promover qualquer tipo de reação química, seus fundamentos devem ser considerados. O fenômeno de fluidização se refere ao comportamento fluídico apresentado por um leito de sólidos ao sofrer ação da força de arraste promovida pela passagem de correntes líquidas ou gasosas, e foi extensamento discutido por KUNII e LEVENSPIEL (1991), que compilaram seus mais importantes conjuntos de dados (KUNII e LEVENSPIEL, 1968a; KUNII e LEVENSPIEL, 1968b; KUNII, 1980; KUNII e LEVENSPIEL, 1990) junto com dados relevantes publicados por outros autores. O comportamento é função da vazão do processo, como indicado na Figura 3-4, que ilustra o desenvolvimento de diferentes padrões de fluidização a depender da vazão empregada. Quando baixas vazões de um fluido são bombeadas através de um leito de sólidos, permeando através dos vazios entre as partículas sem promover seu movimento macroscópico, diz-se que a operação ocorre em leito fixo, como ilustrado na Figura 3-4A. Quando vazões mais altas são empregadas, o leito primeiramente expande devido ao aumento da fração dos vazios existentes entre as partículas, e um aumento subsequente na velocidade do fluido leva a uma condição em que a força de fricção entre as partículas e o fluido contrabalanceia exatamente a força peso das partículas no leito. Nesse ponto, diz-se que o leito está em condição de mínima *fluidização* e o fluido está escoando com *velocidade de mínima fluidização*, v_{mf} (Figura 3-4B). Se a velocidade do fluido for aumentada ainda mais, dois comportamentos distintos podem ocorrer: i) quando a razão entre as densidades do sólido e do fluido, ρ_f / ρ_s , tem ordem de magnitude superior a 10⁻¹, *i.e.* tipicamente fluidização em fase aquosa ($\rho_f \cong 1000 \text{ kg m}^{-3}$), a expansão do leito é suave e progressiva, e o regime estabelecido é de um leito com aparência homogênea como o mostrado na Figura 3-4C, chamado de *fluidização suave*; ii) para valores $\rho_f \rho_s$ baixos, com magnitude de 10⁻³ ($\rho_f \approx 1 \text{ kg m}^{-3}$) ou inferior, *i.e.* tipicamente fluidização com ar comprimido, o fluido cria caminhos preferenciais abruptos através do leito que podem ser vistos na forma de bolhas, e por esse motivo o regime é chamado *fluidização borbulhante* (KUNII e LEVENSPIEL, 1991). Para este último caso, velocidades superiores às de fluidização borbulhante levam à agitação vigorosa do leito e em um certo ponto a uma transição para um regime conhecido como de *fluidização turbulenta*, descrito como "um estado de coalescência contínua de bolhas" (GRACE e MATSEN, 1980), mostrado na Figura 3-4E. Para velocidades superiores à de regime turbulento, existe ainda um estágio intermediário entre este e a elutriação completa dos sólidos, chamado regime de *fluidização* rápida. No entanto, no estudo dos fenômenos associados ao transporte vertical de sólidos, os regimes de fluidização turbulenta e rápida são acoplados como um só, uma vez que apresentam mecanismos similares (YERULSHALMI e CANKURT, 1979). Finalmente, tanto para os casos de fluidização em ar quanto em água, para valores extremamente altos de velocidade de fluido (*ca.* 600-1000 vezes a mínima velocidade de fluidização), várias vezes superiores à própria velocidade terminal de queda livre da partícula (v_t), ocorre a desconstrução completa do leito que leva à elutriação total dos sólidos no chamado regime *pneumático* (KUNII e LEVENSPIEL, 1997), mostrado na Figura 3-4F.

É bem estabelecido na literatura dos leitos fluidizados que, na medida em que existe uma distinção clara entre o limite superior do leito e a região com poucos sólidos acima dele, a parte inferior é designada como *fase densa* do leito, e a parte superior como *fase leve* ou *freeboard* do leito. Além disso, o regime de borbulhamento é especificamente chamado de *fase densa com "slugs"*, enquanto que os regimes suave, turbulento e rápido são conhecidos como *fase densa sem "slugs"*, dada a capacidade que as bolhas possuem de crescer com diâmetro igual ao diâmetro do vaso, formando o padrão de *slug-flow* mostrado na Figura 3-4G (GRACE e MATSEN, 1980). Em contraste, o regime de transporte pneumático é por definição composto apenas pela fase leve.



Figura 3-4: Padrões observados: (A) em um leito fixo e (B) em um leito expandido; e nos diferentes regimes de fluidização, (C) suave, (D) borbulhante, (E) turbulento, (F) em transporte pneumático e (G) em *slug-flow*.

Especificamente para os casos de fluidização em alta velocidade de fluido, isto é, regimes turbulento, rápido e de transporte pneumático, uma quantidade significativa dos sólidos que compõem o leito é arrastada para fora do sistema, de modo que para que uma operação atinja estado estacionário nesses casos faz-se necessário a instalação de ciclones para recuperação de sólidos e maquinário de recirculação, tal como roscas transportadoras ou linhas pneumáticas. Para esses casos, a operação é conhecida como *leito fluidizado circulante* (KUNII e LEVENSPIEL, 1997), um tema largamente abordado ao longo desta Tese.

A velocidade de fluido na qual um leito fluidizado assume cada um dos regimes citados nesta seção, bem como os comportamentos específicos que ele apresentará nesses regimes, depende da densidade das partículas que compõem o leito ρ_s , da distribuição do tamanho e da forma dessas partículas. Na literatura da área, especialmente para o caso da fluidização em fase gasosa, é comum utilizar esses fatores para classificar o leito nos chamados grupos Geldart. Quatro grupos foram originalmente especificados por Derek Geldart, designados pelas letras C (coesivo), A (aerável), B (bolha imediata) e D (jorrante) em ordem crescente de tamanho de partícula (GELDART, 1973). Publicações mais recentes relatam uma categoria adicional, Geldart E (expandível), para se referir a aglomerados de nanopartículas que, por sua densidade muito baixa (alta fração de vazios), são capazes de produzir dois comportamentos diferentes: i) APF (de agglomerate particle fluidizadion), similar ao suave observado em fase aquosa; ii) e ABF (de agglomerate bubbling fluidizadion), similar ao observado em leitos Geldart A ou B (RAGANATI et al., 2018). A Tabela 3-7 apresenta alguns exemplos típicos de sólidos de cada um dos grupos com exemplos que foram publicados especificamente em combinação com processos de OFCH. O grupo C de partículas refere-se a pós finos, com aspecto similar a farinha ou amido, com os quais as forças entre partículas são dominantes e a fluidização é dificultada porque velocidades muito altas são necessárias para superá-las. Leitos do grupo A apresentam forças entre partículas relevantes, mas são facilmente superadas pelas forças de arraste do gás resultando notável expansão do leito e fluidização gradual, formando bolhas inicialmente pequenas apenas em velocidades de aproximadamente 2 v_{mf} . O grupo B, por sua vez, é conhecido como grupo de bolha imediata, uma vez que são partículas grossas o suficiente para que as forças entre partículas sejam irrelevantes, formando bolhas grandes uma vez que a v_{mf} é superada. Por fim, grupo D descreve leitos de grãos milimétricos, caracterizados pela formação de jorros longos em vez de bolhas.

Diferentes regimes de fluidização e grupos Geldart já foram utilizados para aplicações em reatores fotocatalíticos. Nesta Tese, a revisão é focada nas aplicações voltadas à oxidação de COV em fase gasosa, e a Seção 3.5 dedica-se a trazer o conjunto de trabalhos disponíves na literatura que trataram da aplicação desse tipo de reator para degradação de COV em fase gasosa, separando esses trabalhos de acordo com o regime específico de fluidização utilizado e qual o grupo Geldart que utilizaram para obter os resultados.

Tabela 3-7: Descrição de cada grupo Geldart e exemplos de materiais empregados com esse comportamento, além de publicações no campo da fotocatálise. Fontes: GRACE e MATSEN (1980) e KUNII e LEVENSPIEL (1991).

Grupo Geldart	Descrição	Exemplos gerais	Exemplos no campo de pesquisa da fotocatálise
С	Partículas micrométricas; tamanho geralmente inferior a 20 µm; forças de coesão impedem o comportamento fluido.	Farinha, amido	Voronstov <i>et al.</i> (2000), Nelson <i>et al.</i> (2007), Geng <i>et al.</i> (2010)
A	Partículas micrométricas; tamanho geralmente na faixa de 30 a 150 µm; forças de coesão são relevantes, mas o comportamento fluido é atingido; formação da primeira bolha em velocidades notavelmente superiores a	Zeólitas, catalisadores de craqueamento	Matsuda e Hatano (2005), Kuo <i>et al.</i> (2009), Yao e Kuo (2015)
В	v_{mf} . Partículas micrométricas; tamanho geralmente na faixa de 150 a 600 µm; forças de coesão não são relevantes; formação de primeira bolha no limiar da v_{mf} .	Areia, microesferas de vidro	Dibble e Raupp (1992), Prieto <i>et al.</i> (2007), Lim <i>et al.</i> (2008), Dashliborun <i>et al.</i> (2013), Hajaghazadeh <i>et al.</i> (2014)
D	Partículas milimétricas; forças de coesão irrelevantes; jorros de ar são formados em vez de bolhas.	Grãos para secagem, minério para queima	Khalilzadeh e Fatemi (2016), Mansoubi et al. (2017)
E	Partículas nanométricas nas quais a formação de aglomerados muito leves dá origem a regimes de fluidização ora comparáveis ao regime de bolhas em fase gasosa (ABF) ou ao regime suave em fase aquosa (APF) (Wang <i>et al.</i> , 2002).	Nanopartículas de SiO ₂ e Al ₂ O ₃	Geng et al. (2010), Tasbihi et al. (2011)

3.3.2. Densidade, forma e tamanho das partículas

A definição precisa de *densidade* é fundamental para se entender os reatores de leito fluidizado. As equações, cartas e correlações que foram publicadas para prever o comportamento de leitos fluidizados são utilizados tendo a densidade das partículas do leito como variável de entrada, dada a importância desse valor no comportamento do leito. No entanto, é importante ressaltar que a densidade utilizada nessas cartas e modelos matemáticos é diferente da *densidade aparente* (ρ_{ap}), que é o valor estimado a partir da massa e do volume macroscópicos do leito, como descrito pela Equação 3-19, uma vez que esta desconsidera que parte do volume ocupado pelo leito é devido a espaços vazios entre as partículas. A densidade utilizada nos modelos construídos para fenômenos de fluidização refere-se à densidade de uma partícula no leito, ρ_s . Essa densidade é, por definição, a razão entre a própria massa e o volume dessa partícula. No entanto, é necessário ressaltar que as partículas de interesse para aplicação em operações de leito fluidizado costumam ser partículas porosas, uma vez que

exibem vantajosa área superficial específica, em m² g⁻¹. Para elas, a densidade deve ser estimada por procedimentos tais como picnometria. Alternativamente, YANG (2003) sugere estimar a densidade utilizando-se o razão entre o volume envolvido pela partícula supondo que a ela fosse não-porosa, e a massa estimada a partir da densidade do esqueleto da partícula e do volume de poros medido por um método como adsorção em fase gasosa, utilizando a Equação 3-20. É importante ressaltar que esse último método pode superestimar a densidade da partícula uma vez que não leva em conta o volume dos poros fechados, como ilustra o esquema da Figura 3-5.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{leito}}{V_{leito}}$$
 Eq. 3-19

$$\rho_{s} = \frac{m_{partícula}}{V_{partícula}} = \rho_{esqueleto} \left(1 - \frac{V_{poros}}{V_{envolvido}} \right)$$
 Eq. 3-20



Figura 3-5: Esquema genérico que ilustra os tipos de poros em uma partícula.

Ademais, a forma e tamanho das partículas que compôem o leito é de essencial importância na análise e predição do fenômeno de fluidização. Junto com a densidade, tais propriedades determinam não apenas o ponto de mínima fluidização, mas também as distâncias relativas entre os regimes de fluidização em um leito. As partículas geralmente não são exatamente esféricas em formato, e a maneira como essa não esferecidade é levada em conta é através de diferentes fatores de forma, tais como aqueles levantados na Tabela 3-8,

que expõe diferentes definições de diâmetros d_V , d_S , d_A etc.

D (<u> </u>	F *	D		
Fator	Simbolo	Equação	Descrição		
Diâmetro-volume	d_v	$d_{\nu} = \left(\frac{6V_p}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$	Diâmetro da esfera com volume igual àquele da partícula. V_P é o volume da partícula.		
Diâmetro- superfície	d_s	$d_s = \left(\frac{S_p}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	Diâmetro da esfera com area superficial igual àquela da partícula. S_P é a área superficial da partícula.		
Diâmetro de Sauter	<i>d</i> _[3,2]	$d_s = \frac{6V_p}{S_p} = \frac{d_v^3}{d_s^2}$	Diâmetro da esfera com mesma razão superfície por volume que aquela da partícula.		
Diâmetro de peneira	d_A	-	Comprimento da menor abertura quadrática de peneira através da qual a partícula passa.		
Diâmetro de Stokes	d_{st}	$d_{st} = \left(\frac{18\mu U_t}{(\rho_p - \rho_f)g}\right)^{\frac{1}{2}}$	Diâmetro da esfera com mesma densidade e velocidade livre de queda a partir da Lei de Stokes que aquela experimentalmente observada pela partícula. U_t é a velocidade terminal da partícula.		
Diâmetro ponderado	$\overline{d_p}$	$\overline{d_p} = \frac{1}{\sum_i (\frac{x_i}{d_{pi}})}$	Diâmetro médio ponderado a partir da fração volumétrica de partículas de diferentes tamanhos, medido através de técnicas de espalhamento de luz. X_i é a fração volumétrica de partículas com intervalo de tamanho <i>i</i> .		
Fator	Símbolo	Equação	Descrição		
Esferecidade	ϕ	$\phi = \frac{A_{Vp}}{S_p} = \frac{d_{sv}}{d_v}$	Fator de forma definido por WADELL (1933) como medida da proximidade de uma partícula do formato esférico. A_{Vp} é a area superficial de uma esfera de mesmo volume que a partícula.		
Circularidade	¢	$\not \subset = \frac{C_{Ap}}{C_p}$	Fator de forma definido por WADELL (1933) como uma medida da proximidade de uma partícula do formato axisimétrico. A_{Ap} é o comprimento da circunferência de mesma area seccional que a área de seção da partícula e C_P é o perímetro da área seccional da partícula.		

Tabela 3-8: Diâmetros e fatores de forma utilizados para descrever partículas em um leito.Fonte: YANG (2003).

A esfericidade ϕ , por exemplo, é amplamente empregada, sendo definida como a razão entre a área superficial da esfera de mesmo volume que a partícula e a área superficial da própria partícula. No entanto, a esfericidade não é facilmente calculada através de métodos de inspeção visual, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), uma vez que é dificil caracterizar a área superficial de partículas irregulares. Quando apenas a inspeção visual é possível, a circularidade $\not\subset$ é um fator de forma preferível (YANG, 2003), definido como a razão entre o perímetro da circunferência de mesma área de secção que a da partícula e o verdadeiro perímetro da área de secção da partícula. SUBRAMAIAN e ARUNACHALAM (1980) propuseram que a esfericidade deveria ser estimada experimentalmente através da correlação de Ergun. Para o caso de suportes comumente reportados na literatura de fotorreatores em leito fluidizado, tal como silica-gel e carvão ativado, os valores de ϕ encontram-se na faixa de 0.70-0.90 (BUEZEK e GELDART, 1986). Em uma abordagem mais prática, a *forma* é um fator corretivo para o tamanho da partícula nas correlações empíricas que representam leitos fixos e fluidizados. Por exemplo, ao se referir a tamanho de partícula, RASE (1990) recomendou utilizar o diâmetro d_V para partículas quase esféricas ($\phi > 0,90$), o produto ϕd_A para partículas irregulares com $\phi > 0,50$ e o diâmetro ponderado $\overline{d_p}$ da Tabela 3-8 quando o leito for composto por partículas de diferentes tamanhos. Especificamente para leitos fluidizados, o diâmetro de *Sauter*, $d_{[3,2]}$, é geralmente o preferido porque dá grande relevância para a área específica das partículas (YANG, 2003).

A atual facilidade de acesso a técnicas de caracterização baseadas em espalhamento de luz pode fornecer o conhecimento da verdadeira distribuição de tamanhos da população de partículas e, por conseguinte, da amplitude da distribuição dos tamanhos. Leitos com distribuição alargada de tamanhos de partículas demonstram continuidade na curva ΔP vs. v, *i.e.*, não há uma v_{mf} clara (SAXENA e VOGEL, 1977), além de uma menor fração de vazios (ε) em condições de leito fixo, dado que as partículas menores preenchem os espaços entre as partículas maiores (KUNII e LEVENSPIEL, 1991). Efeitos exatamente opostos são observados em leitos com distribuição estreita de tamanhos.

A partir dos fatores descritos, cartas como a mostrada na Figura 3-6 são utilizadas para prever o comportamento apresentado por partículas com uma determinada forma, tamanho e densidade. Na Figura 3-6A, tem-se a classificação esperada entre os grupos Geldart em função da densidade ρ_s e do tamanho d_p das partículas que compõem o leito. A maior parte dos processos em leito fluidizado envolve o uso de partículas com comportamento de grupo A, tendo assim diâmetro na região de 30 a 500 µm e densidade na faixa de 500 a 4000 kg m⁻³. Já na Figura 3-6B, a carta é montada a partir de dois número adimensionais, d_p^* e v^* ,calculados através das Equações 3-21 e 3-22, respectivamente. Nessas equações, g é a constante gravitacional, μ a viscosidade do fluido e v, a velocidade de operação do fluido. Na Figura 3-6B também são mostradas as faixas em que se espera encontrar as velocidades mínima de fluidização e terminal das partículas no leito, bem como os regimes de escoamento esperados e suas posições em relação a essas velocidades de operação.

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_f (\rho_s - \rho_f) g}{\mu^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$
 Eq. 3-21

$$v^* = v \left[\frac{{\rho_f}^2}{\mu(\rho_s - \rho_f)g} \right]^{\frac{1}{3}}$$
 Eq. 3-22



Figura 3-6: (A) Classificações Geldart de partículas para ar em condições ambientes. (B) diagrama do regime de escoamento para todas as regiões de contato gás-sólido, desde leitos fixos até o transporte pneumático. As letras C, A, B e D referem-se às classificações Geldart dos sólidos. Fonte: KUNII e LEVENSPIEL (1991).

3.4. Leitos fluidizados e fotocatálise em fase gasosa

3.4.1. Reatores fotocatalíticos em leito fluidizado

Diferentes trabalhos na literatura do campo da fotocatálise utilizaram-se de reatores em leito fluidizado para aplicação do processo. Nesta seção, apresenta-se a coletânea dos resultados publicados na literatura combinando-se os fenômenos de fluidização e fotocatálise. Por consideração à brevidade, limita-se a referenciar aqui apenas aqueles estudos cuja aplicação foi feita em fase gasosa para tratamento de ar contaminado, uma vez que a aplicação em fase líquida foge do escopo desta Tese. Os estudos encontrados em diferentes bases de dados como ISI, SCOPUS, SCIENCE DIRECT, THOMSON estão resumidos na Tabela 3-9. Nesta tabela, informações como o tipo de poluente tratado, volume do reator, consumo de energia etc. também são mostrados. Embora tais trabalhos costumem tratar da aplicação dos reatores em uma faixa extensa de concentrações de entrada C_{0} , resultando em diferentes conversões percentuais X dos poluentes tratados, mostra-se na tabela apenas o maior valor de conversão X_{max} obtido no estudo, junto à concentração de entrada $C_{0,Xmax}$ à qual esta conversão máxima foi relatada. O leitor é convidado a consultar o Apêndice A desta Tese para ter acesso a mais detalhes sobre cada um dos reatores publicados em cada uma dessas referências, bem como ao esclarecimento das considerações feitas para se obterem valores de cada um dos itens elencados na Tabela 3-9.

Quatro *benchmarks* foram calculados para cada um desses estudos com base nos dados publicados. Três desses *benchmarks* foram escolhidos com base no trabalho recentemente publicado por SUNDAR e KANMANI (2020), que propôs uma comparação de diferentes reatores fotocatalíticos baseada na análise de velocidade espacial (*VE*), velocidade espacial fotocatalítica (*VEF*) e taxa de remoção específica (*TRE*), calculados respectivamente pelas Equações 3-23, 3-24 e 3-25 para reatores contínuos.

$$VE (dia^{-1}) = \frac{volume \ processado \ (m^3)}{volume \ de \ reator \ (m^3) \cdot 1 \ dia} = \frac{Q}{V}$$
Eq. 3-23

$$VEF (dia^{-1}kW^{-1}) = \frac{TE (dia^{-1})}{potência da lâmpada (kW)} = \frac{TE}{P}$$
Eq. 3-24

$$TRE \ (mg \ g^{-1} \ h^{-1}) = \frac{vazão \ (m^3 \ h^{-1}) \cdot remoção \ (mg \ m^{-3})}{massa \ de \ fotocalisador \ (g)} = \frac{Q \cdot (C_0 - C)}{m} \qquad \text{Eq. 3-25}$$

O termo VE se refere ao volume de poluente tratado por volume de reator em um

determinado intervalo de tempo, geralmente adotado como 1 dia. Para reatores heterogêneos em batelada, esse valor é assumido como igual à constante ajustada de pseudo-primeira ordem da reação fotocatalítica no reator (SUNDAR e KANMANI, 2020). A VE não faz qualquer referência à conversão do reator em modo contínuo, sendo por isso um parâmetro a ser comparado em reatores cuja capacidade de tratamento seja considerada satisfatória. O TEF, por sua vez, é a VE divida pela potência em kW da lâmpada necessária para operar o reator, sendo assim um benchmark mais específico para o caso da fotocátalise. Já a TRE é uma medida da massa de poluente removida em mg por dosagem de fotocatalisador em gramas em um intervalo de tempo de 1 hora, sendo assim uma medida da eficácia do fotocatalisador quando empregado no processo. Vale ressaltar que reatores que operam com concentrações mais altas de poluente resultam em valores mais altos de TRE e por isso os valores relatados aqui são aqueles calculados a partir da maior concentração empregada nos estudos. No caso da TRE, o cálculo para estudos realizados com reatores em batelada também difere do caso de reatores contínuos, sendo que naqueles o valor é obtido dividindo-se a quantidade poluente abatida pelo tempo de corrida e pela massa de fotocatalisador utilizada. Por fim, apresenta-se aqui um quarto benchmark chamado eficiência fotônica (EF), calculado pela Equação 3-26, para os casos em que os dados publicados permitiram obtê-la. A EF é a razão entre a TRE e a taxa de incidência de fótons no reator, E_pA_I , em Einstein h⁻¹, sendo assim uma medida de quanto cada grama de catalisador e cada Einstein de fótons aproveitados foram capazes de eliminar um miligrama de poluente, refletindo dessa maneira mais o potencial teórico do reator do que seu resultado prático.

$$EF (mg \ g^{-1}Einstein^{-1}) = \frac{TRE \ (mg \ g^{-1} \ h^{-1})}{incidência \ de \ f \ otons \ (Einstein \ h^{-1})} = \frac{TRE}{E_P A_I} \qquad \text{Eq. 3-26}$$

Ao compilar os dados de reatores publicados na literatura e expor os valores calculados desses *benchmarks*, fornece-se aqui uma revisão mais objetiva dos dados, e abrangente o suficiente para apontar quais aspectos de cada publicação devem ser destacados tendo em vista o contexto de reatores na Engenharia Química.

Referência	Poluente	Volume do reator mL	λ/P nm,W	Catalisador	Área superficial específica m ² g ⁻¹	Grupo Geldart	Regime de fluidização	X _{max} /C _{0,Xmax} %, ppmv	VE×10 ⁻³ dia ⁻¹	<i>VEF</i> ×10 ⁻⁶ dia ⁻¹ kW ⁻¹	$\begin{array}{c} TRE \\ mg \ g_{TiO2}^{-1} \\ h^{-1} \end{array}$	<i>EF</i> mg g ⁻¹ Einstein ¹
Dibble e Raupp (1992)	TCE*	4,8	300-500 nm/4 W	TiO ₂ /SiO ₂ 38% TiO ₂	70	В	Borbulhante	100%/ 6 ppmv	96	24,0	2,80	12977
Lim <i>et al.</i> (2000a)	NO	160	254 nm/32 W	TiO ₂ /SiO ₂ 11% TiO ₂	404	A/B	Borbulhante	70%/ 106 ppmv	4,3	0,14	1,08	140,3
Lim <i>et al.</i> (2000b)	NO	160	254 nm/ 32 W	Cuo-TiO ₂ /SiO ₂ 11% TiO ₂ 0,33% CuO	n.i.**	A/B	Borbulhante	75%/ 106 ppmv	4,3	0,14	1,15	150,3
Voronstov <i>et</i> <i>al.</i> (2000)	Acetona	86,0	355 nm/ 8 W	TiO ₂ anatase granulado	327	А	Suave	45%/ 450 ppmv	0,33	0,04	3,85	31812
Lim e Kim (2002), Lim e Kim (2004a)	TCE	710	254 nm/ 48 W	TiO ₂ /SiO ₂ 17% TiO ₂	389	A/B	Borbulhante	78%/ 212 ppmv	7,3	0,15	8,34	110,2
$\begin{array}{c} (2004a) \\ \text{Kim et al.} \\ (2004) \end{array}$	Etanol	2100	350 nm/ 30 W	TiO ₂ /SiO ₂ 11% TiO ₂	462	В	Borbulhante	80%/ 10000 ppmv	0,72	0,02	11,3	160,3
Lim e Kim (2004b)	TCE	710	254 nm/ 48 W	Cuo-TiO ₂ /SiO ₂ 17% TiO ₂ 0.19% CuO	404	A/B	Borbulhante	90%/ 212 ppmv	7,3	0,15	9,41	124,3
Lim e Kim (2005)	TCE	160	254 nm/ 120 W	TiO ₂ /SiO ₂ 23% TiO ₂	462	A/B	Rápido	90%/ 212 ppmv	108	0,90	717	n.c.***
Matsuda e Hatano (2005)	NO	3800	254 nm/ 40 W	TiO ₂ /SiO ₂ 20% TiO ₂	462	А	Rápido	100%/ 5 ppmv	56	1,40	9,00	n.c. ***
Prieto <i>et al.</i> (2007)	Tolueno	836	365 nm/ 40 W	P25 agregado	46	В	Borbulhante	90%/ 70 ppmv	8,6	0,22	0,317	n.c. ***
Zhang e Liao (2007)	Tolueno	350	< 400 nm/ 18 W	TiO ₂ /SiO ₂ 16% TiO ₂	_	A/B	Borbulhante	90%/ 16 ppmv	6,9	0,38	0,724	n.c. ***

Tabela 3-9: Trabalhos publicados envolvendo o uso de fluidização e fotocatálise em fase gasosa simulteaneamente. Detalhes a respeito do procedimentopara se obter os valores de RTE, RTEF, TRE e EF podem ser verificados no Apêndice A.

* Tricloroetileno; ** não informado, *** não calculado, pois os dados publicados foram insuficientes.

Referência	Poluente	Volume do reator mL	λ/P nm, W	Catalisador	Área superficial específica m ² g ⁻¹	Grupo Geldart	Regime de fluidização	X _{max} /C _{0, Xmax} %, ppmv	VE×10 ⁻³ dia ⁻¹	<i>VEF</i> ×10 ⁻⁶ dia ⁻¹ kW ⁻¹	$\begin{array}{c} TRE \\ mg \ g_{TiO2}^{-1} \\ h^{-1} \end{array}$	<i>EF</i> mg g ⁻¹ Einstein ⁻¹
Nelson <i>et al.</i> (2007), Flakker e Muggli (2008)	Metanol	28,0	360 nm/ 96 W	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ 30% TiO ₂	n.i.	А	Borbulhante	2,8%/ 2400 ppmv	38	0,39	1,45	4208
Lim <i>et al.</i> (2008)	Estireno	250	254 nm/ 12 W	P25 em SiO ₂	350	В	Borbulhante	78%/ 300 ppv	4,5	0,37	233	n.c.***
Kuo <i>et al.</i> (2009), Kuo <i>et al.</i> (2011)	Tolueno	520	254 nm/ 15 W	TiO ₂ /CA 13% TiO ₂	748	А	Borbulhante	52%/ 250 ppmv	8,3	0,56	33,9	n.c.***
Geng <i>et al.</i> (2010)	Ciclohexano	200	254 nm/ 25 W	P25	50	Е	Borbulhante	63%/ 26 ppmv	9,7	0,39	0,0456	n.c.***
Park <i>et al.</i> (2011)	BTEX*	1000	352 nm/ 15 W	TiO ₂ /SiO ₂ %TiO ₂ não informada	n.i.**	А	Borbulhante	80%/ 100 ppmv total na mistura	7,7	0,52	n.c.***	n.c.***
Chen <i>et al.</i> (2011)	Tolueno	70,0	365 nm/ 125 W	TiO ₂ - montmorilonita- SiO ₂ 7% TiO ₂ , 1,5% montmorilonita	306	А	Borbulhante	Batelada: 120 min para 100%/0,5 ppmv	0,05	0,0004	0,538	n.c.***
Dashliborun <i>et al.</i> (2013)	Butanona	730	254 nm/ 75 W	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ 17% TiO ₂	n.i.**	В	Borbulhante	100%/ 200 ppmv	3,0	0,04	8,60	n.c.***
Hajaghazadeh <i>et al.</i> (2014)	Butanona	2,0	365 nm/ <i>P</i> não fornecida	PC500 misturado em esferas de vidro	240	А	-	83%/ 250 ppmv	60	n.c.***	219	1203

Tabela 3-9 (continuação): Trabahos publicados envolvendo o uso de fluidização e fotocatálise em fase gasosa simulteaneamente. Detalhes a respeito doprocedimento para se obter os valores de RTE, RTEF, TRE e EF podem ser verificados no Apêndice A.

* Benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno; ** não informado, *** não calculado, pois os dados publicados foram insuficientes.

Referência	Poluente	Volume mL	λ/P nm, W	Catalisador	Área superficial específica m ² g ⁻¹	Grupo Geldart	Regime de fluidização	X _{max} /C _{0, Xmax} %, ppmv	VE×10 ⁻³ dia ⁻¹	<i>VEF</i> ×10 ⁻⁶ dia ⁻¹ kW ⁻¹	$\begin{array}{c} TRE \\ mg \ g_{TiO2}^{-1} \\ h^{-1} \end{array}$	<i>EF</i> mg g ⁻¹ Einstein ⁻¹
Khalizadeh e Fatemi (2016), Mansoubi <i>et</i> <i>al.</i> (2017)	Acetaldeído	4150	185-580 nm/80 W	TiO2 dopado com N e F	47	D	Jorrante	94%/ 1700 ppmv	0,3	0,0043	115	84880
Bueno-Alejo et al. (2019)	<i>N</i> -hexano	2,5	365 nm/ 9 W	P25 em esferas de vidro 2,3% TiO ₂	50	A/B	Borbulhante	95%/ 705 ppmv	58	6,40	893	10833

Tabela 3-9 (continuação): Trabalhos publicados envolvendo o uso de fluidização e fotocatálise em fase gasosa simulteaneamente. Detalhes a respeito doprocedimento para se obter os valores de RTE, RTEF, TRE e EF podem ser verificados no Apêndice A.

O primeiro trabalho publicado no tema data de 1992 (DIBBLE e RAUPP, 1992). Anteriormente, YUE e KHAN (1983) haviam proposto a ideia de um fotorreator de leito fluidizado para a síntese fotocatalítica de amônia. DIBBLE e RAUPP (1992), por sua vez, construíram uma pequena célula fotocatalítica (4,8 mL) preenchida com fotocatalisador TiO_2 suportado em partículas micrométricas de SiO₂ capaz de degradar completamente uma corrente contaminada com 6 ppmv de tricloroetileno (TCE) e velocidade espacial de 96×10³ dia⁻¹. Os autores utilizaram uma composição de *ca*. 40% de TiO₂ nos compósitos. A geometria de reator aplicada pelos autores foi a de um reator plano, irradiado por uma lâmpada UV paralelamente posicionada, como no caso da Figura 3-7A. Como pode ser visto na Tabela 3-9, os resultados obtidos por DIBBLE e RAUPP (1992) revelaram excelentes valores para os benchmarks mesmo em comparação a estudos mais recentes nessa área. É possível argumentar que o valor relativamente alto de VE obtido pelos autores deve-se à baixa concentração de poluente aplicada na corrente de ar tratada (6 ppmv) em relação a estudos posteriores (100 a 1000 ppmv), o que lhes permitiu empregar uma vazão maior mantendo um alto valor de conversão do TCE. De fato, ao aplicarem no mesmo reator uma concentração de 67 ppmv, a conversão obtida foi de 49%. No entanto, os valores de TRE e EF obtidos por DIBBLE e RAUPP (1992) também mostraram-se em magnitude moderada e alta, respectivamente, comparados a vários dos estudos posteriores, indicando que os autores também foram capazes de obter um bom aproveitamento do fotocalisador e dos fótons aplicados no processo. No caso desses dois últimos benchmarks, o fato ilustra bem a dificuldade existente no aumento de escala de reatores fotocatalíticos sem perda no bom aproveitamento dos sólidos e da radiação incidente, justificando a necessidade de trabalhos que explorem o projeto desses reatores especialmente nesse aspecto. É possível observar na Tabela 3-9 que TASBIHI et al. (2011), HAJAGHAZADEH et al. (2014) e BUENO-ALEJO et al. (2019) publicaram dados para os quais os valores calculados de TRE e EF superaram respectivamente 100 mg g_{TiO2}⁻¹ h⁻¹ e 1000 mg g_{TiO2}⁻¹ Einstein⁻¹, sendo que todos esses estudos, assim como o de DIBBLE e RAUPP (1992), tratam da aplicação do processo fotocatalítico em reatores de escala milimétrica ($V \leq 20$ mL).

As publicações de reatores fotocatalíticos de leito fluidizado que seguiram DIBBLE e RAUPP (1992) trouxeram importantes colaborações para o campo de estudo. LIM *et al.* (2000) publicaram o primeiro caso de um reator de leito fluidizado com processo fotocatalítico para aplicação ambiental de tratamento de ar em escala de bancada (V = 160 mL). Os autores demonstraram a possibilidade de utilizar a tecnologia para a decomposição de NO. Além disso, foram os primeiros a aplicar a geometria anular para OFCH em leitos fluidizados, posicionando a lâmpada no centro de dois tubos concêntricos (um de diâmetro menor e outro de diâmetro maior), entre os quais o gás e os sólidos escoavam em contato enquanto irradiados. Uma ilustração dessa geometria é mostrada na Figura 3-7B, junto a

outras já aplicadas para fluidização em reatores fotocatalíticos de fase gasosa. O fotocatalisador empregado por LIM et al. (2000) também foi TiO2 recoberto em suporte micrométrico de SiO₂, no entanto mantiveram a extensa área superficial disponível das partículas de SiO₂ quando comparado ao estudo de DIBBLE e RAUPP (404 vs. 70 m² g⁻¹, respectivamente, pois limitaram o teor de TiO₂ na região de 5 a 25%. Nessa região, os autores encontraram o melhor teor de TiO₂ como 11%, a melhor vazão de operação como aquela equivalente a $2,5v_{mf}$ na região de 0,5 a $5v_{mf}$, além de terem mostrado o crescimento da taxa de reação seguindo uma lei de potência de expoente menor que 1 com o aumento da radiação incidente no leito, um comportamento similar ao observado em reatores de filme de TiO_2 (KIM e HONG, 2002). Esse perfil de aumento é explicado pelo fato de que a aplicação de radiação UV excessiva no leito leva a um aumento na taxa de recombinação de cargas no sítios de TiO₂, o que limita o ganho cinético da reação de OFCH. Como é possível depreender da Tabela 3-9, os benchmarks obtidos em LIM et al. (2000) são menores que aqueles de DIBBLE e RAUPP (1992) em função do aumento de escala do reator. Por outro lado, o aumento de escala permitiu obter uma capacidade de decomposição de contaminante bastante superior, removendo 75% do NO presente em uma corrente de ar com vazão de 0,32 L min⁻¹ e concentração de 106 ppmv quando os compósitos de TiO2/SiO2 foram acoplados com CuO (LIM e KIM, 2000b). Os autores também revelaram que o NO causou o envenamento dos sítios de TiO₂ após ca. 16 horas de experimento contínuo.

No mesmo ano, VORONSTOV et al. (2000) avaliaram um processo fotocatalítico em leito fluidizado auxiliado por vibração mecânica, com o intuito direto de comparar leito fixo e fluidizado em mesmas condições experimentais. Isso é possível pois, ao utilizarem pó granulado de TiO₂ com comportamento de grupo Geldart C, as vibrações mecânicas auxiliaram no rompimento das forças coesivas, fazendo com que uma mesma vazão operasse em leito fluidizado com vibração e em leito fixo sem ela. Os autores também compararam essa configuração com a de filme de TiO₂ recoberto nas paredes do reator. A geometria escolhida pelos autores foi a de um reator tubular com iluminação top-down em leito raso, como ilustrado na Figura 3-7C. O reator fluidizado por vibração resultou em melhor desempenho quando comparado às outras duas montagens, e os valores de TRE e EF calculados a partir dos dados publicados pelos autores refletiram bons resultados (i.e., bom aproveitamento dos sólidos e da radiação). No entanto, como esta montagem permitiu o uso de poucos sólidos no reator, a VE foi comparativamente baixa, em especial considerando a baixa conversão de 45% para uma corrente de acetona de 450 ppmv. Ademais, os autores propuseram modelos de transferência de radiação aplicados com sucesso para o leito fluidizado fotocatalítico e forneceram estimativas conservadoras para a eficiência quântica do processo (supondo que a absorção de um fóton resulta na oxidação de uma molécula de acetona). Além disso, quando o leito fluidizado foi carregado com 150 mg de TiO₂, a eficiência quântica em leito fluidizado superou a máxima atingida para a configuração de filme fixo, com *ca*. 20 mg de TiO₂.



Figura 3-7: Geometrias aplicadas na construção de reatores fotocatalíticos de leito fluidizado para tratamento de ar: (A) plano; (B) tubular com irradiação *top-down* em leito raso; (C) anular com lâmpada centrada; (D) tubular com irradiação lateral em leito profundo; (E) cônico jorrante.

Dois anos após suas primeiras publicações combinando as tecnologias de leito fluidizado e fotocatálise, Tak-Hyoung Lim e Sang-Done Kim continuaram a colaborar com o progresso da área ao publicar resultados no primeiro reator fotocatalítico de leito fluidizado em escala piloto (V = 0,71 L) relatado na literatura (LIM e KIM, 2002; LIM e KIM, 2004a; LIM e KIM 2004b). Novamente, os autores utilizam-se a da geometria anular da Figura 3-7B e como

fotocatalisasdor utilizaram TiO₂ recoberto em partículas micrométricas de SiO₂. Nessas publicações, os autores testaram uma variedade de fatores relacionados à geometria anular. Entre eles, verificaram a vazão ótima de operação e encontraram como sendo a equivalente a $3v_{mf}$ para esse projeto de reator (em relação a 2,5 v_{mf} do projeto anterior). O melhor teor de TiO₂ foi de 14%, em relação a 11% no projeto anterior. Os autores ainda testaram o efeito das composições de O₂ e H₂O na corrente tratada, concluindo que: i) a taxa de degradação de TCE aumentou linearmente e atingiu um plateau quando a concentração de O2 era de 10% na corrente gasosa (efeito do O₂ como armadilha de e⁻ do processo); e ii) a taxa de degradação de TCE diminuiu de 78% para 40% com o aumento da umidade de 0 para 30000 ppmv de H_2O_1 , em função da disputa de sítios de TiO₂ entre o TCE e as moléculas de H₂O. Em um estudo de 2004 (LIM e KIM, 2004a), os autores testaram o efeito da variação do espaço anular entre os tubos concêntricos variando o diâmetro do tubo de diâmetro menor na região entre 25 e 45 mm, o diâmetro maior do ânulo permaneceu fixo em 55 mm (i.e., intervalo anular entre 5 e 15 mm). Nessa faixa, testando-se para velocidades de gás de $0.5v_{mf}$ até $6.0v_{mf}$ (regime borbulhante), os autores concluíram que o melhor espaço anular foi de aproximadamente 8 mm. Nesses testes, os autores demonstraram que por um lado a diminuição do espaço anular menor pode favorecer o funcionamento do reator fotocatalítico em leito fluidizado ao permitir melhor transmissão de radiação, uma vez que as bolhas tocam as duas paredes do reator; por outro lado, o espaço anular menor diminui o volume efetivo do reator. Além disso, os autores mostraram que a variação do espaço anular não resulta em qualquer diferença no resultado do experimento quando o gás escoa a uma velocidade de $0.5v_{mf}$, pois nesse caso a quantidade de catalisador irradiado não é afetada. Assim como VORONSTOV et al. (2000), LIM e KIM (2002) compararam o experimento em leito fluidizado diretamente com o recobrimento de filme fino de TiO₂ no reator anular, e obtiveram melhor desempenho na disposição de leito fluidizado. Com relação aos benchmarks, esses estudos revelaram uma melhora nos valores de VE e TRE mesmo com o aumento de escala em relação ao reator de bancada publicado pelos mesmos autores anteriormente (LIM e KIM, 2000), não obstante os autores terem dobrado a concentração de TCE na corrente de ar tratada, o que ilustra a importância da otimização das condições operacionais do reator de leito fluidizado, especialmente quando aplicado a um processo envolvendo transmissão de radiação.

Tak-Hyoung Lim e Sang-Done Kim foram novamente pioneiros na aplicação de leitos fluidizados fotocatalíticos quando publicaram um estudo inédito em 2005 testando a fluidização em alta velocidade combinado com a oxidação fotocatalítica do TCE (LIM e KIM, 2005). Para esse estudo, os autores optaram por uma geometria tubular com iluminação horizontal, como a da Figura 3-7D. Apesar do volume ser inferior ao do reator anteriormente utilizado em LIM e KIM (2002; 2004a; 2004b), tratou-se também de um reator em escala piloto, uma vez que a altura do reator era duas vezes superior à do anterior (1,2 m *vs.* 0,6 m). Nesse projeto, dispensou-se a geometria anular em favor de uma geometria puramente tubular

Circundada por 15 lâmpadas UV. A recirculação dos sólidos foi feita por um aparato pneumático e o aumento na taxa de recirculação de sólidos melhorou a conversão do processo até valor limite permitido pelo aparato, de 15,3 kg m⁻² s⁻¹. Para este estudo, TiO₂ recoberta em SiO₂ foi utilizada com teor de 23% de TiO₂. Os autores testaram o efeito da vazão no processo dentro de um regime de fluidização rápida, variando-a de 76-100vmf. A melhor vazão encontrada foi de $88v_{mf}$, que correspondeu a 11,9 L min⁻¹, sendo que vazões menores favoreceram menos o grau de mistura do reator e vazões maiores resultaram em tempo insuficiente de contato entre poluente, sólidos e radiação. Os valores benchmark obtidos dos dados publicados por LIM e KIM (2005) são surpreendentes. A montagem de reator publicada pelos autores não só permitiu eliminar 90% do TCE em uma corrente contaminado com 212 ppmv do poluente, como permitiu esse feito com uma velocidade espacial elevada de 108×10^3 dia⁻¹, superando inclusive o valor obtido em DIBBLE e RAUPP (1992). O TRE obtido foi de magnitude 10² a 10³ vezes superior ao obtido em estudos anteriores. A única ressalva a ser feita é que apenas o TEF parece ter sido prejudicado pelo fato de os autores terem se utilizado de 15 lâmpadas iluminando o reator, e talvez resultados tão consistentes quanto esses poderiam ter sido obtidos com menos radiação incidente no reator.

Nesse ponto desta revisão, vale discutir o motivo pelo qual os resultados obtidos por LIM e KIM (2005) impulsionaram tanto o potencial dos reatores fotocatalíticos de leito fluidizado. O primeiro fator a ser mencionado é que reatores de fluidização rápida naturalmente operam com valores de VE comparativamente altos, uma vez que é necessário que a vazão de gás implique em velocidades altas o suficiente para que o catalisador seja arrastado para fora do reator e recirculados para ele constantemente. No entanto, há uma vantagem evidente no regime de fluidização rápida para a cinética da reação fotocatalítica, pois caso o contrário, o baixo tempo de residência associado à alta vazão faria com que a conversão de estado estacionária no reator fosse baixa, o que não se observa. O motivo pelo qual as taxas de reação são favorecidas é que quando operado em regime de fluidização rápida, o reator fica preenchido com partículas fotocatalíticas na integralidade de seu volume. Por exemplo, no estudo publicado pelos mesmos autores para leito borbulhante (LIM e KIM, 2004a), é relatado que a altura do leito fluidizado é de 0,23 m, enquanto que a altura do reator é de 0,60 m. Além disso, KUNII e LEVENSPIEL (1991) relatam através de modelos de escoamento que ε_s em um leito borbulhante em velocidades próximas à v_{mf} é em torno de 45%, enquanto que ε_s estimado para o fotorreator em regime de fluidização rápida de LIM e KIM era de 3%. Esses fatos contrastam claramente a diferença entre os reatores de LIM e KIM (2004b) e LIM e KIM (2005): no primeiro tratou-se de um reator com uma região reativa de alta densidade de sólidos, mas ocupando cerca de um terço da zona reacional e possivelmente com limitações para acesso da radiação incidente; no último, tratou-se de um reator com baixa densidade de sólidos tornando útil todo o volume do reator, possivelmente sem limitações de acesso para a radiação incidente.

