

CAPA FEITA EM SEPARADO PARA DEPOIS JUNTAR

1. Resumo

A manutenção da qualidade do ar é fundamental para a saúde habitacional nos centros urbanos e industriais. O desenvolvimento de tecnologias combativas para emissões gasosas é um campo de intensa pesquisa, cujo intuito é transformar poluentes tóxicos em moléculas não lesivas. No contexto da melhoria dos padrões da qualidade de ar, os compostos orgânicos voláteis (COV) destacam-se como um tipo de emissão de difícil eliminação. Este projeto de pesquisa qualificou um aluno de Iniciação Científica na coleta dos dados necessários para a avaliação de um modelo fenomenológico preditivo de um Reator Fotocatalítico de Leito Fluidizado (RFLF) comprovadamente capaz de degradar COV de maneira segura e eficiente. O plano de pesquisa aqui descrito contou com uma série de experimentos de degradação fotocatalítica de COV que possibilitaram a estimativa de constantes cinéticas de degradação de quatro importantes contaminantes emitidos nas indústrias e centros urbanos, utilizando fotocatalisador de TiO_2 suportado em SiO_2 . Os ensaios aqui realizados incluíram experimentos de controle necessários (sem catalisador e com radiação, e com catalisador e sem radiação), além de outros 41 experimentos que passaram a compor uma base de dados da degradação de *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno e tolueno no reator fotocatalítico de leito fluidizado. Destes experimentos, foi possível deduzir constantes cinéticas do tipo Langmuir-Hinshelwood para o RFLF em regime de fluidização rápida para os estes quatro COV no fotocatalisador.

2. Apresentação e contexto do estudo

O presente texto consiste no Relatório Científico Final referente ao projeto FAPESP nº 2020/09004-2 intitulado “Fotocatálise em leito fluidizado de alta velocidade: obtenção dos parâmetros cinéticos dos poluentes de interesse”. Apresenta-se neste relatório o conjunto de atividades realizadas em todo o período de vigência deste projeto de Iniciação Científica, separando-se o relato das atividades entre aqueles realizados em uma *primeira fase* do projeto, cujos resultados foram apresentados no relatório parcial R1, e uma *segunda fase* do projeto, cujos resultados estão apresentados neste relatório final.

Na primeira fase do projeto foram realizadas as seguintes atividades: aprendizado sobre a técnica de síntese dos fotocatalisadores de dióxido de titânio (TiO_2) suportado em sílica-gel (SiO_2) utilizados na parte experimental deste trabalho, realização da síntese de quantidade suficiente deste material para a totalidade de ensaios planejados; caracterização do material sintetizado; treinamento na operação da unidade experimental e treinamento no uso da técnica de medição analítica empregada no trabalho (cromatografia gasosa); experimentos-controle e uma primeira parcela dos experimentos definitivos de degradação destes mesmos poluentes com a combinação de radiação UV e fotocatalisador nas condições de estudo.

Já a segunda fase deste projeto de pesquisa foi dedicada à síntese de mais material fotocatalisador para a conclusão do plano de experimentos, e à execução do restante deste plano. Todo o fotocatalisador utilizado na segunda parte deste projeto foi sintetizada seguindo os mesmos procedimentos especificados na primeira parte, de modo que as características do material, apresentadas no relatório R1, fossem mantidas para os experimentos deste relatório final. Por fim, o conjunto de todos os dados obtidos nas duas fases do projeto foi utilizado para obtenção de constantes cinéticas representativas de quatro dos COV estudados pelo ajuste dos pontos em um modelo de reator *plug-flow* com cinética de adsorção e reação (Langmuir-Hinshelwood).

No relatório anterior, da primeira fase deste estudo, foram apresentados os resultados dos ensaios controle de fotólise (degradação por radiação UV com comprimento de onda de 254 nm sem fotocatalisador) para todos os poluentes estudados neste projeto de iniciação científica, submetendo-os por um tempo de

residência (τ) de 2,7 s, estabelecidos de acordo com a vazão, Q , de 23,8 L min⁻¹, definida para que o reator operasse nas melhores condições para obtenção dos parâmetros cinéticos dos poluentes. Foi mostrado que apenas a radiação UVC, sem fotocatalisador de TiO₂, pouco afetou a concentração de gás poluente saindo do reator em relação à concentração de entrada, para todos os COV testados, isto é, butanona, *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno e tolueno.

Ainda na primeira fase deste projeto, foi mostrado nos resultados de caracterização dos fotocatalisadores de TiO₂/SiO₂, sintetizados com 20% em massa de TiO₂, que o padrão de Difração de Raios-X DRX apresentou a formação de picos em $2\theta = 25,6^\circ$, $47,9^\circ$ e $55,4^\circ$, também presentes no cristal de TiO₂, característicos da fase cristalina fotoativa anatase do TiO₂ (Welrich *et al.*, 2002), como esperado para a temperatura de calcinação de 450 °C, portanto adequados para o emprego na presença de fótons de radiação UV. Além disso, as análises de adsorção de N₂ do material mostraram que as características adsorptivas do suporte de SiO₂ foram mantidas após o revestimento com TiO₂, com área superficial específica (S_{BET}) de 460 m² g⁻¹, podendo-se classificar a isoterma do material como de tipo II com histerese tipo H1, padrão mais comum para adsorventes macroporosos (Sing *et al.*, 1984). Além disso, medidas de espalhamento estático de luz atestaram que o material fotocatalítico sintetizado possuía uma distribuição de tamanho de partículas no intervalo de 40 a 200 μ m e diâmetro médio de Sauter de 59 μ m, bastante similar ao das partículas utilizadas no estudo de Diniz *et al.* (2021), como era desejado para o estudo aqui realizado.

A partir daí, a fotocatalise de cinco COV foi estudada no reator nas condições de operação estabelecidas, com o fotocatalisador de TiO₂/SiO₂ recirculando no RFLF em condição de fluidização rápida. A degradação fotocatalítica do *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno e do tolueno foram estudadas com sucesso no reator. Especificamente no caso da butanona, a alta afinidade de adsorção do poluente com o fotocatalisador TiO₂/SiO₂ resultou em um regime transiente de adsorção cuja demora para estabelecer um regime permanente tornou o impeditivo o estudo da fotocatalise, uma vez que o reator de leito fluidizado apresentou excessiva perda de sólidos com o longo tempo de operação necessário neste caso.

Na segunda fase deste projeto de Iniciação Científica, mais dados da degradação fotocatalítica de *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno e tolueno são

apresentados, em condições de concentração de entrada diferentes daquelas apresentadas no relatório R1. Além disso, um estudo adicional a respeito da degradação fotocatalítica da butanona também é apresentado aqui. Por fim, este relatório compila todos os dados de degradação apresentados na primeira e na segunda fase deste projeto de Iniciação Científica e os aplica para a regressão linear de um modelo cinético com etapa de adsorção, de modo a se obter constantes cinéticas representativas para cada um dos poluentes estudados. Estas constantes permitiram a discussão das limitações por etapa (adsorção e reação) que motivaram os resultados observados para diferentes concentrações de entrada de poluentes no reator, estabelecendo regiões de limitação por cinética de adsorção e por cinética de reação na superfície. Além disto, estas constantes serão futuramente utilizadas pelo grupo de pesquisa no desenvolvimento de um modelo fenomenológico completo do RFLF.

3. Objetivos

Este projeto de Iniciação Científica consistiu na realização de experimentos de degradação dos COV butanona, *n*-hexano, *n*-pentano, tolueno e benzeno utilizando fotocatalise heterogênea em reator de leito fluidizado em alta velocidade, em condições nas quais se observa pouca limitação de contato entre os poluentes e o fotocatalisador testado, e entre o fotocatalisador e a radiação UV. Por operar em condições livres destas limitações, entende-se que as constantes cinéticas obtidas a partir dos dados gerados neste trabalho serão úteis para a modelagem em reatores de leito fluidizado fotocatalítico nas mais variadas condições de operação, uma vez que a taxa de irradiação UV e a massa de fotocatalisador aqui empregadas são conhecidas.

Este trabalho foi desenvolvido no Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados do Centro de Engenharia de Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (AdOx-CESQ/PQI-EPUSP), onde são realizadas pesquisas que visam à avaliação de novas tecnologias de tratamento de efluentes líquidos e gasosos, bem como uma melhor compreensão desses processos.

Este projeto compreendeu os seguintes objetivos:

- Introduzir o aluno bolsista na pesquisa em Engenharia Química, promovendo sua formação quanto ao método científico;
- Capacitar o aluno a sintetizar o material fotocatalítico utilizado neste trabalho, validado por dados de caracterização que atenderam as propriedades desejadas;
- Estudar a degradação de cinco COV de interesse: *n*-hexano, *n*-pentano, butanona, benzeno e tolueno na presença de radiação UV e fotocatalisador de TiO₂ suportado, TiO₂/SiO₂ em um leito fluidizado fotocatalítico operando em alta velocidade;
- Coletar dados de degradação suficientes para obtenção de constantes cinéticas que relacionam o fotocatalisador TiO₂/SiO₂ com cada um dos COV nas condições de operação do reator;
- Interpretar e discutir os resultados obtidos à luz da literatura.

4. Resumo das atividades desenvolvidas no Projeto de Iniciação Científica

Segue aqui uma breve descrição das atividades desenvolvidas durante os seis primeiros meses de vigência da Iniciação Científica.

- Fundamentação teórica

O aprendizado a respeito da teoria da pesquisa deu-se através da leitura de trabalhos científicos publicados em periódicos internacionalmente reconhecidos tratando dos temas de fotocatalise heterogênea aplicados à fase gasosa e de reatores de leito fluidizado. O conteúdo resultante dessa pesquisa bibliográfica encontra-se apresentado na seção seguinte a esta.

- Preparação dos fotocatalisadores de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Antes de dar-se início aos procedimentos experimentais foi garantida a disponibilidade de material fotocatalisador, e devida caracterização do mesmo, em quantidade suficiente para que o plano de experimentos especificado neste projeto fosse cumprido. A caracterização desses materiais foi feita por metodologia de difração de raios-X (DRX), que atestou a presença de fase ativa anatase no TiO_2 suportado, isotermas de adsorção de N_2 e medida de sua área superficial por metodologia BET, e espalhamento estático de luz, que verificou que a distribuição do tamanho de partículas do material fotoativo, após o processo de peneiramento, estava na faixa adequada para que este estudo fosse realizado. Os resultados das metodologias de caracterização do fotocatalisador foram apresentados no relatório R1 deste projeto de iniciação científica, e neste relatório final um resumo destes resultados é apresentado apenas para contextualização.

- Treinamento no uso da unidade experimental e na técnica de análise

A unidade laboratorial consistiu no acoplamento de um compressor capaz de captar ar do ambiente, controlar a umidade e a concentração de COV nesta corrente de ar através de borbulhadores acoplados a medidores de vazão e, por fim, alimentar esta corrente de ar ao reator, monitorando sua entrada e saída. Para o fim aqui proposto, foi necessário que o aluno aprendesse a operar esta unidade de maneira adequada. A coleta das amostras de ar foi feita de maneira automática por um relé de válvulas entre o reator e o cromatógrafo gasoso, capaz de alternar entre

seus pontos de coleta na entrada e na saída do reator, mas a frequência de coleta deste relé foi ajustada de acordo com o experimento realizado, o que também exigiu treinamento de operação. Ainda, curvas de calibração previamente obtidas para cada um dos poluentes tiveram de ser incorporadas à interpretação dos resultados fornecidos pelo cromatógrafo gasoso, e o aluno de Iniciação Científica também foi treinado para tal função.

- Experimentos controle com radiação UV

Foram realizados experimentos de alimentação contínua de ar contaminado com a concentração mais baixa de COV possível de se obter na unidade, na vazão $Q = 23,8 \text{ L min}^{-1}$, de modo a verificar a degradação de estado estacionário apenas devido à radiação UV. Os resultados dos experimentos-controle foram apresentados no relatório R1 deste projeto de iniciação científica, e neste relatório final apresenta-se apenas um resumo destes resultados para fins de contextualização.

