

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS

Alexandre Rodrigues Tôres

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr, D.Sc.

Prof^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof. Roberto de Campos Giordano, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof^a. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D. Sc.

Prof. Geraldo Lippel Sant' Anna Jr., Dr. Ing.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2007

TÔRRES, ALEXANDRE RODRIGUES

Modelagem e Simulação de Reatores
Fotocatalíticos [Rio de Janeiro] 2007

XX, 296p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
D.Sc., Engenharia Química, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio
de Janeiro, COPPE

1. Modelagem matemática e simulação de reatores
2. Estimação de parâmetros cinéticos, de equilíbrio e de transporte
3. Fotocatálise heterogênea
4. Estratégia experimental

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*Dedico esta tese à Elaine, ao
Lucas e ao Antônio.*

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Prof. Evaristo e Prof^a. Márcia, por todo seu carinho e atenção na minha orientação em seus diversos aspectos.

Ao Sérgio e ao Eduardo pelo apoio, incentivo e paciência nas discussões.

Aos meus colegas do DEQA/FAT pelo apoio e pela oportunidade.

À UERJ pelo apoio e pela autorização do meu afastamento parcial durante o período que cursei as disciplinas, por intermédio do PROCAD.

Aos amigos do LMSCP, um abraço para todos os “*trogloditas*” que por lá passaram e deixaram suas marcas.

Aos colegas e funcionário do Laboratório de Controle de Poluição de Águas do PEQ/COPPE/UFRJ, pelo suporte e pelo empréstimo de equipamentos.

Ao PEQ, por proporcionar esta experiência e a fraterna convivência que sempre experimentei.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS

Alexandre Rodrigues Tôrres

Maio/2007

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr

Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Programa: Engenharia Química

Nesta tese, um reator anular fotocatalítico foi utilizado para testar uma abordagem experimental planejada, com o objetivo de modelar, estimar um número significativo de parâmetros e simular o comportamento do sistema reacional. O estudo foi baseado na degradação do ácido fórmico sobre um filme de TiO_2 , usando radiação UV centrada em 254 nm. O modelo matemático foi construído de forma a permitir a simulação transiente e foi concebido em módulos. Cada um destes módulos foi testado e validado independentemente. O modelo completo reúne a informação da cinética de degradação, de adsorção no filme que reage, transporte de massa e os efeitos da luz UV. Atribuiu-se a taxa de degradação a soma das taxas de fotólise e degradação fotocatalítica. A metodologia testada alcançou bons resultados e ajudou a explicar o comportamento fluidodinâmico no reator anular construído. Neste aspecto em particular, a determinação do tempo de residência desempenhou um papel importante. A sensibilidade dos parâmetros e variáveis do simulador foi testada, fornecendo resultados interessantes. O método numérico utilizado para resolver o sistema de equações lineares, obtido da discretização das variáveis espaciais e usando aproximações lineares ou parabólicas dentro de cada segmento considerado, teve um bom desempenho.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MODELING AND SIMULATION OF PHOTOCATALYTIC REACTORS

Alexandre Rodrigues Tôres

May/2007

Advisors: Evaristo Chalbaud Biscaia Junior
Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Department: Chemical Engineering

In this thesis, an annular photocatalytic reactor was used for testing a planned experimental approach with the aim of modeling; estimating a significant number of parameters and simulating the behavior of the reactant system. This study was based on the degradation of formic acid on a thin film of TiO_2 , using UV radiation with a strong peak centered in 254 nm. The mathematical model was built in the way to permit a transient simulation and it was concept in modules. Each of these modules was independently tested and validate. The complete model joins kinetic degradation information, adsorption on the reactant film, mass transport, and UV light effects. The degradation rate was evaluated like the sum of the photolysis and photocatalysis rates. The tested methodology achieves good results and helps to elucidate fluid dynamics behavior of the constructed annular reactor. In this particular issue, determination of residential time distribution had an important role. The parameters and variables sensibility was tested using the simulator with some interesting results. The numerical method used to solve the differential equation system, resulting of the discretizing the space variables and using linear or parabolic approximations into the segment considered, had a good performance.

Índice do texto

INTRODUÇÃO	1
MOTIVAÇÃO	1
RELEVÂNCIA DO TRABALHO	1
OBJETIVOS.....	2
<i>Objetivos Gerais</i>	2
<i>Objetivos Específicos</i>	2
ORGANIZAÇÃO DA TESE	3
1 FOTOCATÁLISE E O TRATAMENTO DE EFLUENTES	5
1.1 O FENÔMENO DA FOTOCATÁLISE.....	5
1.1.1 <i>Fotocatálise como POA</i>	13
1.1.2 <i>Fotocatálise e o Meio-Ambiente</i>	14
1.1.3 <i>Os Fotocatalisadores</i>	15
1.1.3.1 Dióxido de titânio	18
1.1.4 <i>Desativação de fotocatalisadores</i>	19
1.1.5 <i>A Fotólise e a Fotocatálise</i>	22
1.1.6 <i>Oxidação</i>	22
1.1.7 <i>Redução</i>	23
1.2 APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE AO TRATAMENTO DE EFLUENTES	23
1.3 OS REATORES FOTOCATALÍTICOS	24
1.3.1 <i>Classificação dos Reatores Fotocatalíticos</i>	24
1.3.2 <i>Modelagem de Reatores Fotocatalíticos</i>	77
2 ESTRATÉGIA DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO	82
2.1 ESTABELECIMENTO DA ESTRATÉGIA	83
2.2 MOLÉCULA TESTE.....	85
2.2.1 <i>O ácido fórmico</i>	85
2.2.1.1 O ácido fórmico como molécula teste.....	86
2.2.1.2 Ácido fórmico como produto de degradação	93
2.3 PLANO DE EXPERIMENTAÇÃO	97
2.4 REATORES CONSTRUÍDOS	101
2.4.1 <i>Escolha da configuração – Reator Anular</i>	101
2.4.2 <i>Dimensões do Reator Anular</i>	102
2.4.3 <i>RAFOT</i>	103
2.4.4 <i>RAFOTCAT</i>	103
2.4.4.1 Filme de TiO ₂ do RAFOTCAT.....	104
2.5 SISTEMAS DE CIRCULAÇÃO.....	106
2.5.1 <i>Para realização de ensaios de DTR</i>	106

2.5.2	<i>Para experimentos com reação</i>	108
2.6	METODOLOGIA GERAL ESTABELECIDA.....	111
3	ESTUDO DA ABSORÇÃO DE LUZ	112
3.1	LEI DE BEER-LAMBERT	112
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA FONTE DE LUZ	114
3.2.1	<i>Modelos de dispersão de luz</i>	115
3.2.2	<i>Metodologia e montagem experimental</i>	116
3.2.3	<i>Modelo para a fonte de emissão</i>	118
3.2.4	<i>Resultados – dispersão de luz</i>	119
3.2.4.1	Emissão – Medição direta na superfície.....	119
3.2.4.2	Emissão – Método de Blatchley.....	121
3.3	ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO UV EM SOLUÇÕES.....	125
3.3.1	<i>Medição da absorção de luz UV em soluções</i>	125
3.3.1.1	Metodologia e montagem experimental.....	128
3.3.1.2	Resultados – absortividade.....	129
3.3.2	<i>Avaliação do fluxo radiante com o modelo obtido</i>	134
3.4	REFLEXÃO DE LUZ UV	137
3.4.1	<i>Metodologia e montagem experimental</i>	138
3.4.2	<i>Resultados – reflexão de luz UV</i>	139
3.5	CONCLUSÕES PARCIAIS	139
4	ESTUDO DA ADSORÇÃO	141
4.1	ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA	141
4.2	MODELOS DE ADSORÇÃO	143
4.3	ADSORÇÃO E A FOTOCATÁLISE	144
4.4	ADSORÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO EM TiO ₂	146
4.5	METODOLOGIA DOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	146
4.5.1	<i>Adsorção em TiO₂ particulado</i>	146
4.5.2	<i>Adsorção em filme de TiO₂</i>	147
4.5.2.1	Placas circulares com filme de TiO ₂	147
4.5.2.2	Adsorção no filme do RAFOTCAT	147
4.6	RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	148
4.6.1	<i>Resultados de Adsorção em TiO₂ Particulado</i>	148
4.6.2	<i>Resultados de Adsorção em Filme de TiO₂</i>	152
4.6.2.1	Placas circulares com filme de TiO ₂	154
4.6.2.2	Adsorção no filme do RAFOTCAT	156
4.6.3	<i>Comparação entre o TiO₂ particulado e em filme</i>	158
4.7	CONCLUSÕES PARCIAIS	159
5	ESTUDO DA FOTÓLISE	162
5.1	FOTÓLISE DO ÁCIDO FÓRMICO	162
5.2	FOTÓLISE INDEPENDENTE	163

5.2.1	<i>Metodologia</i>	165
5.2.2	<i>Resultados</i>	166
5.2.3	<i>Efeito do oxigênio na fotólise independente</i>	167
5.2.4	<i>Exploração adicional dos resultados</i>	170
5.2.4.1	Cinética de 1ª ordem	170
5.2.4.2	Sensibilidade do modelo aos parâmetros l e n.....	171
5.3	FOTÓLISE NO RAFOT	173
5.3.1	<i>Metodologia</i>	173
5.3.2	<i>Resultados</i>	174
5.3.2.1	Efeito da concentração inicial	177
5.3.2.2	Efeito da vazão.....	177
5.3.2.3	Efeito da adição de ar.....	178
5.3.2.4	Estimação da constante cinética no RAFOT	179
5.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	185
6	ESTUDO DA FOTOCATÁLISE	188
6.1	FOTOCATÁLISE DO ÁCIDO FÓRMICO	188
6.2	REAÇÕES E MODELOS DE FOTOCATÁLISE	189
6.3	FOTOCATÁLISE INDEPENDENTE.....	190
6.3.1	<i>Metodologia</i>	190
6.3.2	<i>Resultados</i>	191
6.4	FOTOCATÁLISE NO RAFOTCAT.....	196
6.4.1	<i>Metodologia</i>	197
6.4.2	<i>Resultados e discussão</i>	197
6.4.2.1	Estimação dos parâmetros de transporte de massa.....	200
6.4.2.2	Validação com experimentos de Bispo Jr.	206
6.4.2.3	Validação com a Fotocatálise 09 – Iluminação intermitente.....	208
6.5	CONCLUSÕES PARCIAIS	209
7	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO REATOR FOTOCATALÍTICO	211
7.1	MODELOS ADOTADOS.....	211
7.1.1	<i>Dispersão de luz a partir da fonte</i>	211
7.1.2	<i>Absorção de luz pela solução</i>	211
7.1.3	<i>Adsorção</i>	212
7.1.4	<i>Cinética de fotólise</i>	212
7.1.5	<i>Cinética de fotocatalise</i>	212
7.1.6	<i>Transporte na interface líquido</i>	212
7.1.7	<i>Fluidodinâmica do reator anular</i>	213
7.1.7.1	Grau de mistura – modelos considerados.....	213
7.1.7.2	Modelos para perfil de concentração na direção radial	214
7.2	MODELO COMPLETO.....	214
7.2.1	<i>Tipificação do modelo</i>	214
7.2.2	<i>Solução do modelo</i>	215

7.3	SIMULADOR.....	217
7.3.1	<i>Construção e limitações.....</i>	217
7.3.2	<i>Verificação do simulador.....</i>	221
7.3.2.1	Sensibilidade do simulador em relação às variáveis operacionais	221
7.3.2.2	Sensibilidade do simulador aos parâmetros dos modelos.....	224
7.4	ESTUDOS DE DTR	228
7.4.1	<i>Metodologia.....</i>	229
7.4.2	<i>Resultados e Discussão.....</i>	230
7.4.3	<i>Conclusões Parciais</i>	233
7.5	ESTIMAÇÃO FINAL DOS PARÂMETROS	235
7.5.1	<i>Metodologia de estimação dos parâmetros</i>	235
7.5.2	<i>Resultados para o RAFOT.....</i>	236
7.5.3	<i>Resultados para o RAFOTCAT.....</i>	237
7.5.4	<i>Conclusões Parciais</i>	239
7.6	VALIDAÇÃO FINAL DO SIMULADOR	240
7.6.1	<i>Resultados e discussão.....</i>	240
7.6.2	<i>Conclusões Parciais</i>	242
7.7	CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 7.....	242
8	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	244
8.1	CONCLUSÕES GERAIS	244
8.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	245
	ANEXO A – DESENHOS DO REATOR ANULAR	247
	FLANGES DO REATOR ANULAR	247
	ESPIGAS PARA AS MANGUEIRAS.....	247
	MONTAGEM DO REATOR ANULAR	248
	ANEXO B - MODELO DA TAXA DE FOTÓLISE.....	249
	REATOR INDEPENDENTE	249
	FOTÓLISE NO RAFOT.....	250
	ANEXO C - MODELOS UTILIZADOS	252
	ELABORAÇÃO DO MODELO DO REATOR ANULAR	252
	<i>Modelo considerando uma aproximação parabólica na direção r.....</i>	256
	<i>Adimensionamento das equações da aproximação parabólica</i>	264
	<i>Modelo considerando uma aproximação cúbica na direção r.....</i>	267
	<i>Modelo considerando duas parábolas na direção r.....</i>	268
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	272