A análise dos resultados obtidos desde o reator milimétrico publicado por DIBBLE e RAUPP (1992) até o reator de fluidização em alta velocidade relatado por LIM e KIM (2005) embasa a análise dos resultados de estudos posteriores, que trouxeram mais colaborações com novos compósitos fluidizáveis, diferentes poluentes aplicados no tratamento e outras fontes de radiação UV.

Também em 2005, MATSUDA e HATANO publicaram resultados de experimentos realizados em um reator fotocatalítico de leito fluidizado de alta velocidade em escala piloto, no caso para o tratamento de NO em túneis. Os autores também utilizaram fotocatalisadores à base de TiO₂/SiO₂ com composição 20% de TiO₂. Em constraste com o reator publicado por LIM e KIM (2005), os autores optaram pela geometria anular com lâmpada centralizada, mas o sistema de recirculação de sólidos funcionou de maneira similar. Nesse estudo, os autores utilizaram tubos de diâmetro maior e menor de respectivamente 70 e 50 mm, e altura de 2 m, resultando em um volume total de 3,8 L. Os valores dos benchmarks calculados para os dados de Matsuda e Hatano também destacam-se neste compilado de estudos, mas o TRE mostra-se consideravelmente inferior ao obtido por LIM e KIM (2005). Isso pode ser justificado pelo fato de MATUSA e HATANO (2005) terem trabalhado em condições de degradação total do poluente, mas com uma carga de poluente três vezes menor e uma massa de fotocatalisador seis vezes maior do que a utilizada em LIM e KIM (2005), sugerindo que mais carga poderia ter sido aplicada por MATSUDA e HATANO (2005) mantendo degradação quase total do contaminante. Em todo o caso, os autores foram capazes de purificar completamente uma vazão de 150 L min⁻¹ de ar contaminado com NO, sem detectar quaisquer sinais de perda de atividade em 2 horas de experimento. Além disso, os autores realizaram um estudo inédito de acompanhamento do teor de titânio nos compósitos TiO₂/SiO₂ após horas submetidos ao atrito inerente da operação em leito fluidizado. Os autores concluíram de medidas de microscopia eletrônica de varreadura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) que os compósitos perderam metade da razão Ti/Si na superfície após 2 horas de recirculação, mas que a seção transversal das partículas TiO2/SiO2 permaneceu com a razão Ti/Si inalterada mesmo após 24 horas de recirculação. A perda superficial de TiO₂ não foi o suficiente para afetar o desempenho de degradação de NO ao longo dos testes.

A partir de 2007, os estudos de aplicação desse reator começeram a resultar em publicações dedicadas à degradação de COV aromáticos, da classe dos BTEX (PRIETO *et al.*, 2007; ZHANG e LIAO, 2007). PRIETO *et al.* (2007) trataram correntes contaminadas com tolueno em leito fluidizado borbulhante utilizante partículas de TiO₂ agregadas, com centenas de micrômetros. Os autores identificaram que após 6 horas de operação a coloração dos agregados mudou de branco para marrom escuro, e identificaram a adsorção irreversível de ácido benzóico, benzaldeído e álcool benzílico nos sítios de TiO₂. No entanto, os autores não estudaram a dinâmica de perda de atividade devido a esse processo. Com o intuito de explorar

uma variedade de aspectos nos reatores fotocatalíticos de leito fluidizado, NELSON et al. (2007) e FLAKKER e MUGGLI (2008) utilizaram-se do mesmo aparato, um reator de escala milimétrica com V = 28 mL e geometria tubular com irradiação paralela, similar à da Figura 3-7D. Os autores comparam a eficiência de TiO₂ suportado em γ -Al₂O₃ (30% TiO₂) quando comparado com TiO₂ puro, tanto na forma de nanopartículas de P25 quanto cristalizado em tamanho micrométrico na fase anatase, em todos os casos com e sem o auxílio de vibração mecânica na fluidização e ainda com e sem o auxílio de misturadores estáticos. Os autores chegaram à mesma conclusão que VORONSTOV et al. (2000) de que a vibração mecânica favorece a reação em leito fluidizado para o TiO₂ puro em pó, com forças relevantes de coesão. No entanto, NELSON et al. (2007) mostraram que a vibração tem pouco efeito quando utilizada para auxiliar partículas com boa qualidade de fluidização, como o TiO2 suportado em γ-Al₂O₃ e o TiO₂ cristalizado. O mesmo pôde ser afirmado para a utilização de misturadores estáticos. Dentre os três fotocatalisadores testados, o TiO₂/γ-Al₂O₃ apresentou consistentemente os melhores resultados no reator. Os autores argumentam que, como a qualidade de fluidização foi favorecida em todos os casos, os resultados são explicados em função da maior área superficial disponível em fotocatalisadores de TiO2 suportado como o TiO_2/γ -Al₂O₃. Os autores ainda verificaram os efeitos do tamanho das partículas no leito (< 75 $\mu m vs > 180 \mu m$), da umidade relativa (2% vs. 100%) e da vazão (740 mL min⁻¹ vs. 860 mL min⁻¹), não apenas na taxa de reação, mas também na taxa de perda de partículas de TiO₂/ γ -Al₂O₃ do leito fluidizado pelo processo combinado de atrito e arraste de partículas (FLAKKER e MUGGLI, 2008). Dentre os fatores muito fortes encontrado pelos autores, destacam-se: a faixa alta de umidade reduziu à metade a taxa de perda de sólidos; o aumento da vazão aumentou consideravelmente a perda de sólidos. É relevante mencionar também que o tamanho das partículas não apresentou efeito relevante sobre a taxa de perda de sólidos do leito. Os resultados publicados por FLAKKER e MUGGLI (2008) sugerem que o mecanismo de perda de partículas em fotorreatores leitos fluidizados borbulhantes é causado muito mais pela formação de finos provenientes do atrito (intensificado pela velocidade do gás e atenuado pela umidade) do que pelo próprio arraste de partículas micrométricas.

Enriquecendo a literatura de poluentes aromáticos tratados em leitos fluidizados fotocatalíticos, LIM *et al.* (2008) observaram remoção de 78% do estireno de uma corrente contaminada com 300 ppmv com um *VE* de $4,5 \times 10^3$ dia⁻¹, utilizando TiO₂/SiO₂ como fotocatalisador, e também perceberam o processo de envenenamento dos sítios de TiO₂ com benzaldeído. KUO *et al.* (2009), por outro lado, voltaram a testar o processo para remoção de tolueno, mas utilizaram-se de fotocatalisadores de TiO₂ impregnado em carvão ativado (TiO₂/CA), com 13% de TiO₂ em massa. Em termos de condições operacionais, esse trabalho assemelha-se ao de LIM e KIM (2004b), e é possível observar que as partículas de TiO₂/CA, por sua elevada área superficial, foi capaz de operar durante 120 minutos com eliminação maior que

90% do tolueno da corrente de ar em um processo de adsorção combinado com oxidação, enquanto a superfície dos suportes de CA não se encontrava saturada de tolueno, um tempo em torno de 50% maior do que o processo puramente adsortivo como CA.

A partir dos anos 2010, trabalhos focados na aplicação de tecnologia de fotorreatores de leito fluidizado para o tratamento simultâneo de diferentes COV começaram a surgir. PARK *et al.* (2011) foram os primeiros em aplicá-la para degradação simultânea dos quatro componentes BTEX. Foi possível observar que enquanto xileno e etil-benzeno foram preferencialmente eliminados de uma corrente de concentração total de 100 ppmv com *VE* $7,7\times10^3$ dia⁻¹, a degradação de benzeno e tolueno permaneceu em torno de 70%. Já para uma situação similar, mas com concentração total de entrada de 100 ppbv, os quatro componentes BTEX foram totalmente eliminados. Os resultados revelaram a limitação adsortiva do processo fotocatalítico, de modo que quando há carga de poluição que excede a capacidade de tratamento do reator, os sítios dedicam-se a eliminar os componentes com maior afinidade de adsorção, sendo ela xileno e etil-benzeno > tolueno > benzeno para o caso dos BTEX. Exatamente o mesmo comportamento foi observado por CHEN *et al.* (2011) na eliminação simultânea de tolueno, etanotiol e acetato de etila em um fotorreator de letio fluidizado. No caso desse trabalho, a afinidade observada com fotocatalisadores TiO₂/SiO₂/montmorilonita foi etanotiol > acetato de etila > tolueno.

DASHLIBORUN et al. (2013) e HAJAGHAZADEH et al. (2014) trataram da oxidação de butanona em correntes de ar contaminado em concentrações por volta de 200 ppmv. Os autores obtiveram degradação total para uma VE de $3,0\times10^3$ dia⁻¹ utilizando partículas de TiO₂/γ-Al₂O₃ (17% TiO₂), o que não denota valores reveladores desse benchmark em relação aos outros estudos com dimensões de reator e condições de operação similares. Não obstante, os autores foram pioneiros em aplicar um modelo não ideal de escoamento em leito fluidizado para prever os resultados do fotorreator em leito fluidizado. HAJAGHAZADEH et al. (2014) trouxeram uma estratégia diferente de utilização do TiO2 na fluidização. Pó do fotocatalisador foi misturado em esferas de vidro e fluidizado em contato com elas, de modo a aproveitar-se do espalhamento da radiação promovido pelas esferas para aumentar o contato entre radiação, fotocatalisador e poluente. Os autores eliminaram 83% da butanona contida em uma corrente com concentração de entrada de 250 ppmv com uma VE superior à maioria dos outros estudos, de 60×10^3 dia⁻¹. Devido à pouca massa de TiO₂ necessária, os valores de *TRE* e *EF* obtidos desse estudo foram comparativamente altos, alcançando a mesma ordem de grandeza dos observados para o reator de leito fluidizado de alta velocidade publicado por LIM e KIM (2005). No entanto, deve ser ressaltado que esse estudo foi realizado em um reator de dimensões milimétricas (V = 2,0 mL), e as consequências do aumento de escala dessa estratégia de aplicação do TiO₂ ainda devem ser mais bem exploradas.

Neste ponto desta revisão, aponta-se um compêndio dos resultados publicados na literatura até aqui discutidos. Os valores de EF mostram-se claramente mais altos para os estudos realizados em reatores sem aumento de escala, geralmente com volumes na ordem de mililitros. Isso ocorre pois nesses reatores os fótons tem maior facilidade de entrar em contato com a integridade de fotocatalisadores aplicados no reator. Por outro lado, o TRE mostra-se maior nos trabalhos que desenvolveram estratégias para que menor quantidade de fotocatalisador na forma de TiO₂ fosse aplicado no reator de forma mais homogênea por todo o seu volume irradiado, como é o caso de LIM e KIM (2005), LIM et al. (2008) e HAJAGHAZADEH et al. (2014). Esse também deveria ser o caso para os resultados de MATSUDA e HATANO (2005), caso os autores tivessem aplicado uma maior concentração de entrada nas correntes tratadas no reator. As VE, por sua vez, são o resultado prático da aplicação dos reatores para o caso proposto pelos autores, e devem sempre ser lidos no contexto da concentração inicial empregada. É evidente que reatores que trataram correntes de concentrações de entrada menores puderam ter valores de VE mais altos, mantendo-se níveis aceitáveis de conversão. Ainda assim, reatores que pontuaram nas faixas de magnitude relativamente mais altas de EF e TRE, ou de um desses dois indicadores, demonstram a possibilidade de trabalhar com VE maiores, como foi o caso de DIBBLE e RAUPP (1992), LIM e KIM (2005), MATSUDA e HATANO (2005) e HAJAGHAZADEH et al. (2014).

Os últimos estudos mais recentemente publicados com a combinação de tecnologias aqui tratada trouxeram novidades interessantes do ponto de vista de engenharia de fotorreatores para tratamento de ar. KHALIZADEH e FATEMI (2016) e MANSOUBI et al. (2017) ambos utilizaram-se do mesmo aparato para verificar a possibilidade de aplicar a OFCH em leito fluidizado jorrante em um reator cônico para degradação de acetaldeído. O reator foi construído em escala piloto, com V > 4 L. Os autores utilizaram-se de partículas de TiO₂ sintetizadas e peneiradas, dopadas com flúor e nitrogênio, que mostraram desempenho superior quando comparadas ao TiO2 não dopado e ao TiO2 dopado apenas com um dos nãometais. Vale ressaltar que as partículas de TiO₂ sintetizadas foram classificadas para uma faixa de tamanho próxima a 250 µm e, de acordo com a Figura 3-6A, deveriam apresentar comportamento de Grupo Geldart B. No entanto, a construção cônica do reator empregada pelos autores, com velocidade decrescente do fundo para o topo do leito, fez com que o comportamento aproximasse-se do observado em um leito de grupo Geldart D (jorros). Os autores utilizaram-se dessa estratégia para fazer com que as partículas atingissem maiores alturas ao espalharem-se pelo reator cônico, gerando uma distribuição mais homogênea do fotocatalisador no volume irradiado e, por conseguinte, se utilizando de menos massa de fotocatalisador. O resultado calculado para o TRE foi relativamente alto, de 115 mg g_{TiO2}⁻¹ h⁻¹, reforçando os bons valores obtidos quando há a preocupação por parte dos autores com uma melhor distribuição do fotocatalisador na integridade do volume de reator. O valor de *EF* foi o maior dentre todos os calculados nesta revisão, de $8,4 \times 10^4$ mg g_{TiO2}⁻¹ Einstein⁻¹, sendo uma ordem de grandeza maior que aquela dos valores obtidos em reatores milimétricos, o que pode ser justificado pelo uso de radiação visível (fótons de menor energia). Seria interessante poder comparar o valor de *EF* com o dos dados obtidos por LIM e KIM (2005) e MATSUDA e HATANO (2005) nos fotorreatores fluidizados em alta velocidade, mas nenhum desses trabalhos relatou os valores de intensidade de irradiação nos seus reatores, o que impossibilitou o cálculo. Finalmente, a *VE* obtida dos estudos de KHALIZADEH e FATEMI (2016) foi relativamente baixo, de $0,3 \times 10^3$ dia⁻¹, mas deve-se contextualizar que as concentrações de entrada de acetaldeído empregadas foram muito altas (1700 ppmv) em relação à maioria dos estudos publicados na literatura. MANSOUBI *et al.* (2017) ainda compararam o leito jorrante com uma geometria de reator tubular com iluminação *top-down*, de modo similar a VORONSTOV *et al.* (2000), e atestaram os melhores resultados obtidos para a geometria cônica.

No mais recente estudo publicado na área até o início da redação desta Tese, BUENO-ALEJO et al. (2019) dedicaram-se a explorar um fotorreator fluidizado milimétrico trabalhando em condições de alto fluxo de fótons no leito fluidizado. Para efeito comparativo, Hajaghazadeh et al. (2014) utilizaram-se de um fotorreator de V = 2.0 mL com TiO₂ misturado em esferas de vidro e um $E_P = 90$ mW cm⁻² para a oxidação de butanona; BUENO-ALEJO et al. (2019), por sua vez, utilizaram-se de um fotorreator de V = 2.5 mL com TiO₂ recoberto em esferas de vidro e $E_p = 1500 \text{ mW cm}^{-2}$ para oxidação de *n*-hexano. Esse último estudo resultou em valores de benchmarks superiores, mesmo sendo consenso na área que o tratamento de COV não oxigenados seja mais dificultoso nos sítios ativos Ti-OH (CHEN et al., 2011). Os resultados de BUENO-ALEJO et al. (2019) sugerem que uma maior densidade da radiação aplicada ao fotorreator pode ser um outro aspecto importante para melhorar o contato entre os fótons e o fotocatalisador, embora questões relacionadas à temperatura de operação devam ser considerados. Ainda, o excelente valor de TEF obtido a partir dos resultados de BUENO-ALEJO et al. (2019), de 6,4×106 kW-1 dia-1, quando comparado aos outros estudos, sugere a importância de se migrar a fonte de radiação de lâmpadas fluorescentes para LEDs.

3.4.2. Comparação com outro tipos de fotorreatores usualmente empregados

A Tabela 3-10 mostra resultados dos mesmos *benchmarks* estabelecidos na revisão de reatores fotocatalíticos de leito fluidizado calculados para outros tipos de reatores fotocatalíticos. Os reatores fotocatalíticos trazidos foram mencionados na revisão geral publicada por BOYJOO *et al.* (2017): reatores anulares revestidos, reatores de leito empacotado, reatores de pratos planos, reatores monolíticos e microrreatores. Os estudos referenciados na Tabela 3-10 são de publicações impactantes no campo dos reatores

fotocatalíticos e em todos eles o objetivo principal da publicação era voltado à melhoria da capacidade de tratamento no reator. A Tabela 3-10 ainda divide os reatores estudados em três ordens de grandeza de volume, tornando a comparação entre eles mais adequada.

Referência	Tipo de reator	Poluente	Volume do reator mL	λ/ <i>P</i> nm, W	Catalisador	Área m² g-1	Xmax/C0, Xmax %, ppmv	<i>VE</i> ×10 ⁻³ dia ⁻¹	<i>VEF</i> ×10 ⁻⁶ dia ⁻¹ kW ⁻¹	TRE mg g _{TiO2} -1 h ⁻¹	EF mg g ⁻¹ Einstein ⁻¹
<i>V</i> entre 100 mL e 1000 mL											
Alberici e Jardim (1997)	Anular revestido	TCE*	405	254 nm/ 30 W	TiO ₂ P25	50	99%/ 506 ppmv	1,1	0,036	14,2	147,7
Palau <i>et al.</i> (2011)	Leito empacotado	Tolueno	120	254 nm/ 36 W	TiO ₂ P25	50	70%/ 100 ppmv	14,4	0,40	6,3	42,2
Monteiro <i>et</i> <i>al.</i> (2015)	Canais monolíticos	N-decano	220	280-400 nm/ simulação solar	TiO ₂ PC500	345	90%/ 71 ppmv	2,0	n.c. ^{***}	189	1930
Lim e Kim (2004b)	Leito fluidizado borbulhante	TCE	710	254 nm/ 48 W	CuO- TiO ₂ /SiO ₂	404	90%/ 212 ppmv	7,3	0,15	9,4	124,3
Lim e Kim (2005)	Leito fluidizado de alta velocidade	TCE	160	254 nm/ 120 W	TiO ₂ /SiO ₂	462	90%/ 212 ppmv	107	0,90	717	n.c.***
				Vm	enor que 100 m	L					
Ibhadon <i>et al.</i> (2007)	Leito empacotado	Tolueno	40	350 nm/ 60 W	TiO ₂ P25	n.i.**	95%/ 25000 ppmv	0,14	0,0024	2,1	181
Costa-Filho <i>et al.</i> (2017)	Microrreator	N-decano	23	280-400 nm/ simulação solar	TiO ₂ P25	55	21%/ 420 ppmv	14,1	n.c. ^{***}	91	2091
Nelson <i>et al.</i> (2007)	Leito fluidizado borbulhante	Metanol	28	360 nm/ 96 W	TiO ₂ /Al ₂ O ₃	n.i.**	2,8%/ 2400 ppmv	38	0,39	1,45	4208
V maior que 1000 mL											
Passalia <i>et al.</i> (2011)	Prato revestido	Formaldeído	1830	355 nm/ 150 W	TiO ₂	55	96%/ 21,4 ppmv	2,8	0,018	0,85	14,4
Khalizadeh e Fatemi (2016)	Leito fluidizado jorrante	Acetaldeído	4150	185-580 nm/ A 80 W	TiO ₂ dopado com N e F	47	94%/1700 ppmv	0,3	0,0043	115	84880

Tabela 3-10: Resumo sobre os trabalhos publicados envolvendo o uso de outros tipos de reatores. Detalhes sobre os cálculos dos *benchmarks*podem ser verificados nos Apêndice A. Para comparação, os trabalhos marcados em cinza foram realizados em RFLF.

* Tricloroetileno; ** não informado, *** não calculado, pois os dados publicados foram insuficientes.

As configurações alternativas citadas aqui estão ilustradas na Figura 3-8. Similar à geometria anular em leito fluidizado, é possível utilizar-se da mesma geometria revestindo o TiO₂ nas paredes do cilindro anular de diâmetro maior, como mostrado na Figura 3-8A. Essa técnica de revestimento pode ser executada por spray, com posterior secagem da pesta revestida. Essa geometria foi aplicada recorrentemente para fotocatálise em fase gasosa, como em ALBERICI e JARDIM (1997) e ROCHETTO e TOMAZ (2015). Em um estudo pioneiro na área, ALBERICI e JARDIM (1997) mostraram a possibilidade de oxidação fotocatalítica de uma grande variedade de COV por oxidação fotocatalítica em fase gasosa. Na Tabela 3-10, pode-se comparar os resultados obtidos em ALBERICI e JARDIM (1997) com os obtidos por LIM e KIM (2004b), posicionado logo abaixo na tabela, devido à similaridade na geometria e nas dimensão dos dois reatores e ao fato de possuírem dados para um mesmo poluente. É imediato notar que a magnitude de TRE e EF permanenceu na mesma faixa nessa comparação, enquanto que a VE aponta para uma vantagem no reator de leito fluidizado. A proximidade entre os valores mostra que as configurações anular com TiO₂ revestido e anular de leito borbulhante são similares em relação ao desempenho do processo, especialmente quando a espessura do ânulo é estreita, e o volume desperdiçado pela configuração com TiO₂ revestido diminui. Nesse cenário, ambas as configurações possuem TiO2 em contato com o poluente e a radiação ao longo de todo o canal anular estreito. A vantagem em VE observada para um reator de leito fluidizado se dá pois para esse tipo de reator o aumento da vazão é vantajoso ao favorecer penetração da radiação ao longo do leito (DASHLIBORUN et al., 2013), efeito ausente no caso dos reatores anulares revestidos.

Alternativamente, a oxidação fotocatalítica pode se dar ao escoar o ar contaminado através dos recheios de um leito empacotado revestido com TiO₂. Nesse caso, é essencial que o recheio seja constituído de um material que permita a transmissão e espalhamento da radiação no leito (PALAU et al., 2011). A geometria do reator pode ser anular ou tubular, como mostrado na Figura 3-8B. PALAU et al. (2011) estudaram essa confirguração de reator com construção em geometria anular e ânulo preenchido com fibra de vidro revestida com TiO₂. Os autores foram capazes de tratar completamente uma corrente de ar contaminada com 100 ppmv de tolueno com VE de $14,4\times10^3$ dia⁻¹. É possível observar o valor de EF de 42,2 mg g_{TiO2}⁻¹ Einstein⁻¹, uma ordem de inferior aos calculados para os reatores anulares revestido (ALBERICI e JARDIM, 1997), de 147,7 mg g_{TiO2}⁻¹ Einstein⁻¹, e de leito fluidizado borbulhante (LIM e KIM, 2004b), de 124,3 mg g_{TiO2}⁻¹ Einstein⁻¹. É esperado que os reatores empactoados possuam um aproveitamento menos efetivo dos fótons que as outras duas geometrias mencionadas, uma vez que o reator de leito empacotado implica no bloqueio da penetração dos fótons em alguma medida. IBHADON et al (2007) publicaram resultados em um reator tubular estreito (D = 3 cm) de leito empacotado irradiado por 4 lâmpadas UV ao seu redor, e é possível observar que o EF calculado de 181 mg g_{TiO2}^{-1} Einsten⁻¹, também para resultados de degradação de tolueno, foi maior nesse caso, equiparando-se ao valor calculado para os reatores anular revestido e de leito fluidizado borbulhante. Apesar das desvantegens em *EF* devido às interferências bruscas no campo de radiação, os reatores de leito empacotado podem trabalhar com valores de *VE* mais altos que reatores anulares revestidos e de leito fluidizado borbulhante, como mostra o valor de $14,4\times10^3$ dia⁻¹ obtido em PALAU *et al.* (2011), uma vez que essa configuração permite uma elevada densidade de catalisador no volume irradiado do reator (BOYJOO *et al.*, 2017).



Figura 3-8: Geometrias alternativas à do reator fotocatalítico de leito fluidizado para tratamento de ar: (A) anular revestido; (B) de leito empacotado; (C) de pratos planos revestidos; (D) de canais monolíticos; (E) microrreatores.

Reatores de pratos planos usualmente não são utilizados de maneira comercial, sendo preferidos para a realização de estudos cinéticos da fotocatálise em experimentos

laboratoriais, uma vez que permitem o conhecimento preciso da área de catalisador irradiada (BOYJOO et al., 2017). Ainda assim, PASSALIA et al (2011) publicaram uma configuração de pratos planos inclinados voltada à aplicação prática, ilustrada na Figura 3-8C. Nessa configuração, o ar escoava em zig-zag através dos canais formados por esses pratos, que puderam ser irradiados com lâmpadas UV de ambos os lados. Apesar desse reator ter sido utilizado para consistentemente eliminar inteiramente 21 ppmv do formaldeído contido em uma corrente gasosa, com VE de 2,8×10³ dia⁻¹, os valores calculados para os benchmarks a partir dos dados publicados pelos autores foram comparativamente baixos em relação aos estudos aqui revisados. Uma construção de reator amplamente empregada no campo de catálise é a de um sistema composto por canais monolíticos, usualmente em forma de colméia, através dos quais o fluido reacional escoa. Essa construção pode ser empregada para um reator fotocatalítico, como ilustrado na Figura 3-8D, fazendo-se necessário que o material utilizado para construção dos canais monolíticos favoreça a transmissão de radiação, ou que a tranmissão seja auxiliada pelo uso de fibras óticas (TABOADA et al., 2014). MONTEIRO et al. (2015) empregaram essa disposição para um reator fotocatalítico utilizando canais monolíticos de acetato de celulose revestidos com TiO₂ PC500, irradiado por um simulador solar de alta intensidade junto a um coletor parabólico polido. Os dados publicados pelos autores forneceram valores para os quais os TRE e EF calculados foram relativamente altos, com ordem de grandeza similar à de leito fluidizado de alta velocidade (LIM e KIM, 2005), o que reforça que ao utilizar-se da construção e de materiais que favoreçam a transmissão de radiação UV nos canais fotocatalíticos, esse reator apresenta elevada densidade de área catalítica por volume (m² m⁻³), resultando em elevadas taxas de reação. Feita a ressalva de que o *n*-decano é um poluente de difícil tratamento por OFCH, com cinética de 5 a 10 vezes mais lenta que outros COV (ROCHETTO e TOMAZ, 2015), o valor VE do reator monolítico de MONTEIRO et al. (2015), de 2,0×10-3 dia-1, foi consideravelmente inferior àquele obtido em LIM e KIM (2005), o que deriva da melhora notável que reatores de leito fluidizado apresentam em termos de distribuição homogênea do fotocatalisador e da radiação quando operam em alta velocidade.

Finalmente, é bem fundamentada na literatura de engenharia de reatores a intensificação de processos promovida pelo emprego de micrroreatores, cuja estratégia de aplicação em escala consiste na utilização de um número definido de módulos em série ou paralelo em vez do aumento de volume (BOYJOO *et al.*, 2017). O microrteator projetado para o estudo publicado por COSTA-FILHO *et al.* (2017) é um exemplo de como essa estratégia pode ser aplicada no campo da fotocatálise, e uma ilustração esquemática do dispositivo é mostrada na Figura 3-8E. Segundo a descrição dos próprios autores, o reator consistiu de alternar o escoamento entre canais microestruturados e câmaras mesoestruturadas, objetivando reduzir as limitações de transferência de massa e maximizar o contato entre poluente, fotocatalisador e radiação no microreator. O fotocatalisador de TiO₂ foi revestido na janela superior do reator,

de modo que o ar escoasse paralelo ao filme enquanto este era irradiado por trás. Foi possível eliminar 21% do *n*-decano contido em uma corrente de ar de 420 ppmv com *VE* de 14,1×10⁻³ dia⁻¹, indicando a necessidade de mais módulos para o tratamento completo da corrente de ar. No entanto, mesmo com esse valor razoável para o *VE*, os valores de *TRE* e *EF*, respectivamente de 91 mg g_{TiO2}^{-1} h⁻¹ e 2091 mg g_{TiO2}^{-1} Einstein⁻¹, foram comparativamente altos. Quando comparado com um reator de leito fluidizado de dimensões similares, como é o caso de NELSON *et al.* (2007), as magnitudes similares de *EF* indicam um aproveitamento satisfatório da radiação UV fornecida ao reator em ambos os casos, mas a magnitude consideravelmente maior de *TRE* do microreator sugere que a configuração foi mais eficiente no aproveitamento do fotocatalisador utilizado.

De modo holístico, as comparações dadas na Tabela 3-10 sugerem que os reatores fotocatalíticos de leito fluidizado em alta velocidade como LIM e KIM (2005) e MATSUDA e HATANO (2005) são competitivos em relação a todos os *benchmarks* mencionados mesmo quando comparados a conceitos mais recentes da engenharia de reatores como os canais monolíticos e os microreatores. A mesma observação é válida para a configuração de reator fluidizado de leito jorrante publicada por KHALIZADEH e FATEMI (2016). De todos os estudos aqui revisados e da comparação entre os resultados neles obtidos, é possível afirmar que para o bom desempenho do reator fotocatalítico é essencial que haja distribuição mais homogênea do fotocatalisador e da radiação UV em todo o volume do reator. Ademais, os reatores fotocatalíticos de leito fluidizado se destacam por tenderem a esse comportamento quando as vazões empregadas no reator são maiores, fazendo com que possam operar com valores relativamente altos de *VE*.

4. METODOLOGIA GERAL

Esta Tese é composta por um capítulo de resultados que engloba quatro diferentes subcapítulos com o objetivo de trazer avanços no campo da engenharia de reatores fotocatalíticos de leito fluidizado (RFLF). Cada um desses subcapítulos conta com procedimentos particulares visando a um objetivo específico, diferenciando-se em especial quanto ao método de síntese e caracterização do fotocatalisador utilizado. No entanto, todos o resultados desta Tese foram obtidos em uma mesma unidade experimental, equipada com o mesmo reator e utilizando-se dos mesmos métodos analíticos. A unidade, o reator e os métodos analíticos estão descritos aqui.

4.1. Unidade experimental

A unidade construída para realização de todos os experimentos desta Tese foi equipada de modo a permitir a geração estável de uma corrente de ar contaminada com concentração de poluente e umidade controladas, além de forneceder a medida dessas variáveis e direcionar a corrente de ar para tratamento no reator fotocatalítico de leito fluidizado (RFLF). Essa unidade e o reator foram construídos no âmbito do projeto Ecoplas Equipamentos Industriais Ltda. (projeto PIPE/FAPESP 2016/00953-6), cujo estabelecimento e conclusão se deran em paralelo a esta Tese. O RFLF e a unidade de experimentos estão ilustrados na Figura 4-1. O RFLF consistiu de um tubo de borossilicato de diâmetro interno de 50 mm (Dmenor) e um tubo de quartzo concêntrico, de diâmetro externo (D_{maior}) de 30 mm, no interior do qual uma lâmpada germicida UVC 75 W (TUV364PTHO, Phillips) foi posicionada. A altura do conjunto (h) era de 850 mm e a emissão da lâmpada era monocromática com pico estreito de 254 nm, como mostrado no espectro de emissão da Figura 4-1, obtido por um radiômetro SPR4002 (Luzchem) posicionado a 30 cm da lâmpada. A taxa de incidência de fótons no reator (E_PA_I) foi estimada por actinometria do ferrioxalato de potássio em fase aquosa, de acordo com Braun et al. (1991), resultando em um valor de 1,8 Einstein h⁻¹. Considerando-se a área de incidência (A_I) como toda a área lateral do tubo de quartzo diâmetro D_{menor} , essa taxa de incidência de fótons equivale a um fluxo de radiação (E_P) de 290 mW cm⁻², calculado pelas Equações 4-1 e 4-2, em que $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de Avogrado e $\hbar = 6.62 \times 10^{-34}$ m² kg s⁻¹ é a constante de Planck, sendo $c = 3 \times 10^8$ m s⁻¹ a velocidade da luz no vácuo. Esse fluxo de radiação pode ser considerado alto quando comparado à literatura dos fotorreatores de geometria anular com lâmpada centrada, já que os reatores publicados com essa geometria e de dimensões similares relataram valores de 8,5 mW cm⁻² em LIM e KIM (2004a; 2004b) e 7,0 mW cm⁻² em KIM et al. (2005). Dentre os estudos revisados, o fluxo de radiação empregado aqui aproxima-se em ordem de magnitude daquele informado por HAJAGHADAZEH et al. (2014) (≅90 mW cm⁻²), mas não pode ser considerado como um reator com alta densidade de radiação UV como aquele de BUENO-ALEJO et al. (2019), que empregou 15000 mW cm⁻². Essas informações estão resumidas na Tabela 4-1.

$$E_{f\acute{o}ton}[J\ mol^{-1}] = \frac{\hbar c}{\lambda}$$
 Eq. 4.1

$$E_P[mW \ cm^{-2}] = 10^{-3} \cdot E_P(Einsten \ s^{-1}) \frac{N_A E_{foton}}{A_I}$$
 Eq. 4.2



/

Figura 4-1: Irradiância espectral da lâmpada TUV364PTHO, com potência nominal de 75 W, medida a 30 cm da lâmpada.

A construção reator foi feita de modo a possibilitar o estudo da fotocatálise em leito fluidizado nos vários regimes de fluidização mencionados na sessão de revisão da bibliografia, especialmente os regimes de alta velocidade (turbulento, rápido e transporte pneumático), uma vez que naquela seção concluiu-se que foram os que forneceram resultados mais promissores. Por esse motivo, o reator conta com um reservatório de sólidos, uma rosca de transporte de sólidos e um ciclone para captação e recirculação dos sólidos, cujas dimensões estão detalhadas na Tabela 4-1. Optou-se por um sistema de recirculação mecânica dos sólidos, em vez da recirculação pneumática como publicado em MATSUDA e HATANO (2005) e LIM e KIM (2005), para que o trabalho aqui realizado explorasse um sistema inédito no campo dos reatores fotocatalíticos. Alimentou-se a unidade de reação com ar fornecido por um compressor CRMP754T0060 (6200 mm H2O, Ideal). A vazão de alimentação do reator, Q, foi ajustada com o auxílio de dois rotâmetros, um TRV-310-A (Tecnofluid) para vazões entre 0 e 25 L min⁻¹, e um TRV-310-B (Tecnofluid) para vazões entre 23 e 70 L min⁻¹. Durante toda a duração do experimento, a umidade relativa do ar alimentado ao reator foi monitorada por um termohigrômetro ITHT2210 (Instrutemp) e mantida constante com o auxílio de um ramal acoplado a um borbulhador de água. A concentração de poluente foi

controlada medindo-se a vazão de um ramal ligado a um borbulhador contendo o COV em fase líquida com o auxílio de um medidor de vazão mássica FMA-A2305 (Omega). Mediu-se essa concentração na entrada e na saída do reator com um cromatógrafo a gás GC-PID/TID (Meta) conectado em linha com o reator, utilizando-se de um relé de válvulas MSU-8V4S-RS48 (Meta) programado para revezar entre os dois pontos de medida. A Tabela 4-2 detalha as variáveis de operação do RFLF, junto ao intervalo de valores que os equipamentos utilizados permitem atingir, e a Tabela 4-3 informa as variáveis monitoradas durante a operação, que permitem verificar o estabelecimento do estado estacionário e o desempenho do reator na operação estabelecida.

RFLF anular	
Ânulo irradiado	
Material	vidro
Cilindro de borossilicato de diâmetro maior (d_{maior} , mm)	50
Cilindro de quartzo de diâmetro menor (<i>d_{menor}</i> , mm)	30
Altura dos cilindros (<i>h</i> , mm)	850
Volume total (mL)	1070
Modelo da lâmpada	TUV364PTHO
Potência nominal (W)	75
Fluxo de radiação (E_P , mW cm ⁻²)	290
Ciclone	
Material	vidro
Diâmetro da câmara (mm)	70
Altura da câmara (mm)	220
Diâmetro de recolhimento da base cônica (mm)	13
Altura do cone (mm)	220
Ângulo do cone	24°
Reservatório	
Material	vidro
Volume (mL)	250
Rosca transportadora	
Material	teflon
Diâmetro (mm)	30
Motor	
Modelo	DCH10
Potência	100 W

Tabela 4-1: Características do equipamento experimental

Variável	Sín	nbolo	Intervalo de valores
Vazão do gás	Q	L min ⁻¹	0,5 a 70
Massa total de fotocatalisador	m_T	g	0 a 520
Velocidade da rosca transportadora	Vrt	RPM	30-120
Conc. de entrada	C_0	mg m ⁻³	3-3000

 Tabela 4-2: Variáveis de operação do reator e faixa de valores permitidas pelos equipamentos utilizados.

Tabela 4-3: Variáveis monitora	das durantes os ens	saios no reator e f	frequência de coleta.
--	---------------------	---------------------	-----------------------

Variável	Síml	olo	Frequência de coleta de amostra			
Concentração de entrada	C_0	mg m ⁻³	1 a cada 2-7 min			
Concentração de saída	С	mg m ⁻³	1 a cada 2-7 min			
Queda de pressão do ânulo irradiado	ΔP	Pa	1 a cada 3 segundos			
Umidade relativa	U_r	%	1 a cada 3 segundos			
Temperatura do ar	Т	°C	1 a cada 3 segundos			

Em todos os experimentos, a lâmpada UVC só foi acionada ulteriormente ao estabelecimento de um estado estacionário de todas as variáveis. Dois procedimentos experimentais diferentes foram adotados a depender do comportamento do leito fluidizado: T1) experimentos nos quais a massa de fotocatalisador no ânulo irradiado (m) permaneceu aproximadamente constante, que são tipicamente os experimentos de fluidização borbulhante; T2) experimentos nos quais *m* atingiu um estado estacionário a depender do equilíbrio entre a taxa de alimentação da rosca e a taxa de arraste de sólidos do leito, que foram tipicamente experimentos de fluidização em alta velocidade. Para os experimentos do tipo T1, m era equivalente a m_T (massa total colocada no reator), e medida em uma balança analítica antes se iniciar a operação no reator, conduzindo-se o ensaio de modo que sua duração fosse insuficiente para causar uma diminuição relevante de m_T devido ao fenômeno de atrito e arraste de finos. No caso dos experimentos do tipo T2, m foi estimada a partir da queda de pressão na região anular do reator, utilizando-se dos dados dos sensores P1 e P2 indicados na Figura 4-2 e fazendo uso das Equações 4-1 a 4-3 (MATSUDA e HATANO, 2005). Nessas equações, ΔP é a queda de pressão, ε_s a fração volumétrica de sólidos no reator, g é a aceleração gravitacional, h é a altura do reator e V, seu volume; as pressões da parte inferior e superior do leito irradiado foram obtidas por medidores BMP180 (Bosch).

$$\Delta P_{leito} = \Delta P_{reator\ com\ solidos} - \Delta P_{reator\ vazio} \qquad \qquad \text{Eq. 4-1}$$

$$\varepsilon_s = \frac{1}{\rho_p - \rho_g} \frac{\Delta P_{leito}}{gh}$$
 Eq. 4-2

$$m = V \varepsilon_s$$
 Eq. 4-3



Figura 4-2: Esquema da unidade experimental.

Os experimentos foram realizados em ciclos de ligado/desligado da lâmpada UVC, em que as variáveis da Tabela 4-3 são constantemente monitoradas. Após o acender/apagar da lâmpada, aguardou-se o tempo necessário para $C \in C_0$ reestabelecessem valores constantes. Uma metedologia estatística padrozinada para filtrar um ponto como válido ou não após a conclusão do experimento está descrita na seção a seguir.

4.2. Metodologia de validação de um ponto experimental

Como mencionado, um relé de válvulas MSU-8V4S-RS48 foi utilizado para revezar a amostragem do reator entre os pontos de entrada e saída. Em um primeiro momento, todos os experimentos inciaram medindo-se apenas a concentração de saída, até que esta se estabilizasse em um valor constante que já levava em conta a saturação dos sítios de TiO₂ do

fotocatalisador fluidizado pelo fenômeno de adsorção. Assim que foi estabelecido o valor constante dessa concentração na saída do reator, o relé de válvulas assumiu uma programação de revezamento entre entrada e saída no formato n_E E: n_S S, representando n_E entradas coletadas a cada ns saídas coletadas. Acionou-se a lâmpada UV apenas após a confirmação de $C = C_0$ medindo-se nos dois pontos de coleta do reator. Assim que a lâmpada foi acionada, um novo estado transiente ocorreu nos experimentos, em que o aumento da temperatura no reator devido à lâmpada levou à dessorção instantânea do excesso de poluento que havia sido adsorvido no fotocatalisador em uma temperatura menor. Na análise de cromatografia gasosa, esse período transiente foi percebido como um intervalo em que $C > C_0$. Por fim, transcorrido o tempo necessário para o estabelecimento de um estado estacionário final em que $C \leq C_0$, avaliou-se o desempenho do reator nas condições de operação. Para ilustrar esse comportamento padrão observado nos experimentos, a Figura 4-3 ilustra as duas curvas de concentração (entrada e saída) em um experimento de degradação realizado durante o desenvolvimento desta Tese, no qual se utilizou uma programação 1E:5S (uma coleta da entrada a cada 5 coletas da saída). Apesar do comportamento dinâmico de C no decorrer do ensaio, o valor medido de C_0 teve de ser percebido como constante sempre que o relé de válvulas alternava para medi-lo, de modo que um deslocamento para a região fora de um desvio de 5% da média móvel de C_0 implicaria em abortar o experimento.

Os valores de n_E e n_S do experimento foram definidos de acordo com a conveniência do experimentalista, uma vez que os diferente poluentes estudados nesta Tese apresentavam diferentes interações com com as tubulações da unidade e diferentes tempos de residência na coluna do cromatógrafo a gás. Durante a corrida experimental, assim que observado um conjunto de pontos que aparentavam validar o estado estacionário final de *C*, coletaram-se de 3 a 5 ciclos de entrada-saída adicionais, de modo que um número suficiente de pontos estivesse disponível para uma análise estatística e consequentemente para a quantificação definitiva do abatimento do poluente nas condições de operação testadas.



Figura 4-3: Exemplo do comportamento dinâmico de um experimento de degradação no RFLF durante o desenvolvimento desta Tese. (\blacksquare) C_0 , concentração de entrada do reator, (\Box) C, concentração de saída do reator.

Para executar essa análise, a variável resposta escolhida foi a conversão (X). Cada medida de concentração de saída C_i teve associada a si um valor de conversão X_i , calculada através da Equação 4-4. Nesta equação, $\overline{C_{0,nE,i}}$ refere-se ao valor médio das n_E concentrações de entrada obtidas antes do ponto *i*. Por exemplo, no caso do experimento ilustrado na Figura 4-3 em que as coletas foram feitas em ciclos 1E:5S, como $n_E = 1$, o valor de $\overline{C_{0,nE,i}}$ utilizado foi o próprio valor de C_0 medido no início do ciclo. Como o ciclo 1E:5S foi repetido 4 vezes durante o experimento, um número total de 20 observações de X_i foram obtidas. Esse conjunto de 20 observações foi então validado por análise de variância (ANOVA), como sugerido por BOX *et al.* (2005). O objetivo dessa análise foi atestar se o conjunto de observações X_i obtido em um experimento trataram-se de medidas aleatórias em torno de um valor médio.

$$X_i = 1 - \frac{C_i}{\overline{C_{0,nE,i}}}$$
 Eq. 4-4

A Tabela 4-4 mostra o conjunto de dados mostrados na Figura 4-3, no período de estado estacionário, transformados nas respectivas conversões pontuais, X_i que representaram. Sobre esses dados realizou-se a ANOVA de 1 via, utilizando-se o *software* Origin 2020 (versão acadêmica). A ANOVA forneceu informações quanto à veracidade da hipótese de que as 72
médias de cada um dos grupos de dados são iguais às dos outros (*p*-valor < 0,05), sendo a ferramenta estatística mais largamente aplicada para esse fim (BOX *et al.*, 2005).

Ciclo	Xi	X _i médio	Desvio padrão	RESPOSTA
	0,516			
	0,534			$\overline{X}_l = 0,54$
1	0,541	0,539	0,0146	
	0,555			Análise ANOVA
	0,547			<i>p</i> -valor = 0,00354
	0,537			
	0,547			
2	0,554	0,551	0,0095	
	0,562			
	0,555			,
	0,540			VÁLIDO: $X = 0,54$
	0,547			
3	0,558	0,552	0,0082	
	0,557			
	0,559			
	0,510			
	0,525			
4	0,523	0,526	0,0092	
	0,533			
	0,531			

Tabela 4-4: Exemplo de análise dos dados da Figura 4-3, fornecidos aqui como modelo para o tratamento estatísticos dos dados provenientes de um ensaio.

4.3. Calibração do cromatógrafo a gás

A quantificação dos COV estudados neste trabalho requereu a calibração prévia do cromatógrafo a gás (CG) acoplado à unidade. Diferentemente de modelos comumente utilizados para esse fim, o GC-PID/TID da marca Meta não possui câmara quente de injeção, sendo incapaz de volatilizar amostras em fase líquida. Por esse motivo, esse modelo de CG é fornecido junto a uma caixa de preparação de amostras gasosas, hermeticamente selada, acessível por um septo, construída em aço-inox com um volume exato de 27 L, contendo em seu interior um ventilador para promover a mistura do ar em seu interior. Além disso, a caixa possuía duas olivas que permitiam conectar o ar preparado na caixa em circuito fechado aos canais de entrada e saída do CG. Durante o procedimento de calibração, uma bomba peristáltica foi incluída nesse circuito, fazendo o ar circular continuamente entre a caixa e o *loop* de amostragem do cromatógrafo. Assim que requisitado pelo operador, o CG inverteu sua válvula de 6 vias direcionando o ar contido no *loop* para a coluna e detector. As condições

de operação do GC-PID/TID estão mostradas na Tabela 4-5.