- Experimentos de degradação fotocatalítica da butanona

No relatório R1, foi mostrado que uma das dificuldades associadas aos experimentos é a constante taxa de perda de sólidos devido ao efeito de atrito e arraste do material fotocatalítico no reator de leito fluidizado. Especificamente para os experimentos com butanona, para qual há uma elevada afinidade do COV com os sítios do fotocatalisador de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, o tempo necessário para o equilíbrio de adsorção mostrou-se muito longo, e a perda de sólidos impediu que se medisse uma degradação em regime permanente deste COV no processo. Neste relatório final, foi realizado um experimento mais longo com a butanona, e um resultado para a sua degradação fotocatalítica em condições comparáveis às dos outros quatro COV é apresentado.

- Experimentos de degradação fotocatalítica com *n*-pentano, *n*-hexano, benzeno e tolueno

A degradação fotocatalítica dos COV *n*-pentano, *n*-hexano, benzeno e tolueno foi avaliada no planejamento experimental inicialmente proposto, com $Q = 23,8 \text{ L min}^{-1}$ e máxima velocidade de recirculação de sólidos no reator, para diferentes valores de concentração inicial, C_0 , destes poluentes, na faixa de 1 a 100 ppmv no ar contaminado. Em todos estes experimentos, o equilíbrio entre a

concentração de entrada e de saída do reator foi verificado anteriormente ao acionamento da lâmpada UV. Parte destes resultados foi apresentada no relatório R1, e os experimentos restantes estão apresentados aqui neste relatório final. Uma última seção de modelagem cinética dos dados coletados está apresentada neste relatório, e inclui um resumo de todos os experimentos de degradação fotocatalítica realizados ao longo de toda a execução deste projeto.

5. Fundamentação e revisão da bibliografia

5.1. COV: poluentes gasosos de preocupação emergente

Os compostos orgânicos voláteis (COV) hoje são vistos como poluentes atmosféricos de preocupação emergente devido aos seus potenciais danos à saúde humana, em especial ao favorecer a formação do ozônio (O_3) nas camadas mais baixas da troposfera (Atkinson, 2007). Estes compostos foram definidos pela Resolução CONAMA 283/06 como “compostos orgânicos que possuem ponto ebulição de até 130 °C na pressão atmosférica e podem contribuir na formação dos oxidantes fotoquímicos”. Muito embora ainda não haja limites de emissão definidos legalmente para os COV no Brasil ou no estado de São Paulo, o Plano de Redução de Emissões de Fontes Estacionárias (PREFE), estabelecido em 2014 pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), incluiu entre suas metas a redução desse tipo de poluição. Em 5 de 7 regiões do estado, definiu-se como meta a redução da concentração de ozônio através do controle das emissões de COV, como mostrado na Tabela 1 (CETESB, 2014).

Tabela 1: Metas para a redução de ozônio troposférico em diferentes regiões do estado de São Paulo. Fonte: CETESB, 2014.

Região de Controle	Meta de redução de ozônio (%)	Emissão de COV ($t\text{ ano}^{-1}$)	Meta de redução ($t\text{ ano}^{-1}$)
São Paulo	20,5	33.032	6.722
Jundiaí	3,4	2.655	90
Paulínea	16,2	17.238	2.793
São José dos Campos	6,7	13.927	933
Cubatão	1,4	4.849	68

A diversidade de moléculas que compõem os COV implica dificuldade regulatória, mas com constante enrijecimento de medidas acerca do tema. Em 2015, o MMA emitiu o Plano Nacional de Implementação da Convenção de Estocolmo, que contou com um inventário da estimativa de emissões de dioxinas e furanos, tendo 2008 como ano base, e endossou a necessidade de regulação acerca da emissão de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis pelos setores industriais (MMA, 2015). Quando liberados na troposfera, os COV elevam a presença de oxidantes no ar, levando a um efeito nocivo para a saúde humana, conhecido como

smog fotoquímico. A cadeia de reações que levam a esse evento foi bem descrita em Atkinson (2000; 2007).

A formação do *smog* fotoquímica se dá através de reações que os COV promovem na troposfera (Atkinson e Aschma, 1994; Atkinson 2000; Atkinson, 2007). Em condições de “troposfera limpa” a fotólise do ozônio na presença de vapor d’água é a principal fonte de radical hidroxila (HO•) nas regiões mais baixas (Equações 1 a 4) (Atkinson, 2000).



Quando há presença acentuada de NO_x, seja proveniente de fontes naturais ou antropogênicas, ocorre a formação de radical nitrato (NO₃) (Equações 5 e 6). Como o mesmo é suscetível a reações de fotólise, suas concentrações são maiores no período noturno (Reações 7 e 8) (Atkinson, 2000).



Assentado nisto, o aumento da concentração de ozônio em baixa troposfera está intimamente ligada às reações envolvendo COV e NO_x. Mesmo sem a presença de COV, o O₃ é formado fotoquimicamente a partir do oxigênio molecular gerado na fotólise do NO₂ (Reação 9, seguida da Reação 5). Por reagir rapidamente com o NO há o estabelecimento de um equilíbrio químico, com concentração fixada de O₃. Havendo a presença de COV na troposfera, as reações que o mesmo promove com os radicais HO• levam à formação de radicais intermediários peroxila (RO₂•) e hidroperoxila (HO₂•), que convertem NO em NO₂ (Reações 10 e 11), deslocando assim o equilíbrio para uma maior concentração de ozônio pelas Reações 8 e 3. Por isto, o efeito de *smog fotoquímico* está associado à ação combinada dos COV e do NO.



As tecnologias hoje bem estabelecidas para o tratamento de gases contaminados são a adsorção em carvão ativado e a absorção em fase líquida (Zhang *et al.*, 2006). Estas tecnologias possuem a óbvia desvantagem de gerar resíduos que exigem algum tipo de gestão. Por isto, há um notável interesse no desenvolvimento de novas tecnologias capazes de eliminar os contaminantes orgânicos presentes no ar (Hyoung *et al.*, 2011). Presentemente, as técnicas destrutivas mais evidentes são a incineração, a oxidação térmica ou catalítica e o tratamento biológico (Moulis e Krysa, 2013; Lin *et al.*, 2013). A incineração e a oxidação catalítica heterogênea são métodos confiáveis para a eliminação de poluição orgânica no ar, no entanto, a exigência de elevadas temperaturas torna estes métodos caros. O tratamento biológico, por sua vez, é uma tecnologia desafiadora para a eliminação de COV pela complicada manutenção do crescimento microbial na matriz poluída (Moulis e Krysa, 2013).

5.2. POA: processos oxidativos avançados

No contexto descrito, observa-se a necessidade de desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento de tecnologias de tratamento de ar capazes de degradar totalmente os COV (Lopes, 2012). Os Processos Oxidativos Avançados (POA) apresentam-se como alternativas viáveis para essa demanda. Estes processos são caracterizados pela geração de espécies altamente oxidantes (e.g. $HO\bullet$, $O_2^{\bullet-}$, $HO_2^{\bullet}$) capazes de degradar uma infinidade de compostos orgânicos a CO_2 , água e ácidos minerais, como por exemplo: os hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, haletos, fenóis, éteres, cetonas entre outros (Alberici e Jardim, 1997). O radical hidroxila ($HO\bullet$) é um dos agentes oxidantes de maior potencial de oxidação na catálise (Tabela 2), reagindo com baixa ou nenhuma seletividade com compostos orgânicos através de mecanismos diversos tais como i) adição eletrofílica, a qual ocorre em compostos que possuem ligação π (hidrocarbonetos insaturados e aromáticos); ii) abstração de átomos de hidrogênio, a qual forma radicais orgânicos

e com a adição de O₂ origina radicais peróxidos levando à completa degradação formando CO₂ e água; iii) transferência eletrônica, a qual forma radicais e ocorre com compostos clorados (Zhang *et al.*, 2006).

Tabela 2: Potencial de oxirredução de diversos agentes oxidantes. Fonte: Zhang *et al.*, 2006).

Oxidante	Potencial padrão de redução (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (HO•)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,67
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36

Dos diversos POA existentes, na purificação de ar as técnicas de aplicação mais evidente são a fotólise direta, a fotocatalise heterogênea e a ozonização, dado que processos como UV/H₂O₂, foto-Fenton adequam-se melhor para fase aquosa. A fotólise direta mostra-se eficiente para a degradação de TCE, mas ineficaz na degradação de compostos aromáticos como o benzeno e o tolueno, entre outros contaminantes (Alberici e Jardim, 1997; Jeong e Sekiguchi, 2004). A ozonização (seja por injeção direta ou por lâmpada geradora de ozônio), por sua vez, possui demanda energética maior, além do inconveniente de gerar ozônio residual, necessitando o acoplamento de um catalisador para a decomposição do ozônio no processo (Jeong e Sekiguchi, 2004). De forma geral, o processo que se mostra mais promitente para a limpeza do ar é a fotocatalise heterogênea.

5.3. Fotocatalise heterogênea

A oxidação de poluentes por fotocatalise heterogênea é baseada na fotoativação de um semicondutor na presença de fótons suficientemente energéticos. O fotocatalisador é um semicondutor que, através da absorção de fótons, gera pares elétron/vacância (e^-/h^+) em sua superfície. O fóton é absorvido quando possui energia igual ou superior àquela necessária para excitar um elétron no semicondutor (Oppenländer, 2003). O modelo que descreve este processo consiste em uma sequência de três etapas, ilustradas na Figura 1: (i) absorção do fóton e geração de um par (e^-/h^+) (Equação 12); (ii) separação das cargas e sua

migração para os sítios na superfície reativos; e (iii) reação química nos sítios reativos. Para que a separação (e^-/h^+) ocorra, o fóton deve possuir energia maior ou igual à energia de banda (E_g) do semiconductor. Esta E_g equivale à energia necessária para promover um elétron da banda de valência ou orbital molecular ocupado de maior energia (BV, HOMO) para a banda de condução ou orbital molecular desocupado de menor energia (BC, LUMO) do semiconductor. Assim, uma vacância (h^+) com potencial de redução é gerada em sua banda de valência (Serp e Machado, 2015).

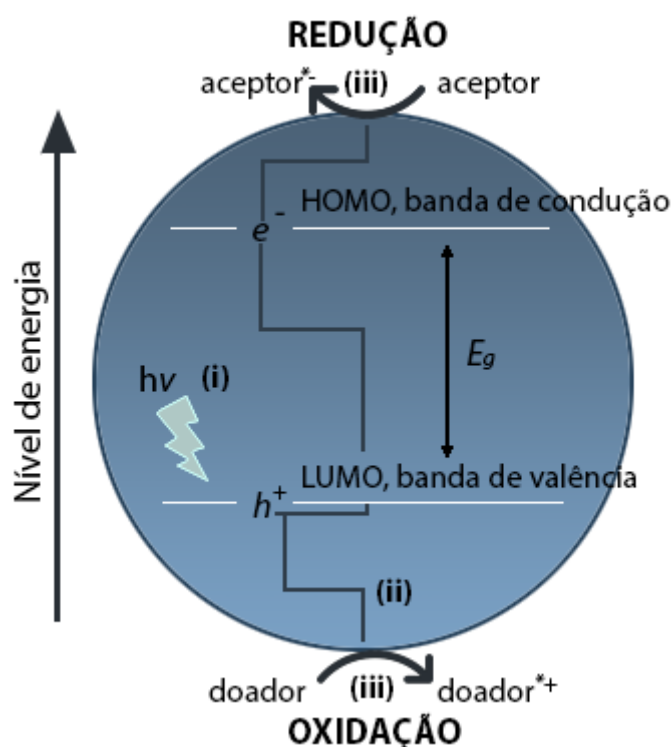
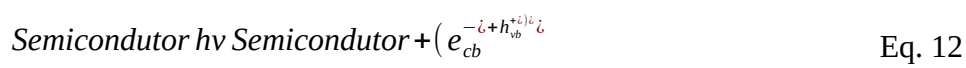
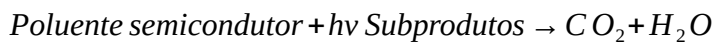


Figura 1: Esquema das reações fotoquímicas de geração de cargas na superfície de um semiconductor. (i) fótons de energia suficiente interagem com a superfície do fotocatalisador, separando as cargas h^+ e e^- , (ii) migração das cargas para a superfície e (iii) reações de oxidação e redução da superfície (adaptado de Wang et al., 2007)

O progresso da reação fotocatalítica requer a adsorção prévia das espécies a serem oxidadas/reduzidas (Alberici, 1996). A oxidação dos COV contaminantes ocorre, a partir daí, pela transferência direta de seus elétrons ou para as lacunas h^+ na superfície do semiconductor ou para outros aceptores que interagem com h^+ , tipicamente água ou oxigênio dissolvido (Gupta e Tripathi, 2011). Genericamente, a degradação de poluentes se dá pela Equação 13.