Índice de figuras

Figura 1.1: Esquema da fotocatalise no sólido semiconductor.....	5
Figura 1.2: Esquema dos aspectos relevantes na fotocatalise.....	6
Figura 1.3: Potencial de promoção do elétron em diferentes fotocatalisadores.....	17
Figura 1.4: Arranjos cristalinos do TiO ₂	18
Figura 1.5: Equação original de RTE segundo Ozisik (1973).....	79
Figura 2.1: Modelo do reator, sub-modelos e parâmetros.....	84
Figura 2.2: Estrutura do ácido fórmico.....	85
Figura 2.3: Esquema de degradação referente aos últimos ácidos da série (Karkmaz <i>et al</i> , 2004).....	93
Figura 2.4: Geração de dados com o simulador para a análise de sensibilidade.....	97
Figura 2.5: Estratégia experimental, incluindo os planos de experimentos.....	98
Figura 2.6: Etapas finais da estratégia experimental e de trabalho.....	100
Figura 2.7: Foto do flange com os anéis, a tela, as espigas e o tubo central de quartzo, na etapa de montagem.	102
Figura 2.8: Foto do RAFOT.....	103
Figura 2.9: Foto do RAFOTCAT.....	104
Figura 2.10: Lâmina de vidro com filme de TiO ₂ preparado segundo técnica Teixeira (2002).....	104
Figura 2.11: Difratoograma para o TiO ₂ do filme e para o P25.....	105
Figura 2.12: Foto do filme de TiO ₂ preparado obtida por MEV.....	105
Figura 2.13: Sistema de circulação para os ensaios de DTR.....	107
Figura 2.14: Foto do sistema de circulação para os ensaios de DTR.....	108
Figura 2.15: Sistema de circulação para experimentos de reação.....	109
Figura 2.16: Detalhe do aerador.....	110
Figura 2.17: Foto do sistema de circulação para os experimentos de reação.....	111
Figura 3.1: Radiômetro Cole-Parmer para $\lambda = 254$ nm.....	114
Figura 3.2: Espectro de emissão da lâmpada germicida.....	115
Figura 3.3: Ângulo sólido de medida do sensor do radiômetro.....	116
Figura 3.4: Esquema de medição de absorção de radiação em tubos colimadores.....	118
Figura 3.5: Medição direta do fluxo radiante sobre a superfície da lâmpada.....	119
Figura 3.6: Função polinomial ajustada para a variação do fluxo radiante ao longo de uma lâmpada de baixa pressão de 15W.....	120

Figura 3.7: Montagem segundo o método de Blatchley.	122
Figura 3.8: Modelo LSI de Blatchley na representação do fluxo radiantes medidos com tubos colimadores....	123
Figura 3.9: Gráfico de regressão da medição do fluxo radiante – Lei de Beer-Lambert linearizada para dispersão em geometria cilíndrica.	125
Figura 3.10: Estratégia experimental para a medição da absortividade.....	127
Figura 3.11: Esquema de medição da absorção de UV por uma solução: original (a) e modificado(b).....	128
Figura 3.12: Modelo para absortividade volumétrica do ácido fórmico em relação a luz UV com $\lambda = 254$ nm.	131
Figura 3.13: Gráficos para cada uma das concentrações das medidas de absortividade.....	133
Figura 3.14: Distribuição de erros – estimados versus experimentais – do fluxo radiante.....	134
Figura 3.15: Gráfico do fluxo radiante em função do raio.....	135
Figura 3.16: Gráfico do fluxo radiante em função da distância.....	136
Figura 3.17: Caixa construída para o estudo de reflexão.....	139
Figura 4.1: Isoterma de adsorção do ácido fórmico em TiO_2 – P25 (DEGUSSA) com o modelo original (a) e com a expressão resolvida em termos de concentração no equilíbrio (b).....	148
Figura 4.2: Matriz de correlação dos parâmetros do modelo original (a), resolvido em termos da concentração de equilíbrio (b) e com o parâmetro λ (c).....	151
Figura 4.3: Gráfico de correlação entre os valores experimentais e do modelo de adsorção para o filme de TiO_2 nas placas circulares.	155
Figura 4.4: Matriz de correlação dos parâmetros do modelo de adsorção para o filme nas placas circulares: modelo com K_A e q_{ms} (a) e modelo com K_A e η (b).....	155
Figura 4.5: Gráfico de q_s contra C_A^{eq} para a adsorção em filme de TiO_2	156
Figura 4.6: Gráfico de q_s contra C_A^{eq} para a adsorção em filme de TiO_2 com indicação da região de confiança do modelo.....	156
Figura 4.7: Resultados de adsorção no filme do RAFOTCAT.....	158
Figura 4.8: Comparação dos dados de adsorção de ácido fórmico em TiO_2 deste trabalho e o de Serpone et. al. (2005)	161
Figura 5.1: Espectro de absorção do ácido fórmico em solução.....	163
Figura 5.2: Espectros de emissão da lâmpada germicida e de absorção do ácido fórmico, sobrepostos.	164
Figura 5.3: Dependência da absorbância com o comprimento de onda, para soluções aquosas de ácido fórmico.	164
Figura 5.4: Montagem experimental da fotólise independente.....	165
Figura 5.5: Correlação entre os valores experimentais e o obtido pelo modelo.	167

Figura 5.6: Degradação do ácido fórmico por fotólise com e sem adição de ar.	170
Figura 5.7: Sensibilidade do modelo ao parâmetro l.	172
Figura 5.8: Sensibilidade do modelo ao parâmetro n.....	173
Figura 5.9: Todos os resultados de fotólise do ácido fórmico realizados no RAFOT.	175
Figura 5.10: Todos os resultados de fotólise no RAFOT em escala de concentração normalizada.....	175
Figura 5.11: Efeito da concentração inicial nos experimentos de fotólise realizados no RAFOT.....	177
Figura 5.12: Efeito da vazão nos experimentos de fotólise realizados no RAFOT.	178
Figura 5.13: Efeito da adição de ar nos experimentos de fotólise realizados no RAFOT.	179
Figura 5.14: Valores da constante de fotólise do ácido fórmico obtidos por diferentes abordagens.	183
Figura 5.15: Correlação da k_{fol} com o fluxo radiante (a), concentração inicial (b) e com a vazão de circulação (c).	183
Figura 5.16: Correlação entre os pontos experimentais e os estimados para k_{fol} (1) (a) e k_{fol} (2) (b).	184
Figura 5.17: Resultados para a Fotólise 01.....	184
Figura 5.18: Gráficos de degradação do ácido fórmico por fotólise utilizando k_{fol} (2) estimado com todos os 63 pontos experimentais.	186
Figura 6.1: Esquema da fotocatalise do ácido fórmico.....	189
Figura 6.2: Montagem para os experimentos independentes de fotocatalise.	191
Figura 6.3: Gráfico de correlação dos resultados da fotocatalise independente.	194
Figura 6.4: Resultados do modelo empregado na fotocatalise com $C_A^0 = 0,290 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	194
Figura 6.5: Resultados do modelo empregado na fotocatalise com $C_A^0 = 0,642 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	194
Figura 6.6: Resultados do modelo empregado na fotocatalise com $C_A^0 = 0,981 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	195
Figura 6.7: Resultados de validação do conjunto de modelos e simulador utilizados nos experimentos de fotocatalise independente.....	195
Figura 6.8: Resultados dos experimentos de fotocatalise no RAFOTCAT com concentração de 0,100 a 0,200 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	199
Figura 6.9: Resultados dos experimentos de fotocatalise no RAFOTCAT com concentração em torno 1,000 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	199
Figura 6.10: Resultados de todos os experimentos de fotocatalise no RAFOTCAT.	199
Figura 6.11: Resultados dos experimentos de fotocatalise para a estimação dos parâmetros de transporte de massa.	203

Figura 6.12: Correlação entre os pontos experimentais e os estimados em relação a estimação do coeficiente de difusão do ácido fórmico no RAFOTCAT.	204
Figura 6.13: Avaliação do coeficiente de difusão do ácido fórmico para a Fotocatálise 01.	205
Figura 6.14: Relação entre o coeficiente de difusão do ácido fórmico e a vazão.	206
Figura 6.15: Resultados experimentais e da simulação para FC-BispoJr-01.	207
Figura 6.16: Resultados experimentais e da simulação para FC-BispoJr-02.	208
Figura 6.17: Resultados experimentais e de simulação para o experimento Fotocatálise 09.	209
Figura 7.1: Fluxograma com as principais rotinas computacionais do simulador.	218
Figura 7.2: Fluxograma do simulador acoplado as rotinas do ESTIMA.	220
Figura 7.3: Qualidade do modelo utilizado para o estudo de sensibilidade do simulador em relação às variáveis operacionais: (a) Linear e (b) Quadrático.	222
Figura 7.4: Efeito das variáveis operacionais do simulador tendo como resposta a degradação da molécula teste, coeficientes dos modelos: (a) Linear e (b) Quadrático.	222
Figura 7.5: Ordem de sensibilidade do simulador em relação às variáveis operacionais.	223
Figura 7.6: Gráfico tridimensional da fração degradada em função das variáveis mais sensíveis, com o ajuste quadrático: (a) $I_0 \times C^0$ e (b) $V \times I_0$	223
Figura 7.7: Sensibilidade do simulador em relação à vazão.	224
Figura 7.8: Sensibilidade do simulador em relação ao fluxo radiante.	224
Figura 7.9: Gráficos de correlação para o “meta-modelo” quadrático do estudo da sensibilidade do simulador em relação aos parâmetros dos modelos: (a) 1ª etapa e (b) 2ª etapa.	226
Figura 7.10: Gráficos dos efeitos para o “meta-modelo” quadrático do estudo da sensibilidade do simulador aos parâmetros dos modelos: (a) 1ª etapa e (b) 2ª etapa.	226
Figura 7.11: Simulação para verificação da sensibilidade do simulador em relação à constante cinética de fotólise: (a) 1ª etapa e (b) 2ª etapa.	227
Figura 7.12: Simulação para verificação da sensibilidade do simulador em relação aos coeficientes de difusão: (a) direção z e (b) direção r.	227
Figura 7.13: Simulação para verificação da sensibilidade do simulador em relação ao coeficiente de transferência de massa: (a) 1ª etapa e (b) 2ª etapa.	228
Figura 7.14: Todos os ensaios de DTR nas diferentes vazões.	231
Figura 7.15: Resultados do DTR da bomba.	232
Figura 7.16: Número de reatores de mistura perfeita, equivalentes em série, em função da vazão de circulação.	233

Figura 7.17: Resultados dos ensaios de DTR no reator anular e os valores estimados pelo modelo de reatores de mistura perfeita em série.....	234
Figura 7.18: Valores de D_z em relação à vazão para o perfil plano na direção r.	237
Figura 7.19: Coeficiente de difusão do ácido fórmico no reator anular em função da vazão.	238
Figura 7.20: Gráfico de correlação dos valores experimentais com os valores simulados para o plano de experimentos de Bispo Jr. (2005).	241

Índice de tabelas

Tabela 1.1: Revisões sobre fotocatalise e assuntos relacionados.....	8
Tabela 1.2: Referências sobre desativação do fotocatalisador.....	20
Tabela 1.3: Tipos de reatores e aspectos operacionais utilizados na caracterização dos reatores fotocatalíticos. 25	
Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos.....	27
Tabela 2.1: Propriedades do ácido fórmico	86
Tabela 2.2: Trabalhos em fotocatalise utilizando ácido fórmico ou íon formiato.	88
Tabela 2.3: Trabalhos em fotocatalise que identificaram o ácido fórmico como intermediário.	94
Tabela 3.1: Resultados de fluxo radiante de uma lâmpada típica sendo que as distâncias estão em cm e as medidas de fluxo radiante em $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	119
Tabela 3.2: Resultados com a Equação de Blatchley.....	123
Tabela 3.3: Resultados com a Equação linearizada de Beer–Lambert.	124
Tabela 3.4: Resultados para as constantes do modelo de absorvidade de luz UV ($\lambda=254$ nm) por soluções de ácido fórmico em água.	131
Tabela 3.5: Dados experimentais das medições de absorvidade de soluções de ácido fórmico em água.....	132
Tabela 3.6: Resultados de reflexão de luz UV em diversos materiais.	139
Tabela 3.7: Comparação dos valores de fluxo radiante médio na superfície da fonte.	140
Tabela 4.1: Dados experimentais de adsorção em TiO_2 particulado.....	149
Tabela 4.2: Adsorção de ácido fórmico em TiO_2 (P25).....	150
Tabela 4.3: Dados dos experimentos de adsorção em filme.	154
Tabela 4.4: Resultados da estimação dos parâmetros referentes experimentos de adsorção Conjunto 1 mais o Conjunto 2.	154
Tabela 4.5: Resultados de adsorção no RAFOTCAT – equilíbrio inicial.....	157
Tabela 4.6: Resultados da capacidade de adsorção do TiO_2 particulado e em filme	159
Tabela 5.1: Resultados da fotólise independente.	167
Tabela 5.2: Resultados dos experimentos de fotólise independente com e sem ar.	168
Tabela 5.3: Dados utilizados na estimação para a fotólise independente.	169
Tabela 5.4: Resultados da fotólise independente – Cinética de 1ª ordem.....	171
Tabela 5.5: Resultados da fotólise independente – Modelo de Bispo Jr. (2005).	172
Tabela 5.6: Resultados da estimação de n e l	173
Tabela 5.7: Variáveis dos experimentos de fotólise no RAFOT.	174

Tabela 5.8: Resultados do Experimento de fotólise de Bispo Jr. (2005).	176
Tabela 5.9: Resultados para a constante de fotólise no RAFOT – área igual à área de fotocatalise.....	181
Tabela 5.10: Resultados para a constante de fotólise no RAFOT – área média do espaço anular.....	182
Tabela 6.1: Dados experimentais para fotocatalise independente de Bispo Jr. (2005).....	191
Tabela 6.2: Dados experimentais de fotocatalise independente para validação.....	192
Tabela 6.3: Resultados para a constante de fotocatalise dos experimentos independentes.....	193
Tabela 6.4: Variáveis dos experimentos de fotocatalise no RAFOTCAT.	197
Tabela 6.5: Resultados experimentais para a fotocatalise no RAFOTCAT.....	198
Tabela 6.6: Valores dos parâmetros utilizados na estimação dos parâmetros de transporte de massa.	200
Tabela 6.7: Resultados da estimação dos parâmetros de transporte de massa no RAFOTCAT.	202
Tabela 6.8: Correlação dos resultados estimados com as variáveis independentes.	204
Tabela 6.9: Resumo das características dos experimentos de validação de Bispo Jr. (2005).	207
Tabela 7.1: Variáveis operacionais testadas e faixas dos valores utilizados.....	221
Tabela 7.2: Parâmetros testados e faixas dos valores utilizados – 1ª etapa.	225
Tabela 7.3: Parâmetros testados e faixas dos valores utilizados – 2ª etapa.	225
Tabela 7.4: Resultados de estimação para os ensaios de DTR sem considerar em separado a dinâmica da bomba.	231
Tabela 7.5: Resultados de estimação para os ensaios de DTR considerando em separado a dinâmica da bomba.	232
Tabela 7.6: Grupos de experimentos de fotólise (RAFOT).	235
Tabela 7.7: Grupos de experimentos de fotocatalise (RAFOTCAT).....	236
Tabela 7.8: Resultados da estimação de D_z com perfil plano na direção r para os experimentos de fotólise no RAFOT.	236
Tabela 7.9: Resultados para o perfil com uma única parábola e $D_r=D_z$	237
Tabela 7.10: Resultados para o perfil com duas parábolas e $D_r=D_z$	238
Tabela 7.11: Resultados da estimação simultânea de D_z e K_{film} para o perfil em r com uma parábola.....	239
Tabela 7.12: Resultados de simulação para validação final.....	241
Tabela 7.13: Resumo dos resultados de DTR de Bispo Jr. (2005).	242

Simbologia

Os valores que são fornecidos na coluna Dimensões, na tabela de simbologia abaixo, referem-se aos expoentes das grandezas básicas, a saber: **L** – comprimento; **M** – massa; **T** – tempo; e **θ** - temperatura.