Forno	Injetor		Detector	Coluna
	Volume de <i>loon</i> (µL)	98	Fotoionização por	RTX-Volatiles
T = 70 °C sem		20	lâmpada de Kr	30 m, 0.32 mm d.i.,
rampa	Pressão (kgf in ⁻²)	4	10,6 eV, com $T =$	2.0 μm
	Gás de arraste	Nitrogênio	200 °C	(Restek)

Tabela 4-5: Parâmetros de operação do cromatógrafo a gás.

Padrões gasosos de concentrações conhecidas foram preparados contaminando-se o ar contido no interior da caixa através do septo com uma quantidade conhecida do poluente volátil em fase líquida, utilizando uma seringa (Hamilton, 10 a 50 µm). Aguardou-se 1 hora após a injeção com o ventilador interno da caixa acionado e a bomba peristáltica constantemente circulando o ar entre a caixa e o *loop* do CG. Todas as calibrações foram feitas assegurando-se a temperatura ambiente no laboratório entre 20 e 30 °C. Curvas de calibração relacionando o sinal (em mV) gerado pelo detector com a concentração do gás amostrado em mg m⁻³ foram obtidas conhecendo a massa de poluente injetada na caixa durante o ensaio de calibração e utilizando-se a Equação 4-5.

De maneira integral, cinco COV foram estudados nesta Tese: benzeno, tolueno e butanona, *n*-pentano e *n*-hexano. Os três primeiros foram escolhidos por serem COV cujo combate das emissões é desejável, como mostrado na Tabela 3-4. O *n*-hexano, por sua vez, foi amplamente utilizado nesta Tese por ser um poluente de fácil manejo e de pouca intereção com as tubulações da unidade, ideal para a obtenção de dados nas mais variadas condições de operação do reator. Já a degradação *n*-pentano foi estudada como um caso comparativo ao do *n*-hexano, com o intuito de verificar o efeito de uma cadeia orgânica menos longa na eficiência do processo.

Nesta Tese, buscou-se realizar ensaios de degradação com a contaminação das correntes em concentrações próximas às relatadas em outros reatores na literatura, de modo a estudar o reator para o abatimento de correntes com concentrações reais de COV. Como pode ser visto em detalhes nas Tabelas 3-9 e 3-10, essa faixa encontra-se na região das centenas de ppmv de poluente na corrente de ar. Por esse motivo, as curvas de calibração foram preparadas de modo a fornecerem valores de concentração na faixa de 0 a 300 ppmv do poluente, em alguns casos sendo limitadas pela saturação do pico de voltagem no detector (limite superior de detecção do cromatógrafo a gás). Os procedimentos para preparo dessas curvas foram feitos como sugerido em SHRIVASTAVA e GUPTA (2011). Na metodologia publicada, esses autores recomendam o uso de regressão linear de um conjunto de pontos de concentração conhecida válido para o intervalo de concentrações definido pelos extremos da reta. Na medida que esses pontos foram sendo coletados neste estudo, observou-se a formação de um

comportamento não linear na relação entre as áreas dos picos (A_P) obtidas e a concentração de poluente do ar amostrado. Por isso, as curvas de calibração de cada poluente foram compostas de um conjunto de retas cujas regressões lineares com pontos contidos em diferentes regiões de concentração, sempre de modo a manter o coeficiente de determinação (R^2) em um valor superior a 0,95. Essas curvas estão mostradas na Figura 4-5 e todos os pontos foram obtidos em duplicata, sendo as barras de erro representando 1,96 σ apresentadas em cada ponto (BOX *et al.*, 2005).



Figura 4-4: Conjunto de curvas de calibração obtidas para medida das concentrações de (A) tolueno, (B) benzeno, (C) *n*-pentano, (D) *n*-hexano e (E) butanona por meio de cromatografia gasosa.



Figura 4-4 (continuação): Conjunto de curvas de calibração obtidas para medida das concentrações de (A) tolueno, (B) benzeno, (C) *n*-pentano, (D) *n*-hexano e (E) butanona por meio de cromatografia gasosa.

As equações gerais para obtenção de C a partir de A_P dos diferentes COV em diferentes faixas concentração estão mostradas na Tabela 4-6. Estas equações são as funções inversas das retas ilustradas na Figura 4-4, de modo que a Tabela 4-6 as apresenta forma a fornecerem C como resposta para uma área de pico medida no CG.

COV	Even do $A_{-}(\mathbf{y}, \mathbf{z})$	Curva de calibração	Nº de	D ²
COV	raixas ue Ap (u.a.)	$C [\mathbf{ppmv}] = a + bA_P$	Pontos	K-
	$0 < A_P < 4,80 \times 10^5$	$C = 9,25A_P \times 10^{-6}$	6	0,99
Tolueno	$4,80 \times 10^5 < A_P < 35,7 \times 10^5$	$C = 2,76 + 4,07A_P \times 10^{-6}$	4	0,99
0-170 ppmv	$35,7 \times 10^5 < A_P < 150 \times 10^5$	$C = 9,57 + 2,24A_P \times 10^{-6}$	4	0,99
	$150 \times 10^5 < A_P < 600 \times 10^5$	$C = 10,1 + 2,58A_P \times 10^{-6}$	4	0,98
Dongono	$0 < A_P < 13, 1 \times 10^5$	$C = 4,09A_P \times 10^{-6}$	6	0,99
0 130 ppmy	$13,1\times10^5 < A_P < 139\times10^5$	$C = 2,13 + 2,83A_P \times 10^{-6}$	5	0,99
0-139 ppmv	$139 < A_P < 600 \times 10^5$	$C = 17,7 + 1,83A_P \times 10^{-6}$	4	0,95
	$0 < A_P < 1,30 \times 10^5$	$C = 2,80A_P \times 10^{-5}$	6	0,95
<i>N</i> -pentano	$1,30 \times 10^5 < A_P < 17,9 \times 10^5$	$C = -0.85 + 2.25A_P \times 10^{-5}$	6	0,99
0-137 ppmv	$17,9 \times 10^5 < A_P < 78,3 \times 10^5$	$C = -0.33 + 1.98A_P \times 10^{-5}$	3	0,99
	$0 < A_P < 1,42 \times 10^5$	$C = 2,47A_P \times 10^{-5}$	6	0,99
<i>N</i> -hexano	$1,42 \times 10^5 < A_P < 21,4 \times 10^5$	$C = -0,90 + 1,55A_P \times 10^{-5}$	6	0,99
0-331 ppmv	$21,4 \times 10^5 < A_P < 261 \times 10^5$	$C = 11.6 + 1.27A_P \times 10^{-5}$	5	0,99
	$0 < A_P < 2,90 \times 10^5$	$C = 14,6A_P \times 10^{-6}$	5	0,99
Butanona	$2,90 \times 10^5 < A_P < 64,4 \times 10^5$	$C = 2,58 + 5,91A_P \times 10^{-6}$	6	0,99
0-202 ppmv	$64,\!4\times\!10^5 < A_P < 600\times\!10^5$	$C = 12,9 + 3,88A_P \times 10^{-6}$	4	0,99

4.3.1. Limites de detecção e limites de quantificação dos COV estudados

Dentre os métodos disponíveis para se estabelecerem os limites inferiores de detecção (LD) e de quantificação (LQ), escolheu-se aqui o do cálculo pela curva de calibração em baixas concentrações. Segundo essa metodologia, LD e LQ podem ser obtidos pelas Equações 4-5 e 4-6 respectivamente (SHRIVASTAVA e GUPTA, 2011), em que σ é o devio-padrão residual da regressão linear e b é o coeficiente angular da reta de regressão correspondente à menor concentração, resultando nos valores de LD e LQ em ppmv. Obtidos a partir dessas equações, os valores de LD e LQ estão mostrados na Tabela 4-7. Junto a eles, a Tabela 4-7 também apresenta os tempos de residência de cada um dos COV na coluna do CG.

$$LD \ [ppmv] = \frac{3\sigma}{b}$$
 Eq. 4-5

$$LQ[ppmv] = \frac{10\sigma}{b}$$
 Eq. 4-6

 Tabela 4-7: Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos diferentes COV utilizados nos experimentos.

COV	LD (ppmv)	LQ (ppmv)	Tempo de residência (min)
Tolueno	0,5	1,6	2,7
Benzeno	0,9	2,9	1,5
N-pentano	1,1	3,6	0,8
N-hexano	0,2	0,7	0,8
Butanona	0,5	1,8	1,0

Os limites inferiores obtidos ao se construírem as curvas de calibração de baixa concentração para os diferentes poluentes atenderam adequadamente ao objetivo deste traballho, pois encontram-se em faixas < 5,0 ppmv, *i.e.*, com capacidade de medir precisamente conversões de até 95% em correntes de ar com 100 ppmv de concentração inicial.

5. RESULTADOS

5.1. **RESULTADOS 1:** Aplicação de nanopartículas de TiO₂ com comportamento de grupo Geldart e para oxidação fotocatalítica em leito fluidizado

5.1.1. Contexto da literatura

Pós de TiO₂ disponíveis comercialmente possuem tamanho de partícula impeditivo para que um comportamento adequado ocorra na fluidização sólido-gás, como seria o caso para um sistema de tratamento de ar. Por esse motivo, na grande maioria dos trabalhos revisados na Seção 3.4 revestiu-se ou misturou-se o TiO₂ em suportes de tamanho micrométrico como SiO₂, γ -Al₂O₃ etc., conseguindo-se assim fluidização de boa qualidade. No entanto, estudos de vias alternativas para a fluidização de boa qualidade de fotocatalisadores de TiO₂ são mais escassos. Na extensão do que se pode encontrar na ampla revisão apresentada na Seção 3.4, três estudos publicados na literatura a respeito de leitos fluidizados fotocatalíticos testaram a aplicação direta de nanopartículas de TiO₂ diretamente no reator, nomeadamente VORONSTOV *et al.* (2000), NELSON *et al.* (2007) e GENG *et al.* (2010). Os dois primeiros estudos utilizaram o auxílio da vibração mecânica para superar as forças de coesão entre as partículas. NELSON *et al.* (2007) mostraram que a taxa de remoção de poluente em mg h⁻¹ em um leito fluidizado de nanopartículas de TiO₂ equiparou-se à de um leito fluidizado com TiO₂ suportado em γ -Al₂O₃, dispensando a necessidade do procedimento de revestir o TiO₂ em um suporte de tamanho fluidizável.

Por sua vez, GENG *et al.* (2010) demonstraram a possibilidade de geração de aglomerados de TiO₂ no próprio leito fluidizado para em seguida aplicá-los no processo. Os autores foram capazes de realizar esse procedimento pois determinadas nanopartículas têm suas forças coesivas apartadas na medida que interagem com o escoamento de ar em leito fluidizado, aglomerando-se em grãos estáveis com diâmetro de centenas de micrômetros e baixa densidade, que por sua vez permitem que uma fluidização de boa qualidade ocorra. Partículas com esse comportamento são classificadas como de grupo Geldart E (RAGANATI *et al.*, 2018).

Nesse contexto, este primeiro subcapítulo de resultados desta Tese teve como foco explorar a possibilidade de nanopartículas de TiO₂ serem utilizadas diretamente na forma de pó no reator fotocatalítico de leito fluidizado, seguindo procedimento similar a GENG *et al.* (2010). Esta abordagem foi conveniente no contexto do trabalho aqui desenvolvido, pois em um primeiro momento era necessário adquirir experiência na operação de uma unidade fotocatalítica de tratamento de ar e na síntese de fotocatalisadores de TiO₂ sobre suportes, dois procedimentos até então inéditos no grupo de pesquisa. Enquanto se adquiriu a experiência

necessária para que as sínteses de fotocatalisadores suportados tivessem sucesso, realizaramse experimentos na unidade com nanopartículas de TiO₂ comercialmente disponíveis, o que paralelamente forneceu experiência na operação do reator.

Visando a contribuir com resultados originais para a literatura da área, os ensaios aqui realizados diferenciaram-se dos publicados em VORONSTOV *et al.* (2000), NELSON *et al.* (2007) e GENG *et al.* (2010) em diversos aspectos. Primeiramente, o fotocatalisador nanoparticulado utilizado foi o óxido de titânio IV anatase – 325 mesh fornecido pela Sigma-Aldrich, que possui características bastante distintas das partículas P25 TiO₂ aplicadas em NELSON *et al.* (2007) e GENG *et al.* (2010), e das partículas Hombikat UV 100 aplicadas por VORONSTOV *et al.* (2000). Ademais, este trabalho expõe uma análise do comportamento dos aglomerados de TiO₂ com base na literatura específica da fluidização de nanopartículas, em especial com base na fundamentação fornecida em VAN OMMEN e VALVERDE (2012), explicando exatamente por que tais partículas devem ser consideradas como de grupo Geldart E. Como terceiro aspecto, realizou-se aqui um desenho experimental por matriz de Doehlert que permitiu gerar uma superfície de resposta para a concentração de poluente (C_0) e a massa de nanopartículas (m), mapeando a conversão X obtida em uma variedade de condições de operação no reator, além de testar-se a capacidade preditiva dessa abordagem para um RFLF.

5.1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar o fotocatalisador comercial óxido de titânio IV anatase 325 mesh e testá-lo para aplicação direta no RFLF;
- Verificar a capacidade preditiva de uma superfície de resposta gerada a partir de um planejamento experimental por matriz de Doehlert;
- Discutir os resultados de caracterização e desempenho com base na literatura de fluidização de nanopartículas.

5.1.3. Metodologia

O fotocatalisador utilizado nos experimentos foi o óxido de titânio IV anatase – 325 mesh (Sigma Aldrich). *N*-hexano (99%, Sigma-Aldrich) foi utilizado como poluente-modelo nesse estudo por apresentar-se como o melhor dos cinco poluentes estudados nesta Tese para coletar um número maior de dados referentes a testes envolvendo diferentes condições de operação no reator. Isso deve-se a dois aspectos: i) o *n*-hexano revelou menor tempo de residência na coluna durante análise cromatográfica que benzeno, tolueno e butanona (Tabela 4-7) e concomitantemente menor grau de adsorção no fotocatalisador e em tubulações da unidade, estabelecendo assim um estado estacionário em tempo menor que esses outros compostos; ii) o *n*-hexano é menos volátil que o *n*-pentano, o que facilitou o estabelecimento dos níveis

desejados de concentração inicial nos testes.

O fotocatalisador óxido de titânio IV anatase – 325 mesh foi caracterizado por difração de raios-X (DRX) em um equipamento X'Pert, Philips-1997 com intervalo 5-80° (2 θ) (radiação Cu-K α com λ = 1.542 Å, 2.2 kW). A área superficial específica e o volume de poros foram determinados por adsorção de N₂ pelos métodos Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) utilizando um analisador Nova Station B (Quantachrome). A distribuição de tamanhos de partículas foi obtida por espalhamento dinâmico de luz em um equipamento Malvern 2000 (0,02-2000 µm). A forma e o tamanho foram avaliados em um microscópio ótico Olympus BX60 das partículas de TiO₂, tanto antes e quanto depois da formação de aglomerados estáveis.

Todos os resultados apresentados neste primeiro subcapítulo de resultados correspondem a ensaios do tipo T1, como descritos na Seção 4.1, com os testes feitos em leito fluidizado borbulhante. O ciclo de amostragem utilizado em todos os experimentos realizados neste subcapítulo foi 1E:1S. A velocidade mínima de fluidização (v_{mf}) do fotocatalisador testado foi determinada pela metodologia da curva de queda de pressão sugerida em KUNII e LEVENSPIEL (1991). Testes de remoção do poluente-modelo pela radiação UV sem o TiO₂ e devido ao TiO₂ sem a radiação UV foram realizados antes dos testes de reação fotocatalítica.

Um planejamento do tipo Doehlert foi escolhido para explorar o domínio experimental definido para concentração de entrada C_0 de *n*-hexano e massa de fotocatalisador *m* realizando-se menor número de experimentos que outras técnicas de planejamento exigiriam. Para um sistema contendo duas variáveis como é o caso do presente estudo, esse planejamento é composto por um ponto central, cercado por seis outros pontos distribuídos em um hexágono regular. As regiões testadas cobriram C_0 de 15 a 230 ppmv, englobando regiões de baixa e alta concentração de acordo os estudos revisados na literatura, e m de 100 a 200 g, de modo que o leito fixo de partículas cobrisse de 15 a 30% do reator. As respostas analisadas dos experimentos foram a conversão obtida em estado estacionário, X, e a taxa específica de remoção (TRE) para o n-hexano. Os resultados geraram uma superfície de resposta para o domínio estudado de C_0 e *m* através de uma regressão de mínimos quadrados para um modelo polinomial linear-quadrático com interação, e a capacidade preditiva dessa superfície de resposta para a conversão de n-hexano foi avaliada. A execução do planejamento experimental foi realizada com Q = 20 L min⁻¹, que equivaleu a $VE = 26.9 \times 10^3$ dia⁻¹, atendendo assim o regime de leito fluidizado borbulhante desejado e concomitantemente resultando em um valor VE relativamente alto quando comparado aos dados da literatura da Tabela 3-9. Em todos os experimentos, T e U_R foram monitoradas para permaneceram na faixa de 25-30 °C e 45-55%, respectivamente. A Tabela 5-1 mostra o planejamento experimental gerado com base nos intervalos propostos, sendo C_0 a variável escolhida para

um ser explorada em mais níveis. Os experimentos localizados no ponto central de m (150 g) foram escolhidos para serem inteiramente replicados, de modo a fornecer uma medida do erro experimental envolvido nos ensaios no RFLF. O ponto central E1 foi testado em triplicata.

Tipo de experimento	T1	Cie amos	clo de 1E:13 stragem	S			
	X 7 •7 •		Variáveis Reais				
Experimento	Variáveis	Codificadas	C_0 (ppmv)	<i>m</i> (g)			
E1	0	0	121	150			
E1'	0	0	121	150			
E1"	0	0	121	150			
E2	1	0	230	150			
E2'	1	0	230	150			
E3	0,5	0,8667	174	200			
E4	-0,5	0,8667	67	200			
E5	-1	0	15	150			
E5'	-1	0	15	150			
E6	-0,5	-0,8667	67	100			
E7	0,5	-0,8667	174	100			

Tabela 5-1: Planejamento experimental segundo desenho Doehlert para exploração das variáveis C_0 e *m* no RFLF com o fotocatalisador óxido de titânio IV anatase – 325 mesh.

5.1.4. Resultados de caracterização do fotocatalisador

As informações adquiridas dos métodos de caracterização, bem como outras características do fotocatalisador, estão resumidas na Tabela 5-2. O difratograma obtido para uma amostra do material antes de ser utilizado no reator é mostrado na Figura 5-1, no qual as linha A e R indicam posições de picos anatase (PARKER, 1924) e rutilo (SEKI *et al.*, 1984), respectivamente. O difratograma foi analisado em *software* MAUD 2.94 e comparado com os parâmetros de cela para cada uma das fases, que forneceu uma estimativa de composição de fases (*A:R*) baseada em regressão não-linear por rotina Levenberg-Marquardt, fornecendo os valores de 98% anatase e 2% rutilo. O tamanho de cristal foi estimado em 39 nm, calculado como a média dos tamanhos obtidos a partir dos três picos de maior intensidade utilizando a Equação de Debye-Scherrer (Equação 5-1), em que K_F é o fator associado à orientação e forma do cristal ($\cong 0.9$), $\lambda = 0.154$ nm, β é a largura do pico à metade da máxima intensidade e θ , o ângulo ($\beta e \theta$ em radianos).

Fórmula	TiO ₂			1	A:R			98:2
L_a (nm)	30		Área BET (m ² g ⁻¹)			8,1		
Diâmetro de poro BJH (nm)	29	Vo	Volume de poros BJH ($cm^3 g^{-1}$)			0,23		
ρ_s (kg m ⁻³)	3900							
ρ_{ap} virgem (kg m ⁻³)	150		Ċ	d_p virg	gem (μm)		0,1-10
ρ_{ap} aglom. consolid. (kg m ⁻³)	300		d_p ag	lom. c	conso	lid. (j	um)	300-500
	ΔP	۸P	۵	۵۵	Δ	R A A	Δ	
1								
-								
- · ·								
i.i.								
. ida								
eus								
i II								
1				1				
_								
		di la		M	J		h.	
+				~//\				
10 15 20	25 30 3	5 40	45 50) 55	60 6	5 70	75 80	
		2	2 θ (°)					

Tabela 5-2: Resumo das principais características do fotocatalisador óxido de titânio IVanatase – 325 mesh

Figura 5-1: Análise de DRX do óxido de titânio IV anatase – 325 mesh com alta intensidade de picos da fase anatase.

$$L_a = \frac{K_{Sch}\lambda}{\beta cos\theta}$$
 Eq. 5-1

Além do tamanho de cristal, a distribuição de tamanho partículas de TiO₂ foi avaliada antes do uso no leito fluidizado e está mostrada na Figura 5-2A. A análise revelou que inicialmente as nanopartículas de TiO₂ aglomeram-se em grupos com distribuição de tamanho de 0.1 a 10 μ m, bastante inferior à faixa nominal especificada de 325 mesh (aproximadamente 40 μ m). Essa divergência é esperada pois mesmo que as nanopartículas sejam peneiradas para aglomerados em uma determinada faixa de tamanho, o procedimento não torna estável o tamanho dos aglomerados. A Figura 5-2B revela a isoterma de adsorção obtida na análise de adsorção de N₂ realizada para o fotocatalisador utilizado neste primeiro subcapítulo de resultados.



Figura 5-2: Análises (A) de espalhamento dinâmico de luz e (B) adsorção de N₂ para o óxido de titânio IV anatase – 325 mesh revelando distribuição de tamanhos no intervalo de 0,1 a 10 μm e isoterma tipo III.

Utilizando-se como referência os padrões publicados por SING *et al.* (1984), a isoterma obtida é do tipo III, com histerese muito suave de formato H1. Esse formato está associado ao fato do material agrupar-se em aglomerados microporosos, cujo diâmetro de poro foi estimado em 29 nm pela metodologia BJH, mas indica que esses poros são regulares e sem canais de interconexão. O formato tipo III revela uma baixa afinidade para adsorção apresentada por esses aglomerados de nanopartículas, sugerindo que a adsorção é facilitada após a formação de uma monocamada de N₂, *i.e.*, maior afinidade de adsorção com o gás já adsorvido do que com o sólido (SING *et al.*, 1984). A área superficial estimada pela metodologia BET foi de 8,1 m² g⁻¹, que pode ser considerada muito baixa em comparação fotocatalisadores usualmente empregados, inclusive o TiO₂ P25 que possui área superficial próxima de 50 m² g⁻¹ (ALBERICI e JARDIM, 1997).

5.1.5. Resultados de caracterização do leito fluidizado

Da forma como adquiridas inicialmente, as partículas de TiO₂ apresentavam-se de maneira

distinta à forma como se estabilizaram no leito fluidizado, e as imagens apresentadas nas Figuras 5-3A e 5-3B dão ideia da mudança perceptível nos aglomerados de TiO₂.





Por este motivo, designam-se como *virgens* as partículas de TiO₂ antes de serem submetidas ao processo de aglomeração no leito fluidizado e em *aglomeração consolidada* as partículas após serem submetidas a esse processo. Na Tabela 5-2 estão incluídas diferenças nas características das partículas entre o estado virgem e o de aglomeração consolidada, em especial relacionado à sua densidade aparente ρ_{ap} e a distribuição de tamanhos de partícula d_p . A densidade aparente do leito aumentou, apresentando menor fração de vazios (ε) em relação ao que era inicialmente observado, e os aglomerados no leito tornaram-se visilmente maiores e com formato mais homogêneo. Ressalta-se aqui que tais mudanças puderam ser observadas ocorrendo gradualmente, mas já eram perceptíveis em um intervalo de tempo curto, *e.g.* 10 minutos, chegando a um aspeceto visual estável após 1 hora de processamento. Assim, todos os experimentos realizados nesta seção foram realizados com partículas que já haviam sido submetidas a 1 hora de fluidização com Q = 20 L min⁻¹. Apesar da mudança observada no TiO₂ ter sido consistente e reprodutível na medida que os experimentos foram realizados, os aglomerados de uma amostra com aglomeração consolidada não eram estáveis o suficiente para que as técnicas de caracterização por DRX, espalhamento dinâmico de luz e adsorção de N₂ pudessem ser realizadas sem comprometer a aglomeração durante o manuseio das partículas. Foi possível, no entanto, observar com precisão a diferença em um microscópio ótico, que possibilitou estimar o tamanho dos aglomerados como estando na região de 300-500 µm como exposto nas Figuras 5-3C e 5-3D. Da literatura de fluidização de nanopartículas, WANG *et al* (2002) afirmaram que a densidade de um aglomerado de nanopartículas pode ser considerada aproximadamente igual à densidade aparente da nanopartícula em pó, no caso aqui medida em proveta como sendo de 150 kg m⁻³. Posicionando-se o fotocatalisador utilizado aqui na coordenada [400 µm; 150 kg m⁻³] do diagrama da Figura 3-6A, os aglomerados de nanopartículas formados durante a fluidização de nanopartícula E.

A velocida de mínima fluidização v_{mf} do fotocatalisador foi determinada pela metodologia da curva de ΔP_{leito} . A Figura 5-4 mostra os comportamentos de ΔP_{leito} , obtidos a partir da Equação 4-1, com o aumento da velocidade do gás v, calculada pela Equação 5-2, em que A_s = 12,6 cm² é a área de secção transversal do ânulo do reator, tanto para o TiO₂ virgem (Figura 5-4A) quanto para em aglomeração consolidada (Figura 5-4B). Os perfis foram traçados mapeando ΔP_{leito} para uma 1^acurva crescente, quando leito estava rigidamente empacotado, uma 1^a curva decrescente e uma 2^a curva crescente, quando o leito estava frouxamente empacotado.

Como pode ser visto na 1^a linha de vazão crescente da Figura 5-4A, quando uma massa de 100 g de catalisador virgem foi colocada no reator, a queda de pressão aumentou linearmente com o aumento da vazão de gás sem que o leito se movesse, até que a velocidade v atingisse 18 cm s⁻¹ (Q = 13,5 L min⁻¹). Nessa velocidade, o leito de catalisador virgem abruptamente se desfez e passou a se comportar como um leito com agitação vigorosa atravessado por longos canais de ar e a queda de pressão caiu de 1300 para 550 Pa. Em seguida, acompanhando-se a linha de vazão decrescente e a 2^a linha de vazão crescente, vê-se que ΔP_{leito} aumenta com v agora em patamares menores que aquele medidos para o leito inicialmente assentado, e estabiliza-se na região de 550-600 Pa para v > 18 cm s⁻¹. Além disso, durante toda a construção das curvas decrescente e 2^a linha crescente, o leito permaneceu agitado por canais de ar. Esse comportamento apresentado pelo leito de óxido de titânio IV anatase – 325 mesh virgem, com queda de pressão instável e irreversibilidade forte na curva ΔP_{leito} vs. v, indica má qualidade de fluidização característica de sólidos do grupo Geldart C (KUNII e LEVENSPIEL, 1991). Nesses mesmos sólidos, o procedimento de aglomeração pela interação no leito fluidizado foi feito mantendo-se v = 26,5 cm s⁻¹ (*i.e.*, Q = 20 L min⁻¹) constantemente por 1 hora, resultando nas mudanças retratadas nas Figura 5-3A a 5-3D. Em seguida, o sistema foi desligado e os sólidos foram retirados do reator. As curvas mostradas na Figura 5-4B foram obtidas reinserindo os sólidos com aglomeração consolidada no reator, de modo que o leito iniciasse compactado como ocorreu com os sólidos virgens.



Figura 5-4: Gráficos △P vs. v para aglomerados de óxido de titânio IV anatase – 325 mesh,
(-■-) 1^a curva de Q crescente; (--<-) 1^a curva de Q decrescente; (->-) 2^a curva de Q crescente. (A) virgem e (B) aglomeração consolidada.

$$v = \frac{Q}{A_s}$$
 Eq. 5-2

Na Figura 5-4B, a 1^a linha crescente mostrou um aumento linear de ΔP_{leito} com o aumento de v até aproximadamente v = 6,0 cm s⁻¹ (Q = 4,5 L min⁻¹), em que um máximo foi formado com $\Delta P_{leito} = 700$ Pa e rapidamente diminuiu para aproximadamente 600 Pa quando v foi aumentada para 8,0 cm s⁻¹ (Q = 6 L min⁻¹). Nesta última v, o ar começou a escoar através do leito na forma de bolhas, comportando-se como um leito fluidizado borbulhante daí para frente em velocidades superiores a 8,0 cm s⁻¹. As curvas decrescente e 2^a crescente reproduziram as ΔP_{leito} observadas na 1^a curva crescente, sem no entanto apresentar o máximo em 8,0 cm s⁻¹, pois o leito fixo já estava descompactado. Como especificado em Kunii e Levenspiel (1991), esse comportamento do perfil ΔP_{leito} vs. v exprime boa qualidade de fluidização em um leito de partículas "não muito pequenas e de tamanho uniformemente distribuído", e dele conclui-se que $v_{mf} = 6,0$ cm s⁻¹. Como mencionado na Seção 3.3.1, a mudança na qualidade de fluidização resultante da aglomeração das nanopartículas devido ao processo de aeração em leito fluidizado reflete um comportamento que pode ser considerado como de Grupo Geldart E ABF (*agglomerate bubble fluidization*), como esperado para nanopartículas que formam aglomerados com tamanho na ordem de micrômetros e exibem densidade aparente superior a 100 kg m⁻³ (VAN OMMEN e VALVERDE, 2012).

5.1.6. Resultados de fotocatálise no leito fluidizado

Em primeiro lugar, para todos os trabalhos envolvidos nesta Tese, os dados de ensaioscontrole de fotólise do(s) poluente(s) pela radiação UV sem o(s) fotocatalisador(es) devem ser mencionados antes de apresentarem-se os resultados da combinação UV-fotocatalisador. Como os ensaios-controle de fotólise (radiação UV sem fotocatalisador) são recorrentes para todos os poluentes desta Tese, optou-se por apresentá-los no Apêndice B para consulta, incluindo aqueles relativos a este primeiro subcapítulo de resultados. De relevante para a discussão abordada aqui, menciona-se que não se pode observar qualquer diferença mensurável entre as concentrações de entrada e de saída do n-hexano nos ensaios controle com UV e sem TiO_2 . Além disso, todos os ensaios foram realizados de acordo com o procedimento descrito na Figura 4-3, da seção de metodologia, de modo que as concentrações de entrada e de saída eram percebidas como iguais antes do acionamento da lâmpada, indicando não haver nenhuma remoção do COV devido ao TiO2 sem radiação UV. Portanto, não há qualquer efeito mensurável devido a apenas um dos fatores nas condições experimentais aqui estudadas. Durante os ensaios, nenhum dos cromatogramas revelou outro pico que não o relacionado ao n-hexano, indicando que não há a formação de produtos da oxidação do n-hexano em fase gasosa, ou que esta formação não pôde ser mensurada pela técnica de cromatografia utilizada.

Dadas todas as comparações morfológicas e de comportamento em leito fluidizado mencionadas na seção anterior, desejou-se medir no reator o resultado em termos de oxidação fotocatalítica do TiO₂ com aglomeração consolidada em comparação com o TiO₂ virgem, com $Q = 20 \text{ L} \text{min}^{-1}$. Para tanto, o experimento E1 da Tabela 5-1 foi realizado também com fotocatalisador virgem, e os resultados dos experimentos E1 virgem e E1 com aglomeração consolidada estão mostrados na Figura 5-5. As Figuras 5-5A e 5-5B mostram a diferença no comportamento dinâmico dos dois experimentos. Enquanto o ensaio com o fotocatalisador com aglomeração consolidada (Figura 5-5B) rapidamente estabeleceu um estado estacionário na concentração de saída de *n*-hexano, o fotocatalisador virgem (Figura 5-5A) apresentou um mínimo na concetração de saída, que lentamente se elevou até estabilizar-se na região de 93 ppmv. Em ambos os gráficos, a conversão está mostrada na ordenada direita, e vê-se que enquanto ela se estabilizou rapidamente na faixa de 11,1 \pm 1,7% com o fotocatalisador com

aglomeração consolidada, com o catalisador virgem X atingiu-se um máximo de 25% e ao final do ensaio estabilizou-se na região e $15,9 \pm 1,1\%$. A Figura 5-5C explica esses comporamentos, uma vez que a altura inicial do leito de TiO₂ virgem era de 22,1 cm e diminuiu para 12,2 cm ao final do experimento, resultando em um menor volume do leito fluidizado no interior do RFLF. Essa diminuição no volume do leito fluidizado resultou em uma menor área de TiO₂ irradiado no reator, uma vez que a radiação UV não penetra no interior dos aglomerados. Para o caso do experimento com TiO₂ com aglomeração consolidada já desde o início, a altura inicial do leito era de 12,7 cm e permaneceu neste valor até o final do ensaio, de modo que X estabilizou-se rapidamente.



Figura 5-5: Conversões por oxidação fotocatalítica obtidas no RFLF com óxido de titânio IV anatase – 325 mesh virgem e com aglomeração consolidada, com Q = 20 L min⁻¹. (A) Comportamento dinâmico do fotocatalisador virgem e (B) comportamento dinâmico do fotocatalisador com aglomeração consolidada com relação a (**n**) C_0 , (**•**) C e (*****) X; (C) comparação entre as conversões médias finais com cada fotocatalisador (**•**) virgem e (\circ) aglomeração consolidada; (D) alterações de massa e densidade do leito com cada fotocatalisador.

No entanto, foi notável o fato de mesmo ao final do ensaio, quando as alturas de ambos os leitos eram similares, a conversão obtida com o TiO_2 virgem ainda ser significativamente maior do que à observada no ensaio com o TiO_2 inicialmente com aglomeração consolidada (Figura 5-5D). Isto ocorreu pois uma porção relevante das nanopartículas arrastadas do leito

TiO₂ virgem impregnou-se nas paredes da região anular irradiada do reator, promovendo oxidação ao longo do *freeboard* do leito fluidizado. O mesmo efeito não ocorreu quando TiO₂ com aglomeração consolidada foi colocado no início do experimento com o reator limpo, e a diferença de 16% para 11% na conversão é devida a este efeito. Na Figura 5-5C também é mostrada a massa (*m*) de TiO₂ do leito fluidizado no início (*m*₀) e ao final (*m*_f) do experimento em cada um dos casos, e dela vê-se que o processo de aglomeração das nanopartículas tornou o leito fluidizado mais estável. Calculando-se a taxa de arraste de TiO₂ do reator *F*_{arraste} pela Equação 5-3, observou-se que este valor diminuiu de 14,2 g h⁻¹ para 3,5 g h⁻¹.

$$F_{TiO2} = \frac{m_0 - m_f}{t_{experimento}}$$
 Eq. 5-3

O experimento anteriormente mostrado revelou então que: i) a aglomeração das nanopartículas de TiO₂ foi prejudicial à taxa de oxidação fotocatalítica por ocorrer às custas do volume do leito fluidizado de TiO₂ irradiado pela lâmpada UV; e ii) que a presença de TiO₂ no *freeboard* acima do leito denso melhorou o desempenho do reator. Quanto ao primeiro fato citado, ressalta-se que a aglomeração é um processo inevitável durante a aplicação do fotocatalisador óxido de titânio IV anatase – 325 mesh em leito fluidizado e, por este motivo, todos os experimentos a serem apresentados daqui em diante foram realizados com fotocatalisador já com aglomeração consolidada, de modo a tornar os experimentos do planejamento Doehlert comparáveis entre si. A respeito do segundo fato citado, apesar de benéfica, a quantidade de TiO₂ impregnado nas paredes do reator não era mensurável e fugia ao controle do experimentalista durante a realização do ensaio, e por este motivo, os ensaios foram todos feitos limpando-se o reator antes do início do experimento, de modo a eliminar este fator na comparação entre eles.

A Tabela 5-3 mostra o conjunto de dados obtidos do planejamento experimental proposto neste primeiro subcapítulo, realizado com o TiO₂ com aglomeração consolidada e Q = 20 L min⁻¹. Nesta tabela, os experimentos replicados foram aglutinados em uma mesma linha e as colunas apresentam os resultados no formato valor médio ± 1,96 σ para os casos em que há duplicata ou triplicata, de modo a representar 95% do intervalo de confiança da resposta (BOX *et al.*, 2005). De imediato, pode-se perceber que $F_{arraste}$ permaneceu em um valor próximo a 3,0 g h⁻¹ para todos os experimentos, independente da massa de TiO₂ no leito ser 100 g ou 200 g. Ademais, o maior valor observado para X foi de 29,1% nos experimentos E5, em que a alta conversão está associada ao baixo valor de C_0 , o que maximizou a quantidade de TiO₂ disponível no leito fluidizado por mg de poluente a ser oxidado. Por outro lado, o maior valor de *TRE* foi de 0,44, obtido no experimento E7. No sentido contrário de X_0 (inferior apenas ao empregado em E2) com o valor mais baixo de *m*. Neste cenário, E7 caracteriza o experimento com maior quantidade de poluente (em mg) por quantidade de TiO₂ disponível no leito fluidizado, maximizando o aproveitamento de sítios do fotocatalisador.

	Fator	es	Resp		
Exporimonto	C_0^*	m_0	X**	TRE^{***}	Farraste
Experimento	(ppmv)	(g_{cat})	%	$(mg g_{cat}^{-1} h^{-1})$	$(g h^{-1})$
E1, E1', E1"	120,7	150,1	$11,1 \pm 0,9\%$	$0{,}39\pm0{,}04$	$3,4 \pm 1,6$
E2, E2'	223,8	150,2	$5{,}4\pm0{,}7\%$	$0,\!34\pm0,\!00$	$3,0\pm3,0$
E3	165,6	200,1	10,1%	0,36	2,1
E4	63,3	200,5	12,3%	0,17	3,6
E5, E5'	15,8	150,0	$29,1 \pm 2,8\%$	$0,\!13 \pm 0,\!01$	$3,7 \pm 1,9$
E6	55,4	100,5	5,9%	0,20	3,2
E7	172,5	100,3	8,5%	0,44	3,0

Tabela 5-3: Tabela de resultados do planejamento experimental Doehlert proposto. $C_0 e m$ foram explorados em 6 pontos em forma de hexágono regular. $Q = 20 \text{ L min}^{-1}$.

*Valor médio do período de estado estacionário. **obtida de acordo com a metodologia explicada na Seção 4.2. ***calculado com a Equação 3-25 utilizando-se o valor médio de C_0 , X e a média entre m_0 e m_f . As conversões de ppmv para mg m⁻³ foram todas feitas utilizando-se a Equação 11-1, mostrada no Apêndice A.

Os dados coletados foram tratados com o *software* Statisica 13.5 para obter superfícies de resposta ajustadas para X no domínio C_0 e m_0 . Os diferentes modelos polinomiais linearquadráticos disponíveis com os dois fatores foram gerados, e os coeficientes de determinação (R^2) de cada um deles em relação aos pontos experimentais estão mostrados na Tabela 5-4.

Modelo	N° de						
	parâmetros	C_{0}	m_0	$C_0{}^2$	m_0^{2}	$C_0 * m_0$	K ²
L2	2	Х	Х				0,466
L2Q1C	3	Х	Х	Х			0,615
L2Q1M	3	Х	Х		Х		0,648
L2-I	3	Х	Х			Х	0,495
L2Q2	4	Х	Х	Х	Х		0,684
L2Q1C-I	4	Х	Х	Х		Х	0,647
L2Q1M-I	4	Х	Х		Х	Х	0,679
L2Q2-I	5	Х	Х	Х	Х	Х	0,716

Tabela 5-4: Modelos linear-quadráticos de superfície de resposta gerados por minimização deerro quadráticos a partir dos dados da apresentados na Tabela 5-3

Os modelos L2Q1M, L2Q2 e L2Q2-I foram escolhidos com base em dois critérios: i) $R^2 > 0,60$, ii) fornecer o melhor ajuste dentre os modelos com o mesmo número de parâmetros. Estabeleceram-se aqui esses dois critérios para que se tenha à disposição os modelos que melhor representem as observações experimentais, mas com a parcimônia de que o excesso de

parâmetros pode representar sobreajuste (BOX *et al.*, 2005). As superfícies geradas pelos modelos escolhidos estão mostradas na Figura 5-6 e as equações linear-quadráticas que geram estas superfícies estão mostradas na Tabela 5-5. Em todas estas equações, todos os parâmetros foram classificados como estatisticamente significativos (p-valor > 0,05) ao final do ajuste.

Tabela 5-5: Melhores modelos de superfície de resposta gerados a partir do ajuste demínimos quadrados das observações experimentais da Tabela 5-3.

Modelo	Equação
L2Q1M	$X = -0.40 - 0.00072C_0 + 0.0082m_0 - 0.000026m_0^2$
L2Q2	$X = -0.22 - 0.0017C_0 + 0.000004C_0^2 + 0.0061m_0 - 0.000019m_0^2$
L2Q2-I	$X = -0,33 - 0,00077C_0 + 0,000004C_0^2 + 0,0068m_0 - 0,000019m_0^2 - 0,000007C_0m_0$



Figura 5-6: Superfícies de respostas geradas pelos modelos (A) L2Q1M, (B) L2Q2 e (C) L2Q2-I.

Obtidos os modelos representativos do planejamento experimental, a capacidade preditiva de cada um deles foi testada na estimação da conversão de sete novos experimentos de validação (V1-V7), aleatoriamente posicionados na região estudada. As condições destes experimentos de validação foram escolhidas de modo a testar a capacidade de predição dos modelos tanto nos extremos quanto no centro da região de valores de m e C_0 estudados. A Tabela 5-6 mostra as conversões X obtidas para cada um desses pontos bem como as conversões previstas pelos modelos, X_p , e o quadrado do erro (*ERR2*) associado à previsão. A Tabela 5-6 revela que dentre os modelos de ajuste selecionados, o modelo L2Q2-I apresentou menor erro quadrado médio, sendo portanto o modelo que melhor previu o conjunto de dados de validação. Os resultados previstos pelo modelo L2Q2-I afastaram-se em média 25% do conjunto de X observadas nos experimento V1-V7, e foi especificamente mais impreciso nas regiões de C_0 baixa (< 90 ppmv).

É possível discutir o efeito de cada uma das variáveis em X a partir do sinal dos coeficientes do modelo L2Q2-I. A concentração de entrada do poluente C_0 teve efeito negativo em X, porque uma C_0 maior diminuiu a quantidade de sítios de TiO₂ por mg de poluente a ser oxidado. A massa de fotocatalisador *m*, por sua vez, apresentou efeito positivo em X por aumentar essa quantidade de sítios disponíveis para oxidação. Ambos os efeitos são corrigidos por quadraturas de sinal oposto que informam que o melhor ajuste de X em relação a esses fatores é não-linear. Os coeficientes ainda revelaram que *m* apresentou um efeito maior sobre X do que C_0 por uma ordem de magnitude. A Figura 5-7A mostra a superfície do modelo L2Q2-I. A partir desta superfície, foi possível gerar uma superfície de *TRE* na região de estudo, mostrada na Figura 5-7B, obtida do valor de conversão previsto, X_p e da Equação 3-25. De acordo com as superfícies de resposta, a maior conversão X na região é de 25% para um corrente de ar com C_0 a 15 ppmv e 180 g de fotocatalisador e a maior *TRE* de 0,43 na eliminação de uma corrente de ar com $C_0 = 230$ ppmv e 130 g de fotocatalisador.

	F -4		Dogultado	Resultado do modelo						
Exp.	rato	ratores		L2Q	L2Q1M		L2Q1		L2Q2-I	
ľ	C_{0}	m_0	X	X_p	ERR2	X_p	ERR2	X_p	ERR2	
	(ppmv)	(g _{cat})	%	%	$\times 10^3$	%	$\times 10^3$	%	×10 ³	
V1	28,1	130	14,8%	20,7%	3,4	20,7%	3,5	18,9%	1,7	
V2	40,7	130	11,1%	19,8%	7,6	19,0%	6,3	17,2%	3,7	
V3	92,5	130	9,2%	16,1%	4,8	13,0%	1,4	11,2%	0,4	
V4	92,3	200	11,1%	13,4%	0,5	11,7%	0,038	10,4%	0,1	
V5	29,6	180	18,0%	21,2%	1,0	21,6%	1,3	22,2%	1,7	
V6	170,6	120	6,6%	5,9%	0,4	5,4%	1,2	4,8%	0,1	
V7	236,4	160	5,7%	7,6%	0,4	9,1%	1,2	4,8%	0,1	
	Erro quadr	ado médi	0	0,0026		0,0	020	0,00	0,0011	

Tabela 5-6: Tabela de resultados dos ensaios de validação dos modelos obtidos a partir da minimização do erro quadrado em relação aos ensaios E1-E7. Q = 20 L min⁻¹.

Os resultados apresentados aqui podem ser comparados com os de outros estudos que, de maneira similar ao que foi executado aqui, aplicaram nanopartículas de TiO₂ diretamente em reatores de leito fluidizado sem o auxílio de suportes para fluidização, nomeadamente VORONSTOV *et al.* (2000), NELSON *et al.* (2007) e GENG *et al.* (2010). Os resultados publicados por esses estudos junto àqueles aqui obtidos são mostrados na Tabela 5-7. No caso do estudo aqui apresentado, a Tabela 5-7 inclui os dados dos ensaios E5, representando uma condição de alta *X*, e V7, representando uma condição de alta *TRE*. VORONSTOV *et al.* (2000) foram capazes de degradar 45% de uma corrente de ar contaminado com 450 ppmv com *VE* de $0,33 \times 10^3$ dia⁻¹, enquanto que no estudo aqui apresentado a conversão para o experimento V7, com 236,4 ppmv, foi de apenas 5,7%, mas com um *VE* bastante superior de $26,9 \times 10^3$ dia⁻¹. Comparando-se estes resultados em termos de *TRE*, os autores obtiveram um valor 3,9 mg g_{TiO2}^{-1} h⁻¹ contra 0,36 mg g_{TiO2}^{-1} h⁻¹ do presente estudo. Em estudo também comparável ao executado aqui com aglomerados de nanopartículas de TiO₂, e também utilizando auxílio de vibração mecânica para fluidização das partículas, NELSON *et al.* (2007) obtiveram a degradação de 2,2% do metanol em uma corrente com C_0 de 2400 ppmv e VE de 38×10³ dia⁻¹. Convertido para TRE^{12} , este resultado representou 1,5 mg g_{TiO2}^{-1} h⁻¹, também superior ao obtido aqui, mas inferior ao obtido por VORONSTOV *et al.* (2000).