Eq. 13

A maior parte das moléculas orgânicas alvo nos processos fotocatalíticos agem efetivamente como doadores de elétrons, reagindo diretamente com as lacunas h^+ geradas na superfície do semiconductor (Schneider *et al.*, 2014), e a presença de moléculas de O_2 no meio serve como destino para o e^- durante o processo de oxidação, formando assim dois polos eletroquímicos (Panavotov *et al.*, 2012). Adicionalmente, a dissociação de H_2O em OH^- na superfície do TiO_2 e a oxidação dessas hidroxilas por cargas h^+ resultando em radicais reativos $\text{HO}^\bullet$ não raramente são assumidas como mecanismo relevante, capaz de competir com a oxidação direta das moléculas orgânicas nas vacâncias (Hoffman *et al.*, 1995; Kim e Hong, 2002). A atuação dos radicais $\text{HO}^\bullet$ em mecanismos intermediários que inibem o envenenamento dos sítios reativos no TiO_2 é bem estabelecida 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 oxidação fotocatalítica.

O semiconductor mais utilizado neste tipo de processos é o dióxido de titânio (TiO_2 -P25), essencialmente devido ao seu baixo custo, estabilidade química e alegada atoxicidade. O TiO_2 -P25 apresenta um bandgap energético de 3,2 eV, ativando-se pela irradiação de fótons com comprimento de onda igual ou inferior a 390 nm (Gupta e Tripathi, 2011).

5.4. Reatores fotocatalíticos

Um reator fotocatalítico adequado para a aplicação em fotocatalise deve proporcionar: i) elevada área superficial específica de catalisador ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$); ii) iluminação apropriada irradiando diretamente a superfície do catalisador imobilizado e; iii) alta taxa de transferência de massa com tempo de residência suficiente e perda de carga minimizada. Por estas motivações, diversos tipos de reatores fotocatalíticos já foram propostos. Van Gerven *et al.* (2007) e Boyjoo *et al.* (2017) mencionam reatores de filme revestido, reatores de leito empacotado ou fluidizado, reatores de disco rotativo, monolíticos e microrreatores, entre outros.

Apesar de a fotocatalise heterogênea apresentar-se como uma alternativa para o tratamento de ar contaminado por COV, a cinética relativamente lenta de

suas reações ainda limita sua aplicação para a remoção dos poluentes em regime contínuo (Krichevskaya *et al.*, 2017). Uma das vias para melhoria destes processos é desenvolvimento dos tipos de reatores citados, buscando sempre o melhor contato entre catalisador, poluente e radiação. Inseridos nisto, os reatores fotocatalíticos de leito fluidizado (RFLF) apresentam-se como uma configuração vantajosa por disponibilizarem maior área de catalisador exposta ao poluente e à radiação luminosa de uma fonte linear quando comparados aos reatores de fase sólida imobilizada (Dashliborun *et al.*, 2013). Van Gerven *et al.* (2007) mencionaram que estes reatores atingiram alguns dos maiores valores de área de catalisador irradiada por volume de reator (m^2 irradiada $\text{m}^{-3}_{\text{reator}}$), menor apenas que a dos microrreatores.

A depender da vazão de operação, Q , um RFLF pode se apresentar empacotado ou fluidizado enquanto a corrente de ar contaminado atravessa um leito de partículas fotocatalíticas. Quando a força de arraste promovida pelo ar supera o peso do leito, a configuração se altera de empacotado para fluidizado. Por ser muito fino, o pó comercial de TiO_2 é classificado como um sólido do grupo Geldart C, em uma escala em que as classificações A e B são as mais adequadas para a fluidização (Kunii e Levenspiel, 1991). Assim, o processo de fluidização aplicado a partículas de TiO_2 requer o seu recobrimento em suportes de tamanho e densidade adequados (Lim e Kim, 2004; Dashliborun *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2015).

A fluidização por um lado melhora o contato fotocatalisador-radiação-poluente em relação aos reatores de leito empacotado (Yue e Khan, 1983); por outro, promove o escoamento por caminhos preferências no leito (Diniz *et al.*, 2018), além de causar a abrasão e o arraste das partículas no leito (Nelson *et al.*, 2007). No que tange a esta comparação, Lim e Kim (2004) dispuseram um mesmo reator anular em configuração de filme revestido e de leito empacotado/fluidizado, com partículas de TiO_2 revestidas em sílica-gel ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$). Os autores observaram que, apesar das configurações de filme revestido e empacotado mostrarem resultados similares quando Q era inferior ao limiar de fluidização dos sólidos, a operação em leito fluidizado resultou em um reator menos sensível à diminuição do tempo de residência, τ , do reator fluidizado, demonstrando que essa configuração era mais vantajosa.

Quando submetidos a Q mais elevadas que o limiar de fluidização do leito de partículas, o RFLF pode operar com elevadas velocidades de ar, de modo que os fotocatalisadores sejam arrastados, captados e reinseridos no leito. Esta disposição é conhecida como leito fluidizado circulante (Kunii e Levenspiel, 1991). A vantagem deste sistema é reduzir a retro-mistura de sólidos e melhorar o contato entre o sólido e o gás. Aplicada aos processos fotocatalíticos, esta disposição pode ainda promover maior irradiação das partículas (Lim e Kim, 2004). Em compensação, processos abrasivos muito mais intensos devem ser esperados (Kunii e Levenspiel, 1991). Na literatura aqui revisada em diferentes bases de dados como ISI, SCOPUS, SCIENCE DIRECT, THOMSON etc., apenas, com exceção do primeiro trabalho publicado pelo Grupo AdOx neste tema (Diniz *et al.*, 2021), apenas dois grupos adaptaram o sistema de leito fluidizado circulante para a purificação de ar por fotocatalise. Matsuda e Hatano (2005) avaliaram um leito fluidizado circulante de partículas de TiO_2 recobertas em sílica para a oxidação de NO a NO_2 e adsorção do NO_2 nas partículas de sílica. O reator foi capaz de purificar completamente uma corrente de ar com vazão de 150 L min^{-1} contaminada com concentração de entrada do poluente, C_0 , de 5 ppmv de NO_x . Além desses autores, Lim e Kim (2005) verificaram a utilização de um reator deste tipo com leito preenchido de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ para a purificação de uma corrente de ar contaminada com TCE. Os autores obtiveram uma taxa de reação 20 vezes superior aos ensaios anteriormente realizados por eles mesmos em condições similares para um RFLF de baixas vazões (Lim e Kim, 2002), revelando o potencial da fluidização circulante para aplicação em fotocatalise.

Os resultados obtidos pelo grupo AdOx para fotocatalise em fluidização circulante também demonstraram melhor aplicabilidade em relação àqueles obtidos com fluidização de baixa vazão (Diniz *et al.*, 2021). Por isto, um desenvolvimento adicional do reator nesse sentido é desejado, principalmente no intuito de se obterem modelos representativos para o RFLF e o tratamento de diferentes poluentes nessas condições. Na seção de motivação, a seguir, está detalhado como esta pesquisa almeja apresentar este desenvolvimento.

5.5. COV escolhidos para tratamento

As substâncias orgânicas para tratamento neste projeto de iniciação foram o *n*-pentano, *n*-hexano, butanona, tolueno e benzeno. Kamal (2016) revisou os principais COV tratados por processo catalítico, e um resumo dos mesmos pode ser visto na Tabela 3. Nesta tabela, é possível ver três dos poluentes escolhidos, especificamente benzeno, tolueno e butanona, como COV emitidos de atividades industriais. Por sua vez, o *n*-hexano foi escolhido como um poluente para treinamento do aluno na operação da unidade, uma vez que é menos tóxico que os três compostos anteriormente citados¹, e de mais fácil manuseio. Por fim, o *n*-pentano foi escolhido para fins de um estudo científico, de modo a comparar a eficiência da fotocatalise no reator entre dois compostos similares com tamanho de cadeia carbônica diferente, de modo a enriquecer a literatura publicada por Boulamanti e Philippopoulos (2009).

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

Tipo	Composto	Principais fontes de emissão
Halogenados	Clorobenzeno, dicloroetano, tricloroetano, tetracloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno, tetracloreto de carbono	Tintas, adesivos, drogas, polímeros, solventes e produtos de limpeza, sistemas de evaporação e purificação de água.
Aldeídos	Formaldeído	Resultantes da degradação de álcoois e hidrocarbonetos na atmosfera
Aromáticos	Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos. Naftaleno, fenantreno, pireno.	Combustão incompleta de combustíveis, tintas, remédios, detergentes, evaporação de combustíveis do petróleo. Processos de combustão incompleta, plantas de asfalto, termoelétricas a carvão.
Cetonas	Acetona, metacrilatos, etil acetato, butanona.	Cosméticos, perfumes, aerossóis, tiner, produtos de limpeza
Alcenos	Propileno Etileno	Indústria petroquímica Indústria petroquímica, agricultura, solventes, perfumes, tintas.
Éteres	Éter metil-terc-butilico	Aditivo em tanques de combustíveis.

¹ De acordo com NJ Department of Health, acessado em 28 de julho de 2021, endereço eletrônico: <https://web.doh.state.nj.us/rthksfs/indexfs.aspx>.

6. Motivação e justificativa

Este projeto de pesquisa de Iniciação Científica está sendo desenvolvido junto ao Grupo AdOx-CESQ/PQI-EPUSP, que há vários anos dedica-se à pesquisa em POA e ao desenvolvimento de processos foto-oxidativos e reatores fotoquímicos. Em 2016 e 2017, o grupo AdOx colaborou com o Projeto PIPE/FAPESP 2016/00953-6, coordenado pela empresa Ecoplas Equipamentos Industriais Ltda., no qual um RFLF em escala piloto (volume irradiado de aprox. 1 L) foi construído. Este reator apresenta-se como uma configuração vantajosa para a aplicação do processo de oxidação fotocatalítica com TiO_2/UV por disponibilizar maior área de fotocatalisador exposta ao poluente e à radiação luminosa (Dashliborun *et al.*, 2013) e por reduzir as limitações de transferência de massa externa do poluente até a partícula, demonstrando assim resultados superiores à configuração de catalisador recoberto nas superfícies do reator (Lim e Kim, 2004).

Neste contexto, os resultados já publicados pelo grupo AdOx apontaram que a fluidização em alta velocidade (*i.e.* fluidização turbulenta, transporte pneumático) intensificaram as taxas de reação (Diniz *et al.*, 2021). O aumento da vazão de alimentação do reator fluidizado em regime contínuo, Q , eleva a fração de vazios (ϵ) no leito fluidizado, permitindo maior aproveitamento de radiação por partícula de TiO_2 no leito. No entanto, o excessivo aumento de Q torna o tempo de residência insuficiente para promover um melhor desempenho.

Muito embora os estudos operacionais publicados já tenham revelado as condições de processo otimizadas para operação no RFLF, faltam ainda informações que permitam o desenvolvimento de modelos preditivos para operação do reator em diferentes concentrações com diferentes poluentes. Tais modelos são fundamentais não somente para dar ideia das condições às quais o RFLF poderia operar de modo a atender as exigências formais das emissões com relação a órgãos fiscalizadores, mas também porque modelos mais sofisticados são capazes de fornecer informações inclusive no caso de mudanças de escala do fotorreator. Como exemplo, o grupo AdOx-CESQ/PQI-EPUSP recentemente publicou um artigo verificando a eficácia de um modelo Leito CSTR-PFR para prever os resultados no RFLF. Muito embora o modelo funcione para prever os resultados do reator em diferentes concentrações de entrada, C_0 , para as condições de processo em que foi parametrizado, este modelo falhou para predição de

resultados em vazões ou cargas de catalisador diferentes (Matsumoto *et al.*, 2020), como mostrado na Figura 2.