Símbolo	Grandeza	Dimensões (LMT θ)
a	atividade	–
A	absorbância	(0,0,0,0)
a _r	coeficiente angular da reta para o cálculo de I _r	(1,1,-3,0)
a _{κ}	coeficiente do termo de grau 2 do modelo de κ	(-5,2,0,0)
A _{filme}	área do filme de fotocatalisador na placa	(2,0,0,0)
β	coeficiente de extinção	(0,0,0,0)
b	distância percorrida pelo feixe	(1,0,0,0)
b _r	coeficiente linear da reta para o cálculo de I _r	(0,1,-3,0)
b _{κ}	coeficiente do termo de grau 1 do modelo de κ	(-2,1,0,0)
c	velocidade da luz no vácuo	(1,0,-1,0)
c _{κ}	coeficiente do termo de grau 0 do modelo de κ	(-1,0,0,0)
C	concentração	(-3,1,0,0)
C _A	concentração de ácido fórmico	(-3,1,0,0)
C _A ^{eq}	concentração de ácido fórmico no equilíbrio	(-3,1,0,0)
C _A ⁰	concentração inicial de ácido fórmico	(-3,1,0,0)
C _A ^{VM}	concentração de ácido fórmico no vaso de mistura	(-3,1,0,0)
CC	coeficiente de correlação do pontos experimentais em relação aos estimados ou simulados	–
d	diâmetro da placa	(1,0,0,0)
D	diâmetro do tubo colimador	(1,0,0,0)
D _r	coeficiente de difusão na direção r	(2,0,-1,0)
D _z	coeficiente de difusão na direção z	(2,0,-1,0)
Δ	variação da grandeza em questão	–
ϵ	absortividade de luz em um determinado comprimento de onda	(2,-1,0,0)
f _{cfm}	fator de correção do fluxo radiante médio em relação à medição no ponto médio da lâmpada	(0,0,0,0)
f _{rp}	fator de reflexão na parede	(0,0,0,0)
f _{tq}	fator de transmitância do quartzo	(0,0,0,0)
f _d	fração degradada	(0,0,0,0)
γ	albedo	(0,0,0,0)

Símbolo	Grandeza	Dimensões (LMT θ)
G	energia livre de Gibbs	(2,1,-2,0)
h	distância percorrida pelo feixe	(1,0,0,0)
h	constante de Planck	(2,1,-3,0)
hsol	altura da solução	(1,0,0,0)
H _d	distância tomada a partir da superfície da lâmpada	(1,0,0,0)
I	fluxo radiante	(0,1,-3,0)
I ₀	fluxo radiante na posição de referência ou da fonte	(0,1,-3,0)
I _m	fluxo radiante medido com o radiômetro	(0,1,-3,0)
I _r	fluxo radiante em relação ao raio em coordenadas cilíndricas	(0,1,-3,0)
I _{scat}	fluxo radiante na superfície do fotocatalisador	(0,1,-3,0)
κ	absortividade volumétrica de luz	(-1,0,0,0)
k	constante cinética	-
K _{film}	coeficiente de transporte de massa no filme	(0,0,-1,0)
k _{fot}	constante cinética para a reação de fotólise	(-2,-1,2,0)
k _{fotocat}	constante cinética para a reação de fotocatalise	(-2,-1,2,0)
K _A	constante de equilíbrio na adsorção	(3,-1,0,0)
λ	comprimento de onda	(1,0,0,0)
L	comprimento da lâmpada	(1,0,0,0)
l _{ur}	comprimento recoberto pelo filme	(1,0,0,0)
m _{ads}	massa de adsorvente	(0,1,0,0)
m _A ^{ads}	massa de ácido fórmico adsorvida	(0,1,0,0)
P _{lamp}	potência total da lâmpada	(2,1,-3,0)
P _{λ}	potência irradiada pela lâmpada no comprimento de onda λ	(2,1,-3,0)
Q	vazão volumétrica	(3,0,-1,0)
q	fração mássica de adsorbato no adsorvente	(0,0,0,0)
q _m	fração mássica de adsorbato no adsorvente na saturação	(0,0,0,0)
q _s	relação da massa de adsorvente e a área do filme de fotocatalisador	(-2,1,0,0)
ρ_e	densidade superficial de filme depositado	(-2,1,0,0)
r	deslocamento radial no reator anular	(1,0,0,0)
r ₀	posição na qual é definido I ₀	(1,0,0,0)
r _c	raio que corresponde a face interna da parede externa do reator anula onde está depositado o filme de fotocatalisador	(1,0,0,0)
r ₁	raio que corresponde a face externa da parede interna de quartzo do reator anular, próximo à lâmpada	(1,0,0,0)

Símbolo	Grandeza	Dimensões (LMT θ)
r_{fot}	taxa de degradação do ácido fórmico por fotólise	(-3,1,-1,0)
r_{fotcat}	taxa de degradação do ácido fórmico por fotocatalise	(-3,1,-1,0)
R	constante dos gases ideais	(2,0,-2,-1)
σ	coeficiente de espalhamento	(1,0,0,0)
s	expoente característico da geometria	(0,0,0,0)
S	superfície irradiada	(2,0,0,0)
S_{lamp}	superfície da lâmpada	(2,0,0,0)
SDQ	somatório de todos os desvios elevados ao quadrado	-
t	tempo decorrido	(0,0,1,0)
T	Temperatura	(0,0,0,1)
v_z	velocidade da fase fluida na direção z	(1,0,-1,0)
V_{sist}	volume do sistema de reação	(3,0,0,0)
V_{sol}	volume de solução	(3,0,0,0)
ξ	variável característica da geometria	(1,0,0,0)
z	deslocamento axial no reator anular	(1,0,0,0)

Introdução

Motivação

A crescente utilização da tecnologia de fotocatalise, para oxidação de compostos orgânicos em efluentes líquidos e em emissões atmosféricas, está sendo observada a despeito das lacunas ainda existentes no conhecimento dos fenômenos envolvidos nesse processo. Observa-se que já são apresentadas soluções tecnológicas comerciais e que nesta etapa são de difícil comparação. A solução adotada até o momento, pelas organizações interessadas, é a de realizar ensaios específicos de “tratabilidade” de um determinado efluente no equipamento anunciado. As configurações são impostas pelos fabricantes dos equipamentos assim como o regime para operá-los. São equipamentos tipo “caixa-preta”, nos quais o desempenho fica comprometido pela falta de flexibilidade operacional.

A existência de uma lacuna na modelagem integrada dos fenômenos envolvidos na fotocatalise em relação à modelagem dos reatores fotocatalíticos foi a principal motivação deste trabalho. A possibilidade de se aplicar uma abordagem clássica de engenharia, conjugada com a introdução gradativa de parâmetros obtidos de forma independente, impulsionou paralelamente os estudos realizados.

Relevância do trabalho

A principal justificativa destes estudos é a obtenção de um modelo dinâmico para a otimização e estudo de configurações de reatores fotocatalíticos. Outros aspectos relevantes estão relacionados com o modelo cinético utilizado para representar o conjunto de reações que tem lugar no sistema de oxidação formado pelo conjunto: radiação UV, sólido semiconductor, elétrons na banda de condução e vacâncias na banda de valência do sólido, mais as espécies em solução.

A existência de várias iniciativas comerciais não invalida a proposta de estudo. As tecnologias utilizadas ainda estão incipientes e dependem de custosas avaliações empíricas para a determinação de sua aplicabilidade. Este aspecto é válido tanto para

emissões atmosféricas quanto para efluentes líquidos. Outra questão presente é a utilização de energia pelo sistema, que pode ser: elétrica (quando são utilizadas lâmpadas) ou solar. O que é determinante no aspecto da qualidade da energia utilizada, ou seja, a faixa de comprimento de onda da radiação, que está relacionada ao sólido semiconductor, que exercerá o papel de catalisador. Neste caso, o desenvolvimento e a compreensão das contribuições, de cada um dos fatores da preparação destes sólidos, já se encontram suficientemente desenvolvidas. O que carece de um maior esforço de pesquisa é justamente a compreensão do impacto causado pelas características texturais do fotocatalisador na adsorção e no transporte das espécies envolvidas. Então, para que seja rápida e pouco custosa a comparação e a seleção dos fotocatalisadores, é imprescindível que se disponha do simulador pretendido.

Objetivos

Os objetivos deste trabalho são apresentados em dois grupos: os objetivos gerais e os objetivos específicos.

Objetivos Gerais

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de modelo matemático que descreva: a cinética química, o equilíbrio de adsorção, o transporte de massa nas fases envolvidas, os fenômenos de absorção e dispersão de luz/energia, acoplando todos estes fenômenos à fluidodinâmica do equipamento. O simulador obtido da solução deste modelo deverá permitir a comparação de reatores anulares inseridos em sistemas de tratamento fotocatalítico de efluentes industriais (em linha ou em reciclo fechado) e também realizar estudos operacionais, incluindo estudos de otimização, como por exemplo: operação em regime contínuo com a corrente a ser tratada apresentando carga variável.

Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- obter uma metodologia de caracterização da fonte de UV utilizando um radiômetro como fonte de medida;
- obter os parâmetros característicos de uma solução homogênea que dizem respeito a absorção de luz UV na faixa empregada;

- verificar a possibilidade e as vantagens decorrentes de se estimar em separado, com dados provenientes de experimentos independentes, os parâmetros de um modelo ou conjunto de modelos, que possua um número elevado de parâmetros;
- testar e implementar modelos independentes, na forma de sub-modelos, em um simulador dinâmico;
- utilizar a técnica de elementos finitos com aproximações parabólicas no interior de cada elemento, na solução do modelo fluidodinâmico para solução de problemas em regime transiente do reator anular fotocatalítico;
- verificar os modelos cinéticos simples, para a inserção em modelos mais complexos, como o do reator anular, para a fotólise e a fotocatalise;
- estudar a adsorção em TiO_2 na forma de sólido particulado e na forma de filme;
- verificar a contribuição da fotólise na degradação fotocatalítica.

Organização da Tese

O documento da Tese de Doutorado foi organizado em 8 (oito) capítulos. Procurou-se tornar cada capítulo o mais independente possível. A bibliografia foi apresentada ao final do documento e está organizada por ordem alfabética de autores e por ordem cronológica em seguida.

O Capítulo 1 apresenta a fotocatalise e a problemática envolvida. A relação entre a fotocatalise e o tratamento de efluentes é mostrada neste capítulo. Nele é também apresentada uma extensa revisão bibliográfica a respeito dos reatores fotocatalíticos.

Toda a estratégia adotada para a modelagem e posterior simulação é apresentada no Capítulo 2. De uma forma geral, é apresentado neste capítulo um plano de experimentação, os reatores e sistemas construídos para permitir que o planejado fosse executado. Apresenta-se também a metodologia geral utilizada na tese e em outros trabalhos anteriores relacionados a este..

O Capítulo 3 foi dedicado ao estudo da interação da luz com o meio reacional e as técnicas e métodos para a avaliação de sua intensidade, fluxo radiante e da dose absorvida. Foram envidados esforços para a caracterização da fonte de luz, da absorção da radiação UV pelo meio reacional e apresentado um estudo preliminar sobre reflexão em superfícies. Este é o

primeiro capítulo a conter resultados experimentais e modelos que serão inseridos no simulador final.

O estudo da adsorção e sua relação com a fotocatalise foram apresentados no Capítulo 4. Procurou-se mostrar que um dos aspectos mais discutidos é a sua representação no modelo de um reator fotocatalítico. As isotermas de adsorção, adotadas no modelo final, são apresentadas e criticadas. Nele se apresenta a constante de equilíbrio de adsorção.

O Capítulo 5 encerra todo o estudo da fotólise do ácido fórmico. Estão presentes os resultados experimentais dos experimentos independentes e no reator anular de fotólise. Alguns modelos cinéticos são comparados e o modelo que incorpora a dose é apresentado juntamente com a constante cinética de fotólise.

Para apresentar de uma forma geral os resultados experimentais da fotocatalise do ácido fórmico, foi elaborado o Capítulo 6. São também apresentados os resultados dos experimentos independentes e os obtidos no reator anular de fotocatalise. A constante cinética de fotocatalise, compatível com o modelo apresentado, é mostrada neste capítulo. Alguns parâmetros de transporte são obtidos de forma preliminar.

O Capítulo 7 apresenta os modelos e o simulador além de avaliá-los e discutir os parâmetros obtidos. Uma validação final complementar é apresentada, pois cada um dos parâmetros foi validado separadamente em seu capítulo correspondente. Uma avaliação da sensibilidade do modelo em relação aos parâmetros e às variáveis operacionais também é apresentada.

As conclusões gerais e as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 8.