Figura 5-7: Conversão e *TRE* previstas pelo modelo L2Q2-I para a região de C_0 de 15 a 230 ppmv e *m* de 100 a 200 g de fotocatalisador óxido de titânio IV anatase – 325 mesh.

Para discutir esses resultados, a Tabela 5-7 inclui uma coluna com E_p/m_{TiO2} , que dá noção de qual estudo aplicou mais radiação UV por grama de TiO₂ no reator, posta em ordem decrescente como este estudo > VORONSTOV *et al.* (2000) > NELSON *et al.* (2007). Portanto, a maior taxa de abatimento de poluente obtida por NELSON *et al.* (2007) não está associada a uma maior intensidade de radiação UV emitida sobre o reator. Por outro lado, tanto NELSON *et al.* (2007) quanto VORONSTOV *et al.* (2000) auxiliaram a fluidização das nanopartículas com aparatos de vibração mecânica, o que levou à formação de aglomerados de TiO₂ menores, medidos na ordem de 75-90 µm em VORONSTOV *et al.* (2000), contra 300-500 µm dos aglomerados aqui formados. Aglomerados menores podem ter sido responsáveis por uma maior área externa total de aglomerados irradiados por UV no leito, melhorando o desempenho do RFLF. Adicionalmente, o melhor resultado apresentado no trabalho de VORONSTOV *et al.* (2000) em relação ao de NELSON *et al.* (2007) pode estar associado tanto ao maior valor de E_p/m quanto ao fato do fotocatalisador Hombikat UV 100 apresentar área superficial específica de 327 m² g⁻¹ contra 50 m² g⁻¹ do fotocatalisador P25.

¹² O resultado mencionado não é o mesmo daquele da Tabela 3-9, pois lá citou-se o resultado obtido pelos autores com fotocatalisador suportado. De acordo com dados publicados pelos autores, a conversão por eles obtida com TiO₂ P25 foi 20% menor, mas a massa de TiO₂ utilizada foi 30% menor.

Referência	Poluente	$\frac{\mathbf{E}_{\mathbf{p}}/\boldsymbol{m}}{\times 10^4}$ Einstein g_{TiO2}^{-1} h ⁻¹	Catalisador	Área m ² g ⁻¹	<i>X/C</i> ₀ %, ppmv	<i>VE</i> ×10 ⁻³ dia ⁻¹	$TRE \\ mg g_{TiO2}^{-1} \\ h^{-1}$	$\frac{EF}{\text{mg g}_{\text{TiO2}}^{-1}}$ Einstein ⁻¹
Este estudo	N-hexano	11,3	Óxido de titânio IV anatase – 325 mesh	8	5,7%/ 236 ppmv	26,9	0,36	2,0
Este estudo	N-hexano	11,3	Óxido de titânio IV anatase – 325 mesh	8	29,1%/ 16 ppmv	26,9	0,13	0,72
Vorontov <i>et</i> <i>al.</i> (2000)	Acetona	8,1	Hombikat UV 100	327	45%/ 450 ppmv	0,33	3,85	31800
Nelson <i>et</i> <i>al.</i> (2007)	Metanol	2,1	P25	50	2,8%/240 0 ppmv	38	1,52	4200
Geng <i>et al.</i> (2010)	Cicloexano	n.c.*	P25	50	63%/ 26 ppmv	9,7	0,05	n.c.*

Tabela 5-7: Comparação dos dados do primeiro subcapítulo de resultados com dados publicados em reator e metodologia similar existentes na literatura dos reatores fotocatalíticos de leito fluidizado.

* não calculado (dados insuficientes)

No entanto, quando comparados aos resultados publicados em GENG *et al.* (2010) os resultados obtidos aqui mostraram-se competitivos. Os autores aglomeraram TiO₂ P25 em leito fluidizado sem o auxílio de agitação mecânica, de maneira similar ao procedimento aqui estudado, e obtiveram aglomerados irregulares na faixa de tamanho de 1-100 μ m sem tamanho ou forma regular. Os autores obtiveram 63% de conversão em uma corrente de ar contaminada com 26 ppmv de ciclohexano, enquanto aqui se obtiveram 29% para 16 ppmv de *n*-hexano, mas a *VE* utilizada pelos autores foi 2,5 vezes menor que a aqui apresentada. Quando estes resultados são analisados em termos *TRE*, em mg g_{TiO2}⁻¹ h⁻¹, o resultado aqui obtido foi mais de 2 vezes superior. Como a área superficial específica do TiO₂ P25 é superior à do fotocatalisador utilizado aqui (50 m² g⁻¹ contra 8 mg² g⁻¹), supõe-se que essa taxa de reação superior à da literatura esteja associada ao bom comportamento aglomerativo do óxido de titânio IV anatase – 325 mesh, que permitiu boa qualidade de fluidização e penetração da radiação UV através do leito.

5.1.7. Conclusões parciais

O óxido de titânio IV anatase – 325 mesh é um fotocatalisador TiO₂ comercial com área superficial específica de 8 m² g⁻¹, que é relativamente baixa comparado com a de outros tipos de TiO₂ amplamento empregados. O tamanho natural dos aglomerados desse

fotocatalisador é em torno de 1 µm, como foi revelado pela medida de espalhamento dinâmico de luz, o que sugeria uma distribuição de tamanhos inadequada para o estabelecimento de um regime de fluidização de boa qualidade. No entanto, ao serem agitados com alimentação contínua de ar, um leito composto por esse fotocatalisador passou por um processo de aglomeração conhecido na literatura da fluidização de nanopartículas (VAN OMMEM e VALVERDE, 2012), formando aglomerados maiores, na faixa de 300-500 µm, capazes de serem utilizados em leito fluidizado com boa qualidade de fluidização, como mostrado pela curva de ΔP_{leito} da Figura 5-4B. Nesse sentido, o estudo aqui apresentado foi o primeiro na literatura dos RFLF a mostrar com sucesso a possibilidade da utilização do fotocatalisador óxido de titânio IV anatase – 325 mesh como um leito fluidizado borbulhante de nanopartículas, classificado como de grupo Geldart E, com comportamento ABF. Ademais o crescimento das nanopartículas na faixa de 300-500 µm foi capaz de reduzir a taxa de perda de TiO₂ por arraste do leito de 14 g h⁻¹ para somente 3,0 g h⁻¹.

Utilizando-se de um leito fluidizado dessas nanopartículas, o estudo mostrou a capacidade preditiva de uma superfície de resposta gerada a partir de um planejamento experimental Doehlert com sete pontos para uma região de massa de nanopartículas, *m*, de 100 a 200 g (15 a 30% do volume do reator) e 15 a 230 ppmv de concentração de entrada de poluente, C_0 , operando-se o reator com Q = 20 L min⁻¹, equivalente a uma *VE* de 26,9×10³ dia⁻¹. A superfície de resposta mais adequada para prever um conjunto de validação composto por sete pontos na região foi a superfície linear-quadrática com cinco parâmetros, L2Q2-I. Essa superfície mostrou que a massa *m* de catalisador apresenta efeito positivo na conversão, e C_0 um efeito negativo, sendo o efeito de *m* superior ao de C_0 . Além disso, a superfície revelou uma capacidade de conversão máxima de *n*-hexano de *ca*. 25% na região, com *TRE* máximo em torno 0,40 mg g_{TiO2}⁻¹ h⁻¹.

Em relação a dados similares publicados na literatura para reatores fotocatalíticos de leito fluidizado que utilizaram a estratégia de aglomeração de nanopartículas em vez de recobrimento em suportes, os resultados obtidos aqui mostraram-se inferiores àqueles estudos que fizeram uso de aparatos de vibração mecânica para auxiliar a fluidização dos sólidos, provavelmente porque tais aparatos levam à formação de aglomerados menores de TiO₂ como aqueles observados por VORONSTOV *et al.* (2000), resultando em uma maior área de aglomerados irradiada no leito. No entanto, quando comparados a estudo similar que fez uso de aglomerados de TiO₂ P25 em leito fluidizado (GENG *et al.*, 2010), os resultados aqui apresentados mostraram uma taxa de remoção específica, *TRE*, superior às já publicadas. Por esses motivos, o uso de nanopartículas de óxido de titânio IV anatase – 325 mesh aglomeradas mostrou-se relevante no cenário da aplicação de reatores fotocalíticos de leito fluidizado.

5.1.8. Artigo publicado no âmbito do estudo apresentado neste subcapítulo:

 MATSUMOTO, D. ; DINIZ, L. A. ; CASTRO, L. S. ; TEIXEIRA, A. C. S. C. ; GUARDANI, R. ; PAIVA, J. L. Kinetic modeling and experimental validation of a photocatalytic fluidized bed reactor for n-hexane degradation. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 36 (4), p. 1561-1570, 2019. Doi: http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20190364s20180558.

5.2. RESULTADOS 2: Comparação entre os grupos geldart C, A, B, D para oxidação fotocatalítica em leito fluidizado

5.2.1. Contexto da literatura

Como vem sendo discutido, os fotocatalisadores de TiO₂ são pós que se apresentam finamente distribuídos, o que dificulta seu emprego em leitos fluidizados devido às forças de coesão entre as partículas no leito, fazendo-se necessário o revestimento do TiO₂ em suportes, ou o procedimento de aglomeração empregado no primeiro subcapítulo de resultados desta Tese.

No campo dos RFLF, existe uma vasta literatura com testes de otimização operacional para fins práticos da oxidação de COV em correntes de ar contaminado, explorando fatores de operação do reator como vazão, tipo de COV e concentração de entrada, tipo de radiação UV e intensidade entre outros (DIBBLE e RAUPP, 1992; PRIETO et al., 2007; GENG et al., 2010; YAO e KUO, 2015; BUENO-ALEJO et al., 2019). No entanto, um esforço menor foi dedicado a estudos voltados ao entendimento da fotocatálise em leito fluidizado de modo geral. Para citar alguns exemplos de estudos com essa abordagem, LIM e KIM (2004a; 2004b) estudaram o efeito do tamanho do espaço anular do reator no intervalo de 5 a 15 mm, verificando o efeito dessa variável de projeto do reator na extinção da radiação UV que percorria o leito fluidizado. FLAKKER e MUGGLI (2008) avaliaram o efeito de diversos fatores na taxa de perda de TiO₂ por atrito e arraste em um RFLF, entre eles o tamanho das partículas, a temperatura de calcinação do catalisador, a vazão e a umidade. PARK et al. (2011) foram os primeiros a testar o efeito do tamanho das partículas no leito fluidizado na taxa de oxidação fotocatalítica e, comparando a taxa para partículas de TiO2/SiO2 com tamanhos de 32 µm e 250 µm, concluíram que partículas mais grossas levaram a uma melhor penetração da radiação UV através do leito.

Aqui, no segundo subcapítulo de resultados desta Tese, objetivou-se realizar um exaustivo estudo de comparação do efeito do tamanho de partículas no leito fluidizado, d_p , na taxa de oxidação fotocatalítica do RFLF. Estendendo o escopo do que foi avaliado por PARK *et al.* (2011), apresenta-se aqui a comparação da mudança de comportamento de grupo Geldart, cobrindo os grupos C, A, B e D. Precendendo este teste, fez-se aqui também uma caracterização extensiva dos fotocatalisadores sintetizados nesta faixa de tamanhos, de modo a garantir que suas propriedades físicas e químicas não resultariam em diferenças no resultado final do RFLF, garantindo que a distribuição de tamanhos de partícula fosse a variável isolada.

5.2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar fotocatalisadores de TiO₂ com faixa de distribuição de tamanhos, d_p, que cobrissem os comportamentos de grupo Geldart C, A, B e D e concomitantemente não resultassem em diferenças químicas e morfológicas significativas dos fotocatalisadores;
- Testar a aplicação destas diferentes partículas do fotocatalisador para a degradação de um poluente-modelo, nomeadamente, a butanona, COV emitido pelas indústrias de cosméticos, perfumes e produtos de limpeza;
- Discutir os resultados de taxa de oxidação do butanona em termos dos efeitos do comportamento de grupo Geldart no desempenho do RFLF.

5.2.3. Metodologia

TiO₂ Aeroxide P25 (pureza > 99%, Evonik-Degussa), metanol (100%, grau HPLC) e amido solúvel (grau analítico, Synth) foram usados na síntese das partículas de TiO₂ de diferentes d_p . Butanona (grau analítico, Synth) foi utilizada como poluente-modelo nos experimentos de fotocatálise.

O fotocatalisador escolhido para realizar os testes propostos neste subcapítulo de resultados foi o TiO₂ P25 agregado em blocos de tamanho micrométrico. Aqui, é importante que se faça uma distinção técnica entre o termo *agregado* e o termo *aglomerado*. Aglomerado de partículas refere-se a estruturas de tamanho microscópico nas quais as ligações entre as partículas são não-permanentes, e o formato e tamanho da estrutura é mantido por interações de van der Waals ou interações eletrostáticas (VAN OMMEN e VALVERDE, 2012), exatamente como foi o caso das partículas geradas e utilizadas no primeiro subcapítulo de resultados. *Agregado*, por outro lado, refere-se a estruturas em que as moléculas de um material estão permanentemente ligadas por canais sólidos (TELEKI *et al.*, 2008), que no caso foi a estratégia de síntese empregada neste segundo subcapítulo de resultados.

Em um primeiro momento, tentou-se revestir TiO2 em suportes de SiO2 de diferentes

tamanhos, mas resultados preliminares de caracterização mostraram diferenças notáveis nas características fisico-químicas dos fotocatalisadores resultantes, e.g. tamanho do cristal e área superficial específica. Por esta razão, o método de agregação de partículas de TiO₂, exatamente como publicado por PRIETO et al. (2007), foi escolhido para a obtenção dos fotocatalisadores do estudo apresentado aqui. De maneira breve, uma batelada típica com 50 g de TiO₂ Aeroxide P25 e 3,3 g de amido solúvel foi agitada por 1 h em 300 mL de uma solução 50:50 em volume de água Mili-Q[®] e metanol. A mistura foi mantida em um forno a 90 °C até a secagem completa, e em seguida calcinada a 450 °C por 4 horas. Após a realização de sínteses que gerassem material suficiente para os ensaios planejados, obteve-se uma vasta quantidade de blocos estáveis de TiO2, com distribuição espalhada de tamanhos cobrindo faixas de dezenas de micrômetros até blocos macroscopicamente visíveis, como os mostrados na Figura 5-8A. Em seguida, os sólidos obtidos foram manualmente macerados de maneira gradual e submetidos a peneiramento em peneiras Tyler com o auxílio de agitação mecânica, de modo a segregar os blocos de TiO₂ em distribuições de tamanho cujos comportamentos de grupo Geldart previsto pela Figura 3-6A fossem C, A, B e D. Só então, amostras representativas de cada um dos grupos foram separadas para caracterização.



Figura 5-8: Fotocatalisador e fotorreator utilizados para obtenção dos resultados do segundo subcapítulo de resultados: (A) agregados de P25 TiO₂ antes da seleção por tamanho; (B) RFLF com a porção superior da lâmpada coberta para o estudo ao leito fluidizado borbulhante sem reação no *freeboard*.

A estrutura cristalina dos aglomerados foi caracterizada em um difratômetro de raios-X (DRX) X'Pert, Phillips-1997 no intervalo 5-80° (2 θ) com radiação Cu-K α (λ = 1,542 Å, 2,2 kW). A distribuição de tamanho de partículas efetiva de cada um dos grupos selecionados por peneiramento foi medida por espalhamento estático de luz em um equipamento Mastersizer MSX17 (1-600 µm, Malvern) (1-600 µm). A área superficial específica e o diâmetro de poros foram estimados por adsorção de N₂ em um equipamento Quantachrome modelo 100E, utilizando-se respectivamente dos métodos BET e BJH. Fotografias de superficie das 99

partículas foram registradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento JEOL Neoscope JCM-5000.

A unidade de experimentos utilizada foi aquela especificada no Capítulo 4, de metodologia geral, e as metodologias analíticas de quantificação e validação estatísticas dos ensaios foram também realizadas como lá explicado. No entanto, para os experimentos realizados neste segundo subcapítulo de resultados, o volume irradiado do reator foi reduzido cobrindo-se uma extensão de 703 mm da lâmpada com papel alumínio, a partir de seu topo, fazendo restar apenas 150 mm de altura irradiada no fundo do reator, como ilustrado na Figura 5-8B. Neste arranjo, o volume efetivo irradiado do reator foi de 188 mL. O cobrimento da lâmpada foi feito porque a densidade aparente, ρ_{ap} , do TiO₂ agregado em todas as faixas de tamanho foi similar e relativamente alta, em torno de 700 kg m⁻³, o que fez com que o volume de reator ocupado por unidade de massa de TiO2 fosse baixo. Ademais, o processo de atrito e arraste de partículas faz com que TiO₂ se deposite nas paredes do reator ao longo do tempo, e o cobrimento da lâmpada eliminou a oxidação ao longo do freeboard dos leitos fluidizados, fazendo com que a comparação entre o comportamento dos diferentes grupos Geldart para oxidação no leito denso fosse mais precisa. Todos os ensaios foram feitos com 100 mL de aglomerados de TiO₂ medidos em proveta, resultando em ca. 78 mm de altura de leito denso, correspondendo a uma massa de TiO₂ de 70 a 71 g em todos os ensaios. Uma nova medida de actinometria por ferrioxalato de potássio foi feita para o reator com a lâmpada coberta, obtendo-se uma taxa de incidência de fótons de 3,8×10⁻¹ Einstein h⁻¹, que quando associada à radiação 254 nm e à área lateral de penetração do quartzo no interior do reator equivaleu a um fluxo incidente de 340 mW cm⁻². As informações a respeito do RFLF adaptado para este subcapítulo de resultados estão resumidas na Tabela 5-8.

 Tabela 5-8: Geometria do RFLF com a porção superior da lâmpada coberta para o estudo do leito fluidizado borbulhante sem reação no *freeboard*

Cilindro de borossilicato de diâmetro maior (D_{maior}, mm)	50
Cilindro de quartzo de diâmetro menor (D _{menor} , mm)	30
Altura dos cilindros (<i>h</i> , mm)	150
Volume total (mL)	188
Modelo da lâmpada	TUV364PTHO
Potência nominal (W)	75
Fluxo de radiação (E_P , mW cm ⁻²)	340
Massa de agregados de TiO ₂ (g)	70
Altura do leito (mm)	78

Aqui, a maior parte dos experimentos de oxidação fotocatalítica foi feita em ciclos 2E: 2S. Em alguns ensaios cuja conversão foi muito baixa (*i.e.* < 10%), foram coletados ciclos 2E: 4S. Ciclos mais longos que os do primeiro sucapítulo de resultados foram necessários para os ensaios com butanona devido à maior afinidade deste poluente para adsorção tanto no TiO₂, quanto nas paredes dos tubos do sistema. Todos os ensaios foram do tipo T1. Como o intuito desta parte da Tese foi estudar o comportamento dos leitos fluidizados de diferentes grupos Geldart e seu efeito na oxidação fotocatalítica, a vazão Q foi a variável explorada e os ensaios tiveram *m* fixada em 70 g de fotocatalisador e C_0 em 20 ppmv de butanona. A concentração de 20 ppmv foi definida com base em experimetnos preliminares como sendo uma concentração baixa o suficiente para que os resultados coletados possibilitassem uma aplicação prática do RFLF, com altas conversões, mas não tão baixa de modo que condições de operação menos favoráveis pudessem ser enxergadas. Em todos os experimentos, *T* e U_R foram monitoradas para permanecerm na faixa de 25-30 °C e 50-60%, respectivamente.

5.2.4. Resultados de caracterização dos agregados de TiO₂

Para se obterem agregados com fluidização correspondente ao comportamento dos quatro diferentes grupos Geldart, diferentes faixas de tamanho foram selecionadas nas peneiras. Por consideração à brevidade, rotulam-se aqui os agregados resultantes de TiO₂-A, TiO₂-B, TiO₂-C e TiO₂-D, em referência aos grupos Geldart que representavam. Os fotocatalisadores TiO₂-A, TiO₂-B e TiO₂-D foram selectionados respectivamente entre as peneiras Tyler 200 e 100 Mesh, 50 e 35 Mesh e 18 e 20 Mesh. O fotocatalisador TiO₂-C foi composto pelas partículas não retidas pela peneira de 200 Mesh. A Figura 5-9 mostra a distribuição de tamanho de partículas, d_p , obtida para cada um dos fotocatalisadores medida por espalhamento estático de luz. Especificamente no caso do TiO2-D, uma parcela relevante das partículas excedeu o limite de tamanho detectável pelo equipamento (600 µm) e por este motivo, supôs-se uma distribuição normal centrada na média do diâmetro das peneiras Tyler usadas para seleção (1000 e 850 µm). O diâmetro médio de Sauter ($d_{[3,2]}$) foi calculado a partir dos dados de fração volumétrica, sendo de 105,8 µm, 406,4 µm, 21,8 µm e 918,8 µm para os fotocatalisadores TiO₂-A, TiO₂-B, TiO₂-C e TiO₂-D respectivamente. A Tabela 5-9 resume diversas características obtidas a respeito dos agregados A a D comparando-as com as características do TiO₂ P25 utilizado para obtê-los.



Figura 5-9: Resultados de d_p para os agregados seleciondos nas faixas de tamanho para representação dos grupos Geldart (\blacksquare)TiO₂-C (\circ)TiO₂-A (\blacktriangle)TiO₂-B (∇)TiO₂-D, obtidos por espalhamentoe estático de luz.

Tabela 5-9: Conjunto de características observadas para amostras representativas dos agregadosde TiO2-A, B, C e D a partir das técnicas de caracterização empregadas

Catalisador	<i>d</i> [3,2]	A:R	La	S_{BET}^{*}	Vporos	d_{poros}	Vmf	Q_{mf}
	μm		nm		$cm^3 g^{-1}$	nm	$cm s^{-1}$	L min ⁻¹
TiO ₂ P25	< 1	87:13	21	$45 \pm 3,1$	0,12	26	_	_
TiO ₂ -A	106	87:13	32	$57 \pm 3,9$	0,36	14	1,1	0,8
TiO ₂ -B	406	85:15	31	$58\pm5,5$	0,37	18	7,2	5,5
TiO ₂ -C	22	88:12	35	$50 \pm 1,8$	0,30	18	_	_
TiO ₂ -D	920	85:15	31	$49 \pm 5, 1$	0,40	18	42,4	32

*Intervalo de confiança representado por $\pm 1,96 \times$ o desvio-padrão obtido de medidas em duplicata.

Os padrões de DRX para os quatro tipos de agregados após a calcinação a 450 °C e do TiO_2 P25 sem qualquer tratamento estão mostrados na Figura 5-10. Em todos os padrões, é possível observar a presença de picos bem definidos de anatase (designados pelas marcações "A") e picos menores de rutilo (designados pela marcação "R"), não havendo diferenças significativas entre os padrões dos agregados (Figuras 5-10A a D) e o do TiO₂ P25 (Figura 5-10E). Como mostrado na Tabela 5-9, as frações de anatase e rutilo (*A:R*) para todos os aglomerados ficaram próximas a uma média de 86:14, não diferindo muito do valor calculado para o P25 de 87:13. No entanto, o tamanho de cristal calculado para os aglomerados apresentou um aumento sistemático em relação ao TiO₂ P25 devido ao tratamento térmico a

450 °C, aumentando de 21 nm para 31-35 nm nos aglomerados.

As propriedades morfológicas dos agregados de TiO₂ foram avaliadas por isotermas de adsorção de N₂, sendo a área superficial específica S_{BET} , o volume de poros (V_{poros}) e o diâmetro dos poros (d_{poros}) calculados a partir das metodologia BET e BJH. A Figura 5-11 mostra as isotermas obtidas para cada um dos aglomerados (Figuras 5-11A a D) e para o TiO₂ P25 (Figura 5-11E). Os valores calculados para S_{BET} , V_{poros} e d_{poros} foram incluídos na Tabela 5-9. É possível observar que o TiO₂ Aeroxide P25 revelou uma isoterma tipo II caracerística de materiais adsorventes microporosos, como esperado. No entanto, após a preparação dos agregados com amido, o material resultante apresentou uma mistura de isotermas tipo IV e II, com histerese H1 discreta (SING *et al.*, 1984), provavelmente porque o agregamento do TiO₂ formou macroporos e mesoporos, o que pode ser notado pelo volume de poros significativamente maior dessas estruturas em relação ao do TiO₂ Aeroxide P25, provavelmente devido ao maior volume de poros.



Figura 5-10: Padrões de DRX para os agregados de TiO₂ representando os diferentes grupos Geldart: (A) TiO₂-A, (B) TiO₂-B, (C) TiO₂-C, (D) TiO₂-D e (E) P25.



Figura 5-11: Isotermas de adsorção de N₂ obtidas para os agregados de TiO₂ dos diferentes grupos Geldart: (A) TiO₂-A, (B) TiO₂-B, (C) TiO₂-C, (D) TiO₂-D e (E) P25

Dos resultados da Tabela 5-9, ainda é possível afirmar que a S_{BET} dos agregados TiO₂-C e TiO₂-D foi menor que as apresentadas pelos agregados TiO₂-A e TiO₂-B. O valor de V_{poros} obtido para o TiO₂-C também foi consideravelmente menor do que o dos outros agregados. Esta tendência revela que o processo de meceração dos agregados levou a um aumento da sua área superficial específica quando o tamanho dos agregados migrou da região Geldart D para B e A, provavelmente porque o processo deu acesso a poros fechados no interior do agregado. No entanto, a maceração excessiva, migrando da região de tamanho Geldart A para Geldart C, levou à formação de centros densos de TiO₂, com volume de poros notavelmente menores e, portanto, menor área superficial específica. Apesar destas leves diferenças relacionadas à área e a porosidade dos agregados, o conjunto de dados coletados possibilitou afirmar que os agregados de TiO₂ em diferentes tamanhos possuem propriedades cristalinas e morfológicas similares, e puderam portanto ser utilizados para comparação do efeito do comportamento de grupo Geldart na taxa de oxidação fotocatalítica do COV selecionado como modelo, isolando a atividade fotocatalítica como uma diferença significativa entre os sólidos utilizados. A título de ilustração, a Figura 5-12 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os agregados de TiO2 de diferentes tamanho.



Figura 5-12: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os agregados de TiO₂ dos diferentes grupos Geldart: (A) TiO₂-A, (B) TiO₂-B, (C) TiO₂-C, (D) TiO₂-D.

5.2.5. Resultados de caracterização do leito fluidizado

As Figuras 5-13A a 5-13D apresentam o perfil de queda de pressão nos leitos de partículas, ΔP_{leito} obtidos pela Equação 4-1, com a velocidade de gás que o percorre, v, calculada pela Equação 5-2, com $A_s = 12,6$ cm². Similar à maneira que foi executada no primeiro subcapítulo de resultados, esses gráficos mostram o comportamento de ΔP_{leito} em uma curva crescente de vazão e em uma decrescente. Todas as curvas foram medidas com leitos de 70 g de agregados de TiO₂. Como pode ser visto, ΔP_{leito} vs. v para os sólidos TiO₂-A, TiO2-B e TiO2-D comportou-se como esperado para materiais com fluidização de boa qualidade, e seus valores de v_{mf} puderam ser deduzidos dos gráficos nos máximos locais antes dos plateaus, como sugerido por KUNII e LEVENSPIEL (1991) para "sólidos não muito pequenos de tamanho uniforme". EssEs valores de vmf também estão incluídas na Tabela 5-9 e foram de 1,1 cm s⁻¹ (Q = 0.8 L min⁻¹), 7,2 cm s⁻¹ (Q = 5.5 L min⁻¹), 42,4 cm s⁻¹ (Q = 32 L min⁻¹ ¹) para os agregados de TiO₂-A, TiO₂-B e TiO₂-D, respectivamente. Exatamente como descrito na literatura de leitos fluidizados para cada um dos grupos Geldart, (GELDART, 1973), o leito de TiO₂-A formou bolhas pequenas crescentes preenchidas com névoas de sólidos, o de TiO2-B formou bolhas maiores sem névoa de sólidos e o material TiO2-D formou jorros verticais de ar entre os sólidos, confirmando que os agregados de TiO2 105



selecionados reproduziram o comportamento esperado.

Figura 5-13: Curvas ΔP vs. v para os agregados de TiO₂ dos diferentes grupos Geldart: (A) TiO₂-A, (B) TiO₂-B, (C) TiO₂-C, (D) TiO₂-D.

Na Figura 5-14 estão mostradas imagens dos leitos fluidizados fotocatalíticos de agregados de TiO2 A a D exibindo os comportamentos descritos aqui. Em contraste, no caso do TiO2-C, a 1^a curva crescente mostrou um aumento linear de ΔP_{leito} com v até que o gás atingisse a velocidade de 6,0 cm s⁻¹ (Q = 4,5 L min⁻¹), sem qualquer movimentação no leito de partículas. Nesta velocidade, o leito TiO2-C abruptamente desfez-se e o ar atravessou-o em forma de canais longos como o mostrado na Figura 5-13C. Além disto, ΔP_{leito} aumentou de maneira aguda e um arraste severo de sólidos do leito se iniciou para v > 8,0 cm s⁻¹ (Q = 6 L min⁻¹). No movimento decrescente de velocidade do gás, o leito voltou a assentar-se como fixo apenas com v = 3,3 cm s⁻¹ (2,5 L min⁻¹), revelando um perfil de histerese sem um valor específico de vmf.



Figura 5-14: Imagens fotográficas dos leitos fluidizados dos diferentes grupos Geldart: (A) TiO₂-A, (B) TiO₂-B, (C) TiO₂-C, (D) TiO₂-D.

5.2.6. Resultados de fotocatálise

Os resultados de ensaios-controle de fotólise para a butanona nas condições de operação do reator utilizadas neste segundo subcapítulo de resultados estão presentes no Apêndice B para consulta. A butanona é o poluente mais sensível à degradação por radiação UV dentre todos aqueles estudados nesta Tese, uma vez que é um poluente orgânico oxigenado (RAJAKAMUR *et al.* 2008). No entanto, mesmo no tempo de residência (τ) mais longo que foi possível testar para o tratamento de ar no RFLF, $\tau = 18,8$ s associado a Q = 0,6 L min⁻¹, a conversão X de butanona observada por fotólise direta foi de apenas 3%, sendo ela praticamente imensurável para testes com Q > 2,5 L min⁻¹. Assim, é possível afirmar que a contribuição da fotólise por radiação UV 254 nm foi irrelevante no processo. Ademais, em nenhum dos cromatogramas obtidos de degradação da butanona no reator foi possível observar outros picos que não aquele relacionado à butanona na corrente de ar, indicando que possíveis intermediários de fase gasosa formados não atingiram concentrações detectáveis pela metodologia de quantificação aqui empregada. Como já esperado para oxidação fotocatalítica da butanona (DASHLIBORUN *et al.*, 2013), não foi observada perda de atividade ou mudança de coloração dos fotocatalisadores de TiO₂ em ensaios duplicados.

Os resultados de conversão dos experimentos de oxidação fotocatalítica em leitos de TiO₂-A, TiO₂-B, TiO₂-C e TiO₂-D estão mostrados na Figura 5-15. A menor Q empregada nos experimentos foi 1,5 L min⁻¹, uma vez que vazões menores resultavam em degradação quase total da butanona com todos os tipos de agregados. Ademais, os leitos de TiO₂-C e TiO₂-A foram operados com Q máximas de 6,0 e 11,0 L min⁻¹, respectivamente, pois um processo severo de arraste das partículas ocorreu para vazões superiores a essas, enquanto que os agregados TiO₂-B e TiO₂-D puderam operar em toda as faixas operacionais de Q do reator. A Figura 5-15 inclui linhas de referências apontando as vazões referentes às v_{mf} de cada agregado, abaixo das quais os leitos comportaram-se como fixos e acima das quais comportaram-se como fluidizados borbulhantes. Especificamente para o caso do leito de TiO₂-C, os experimentos foram realizados na curva "decrescente" da Figura 5-13C, de modo que o mesmo se comportou como leito fixo com Q = 3,0 L min⁻¹ e como um leito agitado com Q = 4,5 L min⁻¹.

De imediato, é possível perceber para todos os agregados que *X* no reator diminui com o aumento de *Q*, uma vez que se reduz o tempo de residência do ar contaminado no leito. Há apenas uma excessão a essa tendência na Figura 5-15C, pois os agregados de TiO₂-C fluidizaram quando a vazão foi aumentada de 3,0 para 4,5 L min⁻¹. Nesse sentido, foi possível afirmar que a fluidização do leito fixo de TiO₂-C melhorou o processo de oxidação fotocatalítica permitindo melhor contato entre poluente, fotocatalisador e radiação. No entanto, este efeito não foi observado de maneira tão acentuada na transição fixo-fluidizado dos leitos de TiO₂-B (de 5,5 L min⁻¹ para 8,0 L min⁻¹) ou de TiO₂-D (de 32 L min⁻¹ para 48 L min⁻¹). Isto ocorreu provavelmente porque os leitos fixos dos agregados maiores TiO₂-B e TiO₂-D permitem melhor transmissão de radiação UV comparado com o leito fixo de agregados menores como o TiO₂-A e o TiO₂-C. A mesma tendência de queda constante de *X* com *Q* foi observada por DASHLIBORUN *et al.* (2013) utilizando partículas de TiO₂/Al₂O₃ de grupo Geldart B.


Figura 5-15: Dados de conversão *X* da butanona obtidas para diferentes vazões de operação $Q \operatorname{com} C_0 = 20 \operatorname{ppmv}$ para os leitos fluidizados de agregados de diferentes grupos Geldart: (A) TiO₂-A, (B) TiO₂-B, (C) TiO₂-C, (D) TiO₂-D

A Figura 5-16 ilustra um conjunto de comparações pontuais feitas em termos de X e de taxa específica de remoção de butanona, TRE, com base no conjunto de resultados da Figura 5-15. Primeiramente, foi possível comparar a eficiência de leitos fixos dos agregados para os grupos TiO₂-B, TiO₂-C e TiO₂-D quando aplicados ao reator fotocatalítico com espaço anular de 10 mm com Q = 3,0 L min⁻¹, mostrados na Figura 5-16A. O leito fixo de TiO₂-B resultou na melhor eficiência, degradando 73% butanona alimentada a 20 ppmv, seguido pelo leito de TiO₂-D com conversão de 66%, e então o leito fixo de TiO₂-C foi de 60%. O fenômeno que explica melhor desempenho do leito empacotado com TiO₂-B com partículas de $d_{[3,2]} = 406$ μm em relação aos leitos empacotados com TiO2-C (22 μm) e TiO2-D (925 μm) foi bem explicado em RAMOS et al. (2018), no qual os autores testaram o efeito do empacotamento de esferas de vidro de 1 a 6 mm na actinometria do nitrito, e encontraram um diâmetro ótimo de 3 mm. As partículas de TiO2-C formaram um leito empacotado com canais mais estreitos e melhor contato entre o ar e o TiO2, no entanto mais opaco com menor contato entre radiação UV e fotocatalisador. Por outro lado, as partículas de TiO₂-D favoreceram a transmissão de radiação UV às custas do maior contato entre o ar e o TiO2. Por isso, o leito empacotado com partículas de TiO₂-B resultou em uma maior taxa de oxidação fotocalítica por beneficiar-se de maneira intermediária dos dois efeitos.

Um segundo apontamento possibilitado pelos dados é a comparação entre leitos fixos e fluidizados operando em uma mesma $Q e C_0 = 20$ ppmv, mostrado na Figura 5-16B. Com Q = 1,5 L min⁻¹, TiO₂-A fluidizado oxidou 99% e TiO₂-C empacotado 81% da butanona alimentada; com Q = 3 L min⁻¹, TiO₂-A fluidizado oxidou 84% e TiO₂-B empacotado 73% da butanona alimentada; e com Q = 16 L min⁻¹, TiO₂-B fluidizado oxidou 27% e TiO₂-D empacotado 23% da butanona alimentada. Mesmo com fluidização do leito promovendo a formação de caminhos preferenciais do ar em forma de bolhas, esses ensaios comparativos esclareceram que o contato entre sólido, radiação e poluente promovido pela agitação e geração de vazios no leito fluidizado foram favoráveis para o processo de oxidação no RFLF. Essa observação está alinhada com o que foi percebido por VORONSTOV *et al.* (2000), que compararam condições similares de tratamento de ar em um leito fixo cuja fluidização foi realizada com auxílio de vibração mecânica.

Por fim, a Figura 5-16C compara as conversões obtidas por leitos fluidizados de diferentes grupos Geldart que puderam ser comparados nas mesmas Q, mantido $C_0 = 20$ ppmv. As comparações mostraram que o leito de TiO₂-C mostrou desempenho levemente superior ao de TiO₂-A com degradações de 84% e 80% da butanona alimentada ao reator com Q = 4,5 L min⁻¹, respectivamente; o leito de TiO₂-A superou o TiO₂-B, que resultaram em degradações de 45% e 37% com Q = 11 L min⁻¹, respectivamente; e o leito de TiO₂-B superou o de TiO₂-D, resultando em degradações de 10,2% e 8,0% com Q = 48 L min⁻¹, respectivamente. Do ponto de vista dessa análise, os leitos fluidizados de grupo Geldart C e A foram preferíveis para

aplicação em reator fotocatalítico.



Figura 5-16: Comparações pontuais com base nos dados de conversão de butanona no RFLF com $C_0 = 20$ ppmv: (A) Leitos fixos de diferentes grupos Geldart, (B) leitos fixos *vs.* leitos fluidizados, (C) leitos fluidizados de diferentes grupos Geldart.

A Figura 5-17 fornece uma análise dos mesmos dados do ponto de vista das TRE obtidas por cada um dos leitos de diferentes grupos Geldart ao longo de todas as suas faixas operacionais de Q no RFLF. Na Figura 5-17A esses valores são mostrados em termos de vazão e, na Figura 5-17B, em termos de número de fluidização (NF), *i.e.*, múltiplos da v_{mf} do fotocatalisador. Como tendência geral, é possível observar que o TRE aumenta com o aumento de Q para todos o grupos, uma vez que velocidades maiores do gás aumentaram o contato entre os sólidos e o ar, além de favorecerem a penetração de radiação na medida que fluidizaram os leitos. Analisando os dados comparáveis grupo por grupo, é possível perceber pelo gráfico inserido na Figura 5-17A que para $Q < 3 \text{ Lmin}^{-1}$ o TiO₂-A apresentou taxas de reação superiores a todos os outros grupos, o que se deveu ao fato de ser o único leito fluidizado para essa faixa de vazões. Para Q entre 3 e 12 L min⁻¹, TiO₂-A e TiO₂-C mostraram desempenhos muito similares, e superaram TiO2-B e TiO2-D, que ainda se comportavam como leitos fixos nessas vazões. No entanto, o leito de TiO2-C limitou-se a uma faixa de operação de até 6 L min⁻¹, e atingiu um *TRE* máximo de 0,22 mg g_{TiO2}^{-1} h⁻¹, enquanto os leitos de TiO₂-A e B alcançaram TRE de 0,26 quando operaram com Q de 11 L min⁻¹ e 27 L min⁻¹, respectivamente. O leito de TiO2-D, no entanto, atingiu um TRE máximo de 0,21 mg g_{TiO2}-1 h⁻ ¹ mesmo quando operou em Q tão altas quanto 60 L min⁻¹. Assim, do ponto de vista dessa análise, os leitos fluidizados de grupo Geldart A e B foram preferíveis para aplicação no reator fotocatalítico.



Figura 5-17: Dados de taxa de remoção específica da butanona, *TRE*, obtidos para diferentes vazões de operação $Q \operatorname{com} C_0 = 20$ ppmv para os leitos fluidizados de agregados de diferentes grupos Geldart (\blacksquare)TiO₂-C (\circ)TiO₂-A (\blacktriangle)TiO₂-B (∇)TiO₂-D (A) *TRE vs Q*, (B) *TRE vs NF*.

Do conjunto de comparações apresentadas, é possível afirmar que o fotocatalisador do Geldart A mostrou-se o mais adequados para operação em leito fluidizado borbulhante do ponto de vista prático para a operação de um RFLF anular. O fotocatalisador TiO₂-A foi capaz de atingir as maiores *TRE* obtidas em todos os ensaios realizados, superou o leito de fotocatalisador TiO₂-B quando ambos foram testados nas mesmas condições experimentais, com $Q = 11 \text{ L min}^{-1}$, e possibilitou um intervalo de operação mais extenso do que o leito de TiO₂-C. Dois motivos podem ser especulados para o melhor desempenho do leito de partículas de TiO₂-A: i) a presença de névoas de sólidos nas bolhas, que são indicativos de uma maior concentração de material fotoativo na fase leve do leito (KUNII e LEVENSPIEL, 1991), e pode resultar em uma maior taxa de degradação nas bolhas em relação aos outros grupos; ii) operação com valores mais altos de *NF*, como mostrado na Figura 5-17B, resultando em um maior grau de agitação e mistura no RFLF. A Tabela 5-10 resume as informações obtidas para cada grupo Geldart do ponto de vista da operação em um reator fotocatalítico de leito fluidizado, de modo a resumir os apontamentos levantados até aqui.

Tabela 5-10: Resume	o das conclusões a	respeito do c	omportamento	dos diferentes	grupos Geldart	com
relação aos	seus efeitos na ox	idação fotoca	talítica de buta	nona em leito f	fluidizado	

Cataliandar	Convorção	TDE	Faixa de	Observações
Catansador	Conversão	IKL	operação	
TiO ₂ -A	Alta	Alta	Moderada	Conversão de butanona superior a todos os outros grupos em baixas vazões, faixa de operação superior à do TiO ₂ -C e alcançou valor de <i>TRE</i> comparável aos maiores observados quando $NF = 15$.
TiO ₂ -B	Baixa	Alta	Extensa	Conversão de butanona inferior à exibida pelo TiO ₂ -A em baixas vazões, mas superior às do TiO ₂ -C e TiO ₂ -D em leito fixo; cobriu toda a faixa de operação do reator e alcançou valor de <i>TRE</i> comparável aos maiores observados quando $NF = 4$.
TiO ₂ -C	Alta	Baixa	Limitada	Conversão de butanona comparável à do TiO ₂ -A quando operando em leito fluidizado em baixas vazões, mas a faixa de vazões de operação que permitiu esses resultados limitou-se a 3 L min ⁻¹ < Q < 6 L min ⁻¹ .
TiO ₂ -D	Baixa	Baixa	Extensa	Conversão de butanona inferior a todos os outros grupos em baixas vazões e <i>TRE</i> inferior ao TiO ₂ -B quando operando em altas vazões.

De maneira similar à que foi executada no primeiro subcapítulo de resultados, os melhores resultados em termos de X e *TRE* obtidos aqui foram comparados com estudos da literatura. A Tabela 5-11 mostra o resultados do fotocatalisador TiO₂-A com Q = 3 L min⁻¹ e Q = 11 L min⁻¹ em comparação com estudos mostrados na Tabela 3-9 que operaram em leito fluidizado borbulhante com fotocatalisadores de grupo Geldart A e B. A Tabela 5-11 mostra que os resultado obtidos neste segundo subcapítulo de resultados para degradação de butanona foram similares aos publicados por PRIETO *et al.* (2007) para a degradação do tolueno, que também

utilizaram agregados de P25 TiO₂, no caso desses autores com faixa de tamanho de grupo Geldart B. A *VE* obtida no reator estudado nesta Tese foi superior, removendo 85% da butanona em 23×10^3 dia⁻¹ contra 90% do tolueno em $8,6 \times 10^{-3}$ dia⁻¹ alcançados pelos autores. No entanto, a corrente de ar degradada pelos autores apresentava *C*₀ maior, 70 ppmv contra 20 ppmv tratada aqui. Em termos de *TRE*, os resultados encontram-se na mesma ordem de magnitude, tendo sido obtidos 0,32 mg g_{TiO2} h⁻¹ pelos autores e 0,26 mg g_{TiO2} h⁻¹ neste estudo.

Referência	Poluente	Catalisador	Área m ² g ⁻¹	<i>X/C</i> _θ %, ppmv	<i>VE</i> ×10 ⁻³ dia ⁻¹	$\begin{array}{c} \textit{TRE} \\ \text{mg } \text{g}_{\text{TiO2}}^{-1} \\ \text{h}^{-1} \end{array}$	EF mg g_{TiO2}^{-1} Einstein ⁻¹
Este estudo	Butanona	Agregados de TiO ₂	58	85%/20 ppmv	23,0	0,13	0,34
Este estudo	Butanona	Agregados de TiO ₂	58	45%/ 20 ppmv	84,3	0,26	0,68
Lim e Kim (2004a)	TCE	TiO ₂ /SiO ₂ 17% TiO ₂	389	78%/212 ppmv	7,3	8,3	110
Prieto et al. (2007)	Tolueno	Agregados de TiO ₂	46	90%/ 70 ppmv	8,6	0,32	-
Zhang e Liao (2007)	Tolueno	TiO ₂ /SiO ₂ 16% TiO ₂	-	90%/ 16 ppmv	6,9	0,724	-
Kuo <i>et al.</i> (2009)	Tolueno	TiO ₂ /CA 13% TiO ₂	748	52%/ 250 ppmv	8,3	33,9	-
Dashliborun <i>et al.</i> (2013)	Butanona	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ 17% TiO ₂	240	83% de 250 ppmv	3,0	8,6	-

 Tabela 5-11: Comparação dos resultados do segundo capítulo de resultados com dados publicados em reator e metodologia similar, existentes na literatura.