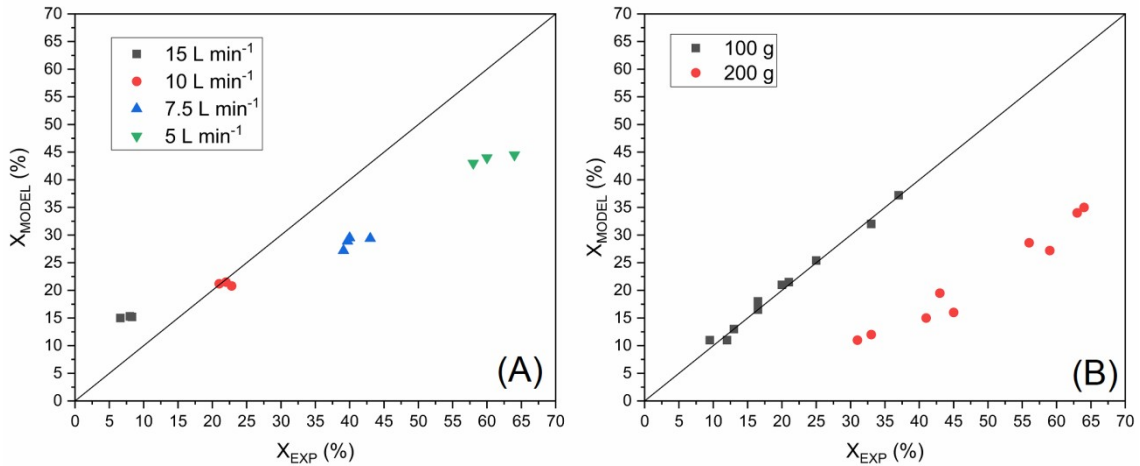


Figura 2: Comparação da conversão experimental com a conversão prevista pelo modelo CSTR-PFR, parametrizado com $Q = 10 \text{ L min}^{-1}$ e $m = 100 \text{ g}$ para a conversão no RFLF, publicado em Matsumoto *et al.* (2020). O modelo preditivo previu bem o conjunto de dados de validação com m e Q iguais àquelas em que foi parametrizado, mas falhou na predição de dados em condições diferentes.

Neste sentido, faz-se necessária a obtenção de parâmetros cinéticos intrínsecos do processo TiO_2 -UV para diferentes poluentes, que possam ser aplicados em diferentes condições de processo no RFLF. A obtenção desses parâmetros é possível estabelecendo-se uma condição de operação do reator na qual se garanta que toda a massa de TiO_2 no reator esteja irradiada de maneira homogênea e em que seja possível medir com precisão esta massa presente no reator. Neste sentido, a medida da cinética reacional do processo TiO_2 /UV deve ser em fluidização de alta velocidade (transporte pneumático), em que a elevada fração de vazios resulte em iluminação completa e homogênea das partículas de TiO_2 na parcela irradiada do reator. A menor vazão que promove este efeito pode ser identificada no início do *plateau* da taxa específica média de reação, R_m em $\text{mol g}_{\text{catalisador}}^{-1} \text{ s}^{-1}$, em função da vazão. Para o RFLF em questão, este estudo foi recentemente publicado e está mostrado na Figura 3. Neste estudo, utilizou-se a maior taxa de alimentação de sólidos, G_s , permitida pela unidade experimental, aprox. $0,8 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nestas condições, o início do *plateau* mencionado foi observado em aprox. 24 L min^{-1} , como publicado em estudo do Grupo AdOx (Diniz *et al.*, 2021). Vazões superiores a esta poderiam ser utilizadas para medir a cinética reacional, no entanto, os valores de conversão do poluente-alvo e de massa de catalisador irradiada em estado estacionário no reator tornam-se muito baixos, e suas incertezas aumentam.

Assim, $Q = 23,8 \text{ L min}^{-1}$ e $G_s = 0,8 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ estabelecem a operação ideal para obtenção dos valores cinéticos intrínsecos para o processo TiO_2/UV no RFLF estudado.

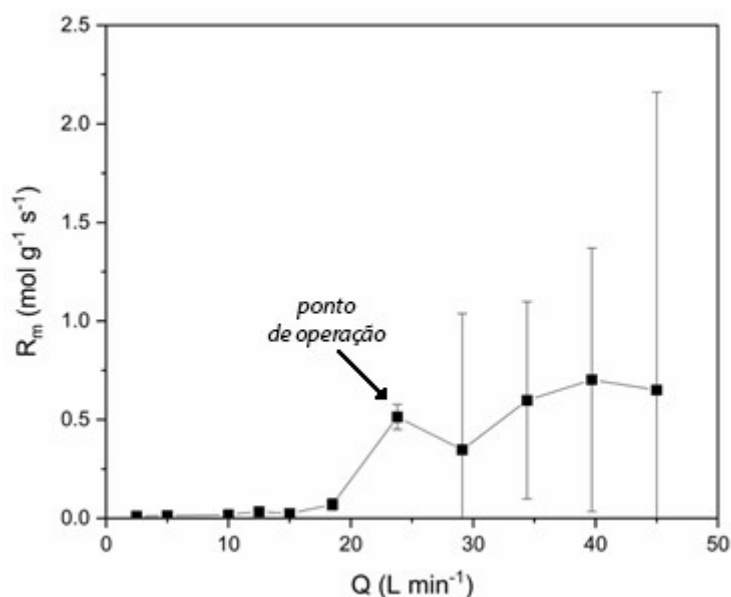


Figura 3: Taxa média específica de reação em $\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vs. Q no RFLF para degradação do n -hexano (Diniz *et al.*, 2021). A partir de $Q = 23,8 \text{ L min}^{-1}$, observa-se um *plateau* no aumento desta taxa, indicando que as limitações devido ao contato entre poluente, catalisador e radiação foram superados, e a degradação do poluente é limitada pela cinética da reação fotocatalítica.

Estabelecido o contexto, este estudo é motivado pela necessidade de adquirir-se uma vasta gama de parâmetros cinéticos para diferentes poluentes, de diferentes funções químicas, no RFLF. A base de dados que vem sendo adquirida aqui servirá para o desenvolvimento de um modelo fenomenológico completo para o RFLF, com potencial de predição de desempenho do reator para diferentes condições de processo, com diferentes cargas de alimentação de diversos poluentes. Cinco COV de interesse foram escolhidos: n -pentano, n -hexano, butanona, benzeno e tolueno. Deseja-se obter dados para estes cinco poluentes, porque: i) fazem parte de uma lista de COV notadamente poluentes (Kamal *et al.*, 2016) e ii) fornecem uma análise cinética comparativo quanto a diferentes grupos químicos e tamanho de cadeias de carbono.

7. Metodologia

7.1. Materiais:

Para a síntese dos fotocatalisadores, utilizou-se isopropóxido de titânio IV (TTIP, 97%, Sigma-Aldrich), ácido nítrico (HNO_3 , 65% Merck), hidróxido de sódio (NaOH, 95%, Sigma Aldrich), água Milli-Q® e tubos de diálise Spectra/Por 1, 6-8 kD MWCO. Sílica-gel (40-63 μm , Sigma-Aldrich) foi utilizado como suporte para as nanopartículas de TiO_2 . Os poluentes orgânicos para contaminação da corrente de ar foram introduzidos em um frasco borbulhador em fase líquida, e foram utilizados *n*-hexano (98%, Sigma-Aldrich), *n*-pentano (P.A., Sigma-Aldrich), butanona (P.A., Synth), benzeno (>99%, Sigma-Aldrich) e tolueno (>99%, Sigma-Aldrich).

7.2. Metodologia de síntese:

O estudo seguiu uma metodologia coesa com os estudos que já vem sendo realizados pelo AdOx-CESQ/PQI-EPUSP, de modo a adicionar os conteúdos demandados pela linha de pesquisa do grupo. Aqui, o fotocatalisador empregado no leito fluidizado foram nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) revestido em micropartículas de sílica-gel adsorvente de alta área superficial específica (SiO_2 , *ca.* 500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), isto é, partículas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, pois estudos prévios indicaram que sua atividade é maior que a de outros materiais fotocatalíticos testados pelo grupo (Diniz *et al.*, 2018; Matsumoto *et al.*, 2020; Diniz *et al.*, 2021). O revestimento das nanopartículas de TiO_2 sobre o corpo de SiO_2 foi feito seguindo o método publicado por Chen *et al.* (2004), que sintetizaram estas partículas para aplicação em fase aquosa. O esquema ilustrativo das etapas está mostado na Figura 4.

Realizou-se a hidrólise do TTIP catalisada por ácido ao adicionar-se, gota-a-gota, 8,5 mL do mesmo em 30 mL de uma solução 1 molar HNO_3 sob agitação. Após constante agitação até o estabelecimento de uma solução transparente, esta solução foi gelificada através do aumento gradual de pH, primeiro até 2, seguido pela adição das partículas da massa desejada de SiO_2 na síntese. As partículas sintetizadas para este trabalho utilizaram % em massa de TiO_2 de 20% nos compósitos. O *sol-gel* formado foi agitado por mais 1 hora, após o que se aumentou o pH para 3. A solução resultante foi colocada em um tubo de diálise, deixado em repouso por 24 horas mergulhado em 10 L

de água deionizada, de modo a eliminar os sais formados durante o ajuste de pH na síntese. Após este procedimento, verificou-se se o sobrenadante da solução no interior do tubo de diálise possuía pH superior a 5 e, nos casos em que foi inferior, a solução passou por uma segunda etapa de diálise. Em seguida, o sobrenadante foi descartado e o fundo da solução foi filtrado, secado em uma estufa e calcinado a 450 °C, resultando assim em partículas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Por fim, as partículas geradas neste processo foram selecionadas na faixa de tamanhos de interesse (38-75 μm), de acordo com Diniz *et al.* (2021) por peneiramento mecânico agitado em peneiras da série *Tyler*. Esta etapa de peneiramento garantiu que as partículas se distribuíssem no RFLF de alta velocidade de maneira similar ao que foi publicado em Diniz *et al.* (2021), de modo que o *plateau* da taxa de reação no reator ocorresse com $Q = 23,8 \text{ L min}^{-1}$.

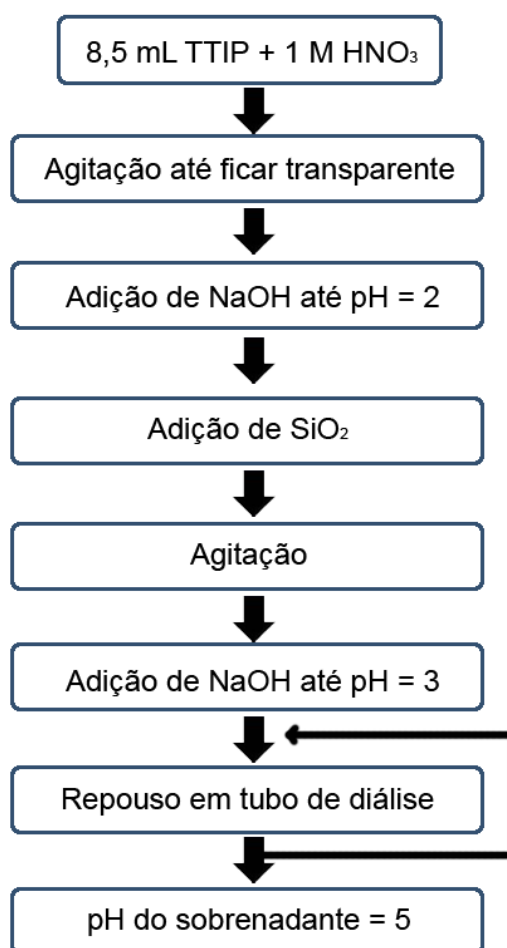


Figura 4: Sequência de etapas da metodologia de síntese utilizada para a obtenção de nanopartículas de TiO_2 recobertas em micropartículas de SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, com % em massa de TiO_2 de 20%.