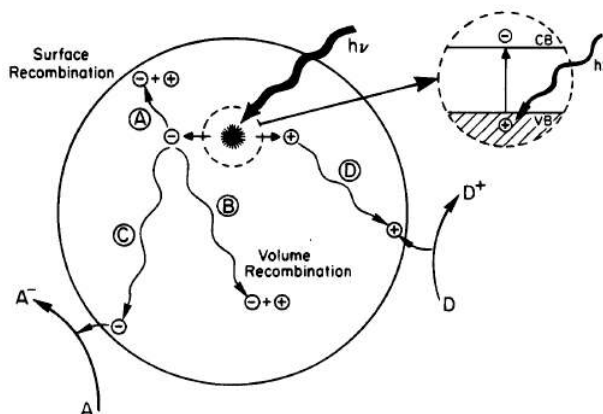
1 Fotocatálise e o Tratamento de Efluentes

1.1 O fenômeno da fotocatalise

O fenômeno da fotocatalise foi inicialmente relatado por **Brealey & Uri (1952)** que observaram a oxidação de álcool etílico com o íon $FeCl_4^-$ agindo com fotocatalisador sob radiação UV. Segundo os autores este fenômeno já tinha sido previsto por **Rabonowicht (1942) apud Brealey & Uri (1952)**.

Gericher (1966) estudou a atividade fotoquímica com eletrodos semicondutores de ZnO em solução aquosa, demonstrando e quantificando eletroquimicamente a intensidade do fenômeno.

O esquema característico da formação de um par elétron (carga negativa) e vacância (carga positiva) está representado na Figura 1.1, conforme descrito por **Liensebigler et al. (1995)**. O papel destas duas espécies na fotocatalise fora inicialmente discutido por **Morrison & Freund (1967)**, para o ZnO como semicondutor, utilizando ácido fórmico como molécula teste. No esquema da Figura 1.1, **A** representa a espécie que é reduzida ou “acceptor” de elétrons, já **D** representa a espécie que é oxidada, ou seja, o doador de elétrons. O fenômeno de recombinação de cargas, superficial e volumétrica, também está representado nesse esquema.



Fonte: **Liensebigler et al. (1995)**

Figura 1.1: Esquema da fotocatalise no sólido semicondutor.

Para a maioria das aplicações da fotocatalise os fenômenos podem ser representados como no esquema da Figura 1.2, sugerido na presente tese, fruto da observação dos fenômenos descritos em diversas publicações.

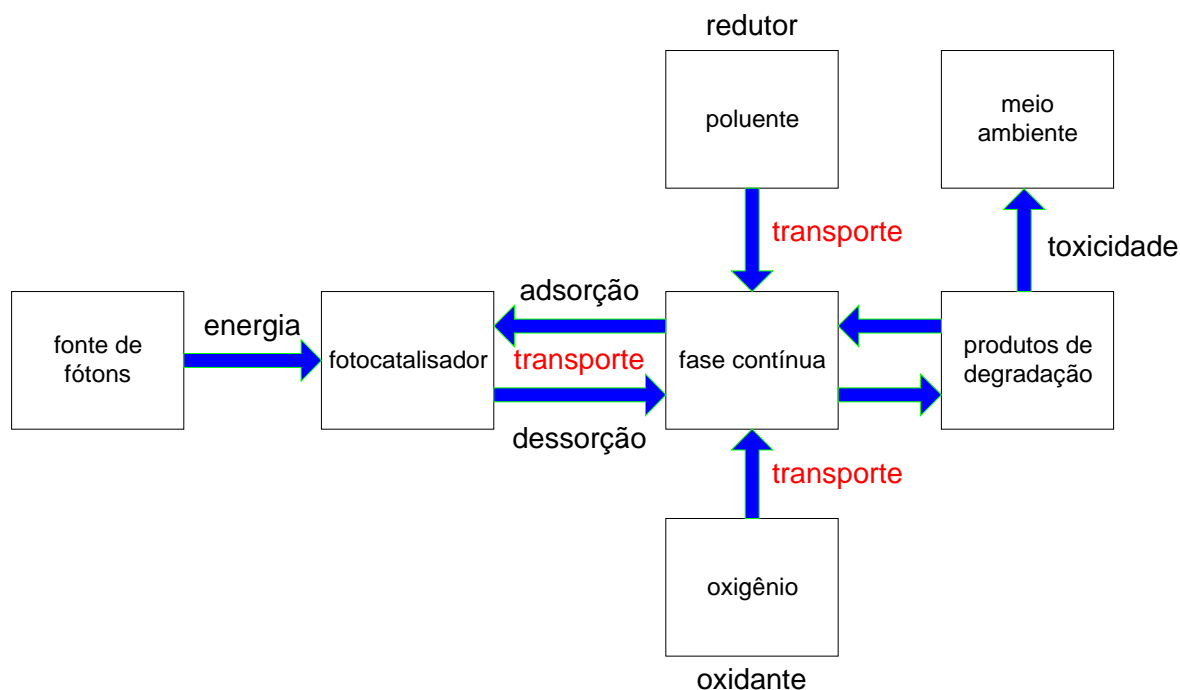


Figura 1.2: Esquema dos aspectos relevantes na fotocatalise.

O trabalho de **Bickley et al. (1973)** foi o primeiro em fotocatalise utilizando o TiO_2 para a oxidação do isopropanol em fase gasosa, valendo-se da forma alotrópica rutilo, iluminada por luz UV com comprimento de onda maior que 300 nm.

Adotando a nomenclatura de **A** como “acceptor” de elétrons (oxidante) e de **D** como doador de elétrons (reduzidor), pode-se representar a reação de fotocatalise com as Equações 1.1 e 1.2.



O elétron originado na reação representada na Equação 1.1 pode anular a carga da vacância segundo a Equação 1.3. Esta equação também representa a combinação de cargas que ocorre no seio do sólido semiconductor, ou seja do fotocatalisador. Na Equação 1.3, a vacância é representada por h .

$$e_c^- + h_v^+ \rightarrow calor$$

Equação 1.3

Na notação utilizada para o elétron (e) e para o buraco (h) os subscritos c e v indicam, respectivamente, as bandas de condução e valência.

Diversas revisões sobre fotocatalise foram publicadas. Foram selecionados 34 artigos que tratam dos mais diversos aspectos dentro da temática de fotocatalise. Estes artigos estão reunidos na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Revisões sobre fotocatalise e assuntos relacionados.

Referência	Ano	Referências Citadas	Observações
Fujishima & Zhang	2006	30	Os autores atualizaram os novos horizontes da fotocatalise com TiO ₂ . Fizeram uma breve análise da situação atual em termos do crescimento de aplicações do processo fotocatalítico.
Szacilowski <i>et al.</i>	2005	776	Apresentaram as fronteiras dos estudos da área de fotoquímica bioinorgânica nos quais a fotocatalise foi inserida em diversas aplicações.
Devipriya & Yesodharan	2005	212	Este artigo apresentou uma revisão da aplicação da fotocatalise na degradação de diferentes classes de pesticidas.
Gogate & Pandit	2004a	333	Essa revisão apresentou diversos processos oxidativos aplicados em condições ambientais, entre eles a fotocatalise. Os autores incluíram uma lista de aplicações e dos reatores utilizados. Sintetizaram em 9 (nove) aspectos as variáveis que devem ser consideradas na otimização do processo fotocatalítico.
Gogate & Pandit	2004b	219	Nessa revisão, os autores reuniram diversos processos oxidativos combinados. A única associação apresentada da fotocatalise foi com a sonólise (com som ou ultra-som),
Anpo	2004	157	O autor reuniu os mais significativos esforços realizados na pesquisa da fotocatalise baseada em dióxido de titânio (TiO ₂) na direção de viabilizar a utilização de luz visível para acionar o processo. Traçou uma interessante linha do tempo, a partir de 1960, indicando todos os pontos relevantes da evolução desta tecnologia.
Gonzalez <i>et al.</i>	2004	88	Apresentaram uma revisão sobre fotólise de moléculas orgânicas utilizando radiação UV-vácuo (172 nm). Reuniram importantes conceitos sobre o volume irradiado e a taxa de reação.
Pera-Titus <i>et al.</i>	2004	280	Os autores reuniram trabalhos sobre a degradação de clorofenóis (derivados clorados do fenol) por diversos POA's, cobrindo o período de 1995 até 2002. Compararam os diversos POA's utilizando como indicador o tempo de degradação até a metade da concentração inicial.
Anpo & Takeuchi	2003	141	Os autores apresentaram uma revisão bastante completa sobre a preparação de TiO ₂ com elevada atividade sob irradiação com luz visível.

Tabela 1.1: Revisões sobre fotocatalise e assuntos relacionados (continuação).

Referência	Ano	Referências Citadas	Observações
Malato-Rodriguez <i>et al.</i>	2003	24	Apresentaram uma compilação de artigos sobre a utilização de fotocatalise com luz solar para remoção da toxicidade de águas contaminadas principalmente com pesticidas.
Diebold	2003	783	O autor reuniu um excelente conjunto de informações sobre a química e a físico-química da superfície do TiO ₂ . Foram discutidos aspectos sobre a capacidade de adsorção em suas diversas faces e suas formas alotrópicas.
Serpone & Emeline	2002	52	Compilaram um conjunto de termos relacionados a fotocatalise e a radiocatalise, em acordo com as recomendações da IUPAC, oriundos de vários fenômenos e conceitos estabelecidos e aceitos na área.
Mills & Lee	2002	56	Apresentaram uma revisão abrangente de todas as aplicações comerciais de fotocatalise que estavam presentes na Internet (<i>World Wide Web</i>). Listaram as empresas, produtos, componentes e serviços oferecidos.
Arakawa <i>et al.</i>	2001	267	Não se trata de uma revisão sobre fotocatalise, e sim de uma revisão sobre desafios e oportunidades no gerenciamento de carbono. A fotocatalise foi apontada em diversas oportunidades como tecnologia já disponível.
Bhatkhande <i>et al.</i>	2001	87	Incluíram aplicações em meio ambiente; compostos já testados e intermediários detectados; mecanismo de reação e diversos efeitos: tipo e intensidade de luz; adsorção; pH; presença de ânions e cátions; temperatura; área específica e reuso do fotocatalisador.
Blake	2001	1555	O autor fez uma atualização da compilação da bibliografia técnica e das patentes, acessíveis na área de fotocatalise, desde 1999 até o ano de publicação.
Fujishima <i>et al.</i>	2000	89	Apresentaram uma revisão sobre a fotocatalise com o TiO ₂ . Fizeram uma coleção das aplicações ambientais do processo e incluíram a esterilização e o tratamento de câncer com fotocatalise. Apresentaram as aplicações tecnológicas do conceito de super-hidrofilicidade: superfícies auto-limpantes; vidros e lentes anti-embaçantes; e a bio-compatibilidade de superfícies.
Domen <i>et al.</i>	2000	48	Os autores reuniram referências da quebra da molécula da água em hidrogênio e oxigênio utilizando o processo de fotocatalise. Enumeraram os catalisadores e as condições para o processo.

Tabela 1.1: Revisões sobre fotocatalise e assuntos relacionados (continuação).

Referência	Ano	Referências Citadas	Observações
Blake	1999	660	O autor fez uma atualização da compilação da bibliografia técnica e das patentes, acessíveis na área de fotocatalise, desde 1997 até o ano de publicação.
Herrmann	1999	52	Atualizou os fundamentos da fotocatalise e as aplicações na remoção de poluentes em água. Apresentaram resultados de efluentes industriais altamente concentrados. Acenaram para a possibilidade de associação com outros processos de tratamento principalmente o biológico.
Blake	1997	518	O autor fez uma atualização da compilação da bibliografia técnica e das patentes, acessíveis na área de fotocatalise, desde 1995 até o ano de publicação.
Mills & LeHunte	1997	213	Construíram um quadro muito interessante da fotoquímica com semicondutores, localizando a fotocatalise para degradação e síntese de compostos. Registraram os princípios fundamentais da fotocatalise e os primeiros trabalhos da área. Reuniram referências da fotocatalise com sensibilizadores e da fotoeletrocatalise. Um dos aspectos mais interessantes desta revisão é a lista de processos de síntese de compostos orgânicos por fotocatalise.
Pozzo et al.	1997	99	Apresentaram o <i>estado-da-arte</i> da utilização de filmes de TiO ₂ na descontaminação de águas. Listaram as principais características dos bons suportes e exemplificaram com aplicações. Apresentaram vários métodos de preparação da superfície e de formação do filme fotocatalítico. Enumeraram as principais técnicas de caracterização dos filmes formados. Entre os problemas não resolvidos desta alternativa para os reatores fotocatalíticos, os autores incluíram as limitações de transferência de massa e distribuição do campo de radiação.
Anpo et al.	1996	67	Apesar deste artigo não ter sido rigorosamente apresentado como uma revisão, os autores reuniram um conjunto de referências que mostram os avanços da química de superfícies, particularmente no campo da fotoquímica de filmes e partículas. Mostraram os mais significativos avanços da fotocatalise e sua importância em termos ambientais.
Bolton	1996	58	O autor comparou quatro tecnologias fotoquímicas para a produção de hidrogênio, entre elas a fotocatalise. Sistemas com TiO ₂ somente são viáveis, nesta tecnologia, com modificações causadas pela inserção de outros elementos.

Tabela 1.1: Revisões sobre fotocatalise e assuntos relacionados (continuação).