No entanto, ao compararem-se os resultados obtidos aqui com aqueles de reator de leito fluidizado borbulhante existentes na literatura, vê-se a importância do revestimento do TiO₂ fotocatalisador em suportes para aumentar a *TRE* do reator. Outros estudos foram capazes de obter *TRE* de uma a duas ordens de magnitude superiores aos aqui obtidos. DASHLIBORUN et al. (2013), por exemplo, utilizando TiO₂ suportado em suportes de Al₂O₃, observaram 83% de remoção da butanona presente em uma corrente de ar de 250 ppmv com uma *VE* de 3×10^3 dia⁻¹, o que significou uma *TRE* de 8,3 mg g_{TiO2}⁻¹ h⁻¹. Isto ocorre pois os materiais compostos integralmente de TiO₂ possuem uma enorme quantidade de TiO₂ não aproveitada no leito fluidizado no interior de suas partículas. Os suportes não só fornecem mais área superficial específica ao fotocatalisador, como também são responsáveis pelo uso mais efetivo do TiO₂,

114

mantendo-o apenas na superfície do material.

5.2.7. Conclusões parciais

Os agregados de TiO₂ P25 TiO₂-A, TiO₂-B, TiO₂-C e TiO₂-D mostraram-se fotocatalisadores sintéticos adequados para executar uma comparação de comportamento de grupos Geldart em leito fluidizado sem a influência de características morfológicas e cristalinas que resultassem em interferências nas comparações. Os agregados foram selecionados para faixas de distribuição de tamanho de partículas com $d_{[3,2]} = 22 \mu m$, 106 μm , 406 μm , 925 μm para os agregados TiO₂-C, TiO₂-A, TiO₂-B e TiO₂-D, respectivamente. Apesar da diferença de tamanho, todos os agregados apresentaram *A:R* próximo a 85:15, tamanho de cristal próximo de 31 nm, isoterma de adsorção similar, área superficial específica por volta de 55 m² g⁻¹ e volume de poros superior a 30 cm³ g⁻¹, valores que diferiram do TiO₂ P25 utilizado para gerá-los, mas mantiveram-se contantes entres os diferentes tipos de agregados. A observações de comportamento dos leitos fluidizados coadunaram com as descrições existentes na literatura para os grupos Geldart desejados.

Através de ensaios em leitos com 70 g de agregados dos diferentes grupos Geldart para o tratamento de correntes de ar com 20 ppmv de butanona, o estudo realizado neste segundo subcapítulo de resultados mostrou a capacidade de tratamento dos leitos classificados como diferentes grupos Geldart em diversas vazões de entrada de ar, testando esses leitos em fixo e em fluidizado borbulhante com diversos números de fluidização. Os leitos fluidizados borbulhantes de TiO₂-A e TiO₂-C resultaram em maiores conversões de butanona, provavelmente devido à maior concentração de TiO₂ nas bolhas formadas nestes tipos de leito. Por outro lado, os leitos de TiO₂-A e TiO₂-B alcançaram maior taxa de remoção específica de butanona ao trabalharem em vazões mais altas, nas quais há maior grau de mistura entre os sólidos e melhor penetração de radiação UV. Ao apresentar bons resultados nessas duas respostas, o leito fluidizado com TiO₂ do grupo Geldart A mostrou-se o mais adequado para aplicação no RFLF em regime borbulhante.

Em relação a dados publicados na literatura para reatores fotocatalíticos de leito fluidizado borbulhante, os resultados aqui obtidos mostraram-se similares aos publicados por PRIETO *et al.* (2007), que também utilizaram um leito com partículas de TiO₂ agregado. No entanto, a *TRE* obtida aqui foi inferior a estudos de leito fluidizado borbulhante que utilizaram fotocatalisadores de TiO₂ suportados, os quais permitem a utilização de menos TiO₂ para capacidades de degradação similares ou superiores às aqui publicadas.

5.2.8. Artigo publicado no âmbito do estudo apresentado neste subcapítulo:

DINIZ, L. A. ; HEWER, T. L. R. ; MATSUMOTO, D. ; TEIXEIRA, A. C. S. C. A comparison between the four Geldart groups on the performance of a gas-phase annular fluidized bed photoreactor for volatile organic compound oxidation. Environmental Science and Pollution Research, v. 26 (5), p. 4242-4252, 2019. Doi: https://doi.org/10.1007/s11356-018-2145-5.

5.3. RESULTADOS 3: Comparação entre os regimes de fluidização borbulhante, turbulento e rápido para oxidação fotocatalítica em leito fluidizado

5.3.1. Contexto da literatura

Os resultados até aqui apresentados nesta Tese mostraram a possibilidade de se trabalhar com cristais nanoparticulados de TiO₂ puro em um reator fotocatalítico de leito fluidizado, seja pelo processo de aglomeração no leito abordado no primeiro subcapítulo de resultados, ou pelo processo de agregação com o auxílio de amido abordado no revisar.. Até este ponto, os resultados alcançaram valores de TRE de 0,40 mg g_{TiO2}⁻¹ h⁻¹ e, do ponto de vista da aplicação prática do reator para tratamento de ar, mostraram a possibilidade de remoção de 85% da butanona presente em uma corrente de ar, utilizando-se uma velocidade espacial no reator de $VE = 23 \times 10^3$ dia⁻¹ sem a formação de espécies intermediárias detectáveis em fase gasosa. Foi possível concluir que materiais fotoativos com comportamento de Grupo Geldart A foram os mais adequados para aplicação em leito fluidizado borbulhante, uma vez que apresentaram v_{mf} baixa, possibilitando a operação com uma ampla faixa de números de fluidização (NF) no reator, e maiores remoções que os outros grupos devido à formação de bolhas com névoa de sólidos. No entanto, como mostrado na Tabela 5-11, a literatura dos leitos fluidizados fotocatalíticos já mostrou a possibilidade se obter TRE com uma a duas ordens de magnitude superiores ao se utilizarem materiais fotoativos de TiO₂ recobertos em suportes.

Além da utilização de suportes para o TiO₂, a revisão da literatura apresentada no Capítulo 3 mostrou que a taxa específica de remoção de poluente dos reatores fotocatalíticos fluidizados também era maior quando regimes de fluidização em alta velocidade eram aplicados, especialmente em vista dos resultados publicados por LIM e KIM (2005) e MATSUDA e HATANO (2005). A hipótese da vantagem dos regimes de fluidização em alta velocidade foi levantada com base na comparação de dados publicados por diferentes autores utilizando diferentes reatores. Contudo, ainda é ausente na literatura da área um trabalho comparando as taxas de reações obtidas para os diversos regimes de fluidização em um mesmo RFLF.

Partindo desse panorama, o trabalho apresentado neste terceiro subcapítulo de resultados traz uma investigação objetivando avaliar o efeito de diferentes regimes de fluidização, nomeadamente borbulhante, turbulento e rápido, quanto ao desempenho da oxidação fotocatalítica em um RFLF construído para esse fim, na mesma linha das comparações de comportamento de grupos feita no segundo subcapítulo de resultados. Os regimes de fluidização mudam no reator em função da vazão Q aplicada. Quando Q é aumentada, há um aumento da velocidade de gás, v, que atravessa o leito. Velocidades superiores ao limiar da mínima de fluidização do leito, v_{mf} , estabelecem o início de um regime borbulhante, que é marcado pela presença de duas regiões no reator: uma fase densa bem definida até a altura máxima do leito borbulhante expandido, e uma região livre (freeboard) acima do leito. O aumento da velocidade do gás até valores superiores à velocidade terminal das partículas que compôem o leito, v_t, resulta no regime de fluidização turbulenta, no qual o limiar entre fase densa e *freeboard* não é claro. Finalmente, com v suficientemente alta, o fluxo descendente de sólidos passa a ser negligenciável no processo, o que caracteríza um regime de fluidização rápida (KUNII e LEVENSPIEL, 1997). Na extensão do que se revisou a respeito da literatura de reatores fotocatalíticos, entende-se que esta Tese foi o primeiro trabalho a comparar esses diferentes regimes e seu efeito na taxa de oxidação fotocatalítica. Apresenta-se aqui também um modelo fenomenológico capaz de predizer a massa de sólidos no reator em função da velocidade do gás e da taxa de alimentação de sólidos no reator pela rosca transportadora.

5.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar fotocatalisadores compostos de TiO₂ recoberto em suportes, caracterizá-los e definir o teor de TiO₂ desses compósitos para aplicação no leito fluidizado;
- Obter as medidas de massa de sólidos na porção irradiada do reator, *m*, por meio da Equações 4-2 e 4-3, para diferentes valores de vazão, *Q*, e taxa de alimentação de sólidos, *G_s*;
- Desenvolver um modelo preditivo para *m* em função de *Q* e *G_s* com base em correlações de leitos fluidizados e equações de balanço material;
- Obter os valores de X e TRE para as mais diversas condições de Q e G_s, de modo a a obter essas respostas para os diferentes regimes de fluidização.

5.3.3. Metodologia

Para o estudo aqui realizado, o TiO₂ foi revestido em suportes de sílica amorfa (sílica-gel), formando compósitos TiO₂/SiO₂. A sílica amorfa foi escolhida por sua densidade de esqueleto, *i.e.* $\rho = 2250$ kg m⁻³, inferior a outros suportes disponíveis como vidro (SiO₂ cristalino, $\rho = 2650$ kg m⁻³) e γ -Al₂O₃ ($\rho = 3900$ kg m⁻³), o que permitiu atingir os regimes de fluidização característicos de altas velocidades com vazões relativamente menores no reator. Para este fim, isopropóxido de titânio IV (TTIP 97%, Sigma-Aldrich) foi utilizado como precursor para o recobrimento dos suportes de SiO₂. Sílica-gel (grau de alta pureza, Sigma-Aldrich) com duas distribuições de tamanhos de partículas, 63-200 µm e 40-63 µm foi utilizada como suporte para a síntese de TiO₂/SiO₂. Ácido nítrico (HNO₃, 65% Merck) e hidróxido de sódio (NaOH, 95%, Sigma-Aldrich) também foram utilizados no procedimento de síntese. *N*-hexano (98%, Sigma-Aldrich) foi utilizado como poluente-alvo neste estudo.

O procedimento de síntese do TiO₂/SiO₂ seguiu o procedimento *sol-gel* descrito por CHEN *et al* (2004) sem alterações. Em resumo, 9,8 mL de TTIP foram adicionados gota a gota a 30 mL de uma solução de HNO₃ 1 molar constantemente agitada, e a mistura foi mantida sob agitação até tornar-se uma solução amarelada e transparente. Em seguida, 70 mL de água Mili-Q[®] foram adicionados à mistura, que foi agitada por 1 hora. Duas intervenções de aumento de pH mediado por uma solução 1 molar de NaOH foram feitas, ambas seguidas de 1 hora de agitação: primeiro da solução ácida para pH 2, e depois da solução de pH 2 para pH 3. Entre a etapa de ajuste de pH 2 e pH 3, a sílica-gel foi adicionada em quantidade suficiente para atender o teor de titânio desejado no compósito final, sendo esta etapa também seguida por 1 hora de agitação. A solução resultante apresentou consistência de gel, e foi lavada com 20 L de água deionizada utilizando uma membrana de troca iônica. O material resultante foi secado em forno a 90 °C e calcinado a 450 °C.

Testes preliminares com teores de TiO₂ nos compósitos de 10%, 20% e 30% TiO₂ foram realizados, uma vez que a partir de 40% a densidade aparente do compósito, ρ_{ap} , passou a ser significativamente maior que a densidade aparente da sílica gel (400 kg m⁻³), o que era indesejado por motivos já mencionados. Dentre os compósitos com teor de 10 a 30% de TiO₂, aquele que se mostrou mais adequado para o processo de acordo com os resultados dos testes preliminares foi escolhido para os testes dos regimes de fluidização. Duas faixas de tamanho de partículas foram avaliadas nos diferentes regimes, ambas com comportamento de grupo Geldart A, sendo elas 38-75 µm e 63-180 µm.

Os compósitos TiO₂/SiO₂ tiveram sua estrutura cristalina avaliada por difração de raios-X (DRX) em um equipamento Miniflex (Rigaku) no intervalo 5-80° (2 θ) (radiação Cu-K α , λ = 1,54 Å; aprox. 8,0 keV). Análises de espectrometria ótica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e fluorescência de raios-X (FRX) foram realizadas em um equipamento Zetium (Malvern PANanalytical) para estimar o teor de titânio dos compósitos, e suas distribuições de tamanho de partículas foram medidas em um equipamento Mastersizer MSX17 (1-600 µm, Malvern). A área superficial específica dos materais foi determinada pelos métodos BET e BJH em um equipamento Quantacrome 100 E.

A unidade experimental foi utilizada como descrito na Seção 4. Os experimentos preliminares para determinação do teor de TiO_2 a ser utilizado foram do tipo T1, em que a

massa de sólidos irradiada, m, foi pesada em balança analítica antes de ser colocada no reator. Por outro lado, todos os ensaios de comparação entre regimes de fluidização foram do tipo T2, em que m foi determinada pela queda de pressão do leito usando as Equações 4-2 e 4-3. No início de cada experimento, o reservatório foi preenchido com uma massa de sólidos de 350 g de TiO₂, que manteve o reator alimentado de sólidos durante a execução dos experimentos. A coleta de dados foi feita em ciclos 1E:5S. Todos os testes de degradação de n-hexano nos diferentes regimes de fluidização foram feitos com uma concentração de entrada de n-hexano, C_0 , de 150 ppmv.

Uma observação importante deve ser feita relacionada à operação do RFLF: em condições de vazão baixa ($\leq 5 \text{ L min}^{-1}$), quando há uma taxa muito baixa de recirculação dos sólidos, a fase densa do leito cresceu até atingir *ca*. 220 mm de altura (medido sem escoamento de ar), não conseguindo ultrapassar essa altura devido a uma limitação mecânica da rosca transportadora. O modelo apresentado na seção a seguir levou em conta essa limitação operacional adicionando uma condicional que zerava o valor de $F_{s,\text{En}}$ quando a altura do leito excedia 0,22 m.

Ademais, a transição entre os regimes borbulhante, turbulento e rápido no reator foi feita com base em dois critérios: i) observação visual do comportamento dos leitos fluidizados e comparação com as características informadas na literatura a respeito dos regimes (KUNII e LEVENSPIEL, 1991); e ii) posição no diagrama da Figura 3-6B. Ressalta-se que existem metodologias mais sofisticadas para caracterização do estabelecimento de regime turbulento, baseadas na frequência de oscilação de ΔP (DRAHOS *et al.*, 1989), mas não eram realizáveis para a resolução dos sensores de pressão utilizados no RFLF.

5.3.4. Desenvolvimento do modelo de elutriação do freeboard (MEF)

O modelo de elutriação do *freeboard* foi desenvolvido com base no balanço material dos sólidos existentes no reator. A taxa volumétrica de entrada de sólidos no ânulo, $F_{s,En}$ em g s⁻¹, é um valor diretamente associado ao projeto da rosca transportadora do reator. A rosca transportadora teve $F_{s,En}$ medida para quatro diferentes velocidades de rotação da rosca, v_{rt} , com o auxílio de um cronômetro e um béquer para pesagem dos sólidos, sempre com o reservatório e a rosca totalmente preenchidos de sólidos. A Tabela 5-12 mostra os valores $F_{s,En}$ em termos de volume de sólidos (vazão mássica divido por ρ_p).

Tabela 5-12: Vazão de alimentação de sólidos, $F_{s,En}$, medida para a rosca transportadora de sólidos do RFLF.

Velocidade de rotação da rosca transportadora	$F_{s,\mathrm{En}} imes 10^{6*}$
rpm	$m^{3}_{solidos} s^{-1}$
30	0,10

60	0,30
100	0,80
130	1,20

*Valores medidos com a rosca e o reservatório completamente preenchido de sólidos.

Por outro lado, a taxa volumétrica de saída dos sólidos no ânulo $F_{s,Sa}$ é igual à taxa de elutriação do leito fluidizado, que pode ser matematicamente correlacionada à velocidade do gás, v (obtida da Equação 5-4), à altura do reator h e à distribuição dos tamanhos de partículas dos sólidos no leito fluidizado, d_p . Essa distribuição d_p pode ser enxergada como n intervalos estreitos de tamanho, em que os sólidos do *i*-ésimo intervalo podem ser descritos como tendo tamanho $d_{p,i}$ e fração volumétrica $\varepsilon_{s,i}$ no reator. Com esta abordagem, a fração de volumétrica de sólidos do *i*-ésimo intervalo de tamanho no reator, $\varepsilon_{s,i}$, pode ser estimada pela equação de balanço de massa, Equação 7-1, enquanto que ε_s pode ser estimada pela Equação 7-2¹³, em que V_{Reator} é o volume do reator, $F_{s,En,i}$ e $F_{s,Sa,i}$ são as taxas de entrada e saída de sólidos pertencentes ao *i*-ésimo intervalo de tamanhos.

$$V_{Reator} \frac{d\varepsilon_{s,i}}{dt} = F_{s,En,i} - F_{s,Sa,i}$$
 Eq. 7-1

$$\varepsilon_s = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{s,i}$$
 Eq. 7-2

Para resolver o balanço da Equação 7-1, define-se y_i como a fração de sólidos pertencentes ao *i*-ésimo intervalo de tamanhos, como mostrado na Equação 7-3, em que V_s refere-se ao volume total de partículas em uma população. A partir dessa definição, a taxa de alimentação de sólidos do *i*-ésimo intervalo de tamanhos é dado pela Equação 7-4.

$$y_i = \frac{V_{s,i}}{V_s}$$
 Eq. 7-3

$$F_{s,En,i} = y_{i,Reservatório} F_{s,En}$$
 Eq. 7-4

Por outro lado, a estimativa de $F_{s,Sa,i}$ foi feita utilizando-se o modelo de elutriação do freeboard (MEF), publicado em KUNII e LEVENSPIEL (1991). As previsões do MEF

¹³ A Equação 7-2 tem como hipótese ímplicita que partículas de diferentes tamanhos possuem a mesma densidade, que se mostra razoável com base nos resultados de caracterização obtidos neste capítulo.

dependem fortemente dos valores de v_t das partículas no leito, que foram estimadas para cada um dos n intervalos de tamanhos de partículas usando a correlação de HAIDER e LEVENSPIEL (1989), Equações 7-5 a 7-6, em que ϕ é a esfericidade e d_p^* é o tamanho adimensional de partícula dado pela Equação 3-19. Em todos os cálculos executados neste trabalho, g foi considerado 9,8 m s⁻² e a densidade (ρ_f) e viscosidade (μ) do ar foram consideradas como seus valores a 298 K, *i.e.* 1,2 kg m⁻³ e 1,9×10⁻⁵ Pa s. A Equação 7-7 mostra o $F_{s,Sa,i}$ dada pelo MEF, em que $G_{s,i}$ é o fluxo de sólidos em kg m⁻² s⁻¹, que é composto por duas parcelas, G_{s,i}^{sat} que representa o fluxo pela saturação de partículas no ar após a passagem pelo leito e $G_{s,i}^{arraste}$ que representa o fluxo pelo arraste de partículas no freeboard do leito fluidizado. G_{s,i} sat foi obtido em KUNII e LEVENSPIEL (1991) para sólidos do tipo Geldart A¹⁴, podendo ser calculado em função de v, $v_{t,i}$ e $d_{p,i}$. Por sua parte, $G_{s,i}^{arraste}$ contém os parâmetros de ajuste do MEF aos dados experimentais deste trabalho, sendo dado pelas Equações 7-8 a 7-10. Nessas equações $G_{0,leito}$ representa o fluxo vertical de partículas imediatamente acima do leito fluidizado que, de acordo com dados disponíveis na literatura de fluidização, aumenta linearmente em carta logarítimica com a velocidade do gás¹⁵; a_i é a constante de decaimento exponencial da concentração de sólidos partindo do topo do leito fluidizado até a saída do freeboard, para o qual a literatura especifica um aumento linear com $d_{p,i}^{16}$. Os parâmetros ω_1 , $\omega_2 \in \omega_3$ que foram ajustados de acordo com os dados experimentais de ε_s medidos no RFLF para diferentes v e $F_{s,En}$. H_f é a altura de freeboard, calculada pela Equação 7-11.

$$u_t^* = \left[\frac{18}{\left(d_p^*\right)^2} + \frac{2.335 - 1.774\phi}{\left(d_p^*\right)^{1/2}}\right]^{-1}$$
 Eq. 7-5

$$v_t = v_t^* \left[\frac{\rho_f^2}{\mu(\rho_p - \rho_f)g} \right]^{-\frac{1}{3}}$$
 Eq. 7-6

$$F_{s,Sa,i} = \frac{A_s}{\rho_p} G_{s,i} = \frac{A_s}{\rho_p} (G_{s,i}^{sat} + G_{s,i}^{arraste})$$
 Eq. 7-7

$$G_{s,i}^{arraste} = G_{0,leito} e^{-a_i H_f}$$
 Eq. 7-8

¹⁴ Em Kunii e Levenspiel (1991), Figura 6 do Capítulo 7, na página 175.

¹⁵ Em Kunii e Levenspiel (1991), Figura 11 do Capítulo 7, na página 188.

¹⁶ Em Kunii e Levenspiel (1991), Figura 12 do Capítulo 7, na página 189.

$$\log_{10}(G_{0,leito}) = \omega_1 \log_{10}(v) + \omega_2$$
 Eq. 7-9

$$a_i v = 0,25 + \omega_3 d_{p,i}$$
 Eq. 7-10

$$h_f = h - h_{leito} = h - \frac{V_p}{A_s}$$
 Eq. 7-11

Os valores utilizados no MEF relacionados ao projeto do reator foram h = 0,850 m e $A_s = 1,26 \times 10^{-3}$ m².

5.3.5. Resultados de caracterização dos fotocatalisadores

Análises de DRX, adsorção de N₂ e ICP-OES foram tomadas para compósitos de TiO₂/SiO₂ sintetizados com valores nominais de 10%, 20% e 30% de massa TiO₂ no compósito final, de modo a avaliar a estrutura cristalina, a área superficial e o teor real de titânio dos compósitos formados em razão Ti/Si. A Figura 5-18 mostra os padrões de DRX obtidas para os compósitos obtidos, junto ao padrão de difração da SiO₂ amorfa pura. Os padrões todos mostraram centro dos picos em 25,4°, indicando a formação de cristais de TiO₂ na fase anatase sobre o suporte amorfo com bandas longas de difração. Na Tabela 5-13 estão mostradas as razões anatase-rutilo, *A:R* bem como os tamanhos de cristal L_a calculados das curvas de DRX, junto a outras características obtidas dos materiais. Todos os compósitos apresentaram apenas a formação de TiO₂ anatase, com o tamanho do cristal crescendo de 6,5 para 7,5 nm com o teor de TiO₂ aumentando de 10 para 30%.



Figura 5-18: Padrões de difração de raios-X obtidos para o suporte de SiO₂ amorfo e para os compósitos fotocatalíticos TiO₂/SiO₂, comprovando a obtenção de fase anatase do TiO₂ suportada em todos os casos.

As isotermas de adsorção de N_2 obtidas para a sílica amorfa e os compósitos TiO₂/SiO₂ estão mostradas na Figura 5-19. Claramente, todas as isotermas obtidas foram do tipo II com histerese H1, o padrão mais comum para materiais adsorventes macroporosos, indicando adsorção monocamada-multicamada irrestrita, com distribuição estreita de tamanho de poros (SING et al., 1984). O recobrimento do suporte de SiO₂ com nanopartículas de TiO₂ de composição até 30% não alterou substancialmente o padrão das isotermas de adsorção apresentadas pelos materiais, mantendo a característica macroporosa com distribuição estreita dos tamanhos de poros. No entanto, é possível notar uma diminuição da área superficial específica, S_{BET}, da SiO₂ amorfa em relação aos compósitos de TiO₂/SiO₂. A diminuição de SBET parece ser acompanhada por uma diminuição no volume específico de poros do material, V_{poros} , o que sugere que a diminuição da área de adsorção deveu-se ao bloqueio dos poros pelo TiO₂. Pode-se observar ainda da Tabela 5-13 que houve um pequeno aumento em S_{BET} de TiO₂ /SiO₂ (10%) para SiO₂/TiO₂ (20%), seguido por uma redução de TiO₂ /SiO₂ (20%) para TiO₂ /SiO₂ (30%), mas como não foram feitas repetições dessas medidas, é prudente afirmar apenas S_{BET} dos compósitos diminui em relação ao suporte de SiO₂ sem TiO₂ devido ao efeito de bloqueio dos poros.

Catalisador	A: R	La nm	S _{BET} m ² g ⁻¹	V _{poros} cm ³ g ⁻¹	d _{poros} nm	Ti/Si [*] (g g ⁻¹)
SiO ₂	0:0	_	460	0,68	4,2	_
TiO ₂ /SiO ₂ (10% TiO ₂)	99:1	6,5	410	0,61	5,8	0,17
TiO ₂ /SiO ₂ (20% TiO ₂)	99:1	7,1	430	0,64	5,0	0,37
TiO₂/SiO₂ (30% TiO₂)	99:1	7,5	410	0,59	4,6	0,56

Tabela 5-13: Resultados das caracterizações que forneceram a estrutura cristalina e morfológica dos compósitos fotocatalíticos TiO₂/SiO₂ com diferentes teores de TiO₂.



*Medidas por ICP-OES de amostras representativas das sínteses.

Figura 5-19: Isotermas de adsorção de N₂ para os compósitos fotocatalíticos TiO₂/SiO₂ com diferentes teores de TiO₂.

Ademais, a análise de ICP-OES forneceu os valores 0,17, $0,37 \in 0,56$ para a razão Ti/Si dos compósitos com valores nominais de 10%, 20% e 30% de TiO₂, respectivamente. A conversão dessas razões Ti/Si para porcentagem mássica de TiO₂ resulta nos valores de 11,7%, 22,4% e 30,4%, respectivamente. Portanto, é possível concluir que no procedimento de síntese todo TiO₂ adicionado foi aproveitado no recobrimento das partículas de SiO₂.

5.3.6. Resultados de fotocatálise com diferentes teores de TiO₂

Ensaios preliminares de oxidação fototalítica do *n*-hexano foram realizados com os materiais com teor de TiO₂ de 10%, 20% e 30%, de modo a selecionar qual dentre esses teores era o mais adequado para o processo. Para estes ensaios preliminares, 100 g de material partindo de cada uma das receitas foi sintetizado utilizando o suporte de SiO₂ de 40-63 μ m. O

material sintetizado ainda foi peneirado de modo que ficasse retido entre peneiras *Tyler* 38-75 μ m, de modo a evitar a presença de finos e agregados originados nas sínteses. Os materiais foram testados em leito fluidizado borbulhante, com Q = 2,5 L min⁻¹, m = 100 g e $C_0 = 120$ ppmv. A progressão dos ensaios e o resultado da conversão de *n*-hexano, *X*, em estado estacionário estão mostrados na Figura 5-20.



Figura 5-20: Conversões *X* por oxidação fotocatalítica obtidas no RFLF com TiO₂/SiO₂ 10%, 20% e 30% de teor mássico nominal de TiO₂. Dados obtidos com com Q = 2,5 L min⁻¹, m = 100 g de TiO₂/SiO₂ e $C_0 = 120$ ppmv. As figuras mostram o comportamento dinâmico do ensaio com (A) TiO₂/SiO₂ (10% TiO₂) (B) TiO₂/SiO₂ (20% TiO₂), e (C) TiO₂/SiO₂ (30% TiO₂), em que (**■**) C_0 (**●**) C (**★**) X; (D) Resumo das frações convertidas X obtidas em estado estacionário.

Esses ensaios mostraram que, atingido o estado estacionário de oxidação fotocatalítica nos leitos fluidizados, os compósitos com 10%, 20% e 30% de TiO₂ foram capazes de degradar 41,3%, 57,1% e 60,1% (Figura 5-20D). Estes resultados apontaram uma melhoria de 38% na capacidade de tratamento do processo ao aumentar o teor de TiO₂ dos compósitos de 10% para 20%, mas uma melhoria de apenas 5% ao aumentar o teor de 20% para 30%. Os resultados obtidos aqui alinham-se com o que fora publicado por LIM e KIM (2005), que observaram exatamente o mesmo efeito testando teores de 10% a 40%. De acordo com esses testes, os compósitos de TiO₂/SiO₂ com 20% de TiO₂ foram escolhidos para o estudo dos regimes de fluidização apresentado a seguir, pois proporcionaram taxas de degradação comparáveis ao teor mais alto de 30% fazendo uso de uma menor quantidade de TiO₂, o que

125

5.3.7. Caracterização dos fotocatalisadores selecionados para os ensaios em leito fluidizado

Os compósitos fotocatalíticos de TiO₂/SiO₂ com 20% de TiO₂ foram escolhidos para avaliar os diferentes regimes de fluidização no RFLF. Previamente, no entanto, fez-se necessário caracterizar a distribuição de tamanhos dos sólidos sintetizados, estimar suas densidade aparente, ρ_{ap} , e de partícula, ρ_s , e obter sua velocidade mínima de fluidização. No estudo aqui apresentado, os regimes de leito fluidizado foram avaliados para duas faixas de tamanhos de partículas de TiO₂/SiO₂, ambas com comportamento de grupo Geldart A como sugerido pelos resultados do segundo subcapítulo de resultados. As faixas escolhidas foram: i) partículas retidas entre peneiras *Tyler* de 38 e 75 µm; e ii) partículas retidas entre peneiras *Tyler* de 63 e 180 µm. Por consideração à brevidade, rotulam-se aqui as primeiras de *f*-TiO₂/SiO₂ (em referência a "finas") e *g*-TiO₂/SiO₂ (em referência a "grossas"), e daqui em diante subentende-se como evidente que todos os compósitos possuem teor de TiO₂ de 20% em massa.

A Figura 5-21A mostra as distribuições de tamanhos de partículas medidas por espalhamento estático de luz para os grupos TiO₂/SiO₂ testados. A figura mostra que os valores de d_p reais das partículas selecionadas para f-TiO₂/SiO₂ e g-TiO₂/SiO₂ foram de 38 a 180 µm, com $d_{[3,2]} = 59$ µm, e 56 a 224, com $d_{[3,2]} = 110$ µm, respectivamente. A Figura 5-21B, por sua vez mostra os perfis ΔP_{leito} vs. v obtidas de leitos com 70 g dos compósitos f-TiO₂/SiO₂ e g-TiO₂/SiO₂. Como todos os perfis desse tipo apresentados nesta Tese, curvas com Q crescente e decrescente foram traçadas para os dois casos. Como esperado para partículas com d_p selecionado e grupo Geldart A, os leitos apresentaram boa qualidade de fluidização, e v_{mf} claramente observável no diagrama ΔP_{leito} vs. v, sendo elas 0,2 e 0,6 cm s⁻¹ para f-TiO₂/SiO₂ e g-TiO₂/SiO₂, respectivamente.



Figura 5-21: (A) Distribuições de d_p para os compósitos (**n**) f-TiO₂/SiO₂ e (\circ) g-TiO₂/SiO₂ e (**b**) g-TiO₂/SiO₂ e (**b**) g-TiO₂/SiO₂.

Os valores de ρ_{ap} dos dois grupos foram estimadas através da Equação 3-19. Além disso, como *f*-TiO₂/SiO₂ e *g*-TiO₂/SiO₂ foram sintetizadas partido de suportes de SiO₂ diferentes (40-63 µm e 63-200 µm, respectivamente), novas análises de adsorção de N₂ foram realizadas para amostras representativas dos grupos de partículas após o processo de seleção de tamanhos, em especial para verificar seus volumes de poros e estimar seus respectivos valores de ρ_s através da Equação 3-20. Os resultados relevantes da nova análise de adsorção de N₂ estão mostrados na Tabela 5-14, junto ao conjunto de características obtidas de todos os testes de caracterização mencionados. As distribuições de tamanho, d_p , mostradas na Figura 5-21A foram utilizadas como um dado de entrada do MEF, informando ao modelo os valores de tamanho de partícula do *i*-ésimo intervalo, $d_{p,i}$, da população inicialmente no reservatório do RFLF, e os valores da Tabela 5-14 foram utilizados nos cálculos executados pelo modelo.

Catalisador	f-TiO ₂ /SiO ₂	g-TiO ₂ /SiO ₂
Faixa de <i>d_p</i> , μm	30-200	50-350
$d_{[3,2]}, \mu m$	59	110
S_{BET} , m ² g ⁻¹	434	500
V_{poros} , cm ³ g ⁻¹	0,64	0,78
ρ_{ap} , kg m ⁻³	420	430
$ ho_s$, kg m ⁻³	980	850
v_{mf} , cm s ⁻¹	0,20	0,60
$v_t^*, {\rm cm \ s^{-1}}$	21	40
ϕ^{**}	0,80	0,80
Regime borbulhante	$Q < 13 \text{ Lmin}^{-1}$	$Q < 19,5 \text{ Lmin}^{-1}$
Regime turbulento	$13 \text{ Lmin}^{-1} < Q < 23,8 \text{ Lmin}^{-1}$	19,5 L min ⁻¹ < Q < 29,1 L min ⁻¹
Regime rápido	$Q > 23.8 \text{ Lmin}^{-1}$	$Q > 29,1 \text{ Lmin}^{-1}$

Tabela 5-14: Características referentes ao comportamento em leito fluidizado dos compósitos
fotocatalíticos f-TiO₂/SiO₂ e g-TiO₂/SiO₂.

* Obtida da correlação das Equações 7-5 e 7-6, utilizando $d_{[3,2]}$; **Valor de referência para sílica-gel (Kunii e Levenspiel, 1991).

5.3.8. Resultados de caracterização dos regimes de fluidização e otimização do MEF

Utilizando os valores mostrados na Tabela 5-14 para o cálculo de d_p^* , obtêm-se os valores de 1,88 para o *f*-TiO₂/SiO₂ e 3,33 para o *g*-TiO₂/SiO₂. Ao se calcular a velocidade do gás no RFLF pela Equação 5-4, pode-se obter ao valor de v^* correspondente a uma vazão específica de operação. Utilizando os valores de d_p^* e v^* no diagrama da Figura 3-6B, foi possível concluir que as vazões de transição de regime borbulhante para turbulento para os fotocatalisadores *f*-TiO₂/SiO₂ e *g*-TiO₂/SiO₂ foram respectivamente de 13 L min⁻¹ e 19,5 L min⁻¹. De acordo com esse mesmo diagrama, as transições para os regime de fluidização rápida seriam esperadas em 62,5 e 72,5 L min⁻¹, respectivamente. No entanto, a incapacidade da rosca transportadora de fornecer uma alimentação de sólidos que mantivesse o leito turbulento até essas altas vazões fez com que regimes de fluidização rápida estabelecem-se nas vazões de 23,8 L min⁻¹ para *f*-TiO₂/SiO₂ e 29,1 L min⁻¹ para 5-22A e 5-22B. Os intervalos de vazão correspondentes às transições de regime também estão registrados na Tabela 5-14.

No decorrer dos experimentos de degradação do *n*-hexano, a queda de pressão do leito, ΔP_{leito} , foi medida com o objetivo de se registrarem os valores de ε_s de acordo com Q, v_{rt} e o fotocatalisador utilizado no ensaio, de modo que ε_s serviu como uma medida da *m* no reator durante o experimento de oxidação fotocatalítica. Os resultados das medidas de ε_s estão mostrados na Figuras 5-23A e 5-23B para o *f*-TiO₂/SiO₂ e *g*-TiO₂/SiO₂, respectivamente. As barras representam o intervalo de confiança de 95%, 1,96 σ . As medidas de ΔP_{leito} só foram feitas quando no reator se estabeleceu um regime de estado estacionário, em que ΔP_{leito} oscilava em torno de um valor constante. O valor de σ obtido para ε_s foi deduzido a partir de cálculos de propagação dos erros de ΔP_{leito} de acordo com a Equações 4-1 e 4-2, sendo esses erros obtidos do desvio- padrão de sucessivas medidas de ΔP_{leito} posteriormente ao estabelecimento do estado estacionário.





É possível observar da Figura 5-23 que v_{rt} apresentou pouca influência em ε_s até que Qultrapassasse 10 L min⁻¹ para o catalisador f-TiO₂/SiO₂ e 18,5 L min⁻¹ para g-TiO₂/SiO₂ porque, em vazões iguais ou menores do que essa, a maior parte das partículas não foi elutriada no leito fluidizado e o leito denso de até 220 mm estabeleceu-se independente de v_{rt} . Ultrapassadas essas vazões, os dados mostram que v_{rt} passa a ter forte influência sobre o processo. Por exemplo, ε_s decresceu de 0,11 para 0,039 quando a v_{rt} foi reduzida de 130 para 30 rpm nos ensaios com f-TiO₂/SiO₂ com Q = 12,5 L min; nos ensaios com g-TiO₂/SiO₂, ε_s decresceu de 0,12 para 0,042 quando a v_{rt} foi reduzida de 130 para 30 rpm com Q = 21,2 L min⁻¹. Esses dados revelaram que as vazões a partir das quais a v_{rt} passa a ter forte influência no processo coincidiram com a transição de regime borbulhante para turbulento.



Figura 5-23: Perfis de ε_s *vs. Q* para os leitos fluidizados de (A) *f*-TiO₂/SiO₂ e (B) *g*-TiO₂/SiO₂, com diferentes *v*_{rt}: (\blacksquare) 30 rpm, (\blacksquare) 60 rpm, (\blacksquare) 100 rpm, (\blacksquare)130 rpm.

Outro fato importante que se deve extrair dos dados apresentados nas Figuras 5-23A e 5-23B é que, quando Q atinge os valores estabelecidos como limiares dos regimes de fluidização rápida, Q > 23,8 L min⁻¹ e Q > 29,1 L min⁻¹ para *f*-TiO₂/SiO₂ e *g*-TiO₂/SiO₂ respectivamente, os valores de ε_s ficam abaixo de 0,01 para todas as velocidades de rosca. Quando tal regime foi atingido, o método de medição de ε_s através de ΔP_{leito} e das Equações 4-1 e 4-2 mostrou-se inadequado pois as incertezas associadas às medidas tornam-se muito altas para determinar um valor preciso de ε_s . Exemplificando, o erro associado à medida de ε_s com *f*-TiO₂/SiO₂, Q = 15 L min⁻¹ e 130 rpm é de 0,011 sobre um valor de 0,059 (\cong 19%); já para a medida de ε_s com *f*-TiO₂/SiO₂, Q = 29,1 L min⁻¹ o erro é de 0,012 sobre um valor de 0,0045 (266%). Incertezas como estas, superiores a 50%, ocorreram para todas as medidas em regime de fluidização rápida para ambos os catalisadores *f*-TiO₂/SiO₂ e *g*-TiO₂/SiO₂.

Pelo motivo mencionado, o MEF foi utilizado como uma abordagem para informar a ε_s no reator nos regimes de fluidização rápida. Para aplicar este modelo, os d_p de cada um dos fotocatalisadores foram divididos em n = 30 subintervalos dados pelas medidas da Figura 5-21A. As medidas de ε_s para as quais a incerteza foi menor que 20% foram utilizadas para treinar o MEF pela resolução repetida da Equação 7-1 até estado estacionário em Matlab R2015a com a rotina *ode45*, minimizando os resíduos entre os valores de ε_s experimentais e

aqueles previstos pelo modelo usando a função *lsqnonlin* com algorítimo Levenberg-Marquardt. Para que o modelo fosse fisicamente consistente, $\omega_1 e \omega_3$ foram restritos a valores reais positivos, e ω_2 ficou livre para assumir valores reais. O código para resolução do MEF, escrito em linguagem MATLAB, pode ser consultado no Apêndice C. Os valores ω otimizados para *f*-TiO₂ e *g*-TiO₂ estão mostrados na Tabela 5-15. A Figura 5-24 mostra curvas de valores de ε_s obtidos em estado estacionário pelo MEF com os valores otimizados de ω , junto à região de 95% de confiança fornecida pelas medidas de ε_s .

erros entre os dados experimentais e os valores de ε_s esperados pelo MEF.

Tabela 5-15: Parâmetros obtidos pela regressão não-linear de minimização dos quadrados dos

	f-TiO ₂ /SiO ₂	g-TiO ₂ /SiO ₂
ω	5,2	20,0
ω_2	5,0	27,5
W3	16020	35870



Figura 5-24: Previsão de ε_s do MEF para diferentes v_{rt} , junto à região de confiança das medidas experimentais de ε_s .

É possível notar da Figura 5-24 que as previsões do modelo para todas as vazões Q e v_{rt}

encontram-se contidas dentro do invervalo de confiança das medidas de ε_s em toda a região estudada. É válido ainda ressaltar que o MEF apresentou outros comportamentos desejáveis além da estimativa de ε_s nessa região. A sensibilidade da resposta do modelo a mudanças na massa inicial do reservatório foi nula desde que a massa no reservatório não se esgotasse na simulação. Além disso, modelo previu que *f*-TiO₂/SiO₂ e *g*-TiO₂/SiO₂ têm ε_s similares quando Q > 29,1 L min⁻¹ (*insets* das Figuras 5-24) dependendo apenas da velocidade de alimentação da rosca e da vazão. Isso significa que em vazões acima dessas, todas as partículas são arrastadas nos dois sistemas, o que é consistente com o fenômeno de um leito em regime pneumático. Portanto, o MEF foi capaz de representar com sucesso os valores de ε_s nas condições de operação estudadas no RFLF.

5.3.9. Resultados de fotocatálise do n-hexano em diferentes regimes de fluidização

Os dados de ensaios-controle de fotólise para as condições de degradação avaliadas neste terceiro subcapítulo de resultados também estão mostrados no Apêndice B. Em todos os cromatogramas obtidos nos testes de oxidação fotocatalítica, apenas os picos relacionados ao *n*-hexano puderam ser identificados pelo CG. Os resultados de conversão, *X*, nos diferentes valores de *Q* e v_{rt} estão resumidos nas Figuras 5-25A e 5-25B para *f*-TiO₂/SiO₂ e *g*-TiO₂/SiO₂, respectivamente, para um corrente de ar contaminado com 150 ppmv de *n*-hexano.



Figura 5-25: Conversão obtida no RFLF com $C_0 = 150$ ppmv de *n*-hexano para diferentes Q e diferentes v_{rt} : (A) *f*-TiO₂/SiO₂, (\blacksquare) 30 rpm, (\blacksquare) 60 rpm, (\blacksquare) 100 rpm, (\blacksquare)130 rpm; (B) *g*-TiO₂/SiO₂, (\bullet) 30 rpm, (\bullet) 60 rpm, (\bullet) 100 rpm, (\bullet)130 rpm.

Como esperado, X diminuiu quando Q aumentou, dado o menor tempo de residência do *n*-hexano no RFLF. No entanto, uma importante excessão a essa tendência aconteceu quando Q foi aumentado de 10 L min⁻¹ para 12,5 L min⁻¹ com *f*-TiO₂/SiO₂, em que houve um aumento na degradação de valores em torno 16% para valores em torno 23%,. É fundamental mencionar que esta vazão se encontra no limiar de transição do regime fluidizado borbulhante para o turbulento. Quando há essa transição de regime, mais *f*-TiO₂/SiO₂ é capaz de permanecer nas regiões mais altas do RFLF, onde há maior contato de radiação UV com o fotocatalisador. Além disso, até esta vazão, a influência da velocidade de alimentação da rosca transportadora é negligenciável na conversão do processo. No entanto, um aumento da vazão de 12,5 para 15 L min⁻¹ resultou em uma diminução aguda de *X*, que condiz com a queda de ε_s observada na Figura 5-23A. Adicionalmente, a partir da Q = 15 L min⁻¹, a velocidade de alimentação da rosca passa a ter clara influência na conversão obtida por *f*-TiO₂/SiO₂. Todos os resultados obtidos com 130 rpm foram superiores, o que revelou que, dentro dos limites operacionais de velocidade de alimentação da rosca atingíveis neste trabalho, uma maior vazão de alimentação de sólidos foi sempre benéfica ao processo.

Em comparação com os resultados de degradação de *n*-hexano obtidos com $g-TiO_2/SiO_2$ (Figura 5-25B), o catalisador f-TiO₂/SiO₂ resultou em taxas de degradação significativamente maiores em todo o intervalo de vazões estudados. Isso é mostrado de maneira mais clara na Figura 5-26, que juntou os dados de conversão dos dois fotocatalisadores com a rosca em 130 rpm e em vazões comparáveis. A razão que motivou o melhor desempenho de f-TiO₂/SiO₂ em relação a g-TiO₂/SiO₂ está relacionada aos diferentes comportamentos dos dois sistemas no RFLF. É claramente visível nas fotografias da Figura 5-22 que as partículas mais finas foram capazes de se distribuírem melhor ao longo da região irradiada do reator, enquanto que as mais grossas ora permaneceram concentradas no leito denso em vazões mais baixas, ora foram arrastadas em vazões mais altas. Esse fenômeno é matematicamente visível também no valor das constantes ω_3 , que refletem os valores das constante de decaimento de ε_s com a altura do reator, sendo significativamente maior no sistema com g-TiO2/SiO2. Portanto, os resultados revelam que um RFLF circulante comporta-se melhor com partículas de menor d_p , e que apresentou sua conversão mais alta em 12,5 L min⁻¹, quando houve uma condição otimizada da quantidade de fotocatalisador na parte irradiada do reator, representado pelo valor de ε_s , e a distribuição mais homogênea dele na porção irradiada.