O RFLF consistiu de um tubo de borossilicato de diâmetro interno de 50 mm e um tubo de quartzo concêntrico, de diâmetro externo de 30 mm, no interior do qual uma lâmpada germicida UVC 75 W (TUV36 4P T5 HO Philips) se encontrava posicionada concentricamente, com uma altura total de 850 mm, resultando em um volume anular irradiado de aproximadamente 1 L (Diniz et al., 2021). Este reator é pertencente à Ecoplas Equipamentos Industriais Ltda. (projeto PIPE/FAPESP 2016/00953-6) e foi operado em todos os testes com $Q = 24 \text{ L min}^{-1}$ e $G_s = 0.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Uma fotografia do RFLF e de sua unidade de operação estão mostrados na Figura 5. O reator conta com um reservatório de sólidos, uma rosca de transporte que os alimenta com G_s constante à porção irradiada do reator e um ciclone para captação e recirculação dos sólidos. A vazão de alimentação do reator foi ajustada com o auxílio de um rotâmetro TRV-310-B (Tecnofluid). Durante toda a duração do experimento, a umidade relativa do ar alimentando ao reator foi monitorada por um termo higrômetro ITHT2210 (Instrutemp) e mantida constante com o auxílio de um ramal acoplado a um borbulhador de água. A concentração de poluente na entrada do reator foi controlada por um ramal acoplado a um borbulhador contendo o COV em fase líquida, sendo o frasco mergulhado em um banho termostático de recirculação de água TE-2005 (Technal) a 5 °C. A vazão de ar que passava pelo ramal com borbulhador de COV foi controlada na região dos mL min^{-1} com o auxílio de um *flow meter* FMA-A2305, de modo a manter esta vazão constante enquanto um experimento era realizado. A vazão do ramal de umidificação não foi medida, sendo ajustada somente de modo a manter a umidade de todos os experimentos entre 45% e 55%.



Figura 5: Fotografia do reator e sua unidade de contaminação do ar e direcionamento ao reator fotocatalítico de leito fluidizado.

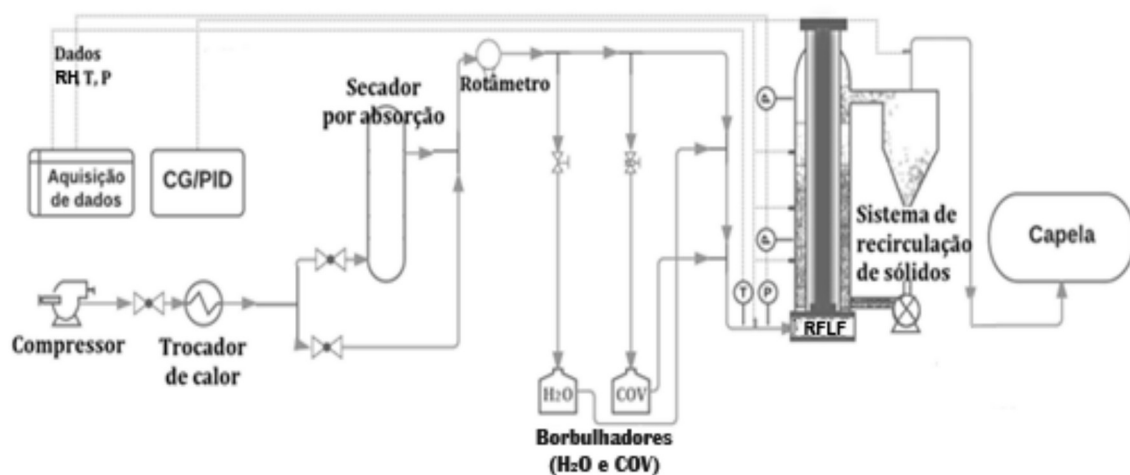


Figura 6 – Unidade experimental montada no laboratório de pesquisas do Grupo AdOx-CESQ/PQI-EPUSP.

Em todos os experimentos, a lâmpada UVC só foi acionada posteriormente ao estabelecimento de um estado estacionário de todas as variáveis monitoradas no processo, que estão descritas na Tabela 4. O estabelecimento do estado estacionário entre a saída (C) e entrada (C_0) indicou a saturação dos sítios de adsorção do

fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Por sua vez, a estabilização do valor da queda de pressão do no reator, ΔP , indicou equilíbrio nas taxas de alimentação e arraste de sólidos no reator na porção irradiada do RFLF, sendo a fração volumétrica de sólidos na porção irradiada do reator, ε_s , dada pelas Equações 14 e 15, em que h é a altura do reator e g , a constante gravitacional. As pressões da parte inferior e superior do leito irradiado foram obtidas por medidores BMP180 (Bosch).

$$\Delta P_{\text{leito}} = \Delta P_{\text{reator com sólidos}} - \Delta P_{\text{reator vazio}} \quad \text{Eq. 14}$$

$$\varepsilon_s = \frac{1}{\rho_p - \rho_g} \frac{\Delta P_{\text{leito}}}{gh} \quad \text{Eq. 15}$$

Tabela 4: Variáveis monitoradas no decorrer dos experimentos.

Variável	Símbolo	Unidades	Frequência de coleta
Vazão	Q	L min^{-1}	Constante
Conc. de entrada	C_0	ppmv	2 a 7 min (retenção na coluna)
Conc. de saída	C	ppmv	2 a 7 min (retenção na coluna)
Umidade relativa	RH	%	Constante
Queda de pressão	ΔP	Pa	Constante

7.4. Medida da concentração do COV:

Os experimentos foram realizados em ciclos de coleta da entrada e da saída do reator. A coleta de amostras de ar do reator foi feita com o auxílio de uma bomba peristáltica de baixa vazão, que direcionava uma pequena parte da vazão de entrada ou de saída do reator (*ca.* 100 mL min^{-1}) para um relé de válvulas, MSU-8V4S-RS48 (Meta), que foi programado para alternar a coleta entre entrada e saída. Os experimentos foram programados para coletar 2 amostras de entrada seguida por 4 amostras de saídas do reator. O experimento só foi considerado concluído após 3 ciclos de coleta revelarem concentrações médias na entrada e na saída do reator estáveis, revelando uma diferença que representava a degradação de estado estacionário. As amostras de gás foram quantificadas em um cromatógrafo gasoso GC-PID/TID (Meta). A Figura 5 mostra o cromatógrafo e o relé de válvulas que coletam e quantificam as amostras de gás do reator. As condições de operação do cromatógrafo estão mostradas na Tabela 5.



Figura 6: Fotografias do relé de válvulas MSU-8V4S-RS48 e do cromatógrafo GC-PID/TID.

Tabela 5: Parâmetros de operação do cromatógrafo gasoso.

Forno	Injetor	Detector	Coluna
$T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ sem rampa	Volume de loop (μL)	98	RTX-Volátiles 30 m, 0,32 mm d.i., 2,0 μm espessura (Restek)
	Pressão (kgf pol^{-2})	4	
	Gás de arraste	N_2	
		Fotoionização com $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	

As curvas de calibração do GC-PID/TID para a medição da concentração dos poluentes nas amostras de ar foram feitas pelo aluno de Doutorado Leonardo Diniz, que coorientou o andamento deste estudo, e foram utilizadas no trabalho aqui apresentado. A Tabela 6 mostra os limites de quantificação e detecção obtidos para cada um dos poluentes estudados neste trabalho.

Tabela 6: Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos diferentes poluentes utilizados nos ensaios.

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

7.5.

Ensaio de degradação fotocatalítica:

Todos os ensaios com radiação UV e fotocatalisador foram realizados fixando-se $Q = 23,8 \text{ L min}^{-1}$ e a velocidade máxima de alimentação da rosca de recirculação de sólidos $G_s = 0,8 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nestes ensaios, o reservatório do reator foi inicialmente preenchido com uma massa de sólidos de 200 g, o suficiente para que ao longo de todos os ensaios não faltasse massa no sistema devido às perdas pelo arraste dos sólidos perdidos no ciclone. Nesses ensaios, a concentração de entrada do reator, C_0 , foi variada de modo a atender a coleta dos dados inicialmente planejados neste projeto de pesquisa.

7.6.

Modelagem cinética:

Um ajuste de constantes cinéticas foi feito por regressão não linear utilizando-se rotina *lsqnonlin* com algoritmo Levenberg-Marquardt, de modo a minimizar o resíduo entre as previsões de conversão obtidas por um 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 (Alberici e Jardim, 1991). O modelo é representado pelas Equações 16 e 17, em que r_m representa a taxa de reação em $\text{mg g}_{\text{catalisador}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, sendo Q informado em $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ e C nas quais Q é a vazão de ar $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$, C a concentração de COV em mg m^{-3} , m a massa de partículas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, r_m a taxa de reação em base mássica em $\text{mg g}_{\text{catalisador}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, k e K_a as constantes cinéticas das etapas de reação superficial e adsorção, respectivamente.

$$Q \frac{dC}{dm} = r_m \quad \text{Eq. 16}$$

$$r_m = \frac{k K_a C}{1 + K_a C} \quad \text{Eq. 17}$$

8. Resultados e discussões

8.1. Resumo de resultados apresentados na primeira fase deste projeto:

Com o intuito de contextualizar os resultados apresentados nas seções a seguir, um breve sumário do conjunto de resultados apresentados na primeira fase deste projeto de Iniciação Científica é aqui apresentado.

A Tabela 7 resume as características dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ utilizados nos experimentos de fotocatalise no reator de leito fluidizado. Os resultados de caracterização mostraram que o material sintetizado resultou em partículas de SiO_2 recobertas com nanopartículas fotoativas de TiO_2 na fase anatase, portanto fotoativa para fótons com comprimento de onda inferior a 390 nm (Alberici e Jardim, 1997). Além disso, área superficial específica do catalisador revelou valor elevado de $430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ após o procedimento de síntese, próximo aos $460 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ do suporte original de SiO_2 . Por último e não menos importante, a análise da distribuição de tamanhos das partículas mostrou valores na região de 40 a 200 μm , com distribuição bastante similar ao das partículas sintetizadas em Diniz *et al.* (2021), atendendo ao objetivo deste trabalho de reproduzir as condições experimentais utilizadas naquele estudo.

Tabela 7: Resultados de caracterização obtida para o fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com 20% em massa de TiO_2 , utilizado nos experimentos de tratamento de este projeto.

Propriedade	Valor	Metodologia
Fase cristalina	98% Anatase: 2% Rutilo	Difração de Raios-X em um Miniflex (Rigaku)
Área superficial específica	$430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Adsorção de N_2 em um 100E (Quantacrome)
Tamanho de partícula	40-200 μm , com $d_{[3,2]} = 59 \mu\text{m}$	Espalhamento Estático de Luz em um Mastersizer MSX17 (Malvern)

Além disso, os experimentos da primeira fase revelaram que os quatro dos COV aqui estudados foram inertes à exposição apenas à radiação UV da lâmpada no reator, nomeadamente *n*-hexano, *n*-pentano, tolueno e benzeno. Especificamente para o caso da butanona, uma pequena atividade foi observada, com a concentração do gás na saída do reator sendo 5% menor do que na entrada quando tempo de residência era de 5,4 s, duas vezes superior do que aqueles utilizados nos experimentos de fotocatalise, de 2,7 s.

Portanto, é possível afirmar que para nenhum dos COV estudados a reatividade devido apenas à radiação UV da lâmpada foi relevante nos experimentos de fotocatalise.

Ademais, os ensaios de degradação fotocatalítica do *n*-hexano, *n*-pentano, tolueno e benzeno foram realizados com sucesso. A partir dos dados obtidos de concentração de entrada, C_0 , e de concentração de saída, C , do RFLF para esses poluentes, calculou-se a conversão, X , obtida para cada poluente em estado estacionário, utilizando-se a Equação 18. O conjunto de todos os dados de degradação fotocatalítica obtidos na primeira fase deste projeto está mostrado na Tabela 8. Mais pontos experimentais foram avaliados nesta segunda e fase e seguem apresentados nesta seção, junto a uma discussão e conclusões derivadas dos dados coletados.

$$X = 1 - \frac{C}{C_0} \quad \text{Eq. 18}$$

Tabela 8: Conjunto de resultados de conversão, X , em função da concentração de entrada, C_0 , no reator, apresentados na primeira fase deste projeto.

N-hexano		Benzeno	
C_0 média (ppmv)	X (%)	C_0 média (ppmv)	X (%)
2,4	42,8%	2,8	52,0%
12,0	26,0%	9,6	32,9%
22,8	15,9%	32,1	15,9%
61,4	12,4%	41,2	10,5%
91,7	7,6%	59,8	4,0%
N-pentano		Tolueno	
C_0 média (ppmv)	X (%)	C_0 média (ppmv)	X (%)
7,1	10,6%	4,9	67,2%
14,3	8,6%	7,4	45,5%
48,3	6,2%	19,9	35,2%
85,3	5,4%	32,3	21,6%
103,4	5,5%	52,5	9,8%

Por fim, os dados obtidos no RFLF na primeira fase do projeto foram insuficientes para avaliar a capacidade de degradação da butanona no reator, uma vez que o longo tempo necessário para que se estabelecesse um regime estacionário de adsorção entre ela e o fotocatalisador levaram uma elevada perda deste material por atrito e arraste antes que o experimento pudesse ser concluído. Nesta segunda fase do projeto, um experimento de degradação da butanona foi realizado com sucesso e segue apresentado.