Referência	Ano	Referências Citadas	Observações
Stafford <i>et al.</i>	1996	322	Estudaram a degradação, em suspensão e em fase gasosa, de compostos orgânicos halogenados derivados do fenol e seus mecanismos, incluindo os efeitos de pH, adsorção, concentração de oxigênio, presença de outros solutos e iluminação intermitente. Abordaram também métodos de preparação e outros fotocatalisadores além do anatásio.
Blake	1995c	36	O autor reuniu, segundo a sua opinião, os mais relevantes artigos que registraram os avanços da fotocatalise em 20 anos (desde 1975).
Blake	1995b	574	O autor fez uma compilação da bibliografia técnica e das patentes, acessíveis na área de fotocatalise, até o ano de publicação. Comentou acerca dos compostos estudados e os comparou com a lista da EPA. Examinou a tecnologia utilizada incluindo o tipo de reator e fonte de energia (luz).
Linsebigler <i>et al.</i>	1995	160	Resumiram os aspectos eletrônicos que ocorrem no semicondutor. Fizeram um excelente apanhado das características do TiO ₂ para a fotocatalise, incluindo principalmente os aspectos de adsorção. Apresentaram os aspectos da química de interface sólido-líquido e o papel de alguns modificadores de superfície.
Rajeshwar	1995	218	Apresentou os aspectos fotoeletroquímicos da fotocatalise, além de explorar as questões de rendimento quântico e da termodinâmica do fenômeno, no tratamento de ar e água contaminados. Apresentou também algumas questões sobre os mecanismos de reação e do projeto dos reatores fotocatalíticos.
Hoffmann <i>et al.</i>	1995	441	Referência mais citada em fotocatalise. Incluíram os aspectos de mecanismo e cinética da fotocatalise, os efeitos de dopante e de fotocatalisadores de dimensões quantizadas. Resumiram a utilização de reatores para tratamento de efluentes líquidos e gasosos e consolidam as principais variáveis das reações fotocatalíticas. Apresentaram um quadro das principais moléculas testadas e estudaram mais profundamente 6 (seis) delas.
Legrini <i>et al.</i>	1993	221	Iniciaram a revisão incluindo um tópico sobre fotólise separando as referências por região do comprimento de onda da radiação UV. Incluíram diversos processos de geração do radical hidroxila, entre eles a fotocatalise, mostrando mecanismos e principais espécies. Para cada processo, incluíram os equipamentos e suas aplicações e restrições. Ao final do trabalho compararam os POA's de acordo com os aspectos de transferência de energia.

Tabela 1.1: Revisões sobre fotocatalise e assuntos relacionados (continuação).

Referência	Ano	Referências Citadas	Observações
Fox & Dulay	1993	215	Apresentaram uma coletânea de mecanismos de degradação de diversas moléculas agrupadas por funções orgânicas. Resumiram os principais resultados referentes aos fenômenos envolvidos na fotocatalise como: criação de “armadilhas” para os transportadores de cargas, inibição da recombinação vacância / elétron, papel do radical hidroxila, adsorção e seu papel na cinética, efeito do pH, efeito da temperatura e sensibilização por transporte de carga. Incluíram também métodos de síntese e preparação dos fotocatalisadores.
Yue	1993	40	O autor apresentou a questão da modelagem da densidade de energia relacionada ao modelo cinético de degradação. Relacionou uma série de critérios para a modelagem e o projeto de reatores fotoquímicos.
Herrmann <i>et al.</i>	1993	93	Primeira revisão sobre fotocatalise encontrada. Apresentaram o fenômeno e seus princípios básicos. Exemplificaram a sua aplicação para eliminação de diversas classes de poluentes. Comentaram o efeito de diversos parâmetros na taxa de oxidação. Apresentaram as vantagens da fotocatalise para o tratamento de efluentes, entre elas a possibilidade de tratar contaminantes em concentrações muito baixas. Alertaram para a utilização da energia proveniente da luz solar.

Existe um livro que reúne trabalhos de autores importantes na área de fotocatalise, compilados pelos editores **Serpone & Pelizzetti (1989)**, compondo os 18 (dezoito) capítulos desta obra basilar da fotocatalise.

Também tem uma enorme importância um anuário editado pelo Departamento de Energia dos EUA (DOE-US) sob a responsabilidade de **Blake (1995a, 1995b, 1995c, 1996, 1997, 1999 e 2001)** cobrindo avanços desta área de conhecimento e, particularmente, das tecnologias geradas, através da análise das patentes depositadas. A versão de 2001 é composta com mais de 1500 referências bibliográficas e patentes.

1.1.1 Fotocatálise como POA

O sistema de reação fotocatalítico é classificado como um **Processo Oxidativo Avançado** (POA), pois há a produção de radical hidroxila, OH^\bullet , **Herrmann et al. (1993)** e **Herrmann (1999)**. A complexidade do sistema reativo na fotocatalise é imposta pela característica heterogênea devido à presença do fotocatalisador em fase sólida, dos reagentes (poluentes ou não) dispersos na fase contínua (líquida ou gasosa) e do “acceptor” de elétrons. A possibilidade das reações ocorrerem tanto na superfície do fotocatalisador, como na fase líquida (seio da solução) também contribui com a complexidade do processo, no que diz respeito às restrições de transporte, segundo **Turchi & Ollis (1990)**. Devem ser consideradas também as espécies altamente reativas formadas no interior da partícula sólida e na superfície do fotocatalisador. A todo este cenário deve-se também acrescentar os aspectos de interação entre a luz (ou energia) e o fotocatalisador.

Comparando diversos POA's utilizados na degradação de clorofenóis em efluentes líquidos, **Pera-Titus et al. (2004)** concluíram que apesar da fotocatalise ter apresentado a menor taxa de degradação entre os processos estudados, as suas vantagens são indiscutíveis nos seguintes aspectos: não há consumo de produtos químicos; não é necessário transformar o oxigênio do ar (como na ozonização); e não existe a necessidade de separar subprodutos ao final da reação (exceto no caso de se utilizar reatores de lama ou suspensão).

Gogate & Pandit (2004a e 2004b) fizeram uma revisão na qual avaliam os POA's, entre eles incluem a fotocatalise. Assinalam que o avanço da fotocatalise deve-se ao fato do processo ser capaz de mineralizar os poluentes em condições brandas/suaves de operação no que diz respeito a pressão, a temperatura e a densidade de energia empregada (eletroquímica e/ou luminosa). A partir de uma análise crítica conduzida por eles, foram listadas as variáveis operacionais mais importantes no processo fotocatalítico. Essas variáveis são:

- quantidade e tipo de fotocatalisador;
- projeto do reator;
- comprimento de onda característico da luz irradiada;
- concentração inicial do reagente (poluente);
- temperatura;
- fluxo radiante;
- pH do meio reacional;

- aeração;
- efeito das espécies iônicas presentes ou formadas na reação;

Estes autores também listam as vantagens da oxidação por fotocatalise utilizando o dióxido de titânio:

- pode ser realizada a pressão e temperatura ambiente;
- pode ser viável com fontes naturais de energia , como a luz solar;
- estabilidade química do TiO_2 no meio aquoso em uma larga faixa de pH;
- baixo custo do TiO_2 ;
- pode ser aplicada para compostos em baixas concentrações;
- capacidade de recuperação, por deposição, de metais nobres (redução);
- pode mineralizar um grande número de compostos orgânicos;
- é eficiente na eliminação de compostos tóxicos podendo ser utilizado em conjunto com outros processos no tratamento de águas.

Szacilowski et al. (2005) listaram os principais desafios e oportunidades na área por eles identificada como *fotoquímica bioinorgânica*, apontaram dois pontos críticos que ainda precisavam ser desenvolvidos na fotocatalise: a sensibilização dos fotocatalisadores para a região da luz visível e o aumento do rendimento quântico. Algumas formas de obter esta sensibilização para a luz visível foram citadas por estes autores: uso de corantes, inclusão no semicondutor de íons metálicos ou nitrogênio e materiais semicondutores compósitos (mistura de semicondutores). Estes autores também descreveram a utilização da fotocatalise para a eliminação de microorganismos e de células específicas, como as cancerosas.

Mills et al. (1993) fizeram uma tabela incluindo oito aplicações para a fotocatalise, a saber: (1) conversão de energia solar para energia química; (2) detectores fotoeletroquímicos para análise de injeção em fluxo e cromatografia; (3) sistema de oxidação fotoquímica para análise de carbono total em água; (4) combate a células cancerosas; (5) desodorizadores para cozinhas e banheiros; (6) oxidação de camadas de óleo em pisos ou estradas; (7) recuperação de elementos do grupo da Pt de soluções diluídas; (8) detoxificação de águas contendo cianetos e compostos similares.

1.1.2 Fotocatálise e o Meio-Ambiente

A projeção inicial da fotocatalise para aplicações ambientais, em particular para o tratamento de efluentes, foi devida ao artigo de **Ollis (1985)**, que mostra as possibilidades de aplicações deste fenômeno.

A utilização da fotocatalise como processo de degradação de poluentes em água, **Ollis (1985)**, **Ollis et al. (1991)** e em ar, **Nicolella & Rovatti (1998)**, já foi bastante discutida de uma forma geral. Aspectos tecnológicos e questões relacionadas ao seu custo constituem as principais lacunas neste campo de conhecimento segundo a maioria dos autores da área.

Uma lista de compostos que vem sendo tratados ou estudados para tratamento por fotocatalise também é apresentada em **Gogate & Pandit (2004)**. Os compostos que aparecem citados correspondem as seguintes classes de compostos orgânicos: haloalcanos, haloalquenos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, aminas, aromáticos, haloaromáticos, compostos fenólicos, halofenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, amidas, surfactantes, herbicidas, pesticidas, fungicidas, corantes e sulfetos. Esta lista ilustra o horizonte de aplicação da fotocatalise como potencial processo de tratamento de efluentes. Uma lista similar a esta já tinha sido publicada por **Herrmann (1999)**.

1.1.3 Os Fotocatalisadores

Os fotocatalisadores são sólidos semicondutores que se caracterizam por serem capazes de transformar a energia contida em fótons (luz) em energia eletroquímica disponível em um sistema químico, tanto para oxidação, como para a redução de compostos ou espécies químicas (íons). A partir do trabalho de **Childs & Ollis (1980)** apareceram as primeiras aplicações de fotocatalisadores, em uma época que ainda era questionada a natureza catalítica do processo. Uma lista bastante abrangente pode ser encontrada em **Serpone & Pelizzetti (1989)**.

O dióxido de titânio (TiO_2) é o sólido semicondutor melhor conhecido e com maior atividade fotocatalítica (**Hoffmann et al., 1995**), que tem sido testado com diversas classes de substâncias poluentes, atingindo degradação eficiente que pode ser estendida até a completa mineralização da molécula em questão (**Herrmann, 1999; Martínez-Plaza & Malato-Rodríguez, 1999**).

Segundo **Herrmann (1999)** e **Martínez-Plaza & Malato-Rodríguez (1999)**, a utilização de fotocatalisadores de TiO_2 mássicos, predominantemente compostos pela forma cristalina anatásio, na degradação de substâncias recalcitrantes em efluentes líquidos é muito difundida. A aplicação fotocatalise vem aumentando também na eliminação de compostos tóxicos de emissões atmosféricas (**Nicolella & Rovati, 1998**). A utilização do TiO_2 está fundamentada nas suas propriedades semicondutoras e na geração e manutenção de pares de vacância e elétron, e seus respectivos potenciais de oxidação e redução. Esses pares são gerados quando

o fotocatalisador é iluminado com fótons de energia na região do UV (**Hoffmann *et al.*, 1995**). Os sólidos de TiO_2 têm sido obtidos por diversas rotas e métodos, como pode ser visto em **Watson *et al.* (2003)**, **Colón *et al.* (2002)** e **Saadoun *et al.* (2000)**.

Quanto à pesquisa da fotocatalise, o TiO_2 é, sem sombra de dúvidas, o mais utilizado, seguido de longe pelo ZnO. Comercialmente somente o TiO_2 é utilizado ou alguma outra forma derivada, funcionalizada ou associada em uma superfície ou membrana.

Os fotocatalisadores usualmente empregados têm uma superfície específica entre 30 e $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, como o P25 fabricado pela DEGUSSA que tem $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, cuja composição é de 70% anatásio e 30% rutilo (**Ettinger, 1995**). O TiO_2 P25 da DEGUSSA é o fotocatalisador mais estudado, pois segundo **Mills & Lee (2002)** a maioria das aplicações comerciais o utiliza.

Diversos autores relataram a diferença de comportamento entre o anatásio e as outras formas cristalinas (alotrópicas) do óxido de titânio (rutilo e brookita), mostrando que a primeira tem um desempenho mais favorável para a aplicação em fotocatalise (**Miyagi *et al.*, 2004**). A obtenção de catalisadores suportados também tem sido relatada, para os quais a forma cristalina predominante tem sido também o anatásio. No caso dos catalisadores suportados, a principal vantagem é a alta superfície específica, que é uma característica proporcionada pelo suporte utilizado, conforme sugerido por **Loddo *et al.* (1999)**.

Postula-se que o processo de criação do par elétron-vacância ocorra somente na superfície do sólido, mas que a sua difusão e recombinação ocorram também em profundidade, conforme descrito por **Serpone & Pelizzetti (1989)**. Assim sendo, a existência de uma estrutura cristalina compatível abaixo da camada superficial indica que os sólidos com fase ativa mássica deverão ter uma maior atividade fotocatalítica, pois proporciona uma maior dispersão das cargas. Desta forma, cargas mais dispersas têm menores chances de se recombinar. Este comportamento foi observado em **Tôrrres *et al.* (2004a)** quando utilizou compostos de TiO_2 suportados em alumina (Al_2O_3).

Uma comparação entre os semicondutores utilizados pode ser feita a partir do potencial elétrico necessário para a promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução. A Figura 1.3 foi construída a partir dos dados apresentados por **Bhatkhande *et al.* (2001)** e **Serpone & Pelizzetti (1989)**.