Figura 5-26: Conversão obtida no RFLF para $C_0 = 150$ ppmv de *n*-hexano, com a v_{rt} de 130 rpm para (**a**) *f*-TiO₂/SiO₂ e (\circ) *g*-TiO₂/SiO₂.

Por fim, os dados de degradação de n-hexano também podem ser analisados em termos da taxa de remoção específica, TRE, resultante no RFLF, como feito nos subcapítulos de resultados anteriores. A Figura 5-27 traz a TRE para os dados de conversão obtidos com f-TiO₂/SiO₂ e g-TiO₂/SiO₂ a 130 rpm. Esta figura mostra também a taxa de remoção volumétrica do reator, TRV, dada pela Equação 7-12, que indica as condições de operação que refletiram no melhor aproveitamento do volume irradiado do reator. A Figura 5-27A mostra como a TRE no RFLF aumenta com Q. No caso do catalisador f-TiO₂/SiO₂, que apresentou melhores taxas de remoção, a TRE cresce de 0,3-1,0 mg g_{TiO2}⁻¹ h⁻¹ nas vazões de regime borbulhante, até 10 L min⁻¹, e atinge um *plateau* por volta de 60 mg g_{TiO2}⁻¹ h⁻¹ para vazões de regime rápido. O aumento da TRE com Q é justificado porque à medida que a vazão aumenta, o contato entre o poluente e o catalisador é favorecido, diminuindo limitações de transferência de massa e grau de mistura, e ε_s também é reduzido, fazendo com que haja melhor contato entre a radiação UV e o fotocatalisador. Este valor de *TRE* de 60 mg g_{TiO2}^{-1} h⁻¹ é o maior valor atingível pelo RFLF pois para Q > 29 L min⁻¹, o baixo tempo de residência e os baixos valores de ε_s fizeram com que as conversões fossem muito baixas (X < 2,5%), como pode ser visto na Figura 5-25A.



Figura 5-27: Valores de taxa de remoção obtidos no RFLF para $C_0 = 150$ ppmv e v_{rt} de 130 rpm: (A) *TRE*, (B) *TRV*, para os catalisadores (\blacksquare) *f*-TiO₂/SiO₂ e (\circ) *g*-TiO₂/SiO₂.

$$TRV = \frac{Q(C_0 - C)}{V_{Reator}}$$
 Eq. 7-12

Do ponto de vista da *TRV*, é possível observar pontos ótimos tanto com o catalisador *f*-TiO₂/SiO₂ quanto com o *g*-TiO₂/SiO₂, respectivamente em 12,5 e 18,5 L min⁻¹. Nos dois casos, o melhor aproveitamento volumétrico do reator deu-se no limiar de transição entre o regime borbulhante e o turbulento, em que os sólidos distribuíram-se mais homogeneamente no ânulo irradiado, no entanto ainda mantendo um ε_s suficientemente alto para promover uma conversão relativamente elevada do *n*-hexano. Portanto, do ponto de vista do melhor regime de fluidização para a oxidação fotocatalítica de COV, o RFLF construído e estudado nesta Tese tem seu ponto ótimo de operação na transição do regime borbulhante para o regime turbulento.

Como praticado nos subcapítulos de resultados anteriores, selecionam-se os resultados mais relevantes em termos de *X* e *TRE* obtidos aqui para comparação com resultados deestudos similares existentes na literatura. Para essa comparação, dois resultados foram

selecionados: f-TiO₂/SiO₂ com Q = 12,5 L min⁻¹ e f-TiO₂/SiO₂ com Q = 23,8 L min⁻¹. O primeiro ponto representou o melhor aproveitamento volumétrico do reator, e é utilizado como ponto de comparação com conversão de *n*-hexano relativamente alta para uma *VE* de 17×10^3 dia⁻¹; o segundo ponto experimental, por sua parte, representa a vazão em que o reator atinge o *plateau* de *TRE*, fornecendo uma conversão de *n*-hexano mais alta do que outros pontos com vazão mais alta.

A Tabela 5-16 mostra os dados obtidos neste terceiro subcapítulos de resultados junto a estudos em RFLF da literatura cujo volume fosse maior que dezenas de mL. É possível verificar dessa tabela que a TRE atingida pelo reator em regime rápido superou todos os resultados de reatores de regime borbulhante na literatura com volumes similares. No entanto, o valor de 60 mg g_{TiO2} h⁻¹ mostrou-se ainda bem abaixo daquele obtido em LIM e KIM (2005), de 717 mg g_{TiO2} h⁻¹. O motivo pelo qual isso ocorreu provavelmente está relacionado à incapacidade da rosca transportadora projetada neste reator de manter um fluxo de sólidos G_s suficientemente alto na porção irradiada do reator. A título de comparação, o maior fluxo de sólidos possibilitado pela rosca transportadora com v_{rt} de 130 rpm foi de $G_s = 0.94$ kg m² s⁻¹. No trabalho de LIM e KIM (2005), com alimentação pneumática de sólidos no reator, atingiram-se valores de $G_s = 15.3$ kg m⁻² s⁻¹. A diferença entre os sistemas reflete-se em ε_s , que calculada pelo MEF para $Q = 23.8 \text{ Lmin}^{-1} \text{ com } f\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ neste estudo teve um valor de 0,3%, enquanto no estudo publicado pelos autores o ε_s medido por foi de 3,1%. Portanto, o conjunto de resultados desta Tese deixou evidente o potencial do regime de fluidização rápida para a maximização das taxas de remoção de um reator de leito fluidizado, em especial por mostrar-se superior a outros regimes de fluidização empregados neste e nos subcapítulos de resultados anteriores. No entanto, o aumento do fluxo de sólidos alimentado ao reator seria essencial para explorar as suas máximas capacidades de tratamento, ficando evidente que valores bem superiores a $0.9 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ poderiam ser empregados.

Do ponto de vista da aplicação prática do reator apresentado nesta Tese, as melhores TRV foram obtidas com o regime turbulento em Q = 12,5 L min⁻¹ em *f*-TiO₂/SiO₂. O *TRV* do reator mostra-se competitivo em relação ao que se vê publicado na literatura, sendo a VE de 17×10^3 dia⁻¹ inferior apenas àquelas obtidas em reatores fluidizados em regime rápido que possuíam capacidade máxima de G_s superior à disponível neste trabalho.

Referência	Regime	Poluente	Catalisador	Área m² g⁻¹	X/C ₀ %, ppmv	<i>VE</i> ×10 ⁻³ dia ⁻¹	<i>TRE</i> mg g _{TiO2} ⁻¹ h ⁻¹	<i>TRV</i> mg L ⁻¹ h ⁻¹
Este estudo (maior <i>TRV</i>)	Turbulento	<i>n</i> -hexano	TiO ₂ /SiO ₂ 22,4% TiO ₂	434	23%/150 ppmv	16,8	3,6	85,5
Este estudo (maior <i>TRE</i>)	Rápido	<i>n</i> -hexano	TiO ₂ /SiO ₂ 22,4% TiO ₂	434	5%/ 150 ppmv	32,1	60	24,5
Lim e Kim (2005)	Rápido	TCE	TiO ₂ /SiO ₂ 23% TiO ₂	462	90%/ 212 ppmv	108	717	5100
Matsuda e Hatanao (2005)	Rápido	NO	TiO ₂ /SiO ₂ 20% TiO ₂	462	100%/ 5 ppmv	56	9,0	14,3
Lim e Kim (2002)	Borbulhante	TCE	TiO ₂ /SiO ₂ 17% TiO ₂	389	78%/ 212 ppmv	7,3	8,3	271
Zhang e Liao (2007)	Borbulhante	Tolueno	TiO ₂ /SiO ₂ 16% TiO ₂	389	90%/ 16 ppmv	6,9	0,72	15,4
Dashliborun <i>et al.</i> (2013)	Borbulhante	Butanona	TiO ₂ /Al ₂ O ₃	_	100%/ 200 ppmv	3,0	8,6	74,1

Tabela 5-16: Comparação dos dados do terceiro subcapítulo resultados com dados publicados em reator e metodologia similar existentes na literatura de reatores fotocatalíticos de leito fluidizado.

5.3.10. Conclusões parciais

Compósitos fotocatalíticos TiO₂/SiO₂ foram sintetizados com sucesso com três teores mássicos nominais de TiO₂, 10%, 20% e 30%. Ensaios de caracterização mostraram que esses compósitos mantiveram as mesma propriedades adsortivas do SiO₂, que o tamanho de cristal nos compósitos cresceu com o teor de titânio, e que a quantidade de TiO₂ nominal aplicada nas sínteses foi integralmente recoberta nos suportes. Testes preliminares revelaram uma melhoria de 38% dos compósitos com 20% de TiO₂ em relação aos com 10% quanto à degradação de *n*-hexano, mas uma melhoria de apenas 5% ao se aumentar o teor de 20% para 30%. Por este motivo, os compósitos com 20% de TiO₂ foram escolhidos para aplicação no reator. Esses compósitos foram selecionados em duas faixas de tamanho, com $d_{[3,2]}$ de 59 µm (*f*-TiO₂/SiO₂) e 110 µm (*g*-TiO₂/SiO₂) para a análise comparativa dos diferentes regimes de fluidização quanto à taxa de oxidação fotocatalítica do poluente-alvo no RFLF.

Os compósitos f-TiO₂/SiO₂ mostraram-se superiores aos compósitos g-TiO₂/SiO₂ em todos os regimes de fluidização testado por distribuírem-se mais homogeneamente na região

irradiada do RFLF, resultando em maior contato entre a radiação UV e o fotocatalisador quando comparados com g-TiO₂/SiO₂, em que os fotocatalisadores concentraram-se mais na região de leito denso.

Os pontos ótimos de trabalho para taxa de remoção volumétrica e específica do reator foram obtidos com *f*-TiO₂/SiO₂, máxima velocidade de alimentação da rosca (130 rpm) e Q =12,5 L min⁻¹ (regime turbulento) e Q = 23,8 L min⁻¹ (regime rápido), respectivamente. Os resultados de taxa remoção obtidos neste terceiro subcapítulo de resultados foram superiores às obtidas nos dois subcapítulos anteriores, uma vez que os regimes de alta velocidade (turbulento e rápido) foram capazes de distribuir o fotocatalisador mais homogeneamente no reator, melhorando o contato com a radiação UV, e o fotocatalisador de TiO₂ suportado em sílica foi capaz de diminuir o uso de TiO₂ no reator.

Ao se compararem os dados aqui obtidos com aqueles disponíveis na literatura, pôdese observar que seria desejável um aumento da capacidade operacional da rosca transportadora de sólidos, atingindo valores de G_s maiores que o máximo de 0,9 kg m⁻² s⁻¹ deste RFLF. A literatura dos reatores de leito fluidizado fotocatalíticos ainda carece da avaliação de um reator em regime de fluidização rápida com taxa de alimentação de sólidos capazes de atingir valores de ε_s que cheguem a diminuir a *TRE* do reator por inibir o contato dos sólidos com a radiação UV.

Como pespectiva para que se finalize o estudo realizado nesta Tese, o próximo subcapítulo de resultados faz uso desse estudo que determinou as condições otimizadas de *TRE* e *TRV* do reator para avaliar a capacidade de aplicação deste RFLF para a degradação de diferentes COV e verificar sua capacidade de aplicação prática.

5.3.11. Artigo publicado no âmbito do estudo apresentado neste subcapítulo:

DINIZ L.A.; MATSUMOTO, D.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photocatalytic degradation of n-hexane in a circulating fluidized bed: An investigation based on the freeboard entrainment model. Catalysis Today, v. 361, p. 109-116, 2021. Doi: <u>https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.043</u>.

5.4. RESULTADOS 4: Aplicação do reator com condições de operação otimizadas para degradação de cov e determinação de constantes cinéticas

5.4.1. Contexto da literatura

Os dados apresentados nos segundo e terceiro subcapítulos de resultados apontaram que a utilização de sólidos finos, com boa qualidade de fluidização e regimes em alta velocidade (*i.e.* tubulenta ou rápida) melhoram a taxa específica de remoção do reator, fazendo necessário o uso de uma quantidade menor de TiO_2 para se atingir conversões comparáveis ou maiores que em regime borbulhante. Além disso, a utilização de TiO_2 suportado em vez de partículas de TiO_2 puro também levou a melhores taxas específicas, o que pode ser observado comparando-se os resultados apresentados nos primeiro e segundo subcapítulos com aqueles terceiro.

Tendo os subcapítulos de resultados anteriores estabelecido a maneira otimizada de operação do RFLF apresentado nesta Tese, este quarto e último subcapítulo de resultados dedica-se a apresentar uma variedade de resultados deste reator para a degradação de compostos orgânicos voláteis. A condição de operação que apresentou melhor aproveitamento volumétrico do reator, em mg de poluente degradado por hora e litro de reator, foi utilizando-se de partículas de TiO₂/SiO₂ com teor de 20% TiO₂, selecionadas no intervalo de peneiras *Tyler* de 38 e 75 μ m, operando com a maior velocidade da rosca transportadora de alimentação de sólidos, de 130 rpm, e vazão de ar contaminado de 12,5 L min⁻¹. Esta condição foi escolhida para verificar sua capacidade de degradação de correntes de ar contaminadas com diferentes concentrações de *n*-hexano, *n*-pentano, tolueno e benzeno. O *n*-hexano foi escolhido como um alcano comparativo para o *n*-hexano, de modo a verificar o efeito da diminuição da cadeia de carbono no processo; tolueno e benzeno foram escolhidos como poluentes de preocupação real, emitidos em uma variedade de processos, como mostrado na Tabela 3-3.

Ademais, modelos fenomenológicos preditivos para o processo de oxidação fotocatalítica em leito fluidizado ainda são escassos na literatura da área, uma vez que implicam na representação da radiação UV junto a um escoamento não-ideal que faz uso de diversas equações diferenciais (DASHLIBORUN et al., 2013). Neste contexto, este trabalho também visou a colaborar com a literatura da área ao obter as constantes cinéticas dos quatro poluentes citados com o leito fluidizado operando em regime pneumático, quando a fração volumétrica de sólidos (ε_s) é baixa e homogênea ao longo do reator, e o escoamento aproxima-se de um *plug-flow* (PFR), como mostrado na Figura 5-28. De fato, OUYANG et al. (1995) mostraram que existe uma alta capacidade preditiva de um modelo de reator PFR para reações em leitos fluidizados circulantes quando ε_s é muito baixa (< 1%). Na medida que ε_s aumenta, os efeitos de dispersão axial dos sólidos e retromistura precisam ser considerados, e os leitos fluidizados circulantes afastam-se do modelo ideal de escoamento (ABBA, 2001). Entende-se que as constantes aqui geradas podem ser utilizadas em futuros trabalhos que acoplem modelos de escoamento em leito fluidizado a modelos de radiação, uma vez que as constantes cinéticas aqui reveladas foram obtidas em um leito fluidizado circulante com ε_s < 1%, para a qual a representação do escoamento por um modelo PFR é válida. Além disso, a condição de irradiância do RFLF também é conhecida (290 mW cm⁻²). Para tanto, a condição escolhida para a obtenção dessas constantes cinéticas foi com a vazão de 23,8 L min⁻¹ e velocidade máxima de alimentação da rosca transportadora, 130 rpm.



Figura 5-28: Fotografia do RFLF operando com Q = 23,8 L min⁻¹ e máxima velocidade de alimentação da rosca de transporte de sólidos. O modelo de elutriação do *freeboard* (MEF) estimou que nessas condições $\varepsilon_s = 0,3\%$.

5.4.2. Objetivos específicos

- Obter constantes cinéticas para os quatro poluentes em condições de operação próximas à de um escoamento ideal, representado por *plug flow* (PFR).
- Verificar a capacidade de tratamento do RFLF em sua condição operacional de melhor aproveitamento volumétrico para a eliminação de *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno e tolueno;
- Mostrar a aplicação do reator simulando uma situação real de tratamento, por período prolongado.

5.4.3. Metodologia

Fotocatalisadores de TiO₂/SiO₂ com teor de 20% TiO₂, selecionados entre peneiras *Tyler* de 38 a 75 µm, foram preparados exatamente como explicado no terceiro subcapítulo de resultados desta Tese. O RFLF também foi operado exatamente como informado naquele subcapítulo.

O ajuste das constantes cinéticas foi feito por regressão não linear utilizando-se rotina *lsqnonlin* com algorítimo Levenberg-Marquardt, de modo a minimizar o resíduo entre as previsões de conversão obtidas pelo modelo e os resultados experimentais. O modelo utilizado para o ajuste das constantes cinéticas foi a combinação de escoamento *plug-flow* com cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood, considerando apenas a adsorção do COV, que é amplamente utilizado na literatura (PRIETO *et al.*, 2007). O modelo é representado pelas Equações 8-1 e 8-2, em que r_m representa a taxa de reação em mg g_{catalisador} h⁻¹, sendo *Q* informado em m³ h⁻¹ e *C* em mg m⁻³, *k* é a constante relacionada à cinética da reação de oxidação fotocatalítica na superfície do fotocatalisador e K_a , a constante associada à cinética do processo de adsorção.

$$Q\frac{dC}{dm} = r_m Eq. 8-1$$

$$r_m = \frac{kK_aC}{1+K_aC}$$
 Eq. 8-2

5.4.4. Resultados das constantes cinéticas de degradação de COV em TiO₂/SiO₂

Primeiramente, todos os dados de fotólise para os diferentes poluentes estudados neste quarto subcapítulo de resultados estão mostrados no Apêndice B. A fotólise dos poluentes foi testada em ampla faixa de concentrações com a vazão mais baixa utilizada aqui, Q = 12,5 L min⁻¹. Dentre os poluentes estudados, apenas para o *n*-hexano percebeu-se um pequeno efeito de degradação, de 3,0%, quando o poluente foi alimentado ao reator em concentrações abaixo de 10 ppmv. Além disso, em todos os cromatogramas de degradação dos poluentes foi visível apenas o pico relacionado ao poluente considerado, não tendo sido percebido pelo CG, portanto, a formação de espécies intermediárias em fase gasosa.

Ensaios de oxidação fotocatalítica de *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno, tolueno foram separadamente realizados no RFLF com Q = 23,8 L min⁻¹, velocidade de alimentação da rosca transportadora de 130 rpm, utilizando-se as partículas de TiO₂/SiO₂ escolhidas de acordo com o estudo apresentado no terceiro subcapítulo de resultados. As faixas de concentração em que esses ensaios foram realizados foram de 1 a 100 ppmv para o *n*-hexano e o *n*-pentano, e 1 a 50 ppmv para o benzeno e tolueno. Na realização desses ensaios, todo o catalisador no reservatório do reator foi calcinado a 450 °C antes do início do ensaio, de modo a eliminar espécies adsorvidas reversível ou irreversivelmente no catalisador em ensaios anteriores. Benzeno e tolueno foram estudados em uma faixa de concentração mais limitada pois, acima de 50 ppmv, foi possivel observar mudança de coloração do fotocatalisador de branco para amarelado antes do final do ensaio. Essa mudança de coloração sugeriu a adsorção 141

irreversível de intermediários de oxidação na superfície do catalisador (PRIETO *et al.*, 2007), o que prejudicou ensaios com concentrações superiores a essas. Os resultados estão mostrados na Figura 5-29.



Figura 5-29: Conversões obtidas para *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno e tolueno no RFLF com $Q = 23.8 \text{ Lmin}^{-1}$ e velocidade de alimentação da rosca de 130 rpm (**I**), e curva do modelo PFR + LH ajustado para os dados experimentais (**-**).

Além das conversões obtidas, a Figura 5-29 também mostra a curva gerada a partir da regressão não-linear das Equações 8-1 e 8-2, minimizando a diferença do resíduo entre os pontos experimentais e a previsão do modelo cinético acoplado ao de escoamento. Nessa regressão, *m* foi integrado de 0 até a massa calculada pelo modelo de elutração do *freeboard* (MEF) deduzido para essas condições de operação no terceiro subcapítulo de resultados, sendo ela de 2,9 g. Vale ressaltar que, enquanto a base de cálculo dos valores de *TRE* naquele subcapítulo era a massa de TiO₂ (*i.e.* $m_{TiO2} = 0,65 = 22,4\% \times 2,9$ g), nas regressões aqui apresentadas utilizou-se a massa total dos compósitos TiO₂/SiO₂ de 2,9 g, pois não é razoável assumir que a cinética associada ao compósito varie linearmente com o teor de TiO₂. Neste sentido, as constantes cinéticas aqui obtidas são válidas para condições de umidade na faixa 45-55%. O valor das constantes cinéticas estão mostrados na Tabela 5-17. O código MATLAB utilizado para se obter o valor dessas constantes e gerar as curvas é apresentado no Apêndice 142

TiO2/SiO2 20% TiO2	<i>n</i> -hexano	<i>n</i> -Pentano	Benzeno	Tolueno
k (mg g _{catalisador} h ⁻¹)	12,1	12,8	7,95	14,3
$K_a (\mathrm{m^3 mg^{-1}})$	0,0258	0,00436	0,0642	0,0551

Tabela 5-17: Constantes cinéticas de reação de superfície e de adsorção do poluente obtidas para a oxidação em fotocatalisador TiO₂/SiO₂ dos quatro poluentes estudados, supondo-se escoamento PFR no reator e cinética de Langmuir-Hinshelwood.

Os resultados de conversão mostraram que há facilidade maior para a oxidação fotocatalítica do tolueno, seguido pelo benzeno, n-hexano e por fim o n-pentano. BOULAMANTI e PHILIPPOPOULOS (2009) observaram a mesma tendência aqui descrita na comparação da degradação de n-pentano e n-hexano por mecanismo fotocatalítico, utilizando TiO₂ P25. Suspeita-se que esse efeito ocorra devido ao favorecimento da adsorção nos sítios Ti-OH da espécie com cadeia mais longa (hexano) quando comparada à de cadeia menor (pentano), e o mesmo argumento pode ser dado em relação à interação com o suporte aqui estudado, uma vez que as ligações com o COV se dão por grupos Si-OH (RONG et al., 2017). O ajuste do modelo aos pontos experimentais reforça esse argumento, fornecendo uma constante cinética de adsorção, K_a, 60 vezes maior para o *n*-hexano em relação ao *n*-pentano. Por sua vez, os aromáticos benzeno e tolueno mostraram maior sensibilidade à oxidação no processo do que os alcanos. ALBERICI e JARDIM (1991) também relataram maior facilidade de oxidação de aromáticos em relação ao octano utilizando catalisadores de TiO₂ puro como P25, e justificaram os resultados em termos da afinidade de adsorção. Os resultados aqui apresentados também sugerem uma afinidade de adsorção de 2,5 a 3 vezes maior para benzeno e tolueno quando comparados ao n-hexano. Na comparação entre os dois aromáticos, os resultados aqui obtidos sugerem afinidade de adsorção levemente maior do tolueno, mas a maior reatividade do tolueno nesse caso foi mais justificada por uma constante cinética quase duas vezes superior à do benzeno. Tal resultado concorda com que o que MAHMOOD et al. (2021) publicaram recentemente, fazendo uso de estudos por infravermelho com transformada de Fourier e teoria de densidade functional, sobre a oxidação fotocatalítica de benzeno e tolueno, isoladamente, na presença de umidade. Tanto MAHMOOD et al. (2021) quanto KOROLOGOS et al. (2012) concordam que a maior reatividade do tolueno está associada ao hidrogênio do grupo metil, muito embora nenhum desses autores afirme se o mecanismo predominante é o de reação direta nas vacâncias h^+ da superfície do TiO₂ ou de interação com radicais HO• formados por moléculas de H2O adsorvidas ao TiO2. Ademais, KOROLOGOS et al. (2012) mostraram que apesar do tolueno apresentar cinética de oxidação superior à do 143 benzeno, há maior dificuldade em sua conversão completa a CO₂ (mineralização) em relação à do benzeno, resultando em mais espécies intermediárias adsorvidas de maneira irreversível na superfície do TiO₂.

No entanto, em nenhum dos ensaios realizados neste trabalho, foi possível observar picos associados à formação de espécie intermediárias em fase gasosa nos cromatogramas de degradação dos poluentes. Esse fato está provavelmente mais associado à incapacidade do aparato utilizado de medir concentrações da ordem de poucos ppbs dos possíveis intermediários de fase gasosa, especialmente para o caso da oxidação fotocatalítica do tolueno. No caso dos alcanos, BOULAMATNI e PHILIPPOPOULOS (2009) verificaram a possibilidade de formação de espécies intermediárias em fase gasosa com técnicas mais avançadas de espectrometria de massas, e de fato não puderam observar a formação de traços de COV intermediários. Por outro lado, SLEIMAN et al. (2009) detectaram a formação de benzaldeído como intermediário de oxidação do tolueno na proporção de 0,04 mg de benzaldeído por mg de tolueno oxidado, quando uma corrente de 120 ppbv de tolueno foi tratada usando TiO₂ PC500. Como o benzaldeído é um composto aromático, o detector de fotoionização utilizado neste trabalho possuía forte sensibilidade para medição desse composto. O fato de nenhum pico adicional ter sido observado em todos os ensaios de degradação aqui realizados de benzeno e tolueno sugere que a presença dessa espécie intermediária em fase gasosa permanece no máximo em concentrações da ordem de dezenas de ppbv (e portanto abaixo dos limites de detecção mostrados na Tabela 4-7) mesmo em ensaios de degradação de correntes com contaminações de 50 ppmv de COV aromático. Tal hipótese coaduna com a preferência à degradação de compostos com maior afinidade aos grupos Ti-OH observada aqui e na literatura da área, uma vez que a oxidação fotocatalítica leva à formação de intermediários oxigenados em fase gasosa, o que possivelmente resulta em ciclo de preferência à eliminação do intermediário em vez da espécie geradora durante o processo.

5.4.5. Resultados de aplicação do RFLF para degradação de diferentes COV

A condição de Q = 12,5 L min⁻¹ foi estabelecida como aquela de melhor aproveitamento volumétrico do reator, e foi testada para remoção dos quatro COV estudados separadamente neste quarto subcapítulo de resultados, de modo a atestar a aplicabilidade do reator para um processo de recuperação de ar contaminado. Os resultados estão mostrados na Figura 5-30A. Assim, como nos testes de ajuste cinético, o reator mostrou capacidade de degradação de COV na ordem tolueno > benzeno > *n*-hexano > *n*-pentano. Resultados superiores a 92% de conversão atingidos para a degradação de benzeno e tolueno para concentrações de até 5 ppmv e superiores a 85% para correntes de benzeno e tolueno de concentrações de até 10 ppmv. Essas seriam condições de boa aplicabilidade do reator, muito embora ainda não existam limites legais estabelecidos para emissão de gases BTEX em estabelecimentos
industriais e comerciais. Concentrações de entrada superiores a 20 ppmv desses poluentes já passaram a resultar em conversões inferiores a 80% da corrente de entrada, e far-se-ia necessário reforçar o tratamento da corrente de ar. O *n*-hexano apresentou resultados moderados de eliminação em concentrações de até 10 ppmv, tendo sido eliminados 75% de uma corrente de alimentação com 6 ppmv de *n*-hexano e 64% de uma corrente com 13 ppmv. Concentrações de alimentação de *n*-hexano superiores a 20 ppmv revelaram degradações de 54% ou menores. No caso do *n*-pentano, o tratamento mostrou-se notavelmente inadequado. A alta volatilidade desta espécie não permitiu que ensaios com concentrações inferiores a 20 ppmv fossem realizados, mas mesmo no caso de uma corrente de alimentação com concentração de n-pentano no ar.



Figura 5-30: Conversões obtidas para *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno e tolueno no RFLF com $Q = 12,5 \text{ Lmin}^{-1}$ e velocidade de alimentação da rosca de 130 rpm: (**n**) *n*-hexano (\circ) *n*-pentano (\blacktriangle) benzeno (∇) tolueno.

Adicionalmente, aplicou-se o modelo PFR com as constantes cinéticas obtidas na seção anterior, de modo a verificar a perda de eficiência do reator devido à não idealidade do escoamento, e à iluminação incompleta dos sólidos no processo. A Figura 5-31 mostra o resultado dessas simulações para o caso específico do *n*-pentano, poluente de degradação mais dificultosa, junto aos resultados experimentais obtidos para Q = 12,5 L min⁻¹ e Q = 23,8 L min⁻¹. Nessas simulações, supôs-se que o reator operava com Q = 23,8 L min⁻¹, muito embora

qualquer vazão igual ou superior a essa pudesse ser utilizada, contanto que fosse suficiente para estabelecer um regime de fluidização rápida no reator. Essa Q não influenciou o resultado da oxidação fotocatalítica nas simulações, mas ela define qual seria o fluxo de sólidos G_s necessário para atingir os valores de fração volumétrica de sólidos, ε_s , especificados em cada curva.

O resultado da Figura 5-31 revela o enorme potencial que um aumento da vazão de alimentação da rosca do RFLF (v_{r1}) possui de melhorar o desempenho do reator. Segundo as previsões do MEF, deduzido no subcapítulo de resultados anterior, os valores de G_s necessários para estabelecer esses valores de ε_s em 1,0%, 3,0% e 5,0% seriam de aproximadamente: 5, 9 e 14 kg m² s⁻¹, respectivamente. Em ordem, a Figura 5-31 mostra os resultados de degradação de *n*-pentano para Q = 23,8 L min⁻¹ com a máxima alimentação de sólidos possibilitada pelo RFLF, $G_s = 0,9$ kg m⁻² s⁻¹, para a qual $\varepsilon_s = 0,3\%$, e cujo o ajuste da curva PFR com modelo LH representou adequadamente os resultados experimentais de 5% a 10% de conversão de *n*-pentano para a região de C_0 estudada. Em seguida, a Figura 5-31 apresenta os resultados experimentais da degradação do *n*-pentano com Q = 12,5 L min⁻¹ em regime turbulento, para o qual ε_s é de aproximadamente 10%, e as conversões que o modelo prevê caso fosse possível estabelecer um regime PFR com irradiação total dos sólidos no RFLF e ε_s maiores, similar ao que foi obtido com Q = 23,8 L min⁻¹, possibilitando atingir degradações de 75% de 90% para a mesma faixa de C_0 caso ε_s atingisse 5,0%.



Figura 5-31: Conversões obtidas para o *n*-pentano, no RFLF com: (\circ) Q = 23,8 L min⁻¹ e (\mathbf{O}) Q = 12,5 L min⁻¹; e conversões previstas pelo modelo PFR + LH com ε_s variando de 0,3% a 5,0%.

Evidentemente, não é de se esperar que ε_s possa ser constantemente aumentado sem afastamento do escoamento tipo PFR e principalmente sem prejuízo na quantidade de radiação UV aproveitada pelos sólidos no reator. No entanto, parece inequívoco que o regime de fluidização rápida seria mais adequado para operação do RFLF do que o regime turbulento, uma vez que, segundo o modelo aqui estabelecido, valores de $\varepsilon_s = 1,0\%$, para os quais OUYANG *et al.* (1995) mostraram que ainda há boa adequação do modelo de escoamento PFR, já resultariam em conversões superiores àquelas obtidas experimentalmente em regime turbulento. Adicionalmente, a mudança de regime ainda resultaria em uma velocidade espacial maior no reator, aumentando de $16,8\times10^3$ para $32,1\times10^3$ dia⁻¹ no caso das vazões de 12,5 L min⁻¹ e 23,8 L min⁻¹ citadas. Conclui-se desta análise ser essencial para futuros trabalhos aumentar o fluxo de sólidos do RFLF para faixas de operação de uma a duas ordens de grandeza superiores àquelas possíveis neste trabalho, e realizar experimentos em regime de fluidização rápida de modo a determinar o limiar de ε_s em que o reator começa a afastar-se do comportamento PFR. Ademais, o modelamento de escoamentos não-ideais para esses valores de ε_s também ainda se faz necessário no contexto dos reatores fotocatalíticos.

5.4.6. Caso de aplicação do RFLF

Um teste de aplicabilidade do reator foi realizado avaliando-se o tratamento de uma

corrente contaminada com benzeno e tolueno, em regime turbulento, com Q = 12,5 L min⁻¹ e máxima v_{rt} . Nestas condições de operação, conectou-se a unidade um tubo de difusão que continha uma mistura dos dois COV benzeno e tolueno em fase líquida, evaporados para a corrente de ar. O intuito desse teste foi de verificar a capacidade do RFLF de tratar essa corrente por um tempo longo, sem perda da atividade do catalisador. Neste teste, também se verificou a taxa de perda de sólidos pelo sistema $F_{arraste}$. A progressão deste ensaio está mostrado na Figura 5-32, em que apenas a concentração na saída do reator foi acompanhada durante 10 horas.

O ensaio mostrou que o RFLF foi capaz de tratar concentrações baixas de benzeno e tolueno, como já esperado dos resultados mostrados na Figura 5-30. A concentração obtida na corrente de ar incialmente entrando no reator foi cerca de 5 ppmv de benzeno e 1,8 ppmv de tolueno, e o reator foi capaz de degradar constantemente todo o tolueno e 80% do benzeno da corrente, mantendo as concentrações de saída de ambos os contaminantes abaixo de 1 ppmv. É possível perceber que à medida que o experimento progrediu, a concentração dos contaminantes difundida no reator diminuiu para 4 e 1,4 ppmv de benzeno e tolueno, respectivamente, devido à diminuição no nível do tubo de difusão. Mesmo após 10 horas tratando essa corrente de ar contaminado, não se observou diminuição na conversão do reator, nem mudança na coloração dos fotocatalisadores de TiO₂/SiO₂.

Além disso, deste teste longo foi possível calcular a taxa de fotocatalisador perdida pelo sistema utilizando-se a Equação 5-3, levando em conta toda a massa de sólidos no reator e no reservatório. Foi possível estimar que nas 10 horas de operação, o sistema perdeu 105 g de TiO₂/SiO₂, resultando em $F_{arraste} = 10,5$ g h⁻¹. Ressalta-se aqui que não fazia parte do escopo do projeto desse RFLF um dimensionamento otimizado do tamanho e número de ciclones, de modo que esse resultado apenas destaca a importância de que tal projeto seja executado para a operação em escala de um reator fotocatalítico em leito fluidizado de alta velocidade.



Figura 5-32: Progressão temporal de um experimento de degradação de benzeno e tolueno de uma fonte de emissão: (0) concentração de benzeno na saída do reator; (•) concentração de tolueno na saída do reator.

Buscou-se também aumentar gradualmente as concentrações dos COV na entrada do reator, de modo a verificar o tempo que o RFLF seria capaz de tratar a corrente de benzeno e tolueno antes da desativação do catalisador nele contido. No entanto, os resultados deste ensaio foram incosistentes, uma vez que já havia escassez de sólidos para o teste. ALBERICI e JARDIM (1997) publicaram que uma corrente contaminada com 506 ppmv de tolueno levou 150 min para desativar 3,0 g de TiO₂ P25 com uma vazão de trabalho de 0,2 L min⁻¹, enquanto 90% do contaminante foram convertidos no reator. Esse resultado implica em uma capacidade de tratamento de *ca*. 17 mg_{tolueno} g_{TiO2}^{-1} antes da desativação completa do TiO₂. Ajustando-se proporcionalmente às dimensões do RFLF estudado nesta Tese, supondo-o incialmente com seu reservatório preenchido com 350 g de TiO₂/SiO₂ com teor de 20% de TiO₂, seria possível executar o tratamento mostrado na Figura 5-32 por 5000 minutos (3,5 dias), antes que o fotocatalisador fosse completamente desativado. Por esse motivo, no contexto do trabalho aqui apresentado, a perda de sólidos do RFLF mostrou-se mais crítica ao processo do que a desativação do fotocatalisador promovida por COV aromáticos.

5.4.7. Conclusões parciais

Compósitos fotocatalíticos TiO₂/SiO₂ com teor próximo de 20% de TiO₂ foram sintetizados para dois fins: determinação de constantes cinéticas do tipo LH dedicadas à oxidação fotocatalítica de quatro COV, obtidas em condições de escoamento próximas a *plug-flow*, e teste aplicação para degradação desses COV nas melhores condições de taxa de remoção volumétrica do reator. Os COV escolhidos para o estudo foram *n*-hexano, *n*-pentano, tolueno e benzeno.

Os testes mostraram a possibilidade de degradação total dos contaminantes benzeno e tolueno quando C_0 não superasse 10 ppmv. Resultados menos favoráveis foram encontrados para os alcanos estudados. A capacidade de remoção de poluentes do RFLF mostrou-se fortemente dependente da afinidade de adsorção dos COV às sítios Ti–OH e Si-OH do fotocatalisador.

As constantes cinéticas de um modelo LH foram obtidas para os quatro COV estudados, resultando em valores *k* de 12,1, 12,8, 7,95 e 14,3 mg g_{catalisador} h⁻¹ para *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno e tolueno, respectivamente, e valores K_a de 0,0258, 0,00436, 0,0642 e 0,0551 m³ mg⁻¹, em respectivo, para esses poluentes.

Um estudo com o modelo de escoamento PFR e cinética LH foi executado para o caso da degradação do *n*-pentano, mostrando a possibilidade de melhoria da degradação dos COV no RFLF caso o fluxo de sólidos pudesse ser aumentado além do máximo operável no RFLF, de $G_s = 0.9$ kg m⁻² s⁻¹ para valores na faixa de $G_s = 5$ kg m⁻² s⁻¹, levando ε_s de 0,3% para 1,0%. Como mostrado na Figura 5-31, se a condição de escoamento PFR fosse mantida (o que é plausível segundo OUYANG *et al.*, 1995), as conversões de *n*-pentano poderiam aumentar de 5-10% no regime turbulento para 20-35% no regime pneumático, com um ganho adicional na *VE* do reator. Estabeleceu-se dos terceiro e quarto subcapítulos de resultados como conclusão e sugestão para futuros trabalhos verificar a possibilidade de operação de RFLF em regime rápido com valores mais altos de ε_s , verificando a perda de eficiência em relação a um modelo PFR com sólidos totalmente iluminados na medida que ε_s cresce. Acredita-se que estes testes devem direcionar às melhores capacidades de tratamento do reator.

Em um teste de aplicação do RFLF com melhor taxa de remoção volumétrica, o reator foi capaz de tratar uma corrente contaminada com 1,8 ppmv de tolueno e 6 ppmv de benzeno por 10 horas, removendo 100% do tolueno e 80% do benzeno da corrente, sem que perda de eficiência devido à desativação do TiO₂ fosse observada no decorrer do processo. Ainda, conjunto de resultados deste capítulo será utilizado para a publicação de um último artigo científico associado aos dados desta Tese.

6. CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA FUTUROS

TRABALHOS

Quatro subcapítulos de resultados forneceram um vasto conjunto de conclusões pontuais desta Tese. O primeiro subcapítulo de resultados desta Tese mostrou a possibilidade de emprego do catalisador comercial óxido de titânio IV anatase - 325 mesh no reator fotocatalítico de leito fluidizado (RFLF). Esse fotocatalisador possuía área superficial específica de 8 m² g⁻¹ e cujo tamanho natural dos aglomerados de nanopartículas era de 1 μm. Ao se agitarem essas nanopartículas com alimentação contínua de ar, foi possível aumentar o tamanho desses aglomerados até a faixa de 300 a 500 µm, para os quais foi possível obter fluidização borbulhante de boa qualidade. Em estudo com essas nanopartículas de TiO₂, este trabalho foi capaz gerar uma superfície de resposta para uma vazão fixa e concentração de entrada (C_0) entre 15 e 230 ppmv, e massa de fotocatalisador no leito (*m*) entre 100 e 200 g a partir de um planejamento do tipo Doehlert com sete condições, e a superfície demonstrou capacidade preditiva para estimar as conversões do poluente na região. No segundo subcapítulo de resultados conseguiu-se, com sucesso, gerar partículas de TiO₂ agregadas até tamanhos capazes de representar o comportamento dos quatro diferentes grupos Geldart, A, B, C e D. Além disso, essas partículas de diferentes tamanhos revelaram estruturas cristalinas e morfológicas similares, o que possibilitou a comparação de suas eficiências no reator de modo a indicar qual comportamento de grupo seria o mais adequado para o processo fotocatalítico. Os resultados desse segundo subcapítulo de resultados mostraram o melhor desempenho dos leitos borbulhantes com maior concentração de sólidos nas bolhas, especialmente o comportamento de grupo Geldart A, para o desempenho da fotocatálise heterogênea. O terceiro subcapítulo de resultados tratou de reduzir a quantidade de TiO₂ utilizada no reator ao suportá-lo com teores de 10 a 30% em sílica amorfa, de modo a aproveitar a elevada área superficial específica desse suporte e sua baixa densidade, o que permitiu obter leitos fluidizados expansivos que em alta velocidade ocupavam todo o volume do reator fluidizado. Com base em testes preliminares, o teor de 20% de TiO₂ foi escolhido para os compósitos fotoativos. Uma larga faixa de vazões foi testada nesse terceiro subcapítulo, de 2,5 a 45 L min-¹, cobrindo desde o regime borbulhante de fluidização até o regime pneumático, e duas distribuições de tamanhos de partículas do TiO₂/SiO₂ foram avaliadas. Os testes revelaram que os compósitos selecionados na faixa de tamanho de peneiras Tyler de 38 a 75 µm foram os catalisadores mais eficientes no RFLF que aquelas selecionadas em faixa de tamanho de 75 a 180 µm, uma vez que se distribuíram mais homogeneamente ao longo do ânulo irradiado. As vazões de 12,5 e 23,8 L min⁻¹ foram escolhidas como aquelas que promoveram melhor taxa de remoção volumétrica (TRV) e melhor taxa de remoção específica (TRE) no RFLF, respectivamente. Ademais, desenvolveu-se com sucesso um modelo fenomenológico do tipo

Modelo de Elutriação do Freeboard (MEF), preditivo para a fração de sólidos no leito irradiado de acordo com a vazão de ar e a taxa de alimentação de sólidos. No terceiro subcapítulo de resultados, o reator atingiu seu ponto ótimo de TRE, possibilitando valores de 60 mg g_{TiO2}⁻¹ h⁻¹. Por fim, no quarto e último subcapítulo de resultados desta Tese, as condições de melhores TRV e TRE foram empregadas para a degradação de quatro diferentes COV: n-hexano, n-pentano, benzeno e tolueno. O reator mostrou-se capaz de remover completamente os poluentes de correntes de ar contaminadas com até 10 ppmv de benzeno ou tolueno, operando com Q = 12.5 L min⁻¹, o que equivaleu a uma velocidade espacial (VE) de 16,8×10³ dia⁻¹. Ademais, foi possível operar 10 horas initerruptamente tratando uma corrente de ar contaminado deste tipo, sem que se observasse a desativação dos sítios de TiO₂ em proporções relevantes para o processo. Ainda nesta última parte da Tese, a condição de melhor TRE do reator foi utilizada para desenvolver um modelo fenomenológico do tipo PFR com cinética Langmuir-Hinshelwood (LH), e prever com sucesso os resultados dessa condição de operação, com Q = 23.8 L min⁻¹, para a qual o regime de fluidização foi interpretado como pneumático. Constantes cinéticas tipo LH para as condições de irradiação (290 mW cm⁻²) aplicadas neste reator foram obtidas para a degradação fotocatalítica dos quatro poluentes para com TiO₂/SiO₂ com teor mássico de TiO₂ próximo de 20%. As predições desse modelo mostraram que caso a fração de sólidos no reator, ε_s , pudesse ser elevada até 1% (bem superior aos 0,3% obtidos), as conversões no reator aumentariam significativamente para a faixa de $C_0 = 1$ a 100 ppmv, operando-se ainda com uma VE de 32,1×10³. Esse procedimento poderia ser realizado aumentando-se a capacidade do sistema de recirculação do sólidos do RFLF.

O conjunto de estudos apresentados nesta Tese não revelou taxas de remoção de COV superiores às já existentes na literatura, mas a junção destes estudos teve sucesso para fornecer um guia de como tais reatores devem ser empregados de modo a maximizar a eficiência do processo, como pode ser notado no aumento da TRE do reator de 0,40 mg gTiO2 h⁻¹ para 60 mg g_{TiO2} h⁻¹ partindo do primeiro subcapítulo de resultados até o quarto subcapítulo de resultados. Essa mesma comparação indica um aumento da TRV do reator de 18,4 mg L⁻¹ h⁻¹ para 85,5 mg L⁻¹ h⁻¹. Os estudos levam à conclusão de que o melhor uso de RFLF passa por: i) suportar o TiO₂, ou qualquer outro semicondutor fotoativo, em suportes inertes, de modo a diminuir a quantidade de TiO₂ empregada no reator (observado pelo ganho de TRE do primeiro e segundo subcapítulo de resultados para o terceiro); ii) utilizar partículas mais finas, que promovem névoas de sólidos nos canais de passagem de ar do RFLF (observado pelo melhor desempenho de fotocatalisador do grupo Geldart A no segundo subcapítulo de resultados); iii) utilizar suportes de baixa densidade, de modo que o material fotoativo espalhe-se de maneira mais homogênea ao longo do volume irradiado do reator (revelado pela comparação entre os TiO_2/SiO_2 tipo f e g no terceiro subcapítulo de resultados). O quarto subcapítulo de resultados mostrou ainda que um RFLF com circulação de sólidos, por conter um reservatório com material fotoativo e portanto possivelmente grande quantidade de material no processo, pode operar no tratamento de COV que causem envenenamento dos sítios de TiO_2 por um tempo prolongado, antes que um procedimento de regeneração do fotocatalisador precise ser empregado.