8.2. Dados de degradação de n-hexano, n-pentano, benzeno e tolueno na segunda fase do projeto:

No procedimento de coleta de dados de todos esses ensaios, primeiramente o reservatório de sólidos do reator foi preenchido com cerca de 200 g de fotocatalisador. A rosca transportadora de sólidos foi acionada, de modo a manter um fluxo de recirculação de sólidos constante $G_s = 0,8 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Em seguida, o compressor foi acionado e a vazão total de ar, Q , ajustada para $23,8 \text{ L min}^{-1}$ com o auxílio do rotâmetro. Neste momento, aguardou-se até se estabelecer um estado estacionário em que ΔP (Equação 14) fosse constante, indicando concentração de sólidos constante na parte irradiada do reator. A umidade relativa, RH , também foi controlada para permanecer na faixa entre 45% e 55% durante todo o ensaio. A Figura 7 mostra um exemplo de monitoramento de ΔP e RH ao longo de um experimento com duração aproximada de 2 horas de recirculação dos sólidos.

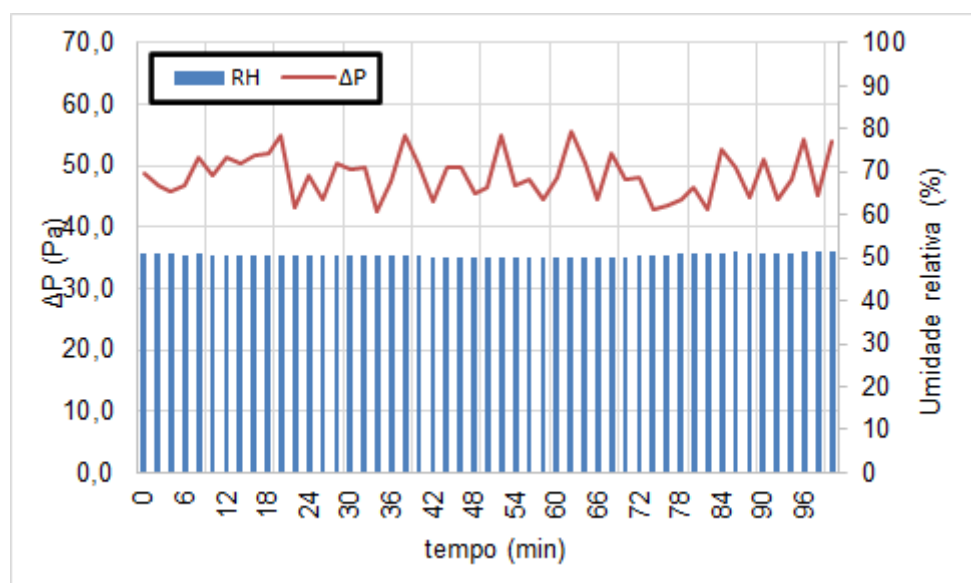


Figura 7: Acompanhamento de ΔP e RH durante toda a progressão de um experimento de fotocatalise.

Estabelecido o regime estacionário de ΔP e RH , acionou-se um ramal com vazão constante de ar pelo borbulhador de COV, e iniciou-se a medida cíclica das concentrações de entrada e saída do reator. A lâmpada UV do reator só foi acionada assim que foi possível observar que a concentração de saída C do reator era próxima da

concentração de entrada C_0 . Em nenhum dos casos estudados foi observada diferença relevante entre C e C_0 com a lâmpada desligada, isto é, com TiO_2 e sem radiação UV.

Assim como realizado na primeira fase deste projeto, a degradação de cada COV foi avaliada individualmente para 5 concentrações de entrada (C_0) diferentes, totalizando 20 experimentos. Estes resultados estão mostrados nas Figuras 8A a 8D, para o *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno e tolueno, respectivamente. Para melhor clareza na apresentação dos resultados, as figuras apresentam as medidas de concentração dos poluentes tomadas com a lâmpada UV acionada e apenas depois de estabelecido um estado estacionário da concentração de saída do poluente. Além disso, para que os dados relativos a um mesmo poluente pudessem compartilhar uma mesma escala, todos os valores foram divididos pela concentração de entrada média em cada experimento, e estão mostrados na forma C/C_0 vs. tempo. Os dados representam sequências de 2 coletas da concentração de entrada (marcadas com E) e 4 coletas da concentração de saída (marcadas com S).

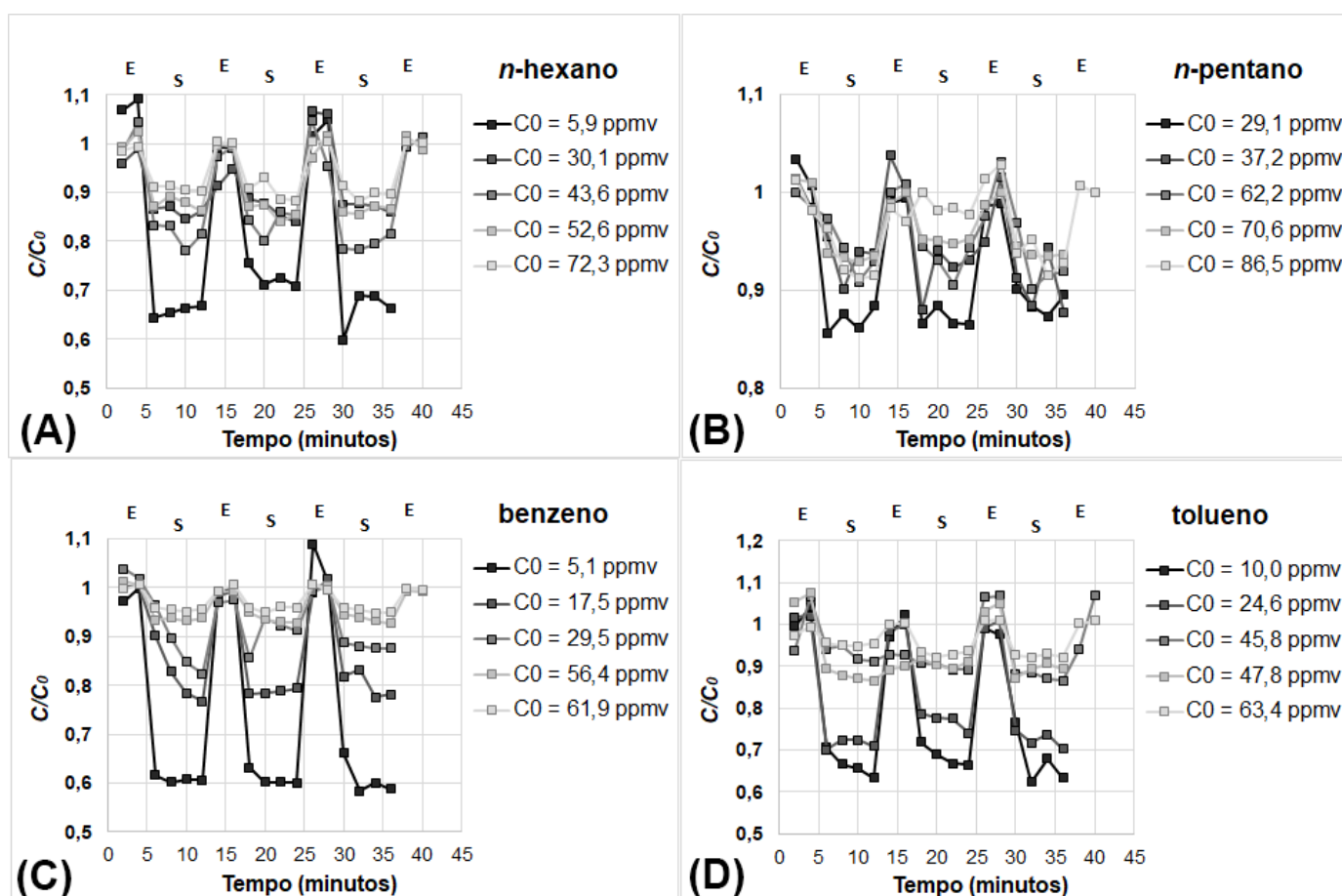


Figura 8: Degradação fotocatalítica dos vários COV aqui estudados em diferentes C_0 no RFLF com $Q = 23,8 \text{ L min}^{-1}$ e $G_s = 0,8 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nestes gráficos: (■) representam as concentrações medidas, os pontos sinalizados com E representam as concentrações de entrada do reator e S as de saída, todas divididas pela

média de C_0 do experimento; (A) dados para o *n*-hexano, (B) dados para o *n*-pentano, (C) dados para o benzeno e (D) dados para tolueno.

Os resultados demonstram, de maneira geral, uma maior conversão nos experimentos realizados com menores C_0 , efeito associado à maior disponibilidade de sítios de TiO_2 para reação fotocatalítica. Os valores de C_0 utilizados nestes experimentos foram escolhidos de modo a cobrir de maneira detalhada a região de 1 a 100 ppmv de concentração na corrente a ser tratada. Assim, a junção dos dados obtidos nas duas fases do projeto totaliza 10 pontos experimentais de C_0 para cada um dos desses quatro poluentes. É importante mencionar que, para o caso das degradações fotocatalíticas de benzeno e tolueno, é conhecida a ocorrência da adsorção irreversível de espécies intermediárias na superfície do catalisador, resultando na mudança da coloração do catalisador de branco para amarelado (Alberici e Jardim, 1997; Krichevskaya *et al.*, 2017). No entanto, ao fim de todos os experimentos aqui realizados com esses poluentes, com duração aproximada de 1 hora com a lâmpada UV acionada, não foi possível notar nem mudança na coloração do fotocatalisador. Também não foi possível notar diminuição sistemática da degradação no estado estacionário para a remoção de tolueno e benzeno, como revelam as Figuras 8-C e 8-D. Isto provavelmente deveu-se ao fato de o reservatório do reator possuir sólidos o suficiente para que este efeito não fosse pronunciado no decorrer do experimento. Independentemente disto, após qualquer experimento envolvendo um destes compostos aromáticos, todo o fotocatalisador presente no reator e reservatório passou por tratamento térmico a 450 °C e 1 hora em mufla, capaz de eliminar espécies adsorvidas na superfície (Prieto *et al.*, 2007).

A partir dos dados da Figura 8, calculou-se a conversão média, X , obtida para cada poluente em cada condição C_0 no estado estacionário, utilizando-se a Equação 16. Estes dados estão mostrados na Tabela 9, nela foram também adicionados os erros experimentais associados à variabilidade dos dados mostrados na Figura 8. Uma discussão destes resultados do ponto de vista comparativo entre os diferentes COV segue apresentada na próxima seção, uma vez que nela os dados da Tabela 9 são compilados junto aos dados da Tabela 8, possibilitando uma conclusão geral de todos os dados de degradação fotocatalítica no RFLF obtidos neste projeto de iniciação científica.

Tabela 9: Conjunto de resultados de conversão, X , em função da concentração de entrada, C_0 , no reator, obtidos nesta segunda fase do projeto.