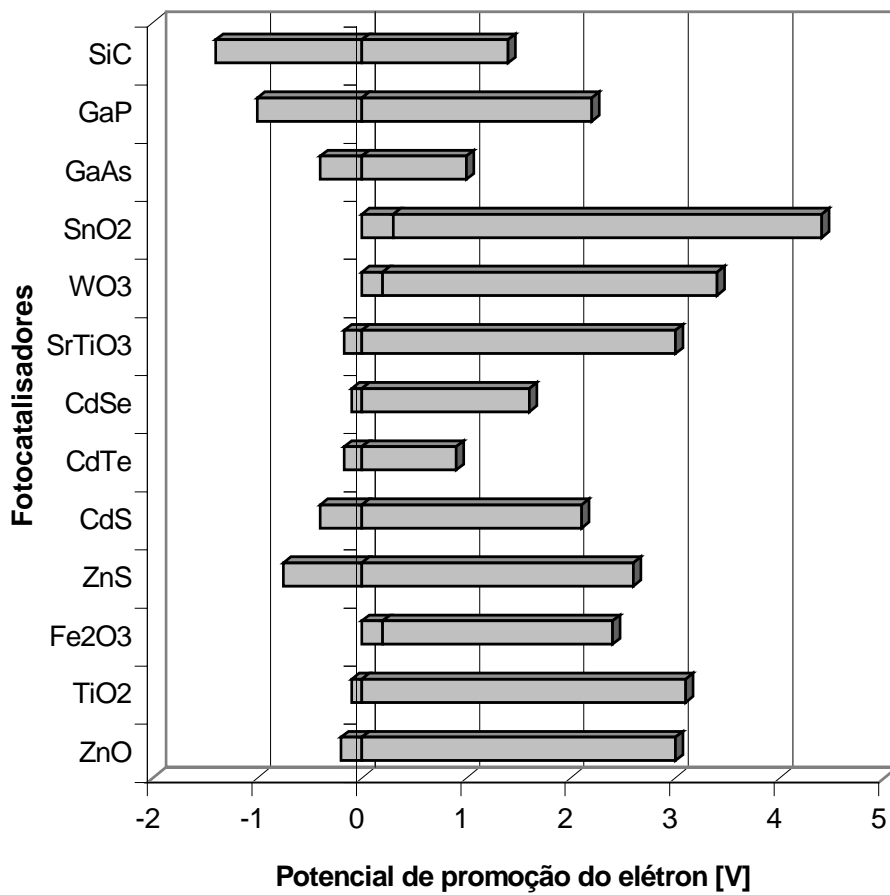


Figura 1.3: Potencial de promoção do elétron em diferentes fotocatalisadores.

Para uma melhor visualização das possibilidades é importante ter em mente as seguintes referências:

- potencial de formação de HO_2^\bullet a partir de O_2 é igual a 0,2 V;
- potencial de formação de OH^\bullet a partir de H_2O é igual a 2,9 V.

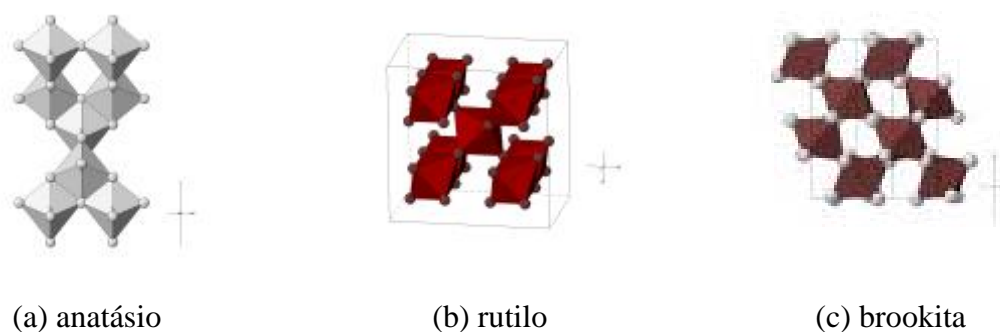
Ou seja, do gráfico apresentado na Figura 1.3, somente o TiO_2 , o ZnO , o SnO_2 , o WO_3 e o SrTiO_3 são capazes de promover as duas reações dentro do intervalo de potencial apresentado. Aliando este fato à estabilidade química e à ausência de toxicidade do TiO_2 , tem-se o sólido mais utilizado em fotocatalise.

Um outro aspecto muito discutido é a forma com que o fotocatalisador é empregado no reator para a degradação poluentes. A aplicação em suspensão tem uma característica muito desfavorável que é a necessidade de separação, posteriormente à etapa de reação, do fotocatalisador empregado. A aplicação em filme elimina este problema, entretanto apresenta as discutidas “limitações ao transporte de massa”. **Dijkstra et al. (2001)** apresentaram um trabalho no qual compararam, com uma mesma molécula teste (ácido fórmico), as duas

formas de emprego do TiO_2 . As limitações de transporte de massa, para o reator com filme, são facilmente superáveis, segundo os autores, com o aumento da agitação dentro do próprio reator fotocatalítico.

1.1.3.1 Dióxido de titânio

O titânio forma um único óxido com ocorrência natural, correspondendo a sua valência 4, que é o dióxido de titânio cuja fórmula mínima corresponde a TiO_2 ($M_{\text{TiO}_2} = 79,8988 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), **Cotton & Wilkinson (1988)**. As formas cristalográficas (alotrópicas) encontradas são: anatásio, rutilo e a brookita. O rutilo, que é a forma de ocorrência mais comum, não é a mais estável, pois o anatásio é cerca de $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais estável. O rutilo apresenta um arranjo octaédrico perfeito, enquanto o anatásio e a brookita apresentam um arranjo octaédrico muito distorcido em relação ao posicionamento dos átomos oxigênio em torno do titânio. Dois desses átomos de oxigênio estão bem mais perto do titânio no anatásio do que no rutilo, **Cotton & Wilkinson (1988)**. A Figura 1.4 mostra estes arranjos, e suas características espaciais, sendo o Ti representado pelo tetraedro.



Fonte: www.staff.aist.go.jp

Figura 1.4: Arranjos cristalinos do TiO_2 .

As propriedades químicas e físicas do TiO_2 dependem muito do seu histórico de tratamento térmico. A sua atividade química pode variar da inércia a uma forte tendência a formar compostos hidratados, em meios básicos, denominados titanatos.

A sua fotoatividade foi observada por diversos autores na fotodecomposição da água, **Fujishima & Honda (1972)** e **Kiwi & Grätzel (1984)**, quando impregnado por platina.

O rutilo apresenta uma menor atividade fotocatalítica, em relação ao anatásio, pois não é capaz de adsorver O_2 de forma que a recombinação, do elétron com a vacância, é muito

elevada, segundo **Fox & Dulay (1993)**, p.347 referência [101] ou **Lewis & Rosenbluth in Serpone & Pelizzetti (1989)**.

1.1.4 Desativação de fotocatalisadores

A desativação de fotocatalisadores tem sido reportada por alguns autores. A Tabela 1.2 traz um conjunto de referências sobre o assunto, alertando para o problema da desativação de fotocatalisadores, sobretudo em fase gasosa.

Tabela 1.2: Referências sobre desativação do fotocatalisador.

Autores	Ano	Fase do poluente	Observações
Doll & Frimmel	2005	aquosa	Realizaram um teste de “longa” duração (96 horas) com efluente sintético contendo iopremol, ácido clofíbrico e carbamazepina. O TiO ₂ em suspensão foi separado do efluente por uma membrana de microfiltração. Os dois fotocatalisadores testados (P25 da DEGUSSA e HOMBIKAT UV100 da HOESCHT) não apresentaram desativação apreciável ao longo de 4 (quatro) dias de teste.
Gautam <i>et al.</i>	2005	aquosa	Os autores utilizaram uma suspensão de TiO ₂ para estudar a degradação de 4-nitroanilina com luz UV ($\lambda=254\text{nm}$) e luz solar. Observaram uma perda de 50% na atividade do fotocatalisador de uma batelada para outra. Os testes tiveram duração de 4 horas, tratando um volume de 30 L.
Rao <i>et al.</i>	2004	aquosa	Com o TiO ₂ imobilizado em 3 (três) suportes diferentes (fibras orgânicas, pedra pomes e filme polimérico), os autores realizaram um teste de longa duração (4 semanas = 504 horas) utilizando como molécula teste o corante <i>Orange 7</i> (forma ácida). Observaram, no final do período, uma desativação de até 10 vezes com relação à taxa de degradação. Apesar da molécula teste possuir enxofre (forma sulfonada) os autores atribuem a perda de atividade ao desprendimento das partículas de TiO ₂ das diversas superfícies, e à “deposição de substâncias” (<i>fouling</i>) sobre as partículas que permaneceram no filme imobilizado. De uma forma geral, os autores não recomendam o uso de filmes de TiO ₂ para o tratamento fotocatalítico de grandes quantidades de efluentes.
Gonzalez-Garcia <i>et al.</i>	2004	gasosa	Os autores testaram o TiO ₂ em pó sobre uma placa porosa e TiO ₂ depositado em anéis de vidro (formando um leito) no mesmo reator. Utilizaram como molécula teste o dimetilsulfóxido (DMS). Observaram uma desativação irreversível do fotocatalisador, pois tentaram tratamento térmico do sólido após o uso e não houve recuperação da atividade. Os autores atribuem a diminuição da atividade à perda de capacidade de adsorção, ou seja, do número de sítios.
Araña <i>et al.</i>	2004	gasosa	O etanol em fase gasosa foi degradado em reator fotocatalítico com o TiO ₂ depositado em leito fixo. Os autores testaram o TiO ₂ sem tratamento e comparado com 3 (três) formulações de impregnação, a saber: Fe(NO ₃) ₃ , PdCl ₂ e CuSO ₄ . Em testes de 6 (seis) horas não foi observada a desativação dos catalisadores.
Lewandowski & Ollis	2003a	gasosa	Realizaram, separadamente, a degradação de 3 (três) compostos aromáticos (tolueno, benzeno e m-xileno) com TiO ₂ comercial. O teste foi de curta duração (240 min = 4 horas), levando-os a conclusão que a perda de atividade, em comparação com as taxas iniciais, se deve a moléculas de intermediários que permanecem adsorvidos na superfície do catalisador.

Tabela 1.2: Referências sobre desativação do fotocatalisador (continuação).

Autores	Ano	Fase do poluente	Observações
Lewandowski & Ollis	2003b	gasosa	Neste estudo os autores utilizaram o mesmo modelo do trabalho anterior e verificaram a sua aplicabilidade em várias concentrações, para as mesmas moléculas. Nesta etapa verificaram a possibilidade de regeneração utilizando somente ar umidificado. A capacidade de regeneração foi prevista com o mesmo modelo de cinética e adsorção, com razoável capacidade de previsão.
Piera <i>et al.</i>	2002	gasosa	Verificaram a desativação do TiO ₂ (P25 DEGUSSA) na oxidação de etanol em fase gasosa. Os experimentos foram realizados em períodos de 400 min sob iluminação, em cada intervalo a luz era desligada e alcançava novamente um novo patamar de saturação (adsorção) no escuro para então se religar a luz. O tempo experimental total foi de 2400 min (40 horas) e nesse ponto a perda de atividade, em termos da taxa inicial, foi de 59%. Os autores testaram ainda 9 (nove) diferentes métodos de regeneração.
Alberici <i>et al.</i>	2001	gasosa	Os autores testaram a desativação de fotocatalisadores de TiO ₂ por moléculas nitrogenadas (piridina, propilamina e dietilamina). Os testes realizados foram de curtíssima duração (15 min) e a desativação já era visível após 12 min.
Obee & Satyapal	1998	gasosa	Foi testada a degradação do DMMP (dimetil metilfosfonato) como luz negra (UV, $\lambda=365$ nm) em um reator com uma placa recoberta com um filme de TiO ₂ . Os autores testaram a regeneração da placa através de uma lavagem com água e posterior irradiação com a mesma lâmpada, resultando uma completa reativação.
Sauer & Ollis	1996	gasosa	Os autores reuniram 12 referências de testes fotocatalíticos nos quais foram testadas 9 substâncias. Para uma mesma substância, autores diferentes chegaram a conclusões distintas sobre a desativação. Eles alertam sobre a necessidade de se esclarecer os mecanismos do fenômeno de desativação em fotocatalise em sistemas gás/sólido. Não foi encontrada nenhuma correlação entre os componentes da molécula e a desativação.
Larson & Falconer	1994	gasosa e aquosa	A degradação de TCE (tricloroetileno) foi realizada sobre um filme de TiO ₂ causando a desativação do fotocatalisador. A taxa de reação reduziu 10 (dez) vezes em quatro bateladas consecutivas, em fase gasosa. Os autores realizaram, com sucesso, a regeneração com H ₂ O ₂ . A desativação também foi percebida em fase aquosa.

A principal conclusão que se pode chegar ao que se refere à desativação de fotocatalisadores é que é necessária uma padronização dos ensaios de desativação em fotocatalise, a utilização de moléculas com diferentes grupamentos também precisa ser melhor discutida.

1.1.5 A Fotólise e a Fotocatálise

A fotólise está sempre presente durante uma degradação por fotocatalise em pequenas porções, no caso do fotocatalisador ser utilizado em suspensão, todavia, de forma significativa, se o catalisador for utilizado como filme e se a luz tiver de percorrer a solução antes de alcançar o filme. Os fótons que atravessam a solução e que, por ventura, não encontrem uma partícula de fotocatalisador podem ser absorvidos pela solução, ou seja, pelo solvente e pelas substâncias solubilizadas. Estas interações são as origens das reações de fotólise.

Stefan in Parsons (2004) reuniram todos os aspectos essenciais da fotólise e ressaltaram a sua importância no que diz respeito aos POA's de uma forma geral. Neste mesmo trabalho foram apresentados os mecanismos de degradação por fotólise, além disso o autor relacionou o mecanismo com a presença de oxigênio, entre outros fatores.

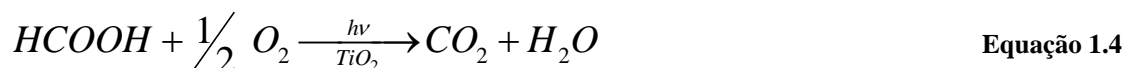
Raramente as reações de fotólise têm sido consideradas como uma etapa reacional independente. O que os pesquisadores têm feito é incorporar a reação de fotólise à cinética da reação de fotocatalise, um dos modelos mais citados neste aspecto é o de **Minero (1999)**. Na reação com o catalisador em suspensão, a contribuição da fotólise tem sido considerada tão pequena a ponto de ser negligenciada, pois a dose de UV média no meio líquido é muito pequena.