Ainda, os resultados apresentados nesta Tese sugerem fortemente um caminho para futuros trabalhos na área de reatores fotocatalíticos de leito fluidizado. Deve-se buscar o uso de regimes de alta velocidade (fluidização rápida ou pneumática), avaliando o resultado da capacidade de degradação do reator de acordo com o aumento de ε_s na faixa de 1 a 10%, que não eram permitidos pelo reator aqui utilizado. É necessário verificar em que medida o processo se afasta do comportamento PFR totalmente irradiado por dois motivos: o valor de ε_s passa a ser alto o suficiente para que os efeitos de dispersão axial e radial no reator sejam relevantes; o valor de ε_s passa a ser alto o suficiente para que os so sólidos. Tais estudos traño maior conhecimento a respeito de reatores fotocatalíticos que, como mostrado na vasta revisão de reatores do tipo aqui mostrada, apresentaram taxas de reação comparáveis às melhores já publicadas no campo de estudo. Estes estudos também seriam capazes de fornecer conhecimento sobre qual seria a condição de operação do reator com menor taxa de perda de fotocatalisador e maior aproveitamento energético de mais lâmpadas que necessitassem ser empregadas.

7. REFERÊNCIAS

ALBERICI, R. M. ; JARDIM, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Envrionmental**, v. 14, p. 55-68, 1997.

ALVIM, D. S. Estudo dos principais precursores de ozônio na região metropolitana de São Paulo. 161p. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo - SP. 2013.

ANPO, M. ; AIKAWA, N. ; KUBOKAWA, Y. ; CHE, M. ; LOUIS, C. ; GIAMELLO, E. Photoformation and structure of O_2^- and nitrogen-containing anion radicals adsorbed on highly dispersed titanium oxide anchored onto porous vycor glass. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, p. 5689-5694, 1985.

ANPO, M. ; AIKAWA, N. ; KUBOKAWA, Y. ; CHE, M. ; LOUIS, C. ; GIAMELLO, E. Photoformation and structure of O_2^- and nitrogen-containing anion radicals adsorbed on highly dispersed titanium oxide anchored onto porous vycor glass. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, p. 5689-5694, 1985.

ANPO, M. ; DZWIGAJ, S. ; CHE, M. Applications of photoluminescence techniques to the characterization of solid surfaces in relation to adsorption, catalysis, and photocatalysis. **Advances in Catalysis**, v. 44, p. 119-257, 1999.

ANPO, M. ; CHE, M. Applications of photoluminescence spectroscopy to the investigation of oxide-containing catalysts in the working state. Advances in Catalysis, v. 52, p. 1-42, 2009.

ARMOR, J.N. Environmental catalysis. Applied Catalysis B Environmental, v. 1, p. 221-256, 1991.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2063-2101, 2000.

ATKINSON, R. Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. S200-S240, 2007.

BERNSTEIN, J. A.; ALEXIS, N.; BARNES, C.; BERNSTEIN, L.; NEL, A.; PEDEN, D.; DIAZ-SANCHEZ, D.; TARLO, S. M.; WILLIAMS, P. B. Health effects of air pollution. **Environmental and occupational respiratory disorders**, não impresso, 2004. Doi: doi:10.1016/j.jaci.2004.08.030.

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, p. 537-559, 2017.

BOULAMANTI, A. K. ; PHILLIPPOPOULOS, J. C. Photocatalytic degradation of C5-C7 alkanes in the gas-phase. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 3168-3174, 2009.

BRAUN, A. M. ; MAURETTE, M. T. ; OLIVEROS, E. Photochemical technology. Wiley, New York NY (Estados Unidos), 1991.

BREDOW, T. ; JUG, K. SINDOl Study of photocatalytic formation and reactions of OH radicals at anatase particles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 285-291, 1995.

BUENO-ALEJO, C. J. ; HEUSO, J. L. ; MALLADA, R. ; JULIAN, I. ; SANTAMARIA, J. High-radiance LED-driven fluidized bed photoreactor for the complete oxidation of *n*-hexane in air. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 1363-1370, 2019.

CHADI, D. J.; CHANG, K. J. Energetics of DX-center formation in GaAs and AlxGa1-xAs alloys. **Physical Review B**, v. 39, p. 10063-10074, 1989.

CHEN, Y. ; WANG, K. ; LOU, L. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry Photobiology**, v. 163, p. 281–287, 2004.

CHEN, J. ; LI, G. ; HE, Z. ; TAICHENG, A. Adsorption and degradation of model volatile organic compounds by a combined titania montmorillonite-silica photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 416-423, 2011.

CHEN, J. ; QIN, Y. ; CHEN, Z. ; YANG, Z. ; YANG, W. ; YUPING, W. Gas circulating fluidized beds photocatalytic regeneration of I-TiO₂ modified activated carbons saturated with toluene. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 281-290, 2016.

COSTA-FILHO, B. M. ; ARAUJO, A. L. P. ; BOAVENTURA, R. A. R. ; DIAS, M. M. ; LOPS, J. C. B. ; VILAR, V. J. P. Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-photoreactor for *n*-decane oxidation at gas phase. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 331-341, 2017.

DASHLIBORUN, A. M. ; RAHMAT, S. G. ; HAJAGHAZADEH, M. ; HOSSEIN, K. ; AFSHAR, S. Modeling of the photocatalytic degradation of methyl ethyl ketone in a fluidized bed reactor of nano-TiO₂/ γ -Al₂O₃ particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 59-67, 2013.

DIBBLE, L. A. ; RAUPP, G. B. Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in

contaminated airstreams. Environmental Science and Technology, v. 26, p. 492-495, 1992.

DINIZ, L. A.; MATSUMOTO, D.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photocatalytic degradation of *n*-hexane in a circulating fluidized bed: An investigation based on the freeboard entrainment model. **Catalysis Today**, v. 361, p.109-116, 2021.

FLAKKER, C. L. ; MUGGLI, D. S. Photocatalytic oxidation of methanol using titania-based fluidized beds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, p. 189-195, 2007.

FUJISHIMA, A. ; KENICHI, H. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GAO, Y. ; ZHANG, W. ; LIU, P. Enhanced Photocatalytic efficiency of TiO₂ membrane decorated with Ag and Au nanoparticles. **Applied Sciences**, v. 8, p. 945-954, 2018.

GELDART, D. Types of gas fluidization. Powder Technology, v. 7, p. 285-292, 1973.

GELDART, D. ; BUEZEK, B. Determination of the density of porous particles using very fine dense powders. **Powder Technology**, v. 45, p. 173-176, 1986.

GENG, Q. ; GUO, Q. ; YUE, X. Adsorption and photocatalytic degradation kinetics of gaseous cyclohexane in an annular fluidized bed photocatalytic reactor. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 49, p. 4464-4652, 2010.

GRACE, J. R. ; MATSEN, J. M. Fluidization. 1st Edition. New York NY (Estados Unidos): **Plenum Press**, 1980.

GRÄTZEL, M. Heterogeneous photochemical electron transfer. CRC Press: Boca Raton, FL, 1987.

DRAHOS, J. ; GUARDANI, R. ; CERMAK, J. ; SCHUEGERL, K. Characterization of flow regime transitions in a circulating fluidized bed. **Powder Technology**, v. 56, p. 41-48, 1988.

HAIDER, A. ; LEVENSPIEL, O. Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles, **Powder Technology**, v. 58, p. 63-70, 1989.

HAJAGHAZADEH, M. ; VAIANO, V. ; SANNINO, D. ; KAKOOEI, H. ; GHAREBAGH, R. S. ; CIAMBELLI, P. Heterogeneous photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone under UV-A light in an LED-fluidized bed reactor. **Catalysis Today**, v. 230, p. 79-84, 2014.

HOFFMANN, M. R. ; MARTIN, S. T. ; CHOI, W. ; DETLEF, W. B. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HOWE, R. F. ; GRÄTZEL, M. EPR Observation of trapped electrons in colloidal TiO₂. The Journal of Physical Chemistry, v. 89, p. 4495-4499, 1985.

IBHADON, A. O. ; ARABATZIS, I. M. ; FALARAS, P. ; TSOUKLERIS, D. The design and photoreaction kinetic modeling of a gas-phase titania foam packed bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 317-323, 2007.

JUG, K. ; NISANTH, N. N. ; BREDOW, T. Reaction of surface hydroxyl groups with VO₄H₃ on anatase surfaces. **Surface Science**, v. 596, p. 108-116, 2005.

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, 2016.

KHALILZADEH, A. ; FATEMI, S. Spouted bed reactor for VOC removal by modified nano TiO₂-photocatalytic particles. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 115, p. 241-250, 2016.

KIM, S. B. ; HONG, S. C. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, p. 305-315, 2002.

KIM, M. J. ; NAM, W. ; HAN, G. Y. Photocatalytic oxidation of ethyl alcohol in an annulus fluidized bed reactor. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 721-725, 2004.

KOROLOGOS, C. A. ; NIKOLAKI, M. D. ; ZERVA, C. N. ; PHILIPPOPOULOS, C. J. ; POULOPOULOS, S. G. Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and mxylene in the gas-phase over TiO₂-based catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 244, p. 24-31, 2012.

KUNII, D. ; LEVENSPIEL, O. Bubbling bed model. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 7, p. 446-452, 1968a.

KUNII, D. ; LEVENSPIEL, O. Bubbling bed model for kintic processes in fluidized beds. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, v. 7, p. 481-492, 1968b.

KUNII, D. Chemical reaction engineering and research and development of gas solid systems. **Chemical Engineering Science**, v. 35, p. 1887-1911, 1980.

KUNII, D. Fluidized reactor models: 1. For bubbling beds of fine, intermediate and large particles. 2. For the lean phase: freeboard and fast fluidization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, p. 1226-1234, 1990.

KUNII, D. ; LEVENSPIEL, O. Fluidization Engineering. 2nd Edition. Butterworth-Heinemann. Stoneham MA (Estados Unidos), 1991.

KUNII, D. ; LEVENSPIEL, O. Circulating fluidized-bed reactors. Chemical Engineering Science, v. 52, p. 2471-2482, 1997.

KUO, H. P. ; WU, C. T. ; HSU, R. C. Continuous reduction of toluene vapours from the contaminated gas stream in a fluidized bed photoreactor. **Powder Technology**, v. 195, p. 50-56, 2009.

KUO, H. P. ; WU, C. T. ; HSU, R. C. Continuous toluene vapour photocatalytic deduction in a multi-stage fluidized bed. **Powder Technology**, v. 210, p. 225-229, 2011.

LIM, T. H. ; JEONG, S. M. ; KIM, S. D. ; GYENIS, J. Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 134, p. 209-217, 2000a.

LIM, T. H. ; JEONG, S. M. ; KIM, S. D. ; GYENIS, J. Degradation characteristics of NO by photocatalysis with TiO₂ and CuO/TiO₂. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 71, p. 223-229, 2000b.

LIM, T. H. ; KIM, S. D. Photocatalytic degradation of trichloroethylene over TiO₂/SiO₂ in an annulus fluidized bed reactor. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 19, p. 1072-1077, 2002.

LIM, T. H. ; KIM, S. D. Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors. **Chemosphere**, v. 54, p. 305-312, 2004a.

LIM, T. H. ; KIM, S. D. Photo-degradation characteristics of TCE (trichloroethylene) in an annulus fluidized bed photoreactor. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 905-909, 2004b.

LIM, T. H. ; KIM, S. D. Photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE) over TiO2/silica gel in a circulating fluidized bed (CFB) photoreactor. **Chemical Engineering and Processing**, v. 44, p. 327-334, 2005.

LIM, M.; RUDOLPH, V.; ANPO, M.; GAO, Q. L. Fluidized-bed photocatalytic degradation of airborne styrene. **Catalysis Today**, v. 131, p. 548-554, 2008.

MACHADO, P. A. L. Direito Ambiental Brasileiro. Cicador Editorial. São Paulo – SP, Brasil, 2013.

MANSOUBI, H. ; MANSOUPOUR, Z. ; FATEMI, S. High photocatalytic efficiency of spouting reactor compared with fluidized bed with top irradiation source. **Particuology**, v. 33, p. 123-128, 2017.

MARTIN, S. T. ; HERRMANN, H. ; CHOI, W. ; HOFFMANN, M. R. Time-resolved microwave conductivity part 1.- TiO₂ photoreactivity and size quantization. Journal of Chemical Society Faraday Transctions, v. 90, p. 3315-3322, 1994a.

MARTIN, S. T. ; HERRMANN, H. ; HOFFMANN, M. R. Time-resolved microwave conductivity part 2.-Quantum-sized TiO₂, and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics. Journal of Chemical Society Faraday Transctions, v. 90, p. 3323-3330, 1994b.

MARTRA, G. ; COLUCCIA, S. ; MARCHESE, L. ; AUGUGLIARO, V. ; LODDO, V. ; PALMISANO, L. ; SCHIAVELLO, M. The role of H_2O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst: a FTIR study. **Catalysis Today**, v. 53, p. 695-702, 1999.

MATSUDA, S. ; HATANO, H. Photocatalytic removal of NO_x in a circulating fluidized bed system. **Powder Technology**, v. 151, p. 61-67, 2005.

MAUGUET, M. C. ; MONTILLET, A. ; COMITI, J. Macrostructural characterization of granular activated carbon beds. Journal of Material Science, v. 40, p. 747-755, 2005.

MAHMOOD, A. ; WANG, X. ; XIOFENG, X. ; SUN, J. Degradation behavior of mixed and isolated aromatic ring containing VOCs: Langmuir-Hinshelwood kinetics, photodegradation, in-situ FTIR and DFT studies. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, p. 105069-105079, 2021.

MOHAMED, H. H. ; MENDIVE, C. B. ; DILLERT, R. ; BAHNEMANN, D. W. Kinetic and mechanistic investigations of multielectron transfer reactions induced by stored electrons in TiO₂ nanoparticles: a stopped flow study. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115, p. 2139-2147, 2014.

MONTEIRO, R. A. R. ; MIRANDA, S. M. ; RODRIGUES-SILVA, C. ; FARIA, J. L. ; SILVA, A. M. T. ; BOAVENTURA, A. R. ; VILAR, V. J. P. Gas phase oxidation of *n*-decane and PCE by photocatalysis using an annular photoreactor packed with a monolithic catalytic bed coated with P25 and PC500. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 306-315, 2015.

MONTOYA, J. F. ; BAHNEMANN, D. W. ; SALVADOR, P. Catalytic role of TiO2 terminal

oxygen atoms in liquid-phase photocatalytic reactions: oxidation of aromatic compounds in anhydrous acetonitrile. **ChemPhysChem**, v. 15, p. 2311-2320, 2014.

NAMIENIK, J. ; GOREKCI, T. ; KOZDRON-ZABIEGALA, B. ; LUKASIAK, J. Indoor air quality (IAQ), pollutants, their sources and concentration levels. **Building and Environment**, v. 27, p. 339-356, 1992.

NELSON, R. J. ; FLAKKER, C. L. ; MUGGLI, D. S. Photocatalytic oxidation of methanol using titania-based fluidized beds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, p. 189-195, 2007.

PALAU, J. ; PENYA-ROJA, J. M. ; GABALDÓN, C. ; ÁLVAREZ-HORNOS, F. J. ; SEMPERE, F. ; MARTÍNEZ-SORIA, V. UV Photocatalytic oxidation of paint solvent compounds in air using an annular TiO₂-supported reactor. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 86, p. 273-281, 2011.

PANG, C. L. ; LINDSAY, R. ; THORTON, G. Structure of clean and adsorbate-covered single-crystal rutile TiO₂ surfaces. **Chemical Reviews**, v. 113, p. 3887-3948, 2013.

PARK, J. H. ; SEO, Y. S. ; KIM, H. S. ; KIM, I. K. Photodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene by fluidized bed gaseous reactor with TiO₂/SiO₂ photocatalysts. **Korean Journal Chemical Engineering**, v. 28, p. 1693-1697, 2011.

PARKER, R. L. Zur kristallstruktur von anastas un rutil (II. Teil. die anastasstruktur). Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, v. 59, p. 1-54, 1924.

PASSALÍA, C. ; ALFANO, O. M. ; BRANDI, R. J. Modeling and experimental verification of a corrugated plate photocatalytic reactor using computational fluid dynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 9077-9086, 2011.

PANAYOTOV, D. A.; BURROWS, S. P.; MORRIS, J. R. Infrared spectroscopic studies of conduction band and trapped electrons in UV-photoexcited, H-atom n-doped, and thermally reduced TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 116, p. 4535-4544, 2012.

PETRONI, I. A. Poluição do ar por compostos orgânicos voláteis em ambiente interno hospitalar. 130f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, **Universidade de São Paulo**. São Paulo – SP. 2009.

PRIETO, O. ; FERMOSO, J. ; IRUSTA, R. Photocatalytic degradation of toluene in air using a fluidized bed photoreactor. **International Journal of Photoenergy**, v. 2007, p. 1-8, 2007.

RAGANATI, F. ; CHIRONE, R. ; AMMENDOLA, P. Gas-solid fluidization of cohesive powders. Chemical Engineering Research and Design, v. 133, p. 347-387, 2018.

RAJAKAMUR, B. ; GIERCZAK, T. ; FLAD, J. E. ; RAVISHANKARA, A. R. ; BURKHOLDER, J. B. The CH₃CO quantum yield in the 248 nm photolysis of acetone, methyl ethyl ketone, and biacetyl. **Journal Photochemistry Photobiology**, v. 199, p. 336-344, 2008.

RASE, H. F. Fixed-bed reactor design and diagnostics. **Butterworth-Heinemann**. Boston MA (Estados Unidos), 1990.

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, p. 810-817, 2015.

RONG, A. ; LIU, M. ; PANG, L. ; YANG, D. ; WANG, J. ; ZHOU, Y. Kinetics study of gas pollutant adsorption and thermal desorption on silica gel. **Applied Sciences**, v. 7, p. 609-619, 2017.

ROSS, J. R. H. Contemporary catalysis: fundamentals and current applications. Chapter 13: Environmental catalysis. 1st Edition. eBook ISBN: 9780081000526. **Imprint: Elsevier**, 2008.

SAXENA, S. C. ; VOGEL, G. J. Measurements of incipient fluidisation velocities in a bed of coarse dolomite at temperature and pressure. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 55, p. 184-189, 1977.

SCHNEIDER, J. ; MATSUOKA, M. ; TAKEUCHI, M. ; ZHANG, J. ; HORIUCHI, Y. ; ANPO, M. ; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 9919-9986, 2014.

SEKI, H. ; ISHIZAWA, N. ; MIZUTANI, N. ; KATO, M. High temperature structures of rutile-type oxides, TiO₂ and SnO₂. **Journal of the Ceramic Association**, v. 92, p. 219-223, 1984.

SHRIVASTAVA, A. ; GUPTA, V. B. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. **Chronicles of Young Scientists**, v. 2, p. 21-25, 2011.

SLEIMAN, M. ; CONCHON, P. ; FERRONATO, C. ; CHOVELON, J. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, p. 159-165, 2009.

SUBRAMANIAN, P. ; ARUNACHALAM, V. A simple device for the determination of sphericity factor. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 19, p. 436-437, 1980.

TASBIHI, M. ; STANGAR, U. L. ; CERNIGOJ, U. ; JIRKOVSKY, J. ; BAKARDJIEVA, S. ; TUSAR, N. N. Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on titania/mesoporous silica powders in a fluidized-bed reactor. **Catalysis Today**, v. 161, p. 181-188, 2011.

TELEKI, A. ; HEINE, M. C. ; KRUMEICH, F. ; AKHTAR, M. K. ; PRATSINIS, S. E. *In situ* coating of flame-made TiO₂ particles with nanothin SiO₂ films. **Langmuir**, v. 24, p. 12553-12558, 2008.

VORONSTOV, A. V. ; SAVINOV, E. N. ; SMIRNIOTIS, P. G. Vibrofluidized- and fixed-bed photocatalytic reactors: case of gaseous acetone photooxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5089-5098, 2000.

WANG, Y. ; GU, G. ; WEI, F. ; WU, J. Fluidization and agglomerate structure of SiO₂ nanoparticles. **Powder Technology**, v. 124, p. 152-159, 2002.

WANG, S. ; ANG, H. M. ; TADE, O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. **Environment International**, v. 33, p. 694-705, 2007.

YANG, W. Handbook of fluidization and fluid-particles systems. New York NY (Estados Unidos). Marcel Dekker, 2003.

YAO, S. W. ; KUO, H. P. Photocatalytic degradation of toluene on SiO₂/TiO₂ photocatalyst in a fluidized bed reactor. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 1254-1260, 2015.

YERUSHALMI, J. ; CANKURT, N. T. Further studies of the regimes of fluidization. **Powder Technology**, v. 24, p. 187-205, 1979.

YUE, P. L. ; KHAN, F. Photocatalytic ammonia synthesis in a fluidised bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 38, p. 1893-1900, 1983.

ZALESKA, A. Doped-TiO₂: a review. **Recent Patents on Engineering**, v. 2, p. 157-164, 2008.

ZHANG, X. ; LIAO, C. Photocatalytic degradation of toluene by nano-TiO₂ in a fluidized bed. **Engineering Conferences International**, v. 73, p. 601-608, 2007.

8. APÊNDICE

8.1. Apêndice A: conjunto de considerações feitas nos cálculos dos *benchmarks* em cada uma das publicações compiladas nesta Tese

A.0 – Considerações gerais

Todas as conversões da unidade ppmv para mg m⁻³ em fase gasosa foram feitas de acordo com os procedimentos instruídos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA)¹⁷, utilizando-se as Equações 8-1 e 8-2, considerando-se T = 298 K e P = 101,33 kPa. Muito embora essa última afirmação nem sempre seja verdadeira, nenhum dos dados revisados nesta Tese foi coletado de experimentos cujas temperatura e pressão de operação do reator tenham desvios consideráveis dos valores ambiente.

$$ppmv = \frac{mg}{m^3} \cdot \frac{24,45}{MM\left(\frac{g}{mol}\right)} \cdot$$
 Eq. (8-1)

$$\frac{mg}{m^3} = ppmv \cdot \frac{MM\left(\frac{g}{mol}\right)}{24,45}$$
 Eq. (8-2)

A.1 - FLUIDIZED-BED PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF TRICHLOROETHYLENE IN CONTAMINATED AIRSTREAMS (Dibble e Raupp, 1992):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: plana; $C_0 = 29,6-328,4 \text{ mg m}^{-3}$; $Q = 0,26-0,36 \text{ L min}^{-1}$; H = 0,12 m; m = 0.6 g; $A_s = 4,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2$; $E_p A_I = 2,2 \times 10^{-4}$ Einstein h⁻¹ (actinometria com ferrioxalato de potássio).

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $A_I = 12,0 \text{ cm}^2$, supondo incidência a partir da fonte sobre a janela plana de 1 cm × 12 cm; $E_p = 1,6 \text{ mW cm}^{-2}$, através da equação $E_p = E_p A_I \times (A_I)^{-1}$, e convertendo de *Einstein* para *Joules* supondo que todos os fótons fossem de $\lambda = 365 \text{ nm}$; $\rho_{ap} = 600 \text{ kg m}^{-3}$, calculado através da equação $\rho_{ap} = m \times (H_{leito} \times A_s)^{-1}$; %TiO₂(m:m) = 0,63 g_{TiO2}/g_{SiO2} = 38% TiO₂; m_{TiO2} = 0,23 g.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 250-450 \ \mu m.$

¹⁷ EPA on-line tools for site assessment calculation. Acessado em Março de 2021, disponivel em: <u>https://www3.epa.gov/ceampubl/learn2model/part-two/onsite/doc/Indoor%20Air%20Unit%20Conversions.pdf</u>

 $\rho_s = 1000 \text{ kg m}^{-3}$; não relatado pelos autores, 1000 kg m⁻³ é uma estimativa razoável para fotocatalisadores de TiO₂/SiO₂ com %TiO₂ de 10% a 30% de acordo com os resultados obtidos nesta Tese e dados publicados em Diniz *et. al.* (2021), além da estimativa publicada por Matsuda e Hatano (2005).

Grupo: B, utilizando-se do diagrama na Figura 3.6A.

Regime de fluidização: borbulhante; os autores não informam o valor de v_{mf} , no entanto outros autores que sintetizaram partículas de TiO₂/SiO₂ encontram valores na faixa de 2 a 4 cm s⁻¹ (Lim e Kim, 2004b; Park *et al.*, 2011). Como a velocidade de gás nos experimentos dessa publicação foram de 13,3 cm s⁻¹, isso posiciona o regime na faixa de 2-10 v_{mf} , que é tipicamente borbulhante para Geldart B.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, $Q = 0.32 \text{ Lmin}^{-1} \text{ eV} = 0.0048 \text{ L}$.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 96 \times 10^3 \text{ dia}^{-1} \text{ e P} = 0,004 \text{ kW}$.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0,32 L min⁻¹, C_0 -C = 33,9 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 0,23$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com *TRE* = 1,08 mg g⁻¹ h⁻¹ e $E_pA_I = 2,2 \times 10^{-4}$ Einstein h⁻¹.

A.2 - PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF NO BY TiO₂ PARTICLES (Lim et. al., 2000a):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $C_0 = 31,6-131,7 \text{ mg m}^{-3}$, $Q = 0,09-0,752 \text{ L min}^{-1}$, H = 0,4 m; $H_{leito} = 0,114 \text{ m}$; $A_s = 3,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

%TiO₂(*m*:*m*) = 0,12 g_{TiO2}/g_{SiO2} = 11%; *m* = 22,4 g, calculado a partir do valor fornecido de H_{leito} , através do qual se obteve o volume de sólidos no reator e usando-se o valor $\rho_{ap} \cong 500$ kg m⁻³ como uma aproximação razoável para catalisadores TiO₂/SiO₂ com %TiO₂ de 10 a 30% (Kim *et al.*, 2004); *m*_{TiO2} = 2,4 g.

• Grupo Geldart:

 $d_p = 202-355 \ \mu m$, não foi medido pelos autores, o valor nominal do suporte de SiO₂.

 $\rho_s = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, não relatado pelos autores, 1000 kg m⁻³ é uma estimativa razoável para fotocatalisadores de TiO₂/SiO₂ com %TiO₂ de 10% a 30% de acordo com os resultados

obtidos nesta Tese e dados publicados em Diniz *et. al.* (2021), além da estimativa publicada por Matsuda e Hatano (2005).

Grupo: região de transição entre A e B, utilizando-se do diagrama na Figura 3.6A.

Regime de fluidização: borbulhante; $v/v_{mf} = 2,5$ para Geldart A/B.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, Q = 0,47 L min⁻¹ e V = 0,16 L.

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = $4,3 \times 10^3$ dia⁻¹ e *P* = 0,032 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0,47, C_0 -C = 91,4 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 2,4$ g.

EF: não foi calculado, pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

A.3 - DEGRADATION CHARACTERISTICS OF NO BY PHOTOCATALYSIS WITH TiO₂ AND CuO/TiO₂ (Lim et. al., 2000b):

Os autores utilizaram-se do mesmo aparato e condições experimentais que Lim *et. al.* (2000a), alterando apenas o catalisador para um recoberto com TiO_2 acoplado em CuO.

Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, Q = 0,47 L min⁻¹ e V = 0,160 L.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 4,3 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0,032 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0,47, C_0 -C = 97,9 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 2,4$ g.

EF: não foi calculado, pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

A.4 - VIBROFLUIDIZED- AND FIXED-BED PHOTOCATALYTIC REACTORS: CASE OF GASEOUS ACETONE PHOTOOXIDATION (Voronstov et. al., 2000):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: cilíndrico com irradiação por cima; $C_0 = 1070 \text{ mg m}^{-3}$; $Q = 0,020 \text{ L min}^{-1}$; H =

0,076 m; $\rho_{ap} = 1500$ kg m⁻³; $E_p = 1,0$ mW cm⁻²; m = 0,15 g; %TiO₂ = 100%.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $A_s = 4,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, calculado por meio do diametro e $A_I = A_S$ pois a irradiação foi feita por cima do cilindro; $E_p A_I = 0,011$ W, convertendo-se para fótons $\lambda = 355$ nm, $E_p A_I = 1,2 \times 10^{-4}$ Einstein h⁻¹

• Grupo Geldart:

 $d_p = 75-90 \ \mu m$

 $\rho_s = 4230 \text{ kg m}^{-3}$ (de acordo com American Elements^{®18}).

Grupo: A, utilizando-se do diagrama na Figura 3.6A.

Regime de fluidização: suave; como utiliza-se pouca massa de catalisador, o leito fluidizado neste estudo é disperso e não forma um regime borbulhante.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, $Q = 0,020 \text{ Lmin}^{-1} \text{ eV} = 0,086 \text{ L}$.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 0.3 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0.008 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0,020 L min⁻¹, C_0 -C = 481,5 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 0,15$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com $TRE = 3,85 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ e } E_pA_I = 1,2 \times 10^{-4} \text{ Einstein h}^{-1}$.

A.5 - PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF TRICHLOROETHYLENE OVER TiO₂/SiO₂ IN AN ANNULUS FLUIDIZED BED REACTOR (Lim e Kim, 2002) e PHOTO-DEGRADATION CHARACTERISTICS OF TCE (TRICHLOROETHYLENE) IN AN ANNULUS FLUIDIZED BED PHOTOREACTOR (Lim e Kim, 2004a):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $C_0 = 832,3-1139,3 \text{ mg m}^{-3}$; $Q = 0,60-7,2 \text{ L min}^{-1}$; H = 0,60 m; $H_{leito} = 0,23 \text{ m}$; $A_s = 1,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, variou-se a espessura do ânulo, e os melhores resultados foram encontrados com a espessura de 8 mm; $E_p = 5,6 \text{ mW cm}^{-2}$ (o autor não especifica E_P para o

¹⁸ Acesso em Março de 2021, disponível em https://www.americanelements.com/hombikat-13463-67-7.

experimento de maior conversão, mas informa que os experimentos foram feitos na faixa $E_P = 2,2-8,5 \text{ mW cm}^{-2}$ e aqui se assume o ponto experimental mais ao centro nessa faixa).

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

%TiO₂ (*m*:*m*) = 0,20 g_{TiO2}/g_{SiO2} = 17% TiO₂; *m* = 135,8 g, calculado a partir do valor fornecido de H_{leito} , através do qual se obteve o volume de sólidos no reator e usando-se o valor $\rho_{ap} \cong 500$ kg m⁻³ como uma aproximação razoável para catalisadores TiO₂/SiO₂ com %TiO₂ de 10 a 30% (Kim *et al.*, 2004); $A_I = 3543,7$ cm², como são 6 lâmpadas irradiando no reator, uma delas a partir do centro do ânulo, assumiu-se A_I como a soma da área lateral do cilindro de raio menor com a área lateral do cilindro de raio maior: $A_I = \pi(D_I + D_2)H$; $E_pA_I = 9,9$ W, convertendo-se para fótons $\lambda = 254$ nm, $E_pA_I = 7,5 \times 10^{-2}$ Einstein h⁻¹; $m_{TiO2} = 23,1$ g.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 220-417 \ \mu\text{m}$, não foi medido pelos autores, considerou-se o valor nominal do suporte de SiO₂.

 $\rho_s = 1000 \text{ kg m}^{-3}$; não relatado pelos autores, 1000 kg m⁻³ é uma estimativa razoável para fotocatalisadores de TiO₂/SiO₂ com %TiO₂ de 10% a 30% de acordo com os resultados obtidos nesta Tese e dados publicados em Diniz *et. al.* (2021), além da estimativa publicada por Matsuda e Hatano (2005).

Grupo: região de transição entre A e B, utilizando-se do diagrama na Figura 3.6A.

Regime de fluidização: borbulhante; $v = 3 v_{mf}$.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, Q = 3,6 L min⁻¹ e V = 0,71 L.

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = $7,3 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0,048 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 3,6 L min⁻¹, C_0 -C = 888,7 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 23,1$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com TRE = 8,34 mg g⁻¹ h⁻¹ e E_pA_I = 7,5×10⁻² Einstein h⁻¹.

A.6 - PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF ETHYL ALCOHOL IN AN ANNULUS FLUIDIZED BED REACTOR (Kim et al., 2004):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $C_0 = 18854-94270 \text{ mg m}^{-3}$; $Q = 1,1-2,2 \text{ L min}^{-1}$; H = 1 m; m = 800 g; $A_s = 2,1 \times 10^{-3} \text{ m}^2$; $E_p = 7 \text{ mW cm}^{-2}$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

%TiO₂(*m*:*m*) = 0,12 g_{TiO2}/g_{SiO2} = 11% TiO₂; A_I = 942,5 cm², como a iluminação foi colocada no centro do cilindro anular, considerou-se a área lateral do cilindro de raio menor; E_pA_I = 6,6 W, convertendo-se para fótons λ = 350 nm, E_pA_I = 7,0×10⁻² Einstein h⁻¹; m_{TiO2} = 85,7 g.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 112 \ \mu m.$

Grupo: B, relatado pelo autor.

Regime de fluidização: borbulhante; $v = 3 v_{mf}$.

Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, $Q = 1,1 \text{ Lmin}^{-1} \text{ eV} = 2,1 \text{ L}$.

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = 0.7×10^3 dia⁻¹ e P = 0.030 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 1,1 L min⁻¹, C_0 -C = 8000 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 85,7$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com TRE = 1,21 mg g⁻¹ h⁻¹ e E_pA_I = 7,0×10⁻² Einstein h⁻¹.

A.7 - TRICHLOROETHYLENE DEGRADATION BY PHOTOCATALYSIS IN ANNULAR FLOW AND ANNULUS FLUIDIZED BED PHOTOREACTORS (Lim e Kim, 2004b):

Os autores utilizaram-se do mesmo aparato e condições experimentais que em Lim e Kim (2004a), alterando o catalisador para um recoberto com TiO₂ acoplado em CuO.

Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, Q = 3.6 L min⁻¹ e V = 0.71 L.

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = $7,3 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0,048 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 3,6 L min⁻¹, C_0 -C = 1002,6 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 23,1$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com $TRE = 9,31 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ e } E_pA_I = 7,5 \times 10^{-2} \text{ Einstein h}^{-1}$.

A.8 - PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF TRICHLOROETHYLENE (TCE) OVER TiO₂/SILICA GEL IN A CIRCULATING FLUIDIZED BED (CFB) PHOTOREACTOR (Lim e Kim, 2005):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $C_0 = 537,4-2687 \text{ mg m}^{-3}$; $Q = 10,4-13,2 \text{ L min}^{-1}$; H = 1.2 m; $A_s = 1,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

%TiO₂(*m*:*m*) = 0,20 g_{TiO2}/g_{SiO2} = 23% TiO₂; *m* = 4,9 g, calculado a partir da fração volumétrica de sólidos publicada pelos autores, $\varepsilon_g = 0,031$, através da equação: *m* = V× ε_g × ρ_s ; como a iluminação foi colocada no centro do cilindro anular, considerou-se a área lateral do cilindro de raio menor; *m*_{TiO2} = 1,14 g.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 250-595 \ \mu\text{m}$, não foi medido pelos autores, considerou-se o valor nominal do suporte de SiO₂.

 $\rho_s = 1000 \text{ kg m}^{-3}$; não relatado pelos autores, 1000 kg m⁻³ é uma estimativa razoável para fotocatalisadores de TiO₂/SiO₂ com %TiO₂ de 10% a 30% de acordo com os resultados obtidos nesta Tese e dados publicados em Diniz *et. al.* (2021), além da estimativa publicada por Matsuda e Hatano (2005).

Grupo: região de transição entre A e B, utilizando-se do diagrama na Figura 3.6A.

Regime de fluidização: fluidização rápida; tem-se $v^* = 3,2$ e $d_p^* = 14,8$, considerando-se d_p com o valor de 423×10^{-6} m (média do intervalo), v = 1,5 m s⁻¹, $\rho_f = 1,3$ kg m⁻³, $\mu = 17,2 \times 10^{-6}$ Pa s e utilizando-se a Figura 3.6B.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, Q = 11.9 L min⁻¹ e V = 0.160 L.

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = 108×10^3 dia⁻¹ e P = 0,120 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 11,9 L min⁻¹, C_0 -C = 1139,3 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 1,14$ g.

EF: não foi calculado pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos 169

experimentos em leito fluidizado.

A.9 - PHOTOCATALYTIC REMOVAL OF NO_x IN A CIRCULATING FLUIDIZED BED SYSTEM (Matsuda e Hatano, 2005):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $C_0 = 6,2 \text{ mg m}^{-3}$; $Q = 150-185 \text{ L min}^{-1}$; H = 2 m; $A_s = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, $\rho_s = 800 \text{ kg m}^{-3}$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

m = 30,2 g, calculado a partir da fração volumétrica de sólidos publicada pelos autores, $\varepsilon_g = 0,01$, através da equação: $m = V \times \varepsilon_g \times \rho_s$; $m_{TiO2} = 6,03$.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 203 \ \mu\text{m}$, não foi medido pelos autores, considerou-se o valor nominal do suporte de SiO₂.

$$\rho_s = 800 \text{ kg m}^{-3}$$
.

Grupo: A, utilizando-se o diagrama na Figura 3.6A.

Regime de fluidização: fluidização rápida; tem-se $v^* = 3,0$ e $d_p^* = 6,6$, considerando-se d_p com o valor de 203×10⁻⁶ m, v = 1,3 m s⁻¹, $\rho_f = 1,3$ kg m⁻³, $\mu = 17,2\times10^{-6}$ Pa s e utilizando-se a Figura 3.6B.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, $Q = 150 \text{ Lmin}^{-1} \text{ eV} = 3.8 \text{ L}$.

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = 56.2×10^3 dia⁻¹ e P = 0.040 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 150 L min⁻¹, C_0 -C = 6,2 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 6,03$ g.

EF: não foi calculado pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

A.10 - PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF METHANOL USING TITANIA-BASED FLUIDIZED BEDS (Nelson et al., 2007) e FACTORS AFFECTING METHANOL PHOTOCATALYTIC OXIDATION AND CATALYST ATTRITION IN A FLUIDIZED-BED REACTOR (Flakker e Muggli, 2008): • Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $C_0 = 6.2 \text{ mg m}^{-3}$; $Q = 0.74 \text{ L min}^{-1}$; H = 0.254 m; $H_{leito} = 0.09 \text{ m}$; $A_s = 1.9 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, $E_p = 0.2 \text{ mW cm}^{-2}$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

X = 2,8%, calculado pelo balanço de massa em estado estacionário tomando a taxa de produção de CO₂ publicada de 2,0×10⁻⁷ mol cm⁻³_{cat} min⁻¹, sabendo que a taxa de alimentação era de 7,3×10⁻⁵ mol min⁻¹ de metanol; m = 7,5 g, calculado a partir do valor fornecido de H_{leito} , através do qual se obteve o volume de sólidos no reator e usando-se o valor $\rho_{ap} \cong 750$ kg m⁻³ (média da faixa de valores da fornecedora Sigma-Aldrich¹⁹ para suporte similar); m_{TiO2} = 2,25; A_I = 159,6 cm², considerado como a área lateral do cilindro de 2×25,4 cm; E_pA_I = 0,032 W, convertendo-se para fótons λ = 350 nm, E_pA_I = 3,5×10⁻⁴ Einstein h⁻¹.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 70-199 \ \mu m.$

 $\rho_s = 3000$ kg m⁻³, valor aproximado para TiO₂/ γ -Al₂O₃, 20% TiO₂ de acordo com Dashliborun *et al.* (2013).

Grupo: região de transição entre A e B, de acordo com o diagrama da Figura 3.6B.

Regime de fluidização: borbulhante, de acordo com o comportamento de formação de bolhas relatado pelos autores.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, $Q = 0.74 \text{ Lmin}^{-1} \text{ eV} = 0.028 \text{ L}$.

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = $37,7 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0,096 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0,74 L min⁻¹, C_0 -C = 72,3 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 2,25$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com *TRE* = 0,436 mg g⁻¹ h⁻¹ e E_pA_I = = 1263 Einstein h⁻¹.

A.11 - PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF TOLUENE IN AIR USING A FLUIDIZED BED PHOTOREACTOR (Prieto et al., 2007):

• Outras variáveis informadas no texto:

¹⁹ Acesso em abril de 2021, endereço eletrônico: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/101061?lang=pt®ion=BR.

Geometria: cilindro; $C_0 = 3,6-753 \text{ mg m}^{-3}$; $Q = 5 \text{ L min}^{-1}$; H = 0,665 m; $A_s = 3,1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, m = 225 g.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

X = 90%, foi escolhida para a concentração de 70 ppmv, por tratar-se da concentração estudada pelos autores mais baixa que não resultou em conversões de aprox. 100%; ρ_{ap} = 1400 kg m⁻³.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 250-500 \ \mu m.$

 $\rho_s = 3500 \text{ kg m}^{-3}$, para partículas de TiO₂ puro.

Grupo: B, de acordo com o diagrama da Figura 3.6A.

Regime de fluidização: borbulhante, como relatado pelos autores, v_g era superior a v_{mf} .

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, Q = 5,0 L min⁻¹ e V = 0,836 L

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = $8,6 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0,040 kW

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 5,0 L min⁻¹, C_0 -C = 237,6 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 225$ g

EF: não foi calculado pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

A.12 - PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF TOLUENE BY NANO-TiO₂ IN A FLUIDIZED BED (Zhang e Liao, 2007):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $C_0 = 20,0-130 \text{ mg m}^{-3}$; $Q = 0,43-2,6 \text{ L min}^{-1}$; H = 0,500 m; H = 0,135 m; $A_s = 6,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

m = 47 g, calculado a partir do valor fornecido de H_{leito} , através do qual se obteve o volume de sólidos no reator e usando-se o valor $\rho_{ap} \cong 500$ kg m⁻³ como uma aproximação razoável para catalisadores TiO₂/SiO₂ com %TiO₂ de 10 a 30% (Kim *et al.*, 2004); $m_{TiO2} = 7,46$ g.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 265 \ \mu m.$

 $\rho_s = 1400 \text{ kg m}^{-3}$

Grupo: região de transição entre A e B, utilizando-se o diagrama da Figura 3.6A.

Regime de fluidização: borbulhante, como relatado pelos autores, v_g era superior a v_{mf} .

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, Q = 1,7 L min⁻¹ e V = 0,346 L.

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = 6.9×10^3 dia⁻¹ e P = 0.018 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 1,7 L min⁻¹, C_0 -C = 54,3 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 7,46$ g.

EF: não foi calculado pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

A.13 - FLUIDIZED-BED PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AIRBORNE STYRENE (*Lim et al., 2008*):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $C_0 = 1279 \text{ mg m}^{-3}$; Q não informado; H = 0,350 m; V = 0,250 L; m = 2 g.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $Q = 0.78 \text{ Lmin}^{-1}$, calculado a partir de equação $Q = VE \times V$; $m_{TiO2} = 0.20 \text{ g}$.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 400 \ \mu m.$

 $\rho_s = 700 \text{ kg m}^{-3}$.

Grupo: B, utilizando-se o diagrama da Figura 3.6A.

Regime de fluidização: borbulhante, como relatado pelos autores, $v_g = 1.9v_{mf}$.

• Benchmarks

VE: informado diretamento pelo autor como sendo 0,052 s⁻¹.

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = $4,5 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0,012 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0,78 L min⁻¹, C_0 -C = 997,2 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 0,20$ g.

EF: não foi calculado pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

A.14 - CONTINUOUS REDUCTION OF TOLUENE VAPOURS FROM THE CONTAMINATED GAS STREAM IN A FLUIDISED BED PHOTOREACTOR (Kuo et al., 2009) e CONTINUOUS TOLUENE VAPOUR PHOTOCATALYTIC DEDUCTION IN A MULTI-STAGE FLUIDISED BED (Kuo et al., 2011):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $C_0 = 753-3767 \text{ mg m}^{-3}$; $Q = 3-15 \text{ L min}^{-1}$; H = 0,320 m; V = 0,517 L; m = 20 g.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $A_s = 1,6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, supondo que o cilindro de diâmetro menor tem diâmetro equivalente ao diâmetro da lâmpada UV, de 0,021 m; $m_{TiO2} = 2,6 \text{ g}$.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 125 \ \mu m$, média do intervalo 100-150 μm informado pelos autores.

 $\rho_s = 2000 \text{ kg m}^{-3}$, não informado pelos autores. Sabe-se que o valor de densidade de sólido para partículas de carvão ativado estão em torno de 2000 kg m⁻³ (Mauguet *et al.*, 2005).

Grupo: A, utilizando-se do diagrama na Figura 3.6A.

Regime de fluidização: borbulhante, como relatado pelos autores, $v_g = 1,9v_{mf}$.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, $Q = 3 \text{ Lmin}^{-1} \text{ eV} = 0,517 \text{ L}.$

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = $8,3 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0,015 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com $Q = 3 \text{ Lmin}^{-1}$, C_0 - $C = 489,7 \text{ mg m}^{-3}$, $m_{TiO2} = 2,6 \text{ g}$.

EF: não foi calculado pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

A.15 - ADSORPTION AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION KINETICS OF GASEOUS CYCLOHEXANE IN AN ANNULAR FLUIDIZED BED PHOTOCATALYTIC REACTOR (Geng et al., 2010):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $C_0 = 7,5-188 \text{ mg m}^{-3}$; $Q = 0,3-1,7 \text{ L min}^{-1}$; H = 0,640 m; $A_s = 3,1 \times 10^{-4} \text{ m}^2 V = 0,202 \text{ L}$; m = 100 g. %*TiO*₂ = 100%.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

Nenhuma outra necessária para os cálculos.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

Grupo: E, comportamento ABF; o diagrama da Figura 3.6A indica grupo C ou E para partículas de TiO₂ P25, no entanto a descrição de formação de aglomerados e comportamento do leito dada pelos autores sugere um comportamento típico de partículas Geldart E ABF como descrito em Raganati *et al.* (2018).

Regime de fluidização: borbulhante, com $v_g = 2,0v_{mf}$.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, $Q = 1,4 \text{ Lmin}^{-1} \text{ eV} = 0,202 \text{ L}$.