N-hexano		Benzeno	
C_0 média (ppmv)	X (%)	C_0 média (ppmv)	X (%)
5,9 ± 0,4	31,4 ± 3,3%	5,1 ± 0,3	39,1 ± 2,1%
30,1 ± 1,7	13,4 ± 1,4%	17,5 ± 0,3	19,6 ± 3,5%
43,6 ± 1,4	17,8 ± 3,0%	29,5 ± 0,8	11,0 ± 4,0%
52,6 ± 0,9	13,8 ± 1,2%	56,4 ± 0,5	6,4 ± 0,7%
72,3 ± 0,5	9,8 ± 1,3%	61,9 ± 0,4	4,5 ± 0,5%
N-pentano		Tolueno	
C_0 média (ppmv)	X (%)	C_0 média (ppmv)	X (%)
29,1 ± 0,5	9,9 ± 1,2%	10,0 ± 0,3	32,5 ± 4,1%
37,2 ± 1,1	8,1 ± 2,7%	24,6 ± 0,5	26,4 ± 3,0%
62,2 ± 1,2	6,5 ± 2,4%	45,8 ± 3,3	9,8 ± 2,6%
70,6 ± 0,8	6,2 ± 0,8%	47,8 ± 3,9	10,8 ± 1,7%
86,5 ± 1,8	5,1 ± 3,2%	63,4 ± 0,8	6,4 ± 1,3%

8.3. Modelagem cinética dos dados de degradação fotocatalítica no RFLF:

O modelo ao qual os dados das Tabelas 8 e 9 foi ajustado consistiu na combinação de um modelo de escoamento *plug-flow* (PFR) no reator, junto a um modelo cinético de adsorção reação, do tipo Langmuir-Hinshelwood, representados pelas Equações 16 e 17, respectivamente. É importante salientar que m se refere à massa de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ na porção irradiada do reator, e que foi obtida a partir de ε calculado pela Equação 15 e a queda de pressão ΔP medida no reator. Para as condições de operação estabelecidas, esta massa é em torno de 3 g na porção irradiada do reator. O ajuste das constantes cinéticas foi feito por regressão não linear de modo a minimizar o resíduo entre as previsões de conversão obtidas pelo modelo e os resultados experimentais, como detalhado na seção de metodologia.

O resultado do ajuste do conjunto de 10 pontos experimentais de C_0 avaliados para os quatro diferentes COV neste projeto segue apresentado nas Figuras 9A a 9D, respectivamente para *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno e tolueno.

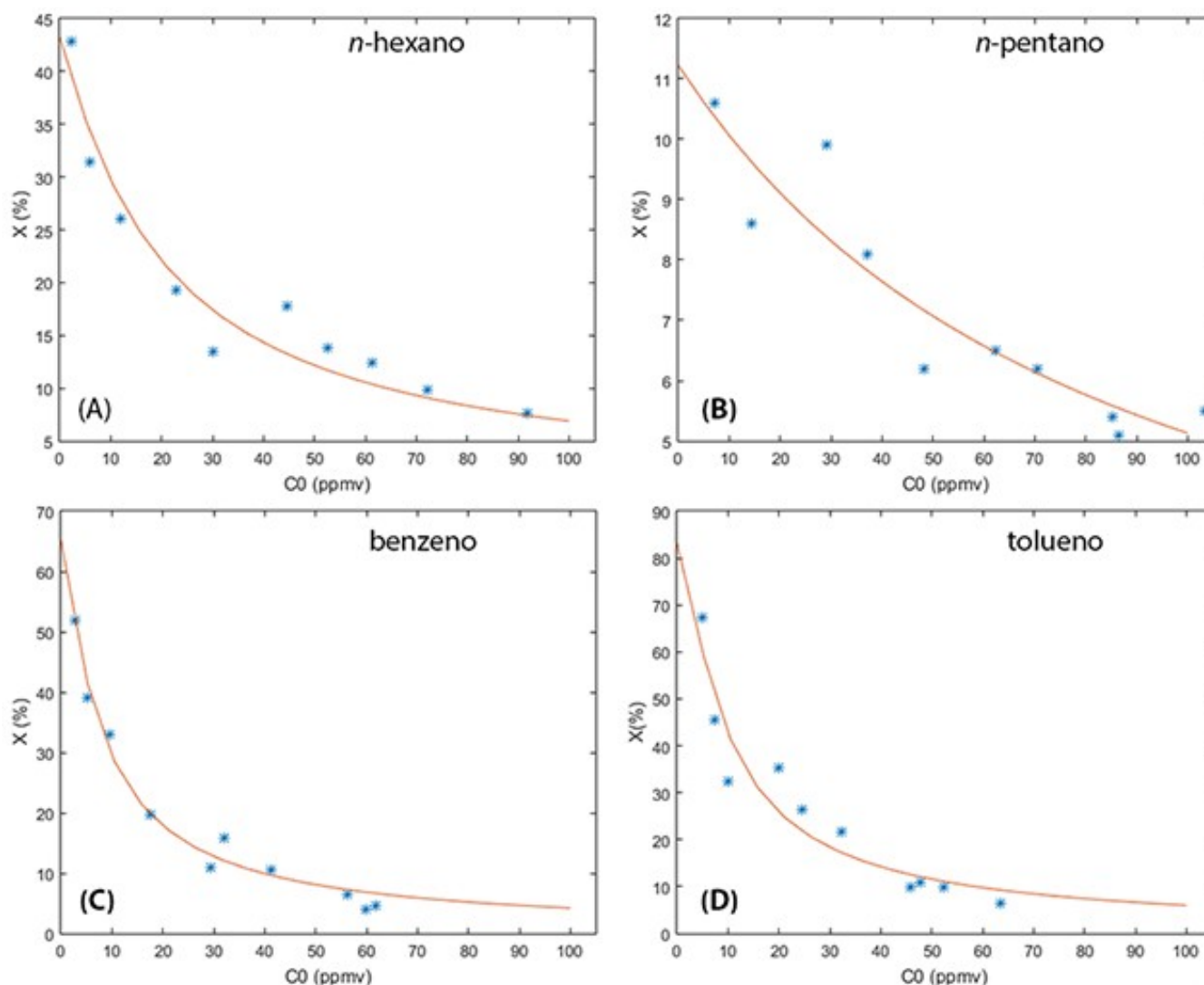


Figura 9: Conversões obtidas para (A) *n*-hexano, (B) *n*-pentano, (C) benzeno e (D) tolueno no RFLF com $Q = 23,8 \text{ L min}^{-1}$ e $G_s = 0.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (*), e curva do modelo ajustada por regressão não-linear para os dados experimentais (—).

Do conjunto de resultados mostrado na Figura 9, é possível notar imediatamente que o processo fotocatalítico no RFLF foi consideravelmente menos eficiente para a degradação do *n*-pentano (Figura 9B), atingindo no máximo 10,6% de degradação do poluente no reator para uma concentração inferior a 10 ppmv de concentração de entrada, enquanto que para os mesmos níveis de concentração de entrada é possível observar conversões de 30 a 50% para *n*-hexano e benzeno e 40 a 70% para o tolueno. Uma discussão mais detalhada a respeito da cinética de degradação e adsorção de cada um desses poluentes pode ser feita a partir das constantes deduzidas para cada um dos casos, mostradas na Tabela 10.

Tabela 10: Constantes cinéticas de reação de superfície e de adsorção do poluente obtidas para a oxidação em fotocatalisador TiO₂/SiO₂, com 20% de TiO₂, para os quatro poluentes estudados.

TiO ₂ /SiO ₂ 20% TiO ₂	<i>n</i> -Hexano	<i>n</i> -Pentano	Benzeno	Tolueno
<i>k</i> (mg g_{catalisador}⁻¹ h⁻¹)	13,7	13,4	6,91	11,5
<i>K_a</i> (m³ mg⁻¹)	0,0204	0,00439	0,0752	0,0760

Os resultados de conversão mostraram que, do ponto de vista da cinética de reação de superfície, *k*, *n*-hexano, *n*-pentano e tolueno possuem velocidades de reação próximas e em torno de duas vezes superior à do benzeno. No entanto, do ponto de vista da Com relação à comparação entre *n*-hexano e *n*-pentano, este resultado concorda com o que fora observado por Boulamanti e Philippopoulos (2009) em reator de prato plano utilizando TiO₂ P25. No entanto, do ponto de vista da cinética de adsorção das espécies na superfície do fotocatalisador, *K_a*, os resultados revelaram níveis equivalentes para benzeno e tolueno, 4 vezes superiores a *K_a* para o *n*-hexano e quase 20 vezes superior a *K_a* para o *n*-pentano. Do ponto de vista da cinética global de cada poluente em toda a região de 1 a 100 ppmv, o resultado pode ser visto na Figura 10. Com concentrações baixas de entrada do reator, *C₀* < 10 ppmv, a etapa de adsorção limitou o processo de fotocatalise, e uma grande influência de *K_a* foi observada, sendo a eficiência do reator para a degradação dos COV, na ordem tolueno > benzeno > *n*-hexano > *n*-pentano. Para *C₀* entre 10 e 70 ppmv, um efeito combinado das constantes cinéticas de adsorção e de reação de superfície foi observado, sendo a ordem de eficiência global do reator alterada para tolueno > *n*-hexano > benzeno > *n*-pentano em um primeiro momento, e tolueno ≅ *n*-hexano > benzeno > *n*-pentano. Já para *C₀* > 70 ppmv, a cinética global da reação fica limitada pela quantidade de sítios de TiO₂ disponíveis para a reação de fotocatalise, *K_a* passa a ter pouca influência no processo, e o tempo de residência do processo torna-se insuficiente para que conversões superiores a 15% sejam observadas.

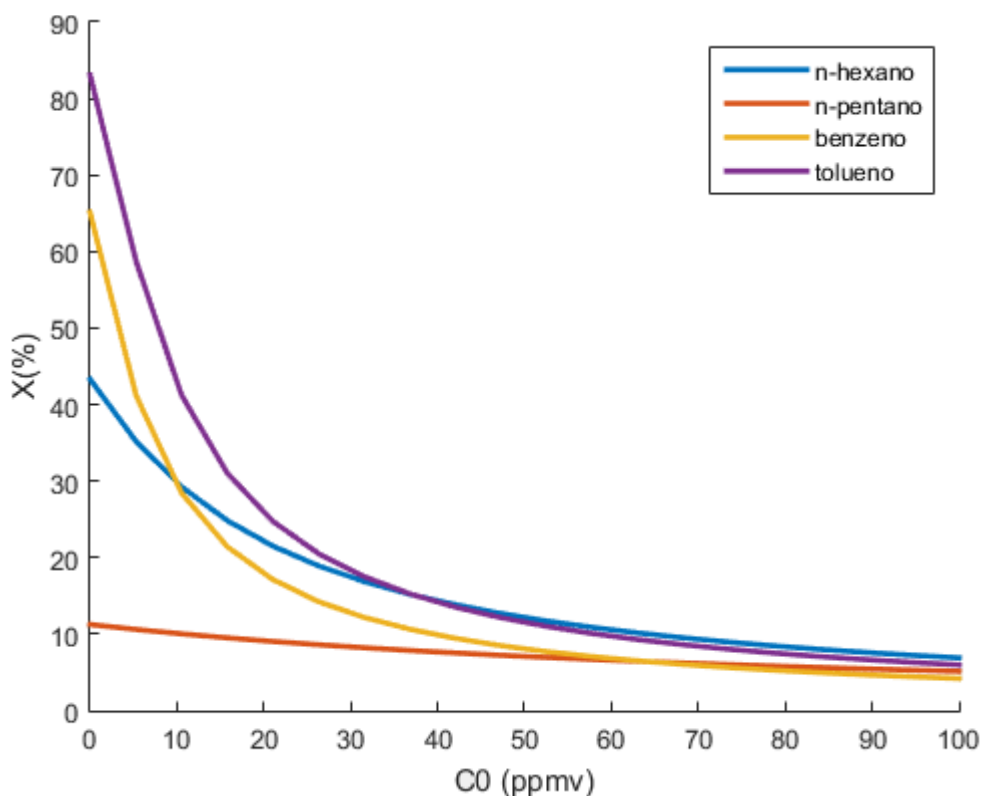


Figura 10: Conversões calculadas pelo modelo PFR com cinética Langmuir-Hinshelwood para (—) n-hexano, (—) n-pentano, (—) benzeno e (—) tolueno no RFLF com $Q = 23,8 \text{ L min}^{-1}$ e $G_s = 0,8 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Os resultados mostraram que houve um favorecimento da adsorção nos sítios das espécies aromáticas nos sítios Ti-OH, seguido pela espécie de cadeia mais longa (hexano) e, por fim, a de cadeia menor (pentano). 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). Com relação à comparação da degradação entre as duas espécies aromáticas, os resultados aqui obtidos sugeriram afinidades de adsorção similares no fotocatalisador, mas uma reatividade consideravelmente maior do tolueno. Tanto Mahmood *et al.* (2021) quanto Korologos *et al.* (2012) concordam que a maior reatividade do tolueno na fotocatalise está à maior reatividade do hidrogênio do grupo metil. Ademais, Korologos *et al.* (2012) mostraram que apesar do tolueno apresentar cinética de oxidação superior à do benzeno, há maior dificuldade em sua conversão completa a CO_2 (mineralização) em relação à do benzeno, resultando em mais espécies intermediárias adsorvidas de maneira irreversível na superfície do TiO_2 , que não puderam ser detectadas pelos aparatos experimentais utilizadas neste trabalho.