1.1.6 Oxidação

A reação de oxidação ocorre no sistema fotocatalítico a partir do potencial apresentado pela vacância (*hole*) criada pela promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. A reação pode ocorrer diretamente entre a vacância e a espécie redutora ou por intermédio dos radicais e moléculas reativas formadas. Estas moléculas e radicais são originados, em sua maioria, da oxidação da água ou da reação com seus íons. A partir desta afirmativa percebe-se que a água desempenha um papel fundamental no processo oxidativo por fotocatalise. Tanto que, em processos em fase gasosa, a presença de umidade residual é fundamental para que as reações de oxidação sejam significativas. A EPA (*Environmental*

Protection Agency – EUA) editou uma revisão abrangente (**Oppelt, 1998**) dos processos oxidativos, envolvendo os fotoquímicos e os fotocatalíticos, com aplicabilidade ambiental.

O processo de oxidação de moléculas orgânicas, até a sua total mineralização, é o aspecto mais importante da aplicação da fotocatalise em termos ambientais. Um dos últimos passos, na série de reações de mineralização, tem sido aceito como sendo a degradação do ácido fórmico ou do íon formiato (**Gunluardi & Lindu, 2005** , **Son et al., 2004**), conforme a reação da Equação 1.4.



1.1.7 Redução

A reação de redução ocorre a partir dos elétrons promovidos e disponíveis em toda a superfície do fotocatalisador. Inicialmente a reação de redução foi considerada com o intuito de ressaltar a necessidade de fornecimento de um composto oxidante em uma taxa compatível com a reação de oxidação causada pelas vacâncias. Posteriormente, apareceu a idéia de utilizar o potencial de redução em reações de eliminação de íons ou compostos também indesejáveis ou poluentes.

Shifu & Gengyu (2005) apresentaram um estudo interessante da degradação, por oxidação, de Dichlorvos[®], um pesticida, com a redução simultânea de dicromato em um sistema fotocatalítico. Outro trabalho de grande relevância foi o apresentado por **Dey et al. (2004)** que trataram da redução de dióxido de carbono para metano usando TiO₂ em suspensão aquosa.

1.2 Aplicação da fotocatalise ao tratamento de Efluentes

Segundo **Gogate & Pandit (2004)**, o que faz a fotocatalise continuar crescendo em importância no cenário de tratamento de efluentes é a possibilidade de mineralização completa do poluente com temperatura e pressão ordinárias. Conforme registrado em **Ollis (1985)**, **Ollis et al. (1991)**, esta afirmativa pode ser facilmente aceita como verdadeira, pois o agente de oxidação é na verdade a forma radical hidroxila (OH[•]), e a mineralização é alcançada mesmo para compostos recalcitrantes.

Estudando especificamente os pesticidas **Devipriya & Yesodharan (2005)** publicaram uma revisão da aplicação da fotocatalise com diversos sólidos como fotocatalisadores, na qual identificaram como principais vantagens desta tecnologia sendo as mesmas citadas por **Konstantinou & Albanis (2003)** :

- completa oxidação dos pesticidas ao longo de algumas horas;
- não ocorre a formação de subprodutos policíclicos, ou seja, as reações são predominantemente de quebra de cadeias;
- disponibilidade de catalisadores com alta atividade e por um custo baixo;
- oxidação do poluente mesmo na faixa de ppb ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Estes autores apontam os POA's como eficientes para a diminuição da toxicidade de águas superficiais contaminadas por pesticidas.

1.3 Os reatores fotocatalíticos

Diversos tipos de reatores têm sido utilizados em fotocatalise. O desafio do projeto destes reatores está relacionado com diversas variáveis, pois no sistema ocorrem vários fenômenos simultaneamente. **Gogate & Pandit (2004)** incluíram em sua revisão um item somente para os reatores usados para a oxidação fotocatalítica. Em sua tese de doutorado **Azevedo (2003)**, reuniu referências de 14 tipos diferentes de reatores fotocatalíticos, tendo utilizado experimentalmente dois deles: reator de batelada e um reator tubular anular*.

Blake (2001) enumera uma série de projetos de reatores fotocatalíticos que foram depositados como patentes, originários daqueles que foram utilizados em pesquisas.

1.3.1 Classificação dos Reatores Fotocatalíticos

Após a revisão realizada na literatura foram colecionadas diversas estruturas e concepções de reatores fotocatalíticos para diversas aplicações. A Tabela 1.3 reúne os diversos reatores e os aspectos operacionais que podem ser utilizados para classificar os reatores fotocatalíticos.

* O reator tubular anular é também chamado de anelar por alguns autores. O termo refere-se ao espaço onde a fase fluida permanece ou escoar, ou seja, o espaço anelar entre as paredes interna e externa do reator.

Tabela 1.3: Tipos de reatores e aspectos operacionais utilizados na caracterização dos reatores fotocatalíticos.

Aspecto	Variações 1	Variações 2	Variações 3
fase móvel	homogêneo	membrana com o catalisador	aerador externo
	heterogêneo	filme suportado do catalisador	aerador externo
fotocatalisador	suspensão (leito móvel)	catalisadores em suspensão	aeração dentro do reator
	leito fixo (granulado)	reação no seio da fase lâmina fina	
	membrana	leito de jorro	
	filme	fluxo contínuo	
		fluxo pulsado	
fluidodinâmica	reator de mistura perfeita	cerâmica	
	reator de fluxo empistonado	polimérica	
		material particulado fixado na superfície	
		formado (sintetizado) sobre o suporte	
		suspensão	
		filme	
		membrana	
		anular	lâmpada no eixo central
		cilíndrico	lâmpadas externas
		anular todo iluminado	lâmpadas externas e no eixo central
		canal em U	
		plana	
		disco giratório	vertical
			horizontal
		canal aberto	
		tambor rotativo	
posição da fonte luminosa	central		
	radial		
	superficial		
	no fundo		
trajetória da luz	ar → suspensão		
	ar → solução → filme		
	direta na suspensão		
	corpo → suspensão		
	corpo → solução → filme		
	corpo → filme		
refletores	parabólicos		
	elípticos		
	em V		
fonte de luz	monocromática		
	policromática		
emissão na fonte	superficial		
	volumétrica		
fase onde está o poluente	gasosa		
	líquida		

Obs.: corpo = corpo do reator

A Tabela 1.4 apresenta uma coleção de artigos nos quais foram estudados reatores com aplicações em fotoquímica ou, de forma particular, em fotocatalise. Foram destacados os aspectos de forma do reator e dos modelos utilizados. O sistema reacional no qual o reator foi inserido também foi destacado na Tabela 1.4. As variações buscadas foram: batelada, sem reciclo (passagem única), com reciclo total e com reciclo parcial. As ilustrações foram adicionadas na Tabela 1.4 sempre que estiveram disponíveis no artigo original.

O principal objetivo desta Tabela 1.4 é registrar o histórico da evolução dos reatores fotocatalíticos. Os artigos foram organizados do mais recente para o mais antigo.

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos.

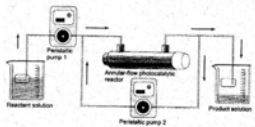
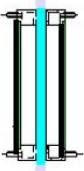
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Shiraishi <i>et al.</i>	2006	reator anular 	filme de TiO ₂	líquido com e sem reciclo	UV <i>black light</i>	ác. fórmico modelo cinético e fluidodinâmico para o estado estacionário e fase fluida perfeitamente misturada
Bispo Jr.	2005a	reator anular  (d.int. = 26 mm; d.ext.= 115 mm; l = 330mm)	filme de TiO ₂ na parede externa do reator	líquido com reciclo total	UV germicida (254 nm) 15W	ác. fórmico modelo cinético com fluxo de luz e fluidodinâmico acoplados (dispersão na direção r)
Bispo Jr. <i>et al.</i>	2005b	(idem)	idem	idem	idem	idem
Cao <i>et al.</i>	2005	reator comercial SGY-II Nanjing Stonetech. EEC Ltd., Nanjing, China (cilíndrico, batelada; agitador magnético) <i>(figura não disponível)</i>	suspensão de TiO ₂	líquido	UV 300-350 nm	chlorfenapyr (pesticida) modelo cinético para estudo de parâmetros

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

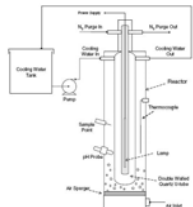
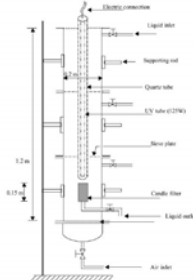
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Doll & Frimmel	2005	reator anular (d.int. = 25 mm; d.ext.= 55 mm; l = 340mm) (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo parcial e membrana para separação do fotocatalisador	UV germicida (254 nm) 14W	iomeprol, ácido clofíbrico e carbamazepina (fármacos) sem modelagem
Fei, <i>et al.</i>	2005	reator anular 	suspensão de TiO ₂	líquido batelada sem reciclo	UV > 300 nm	Azul do Nilo (corante) sem modelagem
Gautam <i>et al.</i>	2005	reator anular 	suspensão de TiO ₂	líquido batelada sem reciclo contínuo – uma passagem filtro interno para separação do fotocatalisador	UV germicida (254 nm) 125W luz solar	4-nitro anilina modelo cinético para estudo dos parâmetros
Mehrotra <i>et al.</i>	2005	reator de placa (fluxo tangencial) (figura não disponível)	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV alta pressão 125W	ac. benzóico modelo cinético estudo de transferência de massa

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

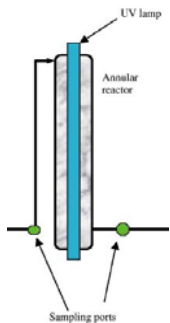

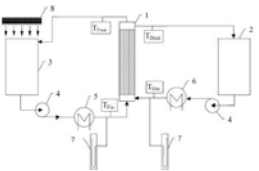
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Mosheni.	2005	reator anular 	filme de TiO ₂	gás contínuo – uma passagem	UV germicida	TCE sem modelagem fotólise considerada em separado
Mozia <i>et al.</i>	2005a	reator labirinto 	leito de TiO ₂ colado	líquido com reciclo total	UV(A)-Vis 102 W/m ² (UV)	Rokafenol N9 (surfactante) modelo cinético
Mozia <i>et al.</i>	2005b	reator 	suspensão de TiO ₂	líquido batelada com reciclo e membrana para separação do fotocatalisador	UV(A)-Vis 71 W/m ² (UV)	ác. Red 18 (corante) sem modelagem
Bandala <i>et al.</i>	2004	reator solar com coletores (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂	líquido	luz solar	ác. oxálico modelo cinético relacionado à intensidade de luz

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

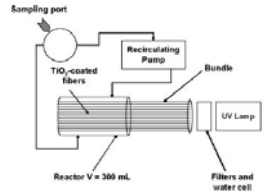
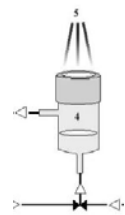
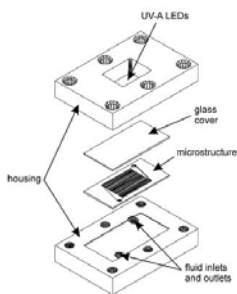
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Danion <i>et al.</i>	2004	reator de fibra óptica única e multi fibra	filme de TiO ₂ sobre fibra óptica	líquido com reciclo total	UV 500W > 340 nm	ac. α -hidroxibutenodióico modelo cinético relacionado à intensidade luminosa
						
Gonzalez-Garcia <i>et al.</i>	2004	reator	filme de TiO ₂ sobre placa ou sobre anéis de vidro	gás com reciclo	UV média pressão 80W	sulfeto de dimetila (DMS) modelo cinético
						
Gorges <i>et al.</i>	2004	micro reator	microestrutura monolítica de cerâmica recoberta com filme de TiO ₂	líquido contínuo uma passagem	UV(A) matriz de leds	4-clorofenol modelo cinético
						

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

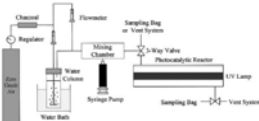
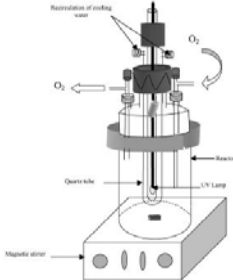
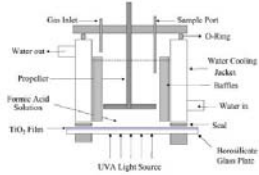
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Jo & Park	2004	reator anular	filme de TiO ₂	gás contínuo uma passagem	UV <i>black light</i> 8 W	benzeno, etilbenzeno, xilenos, PCE e TCE (VOC's) sem modelagem
						
		diferentes diâmetros				
Karkmaz <i>et al.</i>	2004	reator anular batelada	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV alta pressão 125 W	corante azo modelagem de absorção de luz e rendimento quântico
						
McMurray <i>et al.</i>	2004	reator batelada agitado	filme de TiO ₂	líquido batelada	UV(A) 9 W	ác. fórmico e ác.oxálico modelo cinético com a transferência de massa no filme
						

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo	
Lim & Kim	2004	reator anular	filme de TiO ₂ na parede do tubo interno leito fluidizado de partículas de TiO ₂ suportadas em SiO ₂	gás contínuo uma passagem	UV germicida 6 x 8 W	TCE modelo cinético semi-empírico com parâmetros do reator	
	Puma et al.	2004	reator anular	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV <i>black light</i> 8 W	isoproturon (pesticida) modelo cinético e do campo de fótons com fluidodinâmica simplificada de escoamento em estado estacionário

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

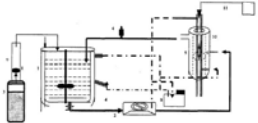
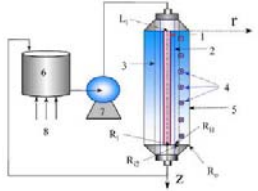
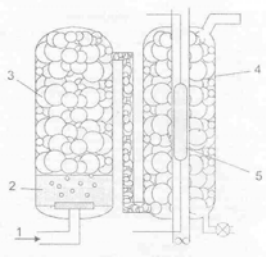
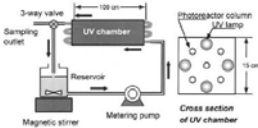
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Salah <i>et al.</i>	2004	reator anular	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV media pressão 125 W	fenol sem modelagem
						