VEF: utilizando Equação 3-24 com VE = $9,7 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0,025 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 1,4 L min⁻¹, C_0 -C = 56,1 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 100$ g.

EF: não foi calculado pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

A.16 - PHOTODEGRADATION OF BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE AND XYLENE BY FLUIDIZED BED GASEOUS REACTOR WITH TiO₂/SiO₂ PHOTOCATALYSTS (Park et al., 2011):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; Q = 1,4-11,0 L min⁻¹; $C_0 = 0,1-100$ ppmv; H = 1,0 m; $H_{l\hat{a}mpada} = 0,45$ m

(modelo BLB 15 W de Philips²⁰); $A_s = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$; V = 1,02 L; m = 100 g. $E_p = 3 \text{ mW cm}^{-2}$.

Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

Como os experimentos deste estudo foram realizados com uma mistura BTEX de concentração total 100 ppmv, sem especificar o montante relativo de cada um dos compostos, considerou-se a mass molar da mistura como a média ponderada simples dos quatro compostos: 96 g mol⁻¹.

Concentrações = 0,393-393,6 mg m⁻³; vazão: 5,5 L min⁻¹; A_I = 848,2 cm², considerando a penetração ao longo de todo o cilindro de raio menor, apenas ao longo de $H_{l\hat{a}mpada}$; E_pA_I = 76,3 W, convertendo-se para fótons de λ = 352 nm, E_pA_I = 8,1×10⁻¹ Einstein h⁻¹.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 30-250 \ \mu m.$

 $\rho_s = 1000 \text{ kg m}^{-3}$; não relatado pelos autores, 1000 kg m⁻³ é uma estimativa razoável para fotocatalisadores de TiO₂/SiO₂ com %TiO₂ de 10% a 30% de acordo com os resultados obtidos nesta Tese e dados publicados em Diniz *et. al.* (2021), além da estimativa publicada por Matsuda e Hatano (2005).

Grupo: A, de acordo com o diagrama da Figura 3.6A.

Regime de fluidização: borbulhante, com $v_g = 2,0v_{mf}$.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, $Q = 5.5 \text{ L min}^{-1} \text{ eV} = 1.02 \text{ L}$.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 7,7 \times 10^3 \text{ dia}^{-1} \text{ e P} = 0,015 \text{ kW}.$

TRE: não foi calculado pois os autores não forneceram o valores de massa e $%TiO_2$ dos catalisadores nos experimentos em leito fluidizado.

EF: não foi calculado pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

²⁰ Acesso em abril de 2021, disponível no endereço eletrônico: https://www.lighting.philips.com/main/prof/conventional-lamps-and-tubes/special-lamps/colored-andblacklightblue-blb/tl-d-blacklight-blue.

A.17 - ADSORPTION AND DEGRADATION OF MODEL VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY A COMBINED TITANIA-MONTMORILLONITE-SILICA PHOTOCATALYST (Chen et al., 2011):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; Q = 1,7 L min⁻¹; $C_0 = 1,9$ mg m⁻³; H = 0,17 m; $A_s = 4,1 \times 10^{-4}$ m², considerando o diametro do cilindro menor como os 10 mm de diâmetro da lâmpada GGZ125, Shanghai Yaming Lighting CO., Ltd; V = 1,02 L; m = 5 g; $\% TiO_2(m:m) = 7\%$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

%Montmorilonita = 1,5%, os autores não especificaram a massa de montmorilonita no compósito, mas informaram que a razão molar para a capacidade de troca catiônica é de 1:80 mol por mol TiO₂, partindo-se da capacidade de troca catiônica de 0,07 mmol a cada 100 g (Pan Shen, 2007), tem-se aproximadamente 0,22 g montmorilonita : 1g TiO₂; $m_{TiO2} = 0,35$ g.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 150-180 \ \mu\text{m}$, tamanho do suporte de SiO₂ antes do procedimento de síntese.

 $\rho_s = 1000 \text{ kg m}^{-3}$; não relatado pelos autores, 1000 kg m⁻³ é uma estimativa razoável para fotocatalisadores de TiO₂/SiO₂ com %TiO₂ de 10% a 30% de acordo com os resultados obtidos nesta Tese e dados publicados em Diniz *et. al.* (2021), além da estimativa publicada por Matsuda e Hatano (2005). A baixa fração mássica de montmorilonita corrobora que essa aproximação possa ser utilizada.

Grupo: A, de acordo com o diagrama da Figura 3.6A.

Regime de fluidização: borbulhante. Apesar dos autores não fornecerem qualquer informação quanto à v_{mf} dos compósitos, por serem majoritariamente formados de TiO₂ e SiO₂, a v_{mf} não deve estar fora da faixa de 2 a 5 cm s⁻¹ relatada por Lim e Kim (2004a), Park *et al.* (2011) entre outros. Como a vazão Q = 1,7 L min⁻¹ implica em v = 6,7 cm s⁻¹, a operação estava em regime borbulhante.

Benchmarks

VE: constante de pseudo-primeira ordem da batelada de degradação do tolueno no compósito

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 0.05 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0.125 kW.

TRE: calculado como $C_0 \times V_{reservatório} \times (mt)^{-1}$, com $m_{TiO2} = 0.35$ g, $V_{reservatório} = 0.015$ m³, C_0

= 1,9 mg m⁻³, t = 2 h.

EF: não foi calculado pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

A.18 - PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF GASEOUS TOLUENE ON TITANIA/MESOPOROUS SILICA POWDERS IN A FLUIDIZED-BED REACTOR (Tasbihi et al., 2011):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: cilindro; Q = 1,2 L min⁻¹; $C_0 = 1107$ mg m⁻³; H = 0,27 m (modelo BLB 15 W de Philips²¹); $A_s = 7,3 \times 10^{-4}$ m²; V = 0,021 L; m = 0.1 g. $E_p = 3,7$ mW cm⁻².

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $A_I = 84,8 \text{ cm}^2$, considerando toda a área lateral do reator cilíndrico; $E_pA_I = 0,32 \text{ W}$, convertendo-se para fótons de $\lambda = 355 \text{ nm}$, $E_pA_I = 3,4 \times 10^{-3}$ Einstein h⁻¹; $k = 0,638 \text{ h}^{-1}$, a constante de pseudo-primeira ordem foi obtida de um gráfico $-\ln(C/C_0)$ vs. t a partir dos dados de C/C_0 vs. t publicados pelos autores; $m_{TiO2} = 0,05 \text{ g}$.

• *Grupo Geldart e regime de fluidização*

Grupo: E, por tratar-se da fluidização de nanopartículas.

Regime de fluidização: não especificado. Os autores mencionam que o comportamento dos compósitos TiO₂/SBA fluidizados é similar à fluidização de TiO₂ PC500, um tipo de TiO₂ comercial com d_p de aproximadamente 10 nm. No entanto, não é mencionado se o comportamento é tipo ABF (com formação de bolhas) ou APF (sem formação de bolhas).

• Benchmarks

VE: equivalente constante de pseudo-primeira ordem da batelada de degradação do tolueno no compósito.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 0.015 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0.090 kW.

TRE: calculado como $C_0 \times V_{reservatório} \times (mt)^{-1}$, com m = 0,1 g, $V_{reservatório} = 0,001$ m³, $C_0 = 1107$ mg m⁻³, t = 2 h.

²¹ Acesso em abril de 2021, disponível no endereço eletrônico: https://www.lighting.philips.com/main/prof/conventional-lamps-and-tubes/special-lamps/colored-andblacklightblue-blb/tl-d-blacklight-blue.

EF: utilizando Equação 3-24 com TRE = 5,54 mg g⁻¹ h⁻¹ e $E_pA_I = 3,4 \times 10^{-3}$ Einstein h⁻¹.

A.19 - MODELING OF THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYL ETHYL KETONE IN A FLUIDIZED BED REACTOR OF NANO-TIO2/C-Al₂O₃ PARTICLES (Dashliborun et al., 2013):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: cilindro; Q = 0,5-2,0 L min⁻¹; $C_0 = 294,8-2359$ mg m⁻³; H = 1 m; $A_s = 7,3 \times 10^{-4}$ m²; V = 0,726 L; m = 37 g.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

Q = 1,5 L min⁻¹, equivalente a 2 v_{mf} , com v_{mf} = 1,17 cm s⁻¹; m_{TiO2} = 6,3 g.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 107 \ \mu m.$

 $\rho_s = 3246 \text{ kg m}^{-3};$

Grupo: B, de acordo com o diagrama da Figura 3.6A e modelo utilizado pelos autores.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, $Q = 1.5 \text{ Lmin}^{-1} \text{ eV} = 0.726 \text{ L}$.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 3.0 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0.075 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 1,5 L min⁻¹, C_0 -C = 589,6 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 6,3$ g.

EF: não foi calculado pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

A.20 - HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF METHYL ETHYL KETONE UNDERUV-A LIGHT IN AN LED-FLUIDIZED BED REACTOR (Hajaghazadeh et al., 2014):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: plana; Q = 0.83 L min⁻¹; $C_0 = 737.2-2948$ mg m⁻³; H = 0.023 m; $A_s = 2.4 \times 10^{-4}$ m²; V = 0.020 L; m = 0.14 g, $E_P = 90$ mW cm⁻²; $\% TiO_2 = 100\%$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $A_I = 184 \text{ cm}^2$, soma da área das duas janelas de quartzo; $E_P A_I = 16,6 \text{ W}$, convertendo-se para fótons de $\lambda = 365 \text{ nm}$, $E_P A_I = 1.8 \times 10^{-1}$ Einstein h⁻¹.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 70 - 110 \ \mu \text{m}.$

 $\rho_s = 2500 \text{ kg m}^{-3}$, valor aproximado para esferas de vidro.

Grupo: A, de acordo com o diagrama da Figura 3.6A.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, Q = 0.83 L min⁻¹ e V = 0.020 L.

VEF: não calculado pois os autores não informam qual a potência nominal aplicada aos LEDs durante os experimentos.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0.83 L min⁻¹, C_0 -C = 611.7 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 0.14$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com *TRE* = 219 mg g⁻¹ h⁻¹ e E_pA_I = 1,8×10⁻¹.

A.21 - PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF TOLUENE ON SiO₂/TiO₂ PHOTOCATALYST IN A FLUIDIZED BED REACTOR (Yao e Kuo, 2015):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: plana; Q = 0.83 L min⁻¹; $C_0 = 1130-3767$ mg m⁻³; H = 0.320 m; $A_s = 1.6 \times 10^{-3}$ m²; V = 0.517 L; m = 20 g, Q = 5 L min⁻¹.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $\%TiO_2 = 58\%$, os autores informaram a porcentagem atômica de Ti, Si e O por amostragem em MEV-EDS, supôs-se que metade dos átomos de oxigênio formam TiO₂; $m_{TiO_2} = 11,6$ g.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 110 \ \mu m$, valor do suporte de SiO₂ antes do procedimento de síntese.

 $\rho_{\rm s} > 1000 \text{ kg m}^{-3}$, pois esse valor é representativo para %*TiO*₂ na faixa de 10 a 30%.

Grupo: A ou B (indeterminado), não há qualquer informação sobre a densidade dos sólidos e a estimativa $\rho_s = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ é inválida para a %*TiO*₂ próxima de 60%.
Regime de fluidização: borbulhante. Apesar dos autores não fornecerem qualquer informação quanto à v_{mf} dos compósitos, por serem majoritariamente formados de TiO₂ e SiO₂, a v_{mf} não deve estar fora da faixa de 2 a 5 cm s⁻¹ relatada por Lim e Kim (2004a), Park *et al.* (2011) entre outros. Como a vazão $Q = 5 \text{ L min}^{-1}$ implica em $v = 5,2 \text{ cm s}^{-1}$, a operação estava em regime borbulhante.

Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, $Q = 5 \text{ Lmin}^{-1} \text{ eV} = 0,517 \text{ L}.$

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 13.9 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0.015 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com $Q = 5 \text{ Lmin}^{-1}$, C_0 - $C = 1469 \text{ mg m}^{-3}$, $m_{TiO2} = 11,6 \text{ g}$.

EF: não foi calculado pois os autores não forneceram as condições radiométricas dos experimentos em leito fluidizado.

A.22 - SPOUTED BED REACTOR FOR VOC REMOVAL BY MODIFIED NANO-TiO₂ PHOTOCATALYTIC PARTICLES (Khalilzadeh e Fatemi, 2016):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: cônico; $Q = 1 \text{ L min}^{-1}$; $C_0 = 1082 - 6583 \text{ mg m}^{-3}$; m = 1.5 g; X = 94.2%, foi escolhido o experimento de maior concentração cuja conversão foi > 90%; $\%TiO_2 = 100\%$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $E_P = 500 \text{ Lux} \cong 1 \text{ mW cm}^{-2}$ para lâmpada de vapor de mercúrio. $A_I = 113,1 \text{ m}^2$, supondo a indidência vertical sobre o diâmetro de base do reator cônico. $E_PA_I = 0,11 \text{ W}$, supondo-se fótons de $\lambda = 400 \text{ nm}$ como uma média para o intervalo extenso, $E_PA_I = 1,4 \times 10^{-3}$ Einstein h⁻¹.

• Grupo Geldart e regime de fluidização

 $d_p = 250 \ \mu\text{m}$, TiO₂ dopado peneirado em 60 mesh.

 $\rho_{\rm s} = 4500 \text{ kg m}^{-3}$.

Grupo: D. O diagrama da Figura 3.6B indicaria grupo B para as partículas utilizadas, no entanto o reator é construído em formato cônico com alta velocidade na entrada, tornando o regime jorrante similar ao observado em partículas do Grupo D.

Regime de fluidização: jorrante.

Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com, $Q = 1 \text{ Lmin}^{-1} \text{ eV} = 4,5 \text{ L}$.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 0.3 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0.080 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com $Q = 1 \text{ Lmin}^{-1}$, C_0 - $C = 2882 \text{ mg m}^{-3}$, $m_{TiO2} = 1,5 \text{ g}$.

EF: utilizando Equação 3-26 com *TRE* = 115,4 mg g⁻¹ h⁻¹ e E_pA_I = 1,4×10⁻³ Einstein h⁻¹.

A.23 - HIGH-RADIANCE LED-DRIVEN FLUIDIZED BED PHOTOREACTOR FOR THE COMPLETE OXIDATION OF N-HEXANE IN AIR (Bueno-Alejo et al., 2019):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: plana; Q = 0,1 L min⁻¹; $C_0 = 705,1$ mg m⁻³; H = 0,05m; m = 0,0045 g; $A_s = 5,0 \times 10^{-5}$ m². $E_P = 1500$ mW cm⁻²; $\% TiO_2 = 100\%$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

V = 0,0025 L, pela equação $H \times A_s$. $A_I = 5$ cm², considerando as duas janelas de 0.5×5 cm do reator. $E_P A_I = 15$ W, convertendo-se para fótons de $\lambda = 365$ nm, $E_P A_I = 8,2 \times 10^{-2}$ Einstein h⁻¹

• Grupo Geldart e regime de fluidização

Grupo: região de transição entre A e B, como relatado pelos autores.

Regime de fluidização: borbulhante, com $v = 2v_{mf}$.

• Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-21 com, Q = 0,1 L min⁻¹ e V = 0,0025 L. Obs: os autores publicaram no estudo que a *VE* do reator é de 12000 h⁻¹, enquanto que de acordo com os cálculos aqui relatados o valor de *VE* é de 2400 h⁻¹ (5 vezes menor). Essa diferença deve-se ao fato de o cálculo dos autores utilizar a altura do leito (1 cm), enquanto que aqui se utilizou a altura do reator (5 cm). Manteve-se o valor aqui calculado dado que todos os outros estudos avaliados na revisão tiveram seus valores calculados com as dimensões do reator.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 58 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0,009 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0,1 L min⁻¹, C_0 -C = 705,1 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 0,013$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com *TRE* = 325 mg g⁻¹ h⁻¹ e E_pA_I = 1,7×10⁻¹ Einstein h⁻¹.

A.24 - UV PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF PAINT SOLVENT COMPOUNDS IN AIR USING AN ANNULAR TiO₂-SUPPORTED REACTOR (Palau et al., 2011):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; Q = 1,2 L min⁻¹; $C_0 = 377,0-1577$ mg m⁻³; $\tau = 6$ s; V = 0,118 L; $E_PA_I = 19,4$ W, convertendo-se para fótons de $\lambda = 254$ nm, $E_pA_I = 1,5 \times 10^{-1}$ Einstein h⁻¹.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $Q = 1,2 L min^{-1}$, calculado a partir dos valores de τ e V; $m_{TiO2} = 2,96$ g, calculado a partir da densidade de TiO₂ especificada para a fibra de vidro, 25 g_{TiO2} L⁻¹, através da equação: $m_{TiO2} = 25 \times V[L]$.

Benchmarks

VE: calculado como o inverso de τ .

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 14,4 \times 10^3 \text{ dia}^{-1} \text{ e P} = 0,036 \text{ kW}$.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 1,2 L min⁻¹, C_0 -C = 263,8 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 2,96$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com *TRE* = 6,3 mg g⁻¹ h⁻¹ e E_pA_I = 1,5×10⁻¹ Einstein h⁻¹.

A.25 - THE DESIGN AND PHOTOREACTION KINETIC MODELING OF A GAS-PHASE TITANIA FOAM PACKED BED REACTOR (Ibhadon et al., 2007):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: tubular; $Q = 0,039 \text{ Lmin}^{-1}$; V = 0,039 L; $\tau = 10 \text{ min}$; $m_{TiO2} = 10 \text{ g}$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $C_0 = 95643 \text{ mg m}^{-3}$, convertido a partir do valor de concentração inicial especificado pelos autores de $C_0 = 10^{-6} \text{ mol ml}^{-1}$; $A_I = 157,1 \text{ cm}^2$, calculado como a área lateral do tubo preenchido de TiO₂; $E_P = 7,17 \text{ mW cm}^{-2}$, os autores forneceram a irradiância de uma lâmpada em um ponto distante 25 cm dela, e informaram que o reator se encontrava 5 cm distante das quatro lâmpadas simétricamente posicionadas; assumiu-se que $E_P \propto 1/d^2$ para se obter uma estimativa da irradiância a 5 cm de distância e multiplicou-se a incidência obtida por 4; $E_PA_I =$ 0,0112 W, convertendo-se para fótons de $\lambda = 254 \text{ nm}$, $E_PA_I = 1,2 \times 10^{-2}$ Einstein h⁻¹.

• Benchmarks

VE: calculado como o inverso de τ .

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 0.144 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0.060 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0,0039 L min⁻¹, C_0 -C = 90860 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 10$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com $TRE = 2,1 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ e } E_pA_I = 1,2 \times 10^{-2} \text{ Einstein h}^{-1}$.

A.26 - GAS PHASE OXIDATION OF N-DECANE AND PCE BY PHOTOCATALYSIS USING ANANNULAR PHOTOREACTOR PACKED WITH A MONOLITHIC CATALYTIC BED COATEDWITH P25 AND PC500 (Monteiro et al., 2015):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $Q = 0.3 \text{ L min}^{-1}$; $C_0 = 413 \text{ mg m}^{-3}$; V = 0, 22 L; $m_{TiO2} = 0.035 \text{ g}$; $E_P = 38.4 \text{ mW cm}^{-2}$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $A_I = 233,2 \text{ cm}^2$, que a radiação incinde homogeneamente em toda a área lateral do tubo de diâmetro maior. $E_PA_I = 9,8 \times 10^{-2}$, convertendo-se para fótons de $\lambda = 360 \text{ nm}$ (média do intervalo 280-400, para o qual a incidência foi medida), $E_PA_I = 9,8 \times 10^{-2}$ Einstein h⁻¹.

Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com Q = 0,3 L min⁻¹, V = 0,22 L.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 2,0 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0 kW (radiação solar).

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0,3 L min⁻¹, C_0 -C = 371,9 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 0,035$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com *TRE* = 189,6 mg g⁻¹ h⁻¹ e E_pA_I = 9,8×10⁻² Einstein h⁻¹.

A.27 - MODELING AND EXPERIMENTAL VERIFICATION OF A CORRUGATED PLATE PHOTOCATALYTIC REACTOR USING COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS (Passalía et al., 2011):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: pratos planos; $Q = 3.5 \text{ Lmin}^{-1}$; $C_0 = 2.5-30 \text{ mgm}^{-3}$; V = 1.83 L; $m_{TiO2} = 0.035$

g; $E_P = 3,22 \times 10^{-5}$ Einstein cm⁻² h⁻¹, $A_I = 1843$ cm².

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $E_PA_I = 5,93 \times 10^{-2}$ Einstein h⁻¹, calculado multiplicando-se os valores de E_P e A_I ; $m \approx 7,0$ g, os autores recobriram toda a área dos pratos com TiO₂, mas não mencionaram a espessura do recobrimento. Supôs-se um valor típico de 10 µm para recobrimentos catalíticos, sendo $\rho_{TiO2} = 4000$ kg m⁻³.

Benchmarks

VE: Equação 3-23 com Q = 3,5 L min⁻¹, V = 1,83 L.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 2.8 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0.150 kW.

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 3,5 L min⁻¹, C_0 -C = 28,4 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 7,0$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com *TRE* = 0,852 mg g⁻¹ h⁻¹ e E_pA_I = 5,9×10⁻² Einstein h⁻¹.

A.28- INTENSIFICATION OF HETEROGENEOUS TiO₂ PHOTOCATALYSIS USING AN INNOVATIVE MICRO-MESO-STRUCTURED-PHOTOREACTOR FOR N-DECANE OXIDATION AT GAS PHASE (Costa-Filho et al., 2017):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: microreator; $Q = 0,225 \text{ Lmin}^{-1}$; $C_0 = 427-2433 \text{ mg m}^{-3}$; V = 0,023 L; $m_{TiO2} = 0,075 \text{ g}$; $E_P = 38,4 \text{ mW cm}^{-2}$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

X = 27%, calculado a partir do valor fornecido da taxa de reação, $R = 8 \times 10^{-6}$ mol min⁻¹, das equações de balanço de massa $Q(C_0-C) = R$ e $X = 1-C/C_0$. $A_I = 103,4$ cm², calculado como a área da janela em que a luz do simulador solar incide. E_PA_I = convertendo-se para fótons de $\lambda = 360$ nm (média do intervalo 280-400, para o qual a incidência foi medida), $E_pA_I = 4,4 \times 10^{-2}$ Einstein h⁻¹,

Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com Q = 0,225 L min⁻¹, V = 0,22 L.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 2,0 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0 kW (radiação solar).

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0,225 L min⁻¹, C_0 -C = 506,0 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 0,075$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com *TRE* = 91,1 mg g_{TiO2}^{-1} h⁻¹ e E_pA_I = 4,4×10⁻² Einstein h⁻¹.

A.29- PHOTOCATALYTIC DESTRUCTION OF VOCS IN THE GAS-PHASE USING TITANIUM DIOXIDE (Alberici e Jardim, 1997):

• Outras variáveis informadas no texto:

Geometria: anular; $Q = 0.2 \text{ L min}^{-1}$; $C_0 = 2579 \text{ mg m}^{-3}$; V = 0, 405 L; $m_{TiO2}/A = 3.2 \times 10^{-3} \text{ g} \text{ cm}^{-2}$; $E_P = 1.0 \times 10^{-4} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

• Variáveis deduzidas a partir das informações no texto:

 $m_{TiO2} = 3,0$ g cm⁻², calculado multiplicando a área lateral do cilindro de diâmetro maior pela densidade de TiO₂ fornecida pelos autores; $A_I = 940,1$ cm², assumido como a área lateral do cilindro de diâmetro maior, sobre o qual o catalisador é impregnado. $E_PA_I = 9,6 \times 10^{-2}$ Einstein h⁻¹, calculado do produto de E_p e A_I .

Benchmarks

VE: utilizando Equação 3-23 com Q = 0,2 L min⁻¹, V = 0,405 L.

VEF: utilizando Equação 3-24 com $VE = 0.8 \times 10^3$ dia⁻¹ e P = 0.030 kW (radiação solar).

TRE: utilizando Equação 3-25 com Q = 0,2 L min⁻¹, C_0 -C = 2373 mg m⁻³, $m_{TiO2} = 3,0$ g.

EF: utilizando Equação 3-26 com *TRE* = 10,5 mg g_{TiO2}^{-1} h⁻¹ e $E_pA_I = 9,6 \times 10^{-2}$ Einstein h⁻¹.

8.2. Apêndice B: ensaios-controle de fotólise dos poluentes

B.1 – Primeiro subcapítulo de resultados (Seção 5.1):

Os ensaios-controle de fotólise relevantes para os dados coletados no primeiro subcapítulo de resultados (seção 5.1) foram feitos com $C_0 = 50$ ppmv de *n*-hexano e Q = 20 L min⁻¹. A concentração de 50 ppmv foi escolhida por ser uma concentração baixa dentro da faixa estudada, para a qual o efeito da fotólise seria mais facilmente observável em termos de conversão X. Os experimentos repetidos mostraram que a radiação UV de 254 nm sozinha não é suficiente para resultar em conversão relevante do *n*-hexano nas condições estudadas.

Experimento	Q (L min ⁻¹)	τ (s)	C _l (ppmv)	X (%)
Fotólise CAP1 – 1	20	3,2	47,7	0,0%
Fotólise CAP1 – 2	20	3,2	48,8	0,0%
Fotólise CAP1 – 3	20	3,2	48,9	0,4%
Fotólise CAP1 – 4	20	3,2	47,6	1,0%
Fotólise CAP1 – 5	20	3,2	47,5	0,0%
Fotólise CAP1 – 6	20	3,2	45,8	0,5%
Fotólise CAP1 – 6	20	3,2	45,6	0,0%
Fotólise CAP1 – 6	20	3,2	47,0	0,0%
Fotólise CAP1 – 6	20	3,2	44,3	0,2%
MÉDIA			47,1	≅0,0%

Tabela 8-1: Ensaios de fotólise do *n*-hexano nas condições experimentais empregadas no
primeiro subcapítulo de resultados (Seção 5.1)

B.2 – Segundo subcapítulo de resultados (Seção 5.2):

Os dados relevantes de fotólise da butanona para comparação com os ensaios com $C_0 = 20$ ppmv e Q na faixa de 0,6 a 70 L min⁻¹ seguem apresentados na Tabela 8-2. Estes ensaios foram feitos com a disposição de reator utilizada no segundo subcapítulo de resultados (Seção 5.2), em que o volume irradiado foi de 188 mL, uma vez que 703 mm da lâmpada UV foram cobertos com papel alumínio. Como os obtidos para Q > 2,5 L min⁻¹ já sugeriam X < 1%, pode-se considerar X devido à fotólise desprezível para vazões superiores a esta.

Experimento	Q (L min ⁻¹)	τ (s)	C _ℓ (ppmv)	X(%)
Fotólise CAP2 – 1	0,6	18,8	21,7	3,0%
Fotólise CAP2 – 1 (duplicata)	0,6	18,8	23,9	1,2%
Fotólise CAP2 – 2	1,3	9,0	18,8	1,3%
Fotólise CAP2 – 3	2,5	4,5	25,5	0,2%
Fotólise CAP2 – 4	5,0	2,3	21,2	0,9 %
Fotólise CAP2 – 5	8,0	1,4	18,4	0,0%
Fotólise CAP2 – 6	15,0	0,8	24,2	0,0%

Tabela 8-2: Ensaios de fotólise para a butanona nas condições experimentais empregadas no segundo subcapítulo de resultados (Seção 5.2) utilizando o reator com a lâmpada coberta e volume irradiado de 188 mL.

B.3 – Terceiro subcapítulo de resultados (Seção 5.3):

Os dados relevantes de fotólise do *n*-hexano para comparação com os ensaios com $C_0 =$ 150 ppmv e Q na faixa de 2,5 a 50 L min⁻¹ seguem apresentados na Tabela 8-3. Como os obtidos para a Q > 5 L min⁻¹ já sugeriam X < 1%, pode-se considerar X devido à fotólise desprezível para vazões superiores a esta.

Tabela 8-3: Ensaios de fotólise para a o *n*-hexano nas condições experimentais empregadasno terceiro subcapítulo de resultados (Seção 5.3).

Experimento	Q (L min ⁻¹)	τ (s)	$C_{ heta}$ (ppmv)	X(%)
Fotólise CAP3 – 1	2,5	25,6	150,2	1,5%
Fotólise CAP3 – 2	5,0	12,8	145,9	1,2%
Fotólise CAP3 – 3	7,5	8,5	147,3	0,5%
Fotólise CAP3 – 4	10	6,4	141,6	0,0%

B.3 – Quarto subcapítulo de resultados (Seção 5.4):

Os dados relevantes de fotólise dos COV tolueno, benzeno, *n*-hexano, *n*-pentano e butanona, nas faixas de concentração estudadas neste quarto subcapítulo de resultados, estão mostradas nas Tabela 8-4 a 12-7. Como os resultados de fotocatálise foram tomados com vazões de 12,5 L min⁻¹ e 23,8 L min⁻¹, os ensaios de degradação por fotólise foram tomados todos com Q = 12,5 L min⁻¹, sendo realizados com Q = 23,8 L min⁻¹ apenas para a butanona, para qual degradações relevantes foram observadas, na faixa de 4 a 10% para concentrações de alimentação baixas como 10 a 20 ppmv.

Experimento	Q (L min ⁻¹)	τ (s)	$C_{ heta}$ (ppmv)	X (%)
Fotólise CAP4 – TOLUENO – 1	12,5	5,1	11,4	0,3%
Fotólise CAP4 – TOLUENO – 2	12,5	5,1	24,0	1,5%
Fotólise CAP4 – TOLUENO – 3	12,5	5,1	37,9	0,2%
Fotólise CAP4 – TOLUENO – 4	12,5	5,1	71,0	0,0%
Fotólise CAP4 – TOLUENO – 5	12,5	5,1	103,4	0,0%

Tabela 8-4: Ensaios de fotólise para a o tolueno nas condições experimentais empregadas no
quarto subcapítulo de resultados (Seção 5.4)

Tabela 8-5: Ensaios de fotólise para a o tolueno nas condições experimentais empregadas no
quarto subcapítulo de resultados (Seção 5.4)

Experimento	Q (L min ⁻¹)	τ (s)	$C_{ heta}$ (ppmv)	X (%)
Fotólise CAP4 – BENZENO – 1	12,5	5,1	18,1	1,0%
Fotólise CAP4 – BENZENO – 2	12,5	5,1	38,1	0,5%
Fotólise CAP4 – BENZENO – 3	12,5	5,1	58,7	0,6%
Fotólise CAP4 – BENZENO – 4	12,5	5,1	70,8	0,1%
Fotólise CAP4 – BENZENO – 5	12,5	5,1	75,8	0,2%

Tabela 8-6: Ensaios de fotólise para a o tolueno nas condições experimentais empregadas no
quarto subcapítulo de resultados (Seção 5.4)

Experimento	Q (L min ⁻¹)	τ (s)	C _θ (ppmv)	X(%)
Fotólise CAP4 – NHEXANO – 1	12,5	5,1	4,5	3,0%
Fotólise CAP4 – NHEXANO – 2	12,5	5,1	11,9	3,1%
Fotólise CAP4 – NHEXANO – 3	12,5	5,1	69,7	1,1%
Fotólise CAP4 – NHEXANO – 4	12,5	5,1	86,2	0,5%
Fotólise CAP4 – NHEXANO – 5	12,5	5,1	124,6	0,2%

Tabela 8-7: Ensaios de fotólise para a o tolueno nas condições experimentais empregadas no
quarto subcapítulo de resultados (Seção 5.4)

Experimento	Q (L min ⁻¹)	τ (s)	$C_{ heta}$ (ppmv)	X (%)
Fotólise CAP4 – PENTANO – 1	12,5	5,1	31,7	0,0%
Fotólise CAP4 – PENTANO – 2	12,5	5,1	67,7	0,0%
Fotólise CAP4 – PENTANO – 3	12,5	5,1	54,2	3,6%
Fotólise CAP4 – PENTANO – 4	12,5	5,1	108,1	1,2%
Fotólise CAP4 – PENTANO – 5	12,5	5,1	177,5	1,1%

8.3. Apêndice C: códigos em MATLAB

```
C.1. Modelo de elutriação do freeboard (MEF)
```

```
clear
%CONSTANTS: all units in SI
CONSTANTS = [
    1.15; %1. density of air
    980; %2. density of f-TiO2/SiO2
    420; %3. bulk density of f-TiO2/SiO2
    9.8; %4. gravitational acceleration
    17.2E-6; %5. viscosity of air
    0.80; %6. sphericity of f-TiO2/SiO2
    0.03; %7. O.D. inner tube
    0.05; %8. I.D. outer tube
    0.750]; %9. reactor height
%add AREA
CONSTANTS(10) = (pi/4) * ((CONSTANTS(8)^2) - (CONSTANTS(7)^2));
%add VOLUME
CONSTANTS (11) = CONSTANTS (10) * CONSTANTS (9);
%FEM parameter 1 (omega(1)):
CONSTANTS(12) = 5.1460; % 5.0897
                                      5.2090
%FEM parameter 2 (omega(2)):
CONSTANTS(13) = 4.9529; % 4.9138
                                     4.9868
%FEM parameter 3 (omega(3)):
CONSTANTS(14) = 16019; %1.6016
                                   16022
ESE EXP = [
             4.5
                      8
                               11
%screw 3
                                     %flo+
     0.1213, 0.1223, 0.1258, 0.1312; %2.5
     0.1224, 0.1245, 0.1258, 0.1284; %5.0
     0.1025, 0.1042, 0.1099, 0.1114; %10.0
     0.0386, 0.0691, 0.0970, 0.1092; %12.0
     0.0212, 0.0343, 0.0486, 0.0586; %15.0
     0.0048, 0.0105, 0.0277, 0.0317; %18.5
     0.0010, 0.0032, 0.0063, 0.0090; %23.8
     0.0010, 0.0016, 0.0035, 0.0045; %29.1
     0.0002, 0.0020, 0.0037, 0.0036; %34.4
     0.0000, 0.0000, 0.0016, 0.0007; %39.7
     0.0015, 0.0024, 0.0031, 0.0054];%45.0
%Solids size distribution in volume fraction:
%size in micrometers, volume fraction*100 (%)
SVF =
      ſ
    0,0
1.32, 0
1.6, 0
1.95, 0
2.38, 0.00883
2.9, 0.06539
3.53, 0.14796
4.3, 0.21972
5.24, 0.32086
6.39, 0.40956
7.78, 0.43512
9.48, 0.56844
11.55, 0.53675
14.08, 0.39578
```

```
17.15, 0.01425
20.9, 0
25.46, 0
31.01, 0.01985
37.79, 1.70808
46.03, 5.29746
56.09, 11.169
68.33, 17.87288
83.26, 20.16809
101.44, 17.13463
123.59, 12.08004
150.57001, 6.92244
183.44, 2.93005
223.50999, 0.5022
272.31, 0
331.76999, 0
404.20999, 01;
dp = SVF(:,1)*10^{-6}; %extract vector and convert to meters
X = SVF(:,2)/100; %extract vector and convert to adimensional
N = length(dp); %discretization for size distribution
%Screw flow rate in m3solds/s
S = [0.08e-6;
    0.3e-6;
    0.8e-6;
    1.2e-6];
S = S';
%Map flow rate
Q = [2.5, 5.0, 10.0, 12.5, 15.0, 18.5, 23.8, 29.1, 34.4, 39.7, 45.0];
Q exp = [2.5, 5.0, 10.0, 12.5, 15.0, 18.5, 23.8, 29.1, 34.4, 39.7, 45.0];
O^{-} = O';
%Map gas velocity
U = (Q/(60*1000))/CONSTANTS(10); %gas velocity in m/s
M = length(Q); %discretization for flow rate
%compute accumulated size distribution
X cum = zeros(length(X),1); %help memory allocation
for i = 1:N
    if i == 1
        X cum(i, 1) = 0;
    else
        X \text{ cum}(i,1) = X(i,1) + X \text{ cum}(i-1,1);
    end
end
clear i
%Haider and Levenspiel correlation to estimate ut solid sizes
Archimedes = ((dp.^3) *CONSTANTS(1) * (CONSTANTS(2) -
CONSTANTS(1)) *CONSTANTS(4)) / (CONSTANTS(5)^2);
dp star = Archimedes.(1/3);
ut star = (((18./(dp star.^2)))+((2.335-
1.744*CONSTANTS(6))./(dp_star.^0.5))).^(-1);
unstar = (((CONSTANTS(1)<sup>2</sup>))/((CONSTANTS(5))*(CONSTANTS(2)-
CONSTANTS (1) + CONSTANTS (4) ) (1/3);
ut = ut star/unstar;
ut = ut;
clear dp star ut star unstar
```

```
%Calculate which is the elutriable index of size discretization for each
```

```
%element of the flow rate discretization
indexQ first el = zeros(length(Q),1); %help memory allocation
for i = 1:M
    k = 0;
    flow rate velocity = U(i);
    if flow rate velocity > ut(end)
        indexQ first el(i) = N;
        continue
    end
    for j = 1:N
        solid terminal velocity = ut(j);
        if (flow rate velocity <= solid terminal velocity) && (k == 0)
            indexQ first el(i) = j-1;
            k = 1;
        end
    end
end
indexQ first el = indexQ first el';
clear i j k flow rate velocity solid terminal velocity
%Initial mass inside the reservoir
mass = 0.350;
%a*u CONSTANTS from Kunii and Levenspiel (1991), which is a function of dp
au = transpose(0.25 + CONSTANTS(14)*dp);
Solve for all screw velocities and flow rates
Ese = zeros(length(Q),length(S)); %help memory allocation
%Matrix to divide the time-integration of ode45. More details
%explained below
for i = 1:M
    if Q(i) < 5
        tf vector(i,:) = [7200 1 10];
    elseif Q(i) < 10</pre>
        tf vector(i,:) = [7200 0.1 40];
    elseif Q(i) < 15
        tf_vector(i,:) = [7200 0.5 40];
    elseif Q(i) < 25.5
        tf_vector(i,:) = [2400 0.1 40];
    else
        tf vector(i,:) = [10 0.00001 10];
    end
end
for screw index = length(S):-1:1
    S ode = S(screw index);
    for flowrate index = 1:M
        %set initial conditions
        V rser0 = (X) * (mass/CONSTANTS(2)); % reservoir initial volume of
solids
        V rxer0 = zeros(1,N); %reactor initial volume of solids
        Y\overline{0} = [V \text{ rser0}(:)]
              V rxer0(:)];
        %The following procedure divides the total time interval in 1
        %smaller intervals, each of which will be solve in s steps
        %This is necessary for solving most of the conditions
        %due to instability of the dynamic solutions
        total time = tf vector(flowrate index, 1);
        s = tf vector(flowrate index, 2);
        l = tf vector(flowrate index, 3);
```

```
for t end = (total time/l):(total time/l):total time
            clear Y T
            q ode = Q(flowrate index);
            index el ode = indexQ first el(flowrate index);
            %ode45 settings
            tspan = [t_end-(total_time/l):s:t_end];
            [T, Y] = ode45(@(T,Y)transient bed(Y, dp, ut, au, q ode,
S ode, index el ode, CONSTANTS, N), tspan, Y0);
            Y0 = Y(end,:);
            figure(1)
            hold on
            plot(T(:), CONSTANTS(2)*sum(Y(:, (N+1):2*(N)),2))
            drawnow
        end
        Ese(flowrate index,screw index) =
sum(Y(end, (N+1):2*(N)))/CONSTANTS(11);
        disp('loading...')
    end
figure(2)
hold on
plot(Q,Ese(:,screw index),Q exp,ESE EXP(:,screw index),'o');
drawnow
end
```

Funções necessárias para a simulação:

```
function dYdt = transient bed(Y, dp, ut, au, q ode, S ode, index el ode,
CONSTANTS, N)
   V rser = transpose(Y(1:(N)));
   V rxer = transpose(Y((N+1):2*(N)));
    %Calculate maximum for Fs out
    %bed height
   b h = calculate bh(V rxer, index el ode, CONSTANTS(9), CONSTANTS(10),
CONSTANTS(3)/CONSTANTS(2), N);
   hf = CONSTANTS(9) - b_h;
    %Calculate Gs from Kunii and Levenspiel correlations
    Gs_max = elutriation_rate(dp, ut, au, q_ode, hf, CONSTANTS(10),
CONSTANTS (4), CONSTANTS (2), CONSTANTS (1), N, CONSTANTS (12), CONSTANTS (13));
    Gs =
min(Gs max,max(V rxer*(CONSTANTS(2)/CONSTANTS(10))*((q ode/(60*1000))/(CONS
TANTS(11))), zeros(1, length(Gs_max))));%kg/m2s
    Fs out = calculate Fsoutmax(Gs, CONSTANTS(10), CONSTANTS(2));
    %Calculate maximum for Fs in
    Fs in = calculate Fsin(b h, S ode, q ode);
    %steps
   X rser = determine X(V rser, N);
   dres = -Fs in*X rser+Fs out;
   drx = -dres;
    %ok
    dYdt = [dres(:)
            drx(:)];
end
```

```
function Gs = elutriation rate(dp, ut, au, q, hf, AREA, G, ROs, ROg, N,
omegal, omega2)
    dp = transpose(dp);
    u = (q/(1000*60))/AREA;
    vertical_coordinate_left = u-ut;
    vertical_coordinate_left(vertical_coordinate_left<0) = 0;</pre>
    vertical coordinate left = (vertical coordinate left.*(u-ut))./(G*dp);
    vertical coordinate right = ((10^3) * (u^2)) \cdot / (G^*dp^*(ROs^2));
    Gs sat per rogvelocity = zeros(length(N));
    for i = 1:1:N
        vcord1 = vertical coordinate left(i);
        vcord2 = vertical coordinate right(i);
        if vcord1 == 0
            Gs sat per roquelocity(i) = 0;
        elseif vcord1 > 0 && vcord1 <= 1000
            Gs sat per rogvelocity(i) = 10^((((log10(vcord1))-
2.7911)/0.4669));
        elseif vcord1 > 1E12 %when its infinite (dp = 0)
            Gs sat per rogvelocity(i) = 0;
        elseif vcord1 > 1000 %use the right vertical coordinate
            Gs sat per rogvelocity(i) = 10<sup>((((log10(vcord2))-</sup>
0.8669)/1.5682));
        end
    end
    Gs sat = Gs sat per rogvelocity*ROg*u;
    a = au./u;
    Gsu0 = 10^{(omega1 \star log10(u) + omega2)};
    Gs carryover = Gsu0*exp(-a*hf);
    Gs = Gs sat + Gs carryover;
end
```

```
function bh = calculate_bh(V_rxer, index_el_ode, H, AREA, BULK_RATIO, N)
    bh = 0;
    bh = bh+(sum(V_rxer(index_el_ode:N)))/(BULK_RATIO*AREA);
    if bh > H
        bh = H;
    end
end
```

```
function Fs_in = calculate_Fsin(b_h, S_ode, q_ode, choking_factor)
    cf = max(((1-b_h/0.22)),0);
    Fs_in = (cf)*S_ode
end
```

```
function Fs_out_max = calculate_Fsoutmax(Gs, AREA, ROs)
    Fs_out_max = ((Gs*AREA)/ROs); %m3/s
end
```

```
function X = determine_X(volume_i, N)
if sum(volume_i) ~= 0
    X = volume_i/sum(volume_i);
else
    X = zeros(1,N);
end
```

end

C.2. Modelo PFR LH:

```
clear
close all
clc
options = optimoptions('lsqnonlin', 'Display', 'iter');
teta_nhex = [12.097, 0.025837];
teta ben = [7.95, 0.064172];
teta_pen = [12.841, 0.0043572];
teta tol = [14.728, 0.055072];
experimental_nhex = [
            0.428
    8.5,
    42.3,
            0.26
    80.4,
            0.193
    216.4, 0.124
    323.2, 0.076];
experimental_pen = [
    21.0, 0.106
    42.2,
            0.086
    142.5, 0.062
    251.7, 0.054
    305.1, 0.055];
experimental ben = [
            0.52
    8.9,
    30.7,
            0.329
    102.5,
            0.159
    131.6,
           0.105
    191.0, 0.04];
experimental_tol = [
    18.5,
            0.672
            0.455
    27.9,
            0.352
    75.0,
    121.7, 0.216
    197.8, 0.098];
figure(1)
plot response(teta nhex, experimental nhex);
figure(2)
plot response (teta ben, experimental ben);
figure(3)
plot response(teta pen, experimental pen);
figure(4)
plot response(teta tol, experimental tol);
table(teta nhex, teta ben, teta pen, teta tol)
```

Funções:

```
function dCdV = langfx(C, k, Ka)
%V em m3
```

```
%q em m3 h-1
%C em mg m-3
q = 1.428; %m3 h-1
dCdV = -(k*Ka*C/(q*(1+Ka*C)));
end
```

```
function finalX = plot response(teta,exp points)
    %parameters
    k = teta(1);
    Ka = teta(2);
    %experimental_data
    experimental = exp_points;
    %Now integrate this system
    Mf = 2.9; &m-3
    nExps = size(experimental,1);
    for i = 1:1:nExps
        C0 = experimental(i,1); %mg m-3
        COvectorExp(i,1) = CO;
        Xexp(i,1) = experimental(i,2);
    end
    subdiv = 20;
    C0 = linspace(0.01,1.5*experimental(end,1),subdiv);
    for i = 1:1:length(C0)
        [M, C] = ode45(@(M,C)langfx(C,k,Ka), [0, Mf], CO(i));
        xModel = 1 - (C(end) / CO(i));
        COvectorMod(i, 1) = CO(i);
        Xmod(i,1) = xModel;
    end
    plot(C0vectorExp(:,1),Xexp(:,1),'o',C0vectorMod(:,1),Xmod(:,1),'-')
    finalX = [COvectorMod(:,1), Xmod(:,1)];
end
```