Como já mencionado, foi possível observar dos resultados obtidos na primeira fase deste projeto a impossibilidade de se realizar diversos experimentos com a butanona, uma vez que o longo tempo necessário para que se atinja equilíbrio de adsorção levou a uma excessiva perda de sólidos pelo leito fluidizado em alta velocidade. Nesta segunda fase do projeto, reservou-se uma quantidade de 200 g de fotocatalisador para a realização de um experimento com a butanona em uma concentração de entrada comparável à dos outros COV estudados. A Figura 11 mostra a progressão temporal deste experimento, com $C_0 = 18$ ppmv.

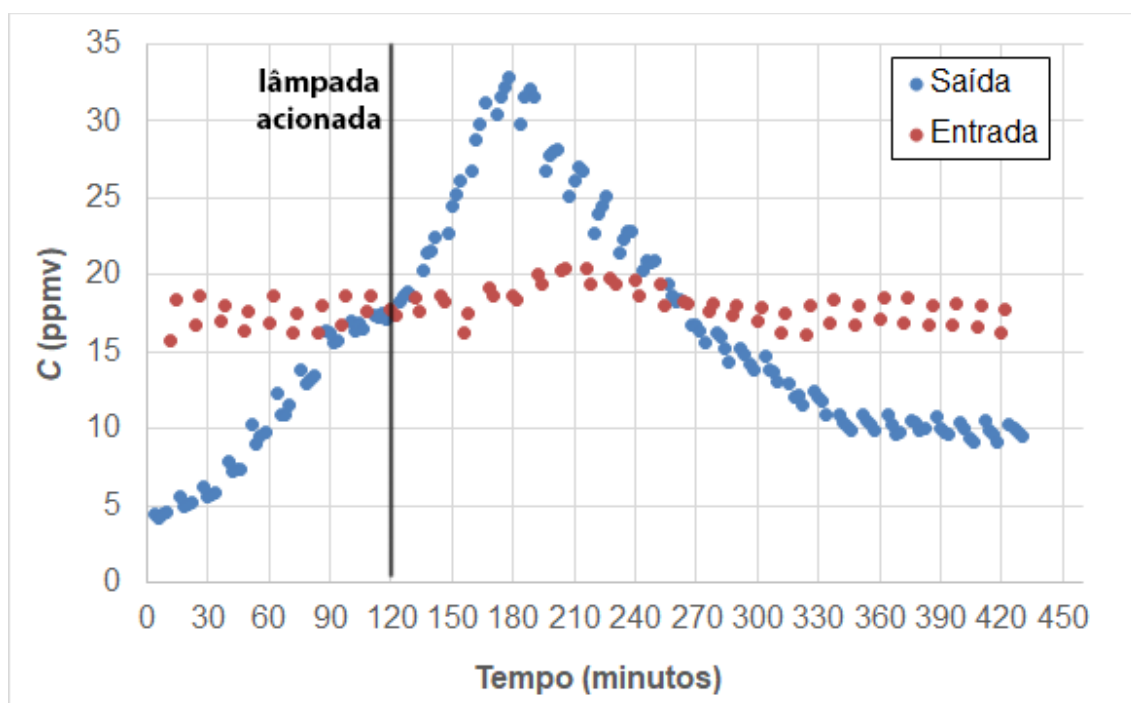


Figura 11: Progressão temporal do experimento de degradação da butanona com $C_0 = 18$ ppmv, $Q = 23,8 \text{ L min}^{-1}$ e $G_s = 0,8 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. em que (•) concentração de saída, (•) concentração de entrada.

É possível notar da Figura 11 que neste experimento, somente a etapa de equilíbrio de adsorção, antes do acionamento da lâmpada UV, tomou um tempo de operação de 2 horas, em contraste com um tempo de 20 a 30 minutos observado para os outros poluentes. Assim que a lâmpada é acionada, uma longa etapa de dessorção devido ao aumento de temperatura no reator se inicia, fazendo-se necessário um tempo total de mais de 6 horas de experimento para que um estado estacionário fosse reestabelecido. O tempo total do experimento, para que uma conversão final média

pudesse ser estabelecida, foi de 7 horas. Ao final do experimento, a massa remanescente de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ no reator foi recolhida e pesada, restando 108,7 g. Portanto, apenas para a realização desse experimento, foram perdidos 91,3 g de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, em contraste com aproximadamente 10 a 15 g que são perdidas na conclusão de cada experimento realizado com os outros COV.

Do estado estacionário final obtido no experimento, foi possível concluir que a conversão, X , da butanona alimentada no reator foi de 43,5% para $C_0 = 18$ ppmv. De acordo com os modelos ilustrados na Figura 10, as X para esta concentração de entrada para *n*-hexano, *n*-pentano, benzeno e tolueno seriam de aproximadamente 25%, 10%, 20% e 35%. Neste sentido, pode-se concluir que a butanona é o COV mais facilmente eliminado pelo processo fotocatalítico dentre os cinco poluentes estudados. A maior degradação da butanona provavelmente está associada à sua alta afinidade de adsorção com os grupos Ti-OH das nanopartículas de TiO_2 no fotocatalisador suportado.

9. Conclusões finais e cumprimento do planejamento inicial

Este projeto de Iniciação científica foi executado em 7 meses, seguindo o cronograma mostrado na Tabela 10.

Tabela 10: Cronograma mensal de atividades do projeto de pesquisa.

Atividade	Mês (2021)						
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
ETAPA A	X	X	X	X			
ETAPA B	X	X	X				
ETAPA C		X	X	X	X		
ETAPA D					X	X	
ETAPA E				X		X	X
ETAPA F					X		
ETAPA G							X

ETAPA A. Revisão e atualização da bibliografia relacionada; **ETAPA B.** Síntese dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; **ETAPA C.** Primeira batelada de experimentos; **ETAPA D.** Segunda batelada de experimentos; **ETAPA E.** Análise de resultados; **ETAPA F.** Relatório Parcial; **ETAPA G.** Relatório Final.

As Tabelas mostram, respectivamente, o planejamento experimental inicialmente submetido como proposta de projeto e o plano executado do projeto, no caso da segunda tabela já contendo os valores de C_0 que foram estudados no RFLF. É possível notar que o aluno foi capaz de cumprir quase que integralmente o planejamento inicialmente proposto, realizando com sucesso 41 dos 50 experimentos esperados. Os experimentos a serem realizados com a butanona não puderam ser realizados devido à dificuldade que este poluente causa na operação do processo do ponto de vista de perda do material fotocatalisador sintetizado pelo aluno, e outro tipo de processo, com o catalisador em leito por exemplo, teria que ser utilizado para um tratamento eficiente da mesma.

Tabela 11 – Matriz de experimentos a ser realizada no RFLF, mantendo-se $Q = 24 \text{ L min}^{-1}$ e $G_s = 0.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ em todos os experimentos.

Poluente	C_0 codificado								
	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
<i>n</i> -hexano	1	1	1	1	2	1	1	1	1
ciclohexano	1	1	1	1	2	1	1	1	1
butanona	1	1	1	1	2	1	1	1	1
benzeno	1	1	1	1	2	1	1	1	1
tolueno	1	1	1	1	2	1	1	1	1
TOTAL	50 experimentos								

Tabela 12: Matriz de experimentos a ser realizada no RFLF, mantendo-se $Q = 24 \text{ L min}^{-1}$ e $G_s = 0.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ em todos os experimentos.

Poluente	C_o (ppmv)									
	2,4	5,9	12,0	22,8	30,1	43,6	52,6	61,4	72,3	91,7
n-hexano	2,4	5,9	12,0	22,8	30,1	43,6	52,6	61,4	72,3	91,7
ciclohexano	7,1	14,3	29,1	37,2	48,3	62,2	70,6	85,3	86,5	103,4
butanona	17,7									
benzeno	2,8	5,1	9,6	17,5	29,5	32,1	41,2	56,3	59,8	61,9
tolueno	4,9	7,4	10	19,9	24,6	32,3	45,8	47,8	52,5	63,4
TOTAL	41 experimentos									

Do ponto de vista dos objetivos propostos, é possível afirmar que o aluno foi adequadamente treinado para a operação da unidade laboratorial e para o desenvolvimento de sua capacidade de análise crítica de maneira científica. Ademais, os dados coletados pelo aluno agora compõem uma base de dados do Grupo AdOx associada ao tratamento de COV por fotocatalise em leito fluidizado. Além disso, as constantes k e K_a deduzidas a partir dos dados coletados pelo aluno serão futuramente utilizadas para aplicação em um modelo fenomenológico holístico do RFLF, envolvendo a predição de ε (a exemplo daquela já publicada em Diniz *et al.*, 2021), uma estratégia de atenuação da cinética por limitação do campo de radiação com o aumento de ε , e um modelo de escoamento mais complexo que o PFR.

10. Referências

- ATKINSON, R. ; ASCHMA, S. Products of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons: Effect of NO₂ concentration. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 26, p. 929-944, 1994.
- 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.
- ALBERICI, R. M. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea. 112f. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP. 1996.
- ALBERICI, R. M. ; JARDIM W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 14, p. 55-68, 1997.
- BOULAMANTI, A. K. ; PHILLIPPOPOULOS, J. C. Photocatalytic degradation of C5-C7 alkanes in the gas-phase. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 3168-3174, 2009.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Plano Nacional de Implementação Brasil. Convenção de Estocolmo. Brasília, 2015.
- CHEN Y. ; WANG K. ; LOU L. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, v. 163, p. 281-287, 2004.
- DASHLIBORUN A. M., GHAREBAGH A. S., HAJAGHAZADEG M., KAKOOEI, H., 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.
- 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, p. 4242-4252, 2018.

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.

GUPTA S. M. ; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

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

JEONG, J. ; SEKIGUCHI, K. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources. *Chemosphere*, v. 57, p. 663-671, 2004.

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.

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

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.

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

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

LOPES, F. V. S. et al. Insights into UV-TiO₂ photocatalytic degradation of PCE for air decontamination systems. Chemical Engineering Journal, v. 204, p. 244-257, 2012.

MOULIS, F. ; KRYSA, J. Photocatalytic degradation of several VOCs (n-hexane, n-butyl acetate and toluene) on TiO₂ layer in a closed-loop reactor. Catalysis Today, v. 209, p. 153-158, 2013.

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.

MARTRA, G. ; COLUCCIA, S. ; MARCHESE, L. ; AUGUGLIARO, V. ; LODDO, V. ; PALMISANO, L. ; SCHIAVELLO, M. The role of H₂O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst: A FTIR study. Catalysis Today, v. 53, p. 695-702, 1999.

MATSUMOTO D. ; DINIZ L. A. ; TEIXEIRA A. C. S. C. Photocatalytic degradation of n-hexane in a circulating fluidized bed: kinetic modeling and experimental validation of a photocatalytic fluidized bed reactor for n-hexane degradation. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 36, p. 1561, 2020.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical purification of water and air. Wiley. Weinheim, Baden-Württemberg, Alemanha, 2003.

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.

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.

SÃO PAULO. Companhia Ambiental de Meio Ambiente (CETESB). Plano de Redução de Emissão de Fontes Estacionárias, São Paulo, 2014.

SERP, P. ; MACHADO, B. Nanostructured Carbon Materials for Catalysis. CPI Group, Croydon, Reino Unido, 2015.

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.

WELRICH, T. E. ; WINTERER, M. ; SEIFRIED, S. ; MAYERA, J. Structure of nanocrystalline anatase solved and refined from electron powder data. Acta Crystallographica Section A, v. A58, p. 308-315, 2002.

ZHANG, M. ; AN, T. ; FU, J. ; SHENG, G. ; WANG X. ; HU, X. ; DING, X. Photocatalytic degradation of mixed gaseous carbonyl compounds at low level on adsorptive TiO₂/SiO₂ photocatalyst using a fluidized bed reactor. Chemosphere, v. 64, p. 423-431, 2006.