Salaices <i>et al.</i>	2004	reator anular	suspensão de TiO ₂	líquido reciclo total	UV <i>black light</i> 15 W	fenol modelo cinético
						
Shchukin <i>et al.</i>	2004	reator de espuma	suspensão de TiO ₂ e ar (espuma)	líquido + gás batelada	UV media pressão 120 W	tionina, ác. salicílico, 2-clorofenol, SO ₂
						
Son <i>et al.</i>	2004	reator tubular multi passe	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV germicida 4 x 15 W	TNT modelo cinético
						

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

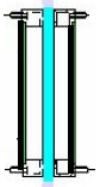
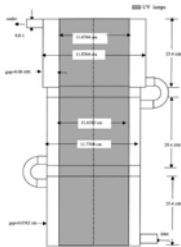
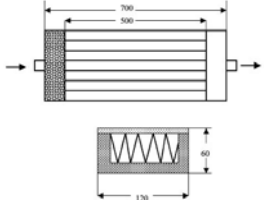
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Tôrrres <i>et al.</i>	2004b	reator anular 	filme TiO ₂	líquido com reciclo total	UV germicida 15 W	ác. fórmico modelo fluidodinâmico e cinético acoplados
Tournier <i>et al.</i>	2004	reator anular (figura não disponível)	fotólise	–	–	modelo cinético relacionado à intensidade de luz
Unluturk <i>et al.</i>	2004	reator anular multi-seção em série 	tratamento de cidra de maçã com UV	líquido contínuo uma passagem	UV	modelo fluidodinâmico (FLUENT 5 <i>CFD Code</i>) e do campo de fótons
Zhang <i>et al.</i>	2004	reator de placa corrugada 	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV(A) 3 x 40 W	4-clorofenol

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

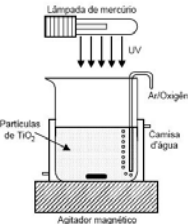
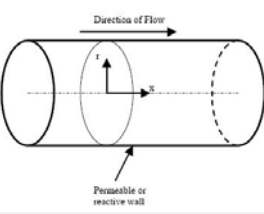
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Azevedo	2003	reator de batelada	TiO ₂ em suspensão	líquido sem reciclo	UV média pressão 250 W	fenol modelo cinético e fluidodinâmico acoplados (equivalência ao CSTR ideal)
				com reciclo total		
Farooq & Karimi	2003	reator anular	–	–	–	modelo rigoroso para estado estacionário com reação na parede método iterativo de resolução
						

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
<i>Gao et al.</i>	2003	reator anular pulsado em batelada com anteparos	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV 365 nm 36W	ác. salicílico sem modelagem fotografias do campo de velocidades absorção de luz na suspensão de TiO ₂
<i>Guillard et al.</i>	2003	reator tubular e reator de degraus	filme de TiO ₂	líquido reciclo total	luz solar	corantes e pesticidas modelo cinético relacionado à dose volumétrica de energia
<i>Guimarães & Barretto</i>	2003	reator anular	filme de TiO ₂ desinfecção	líquido contínuo uma passagem	UV germicida 15W	microorganismos sem modelagem

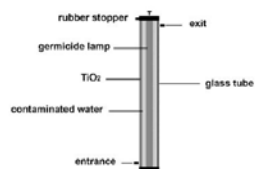
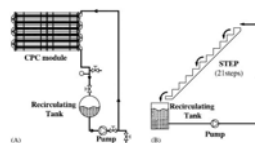
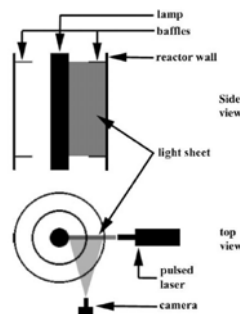


Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Kamble <i>et al.</i>	2003	reator tubular	suspensão de TiO ₂	líquido	luz solar	ac. bezenosulfônico modelagem cinética
Kumazawa <i>et al.</i>	2003	reator anular	suspensão de TiO ₂ com e sem gás disperso	líquido com reciclo total	UV black light	MEK e ac. Blue 40
Lee <i>et al.</i>	2003	reator anular	leito de lentilhas de Al ₂ O ₃ recobertas de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV(A), UV(B) e UV(C) todas de 15W	picloran (pesticida) modelo cinético

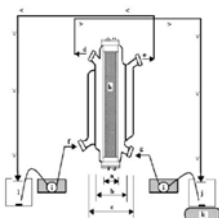
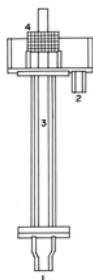
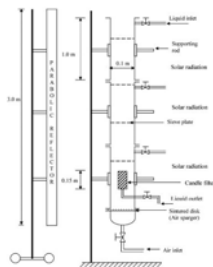


Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo	
Lin & Valsaraj	2003	reator anular	filme de TiO ₂ no tubo interno	líquido com reciclo total	UV 4 x 2mW/cm ²	aromáticos policíclicos (fenantreno e pireno)	
	Pareek <i>et al.</i>	2003a	reator anular	suspensão de TiO ₂	líquido	–	modelo para o campo de fótons resolvido no FLUENT 6.0
	Pareek <i>et al.</i>	2003b	reator anular	suspensão de TiO ₂ e bolhas de ar	líquido	UV 250-400 nm 300W	licor Bayer modelo fluidodinâmico resolvido por CFD acoplado ao modelo cinético e do campo de fótons

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

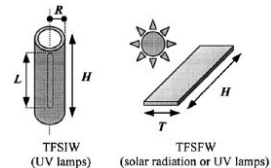
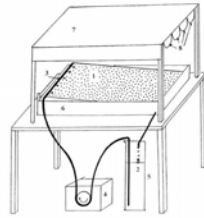
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Puma & Yue	2003	reator anular 	suspensão de TiO_2 em filme que escoa aderido à parede	líquido	UV ou luz solar	modelo fluidodinâmico, estado estacionário unidirecional modelo de reatores equivalentes (CSTR em série)
Rao <i>et al.</i>	2003	reator de placa plana (filme de líquido) 	fotólise e suspensão de TiO_2	líquido com reciclo total	UV 300-450nm 4 x 15W	ác. Orange 7
Sagawe <i>et al.</i>	2003a	reator batelada (figura não disponível)	–	líquido	luz solar	modelos cinéticos acoplados ou não à intensidade de luz
Sagawe <i>et al.</i>	2003b	reator contínuo (figura não disponível)	–	líquido	idem	modelos cinéticos acoplados ao modelo de reator empistonado e ao de intensidade de luz

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

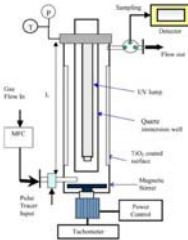
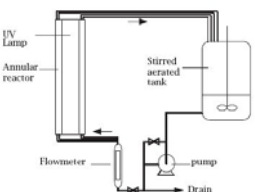
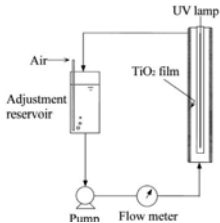
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo	
<i>Sahle-Demessie et al.</i>	2003	reator anular batelada perfeitamente misturado	leito ou filme de TiO ₂	gás	–	experimentos de DTR modelo fluidodinâmico em estado estacionário	
	<i>Wang et al.</i>	2003	reator tubular de leito fixo (figura não disponível)	–	–	–	modelo fluidodinâmico em estado estacionário bidimensional (r e z)
	<i>Zahraa et al.</i>	2003	reator anular	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV 365 nm 36W 120cm	atrazina modelo cinético
	<i>Zhang et al.</i>	2003a	reator anular	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV germicida 30W	fenol, TCE e bisfenol A
		<i>Zhang et al.</i>	2003b	reator anular	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV germicida 30W

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

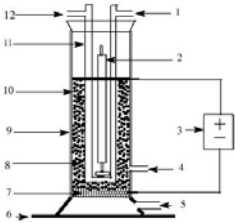
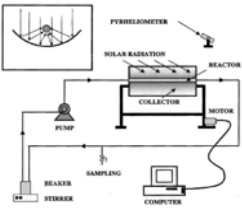
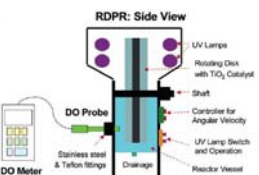
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Zhang <i>et al.</i>	2003	reator de placas (lisa ou corrugada) <i>(figura não disponível)</i>	filme de TiO ₂	líquido	UV 3 x 40W	4-clorofenol modelo cinético
An <i>et al.</i>	2002	reator fotoeletrocatalítico	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo	UV alta pressão 500 W	ácido fórmico modelagem cinética
						
Arancibia-Bulnes <i>et al.</i>	2002	reator	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo total	luz solar	carbaryl (pesticida) modelo de conversão relacionado à intensidade luminosa
						
Dionysiou <i>et al.</i>	2002a	reator de disco rotativo (vertical)	filme de TiO ₂ sobre suporte de sílica-alumina	líquido batelada e contínuo uma passagem	UV 4 x 15W	ac. 4clorobenzóico modelo cinético semi-empírico relacionado à velocidade de rotação do disco.
						

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

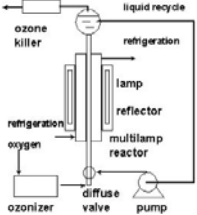
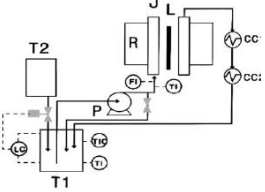
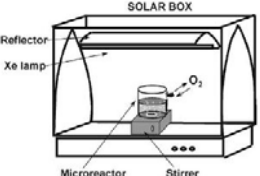
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
<i>Dionysiou et al.</i>	2002b	idem	idem	idem	idem	idem modelo cinético relacionado ao transporte de massa
<i>Esplugas et al.</i>	2002	reator tubular  reator anular  reator batelada 	suspensão de TiO ₂	líquido	UV germicida ou lâmpada de Xe	fenol modelo cinético

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

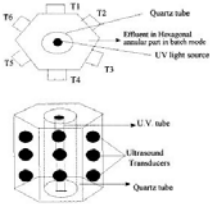
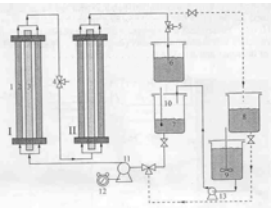
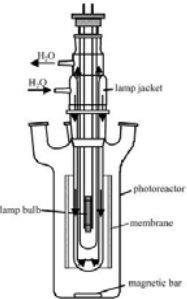
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo		
Gogate <i>et al.</i>	2002	reator anular hexagonal sonofotoquímico	fotocatálise auxiliada por efeitos sonoquímicos com ultra-som suspensão de TiO ₂	líquido	UV 8W	ác. fórmico modelo cinético		
		Labas <i>et al.</i>	2002	reator anular	fotólise e H ₂ O ₂	líquido com reciclo total	UV 15W UV(C) 40W	ac. fórmico modelo fluidodinâmico em estado estacionário e unidirecional para difusão (r), modelo do campo do fótons
		Molinari <i>et al.</i>	2002	reator com membrana	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo parcial	UV média pressão 500W	4-nitrofenol modelo cinético
								

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Pillai & Sahle-Demessie	2002	reator anular	filme de TiO ₂	gás	UV 360 nm 1000W	álcoois sem modelagem
Raimondeau & Vlachos	2002	reator CSTR e PFR (figura não disponível)	–	–	–	modelo multi-escala para a adsorção e a cinética de reação modelagem estocástica
Salaices <i>et al.</i>	2002	reator anular	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo	UV <i>black light</i> 15W	modelo de dispersão de luz em função da características das partículas do fotocatalisador
Shephard <i>et al.</i>	2002	reator de filme descendente	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV germicida 6 x 15W	p-clorofenol sem modelagem

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

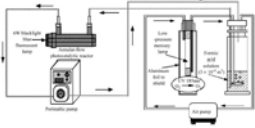
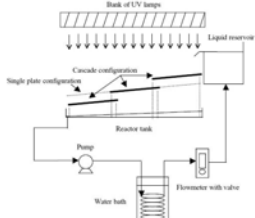
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Steffani & Platzer	2002	reator (figura não disponível)				modelagem de difusão e perfil de velocidades relacionadas a DTR
Wang <i>et al.</i>	2002	reator anular 	filme de TiO ₂	líquido com reciclo e ozonizador acoplado	UV <i>black light</i> 6 W	ácido fórmico
Bellobono <i>et al.</i> (1994) <i>apud</i> Vankelecom.	2002	reator com membrana (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂			revisão sobre reatores com membranas
Alexiadis <i>et al.</i>	2001	reator anular com leito fixo (figura não disponível)	leito fixo de TiO ₂ granulado	–	–	modelo fluidodinâmico em estado estacionário e unidirecional para difusão (r), modelo do campo do fótons
Chan <i>et al.</i>	2001	reator de cascata 	filme de TiO ₂	líquido com reciclo	UV 365 nm 40 W	ác. benzóico modelo cinético

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

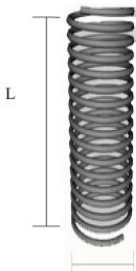
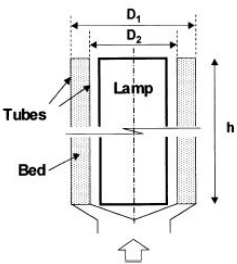
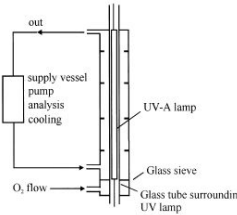
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo		
<i>Chen et al.</i>	2001	reator tubular em espiral	TiO ₂ imobilizado nas parede e em lenticilhas dentro da espiral	líquido	UV <i>black light</i> 4 W	azul de metileno (corante)		
	<i>Chiovetta et al.</i>	2001	reator anular	TiO ₂ particulado	gás	UV e luz actínia	modelo cinético avaliação da fluidodinâmica e do campo de fótons	
		<i>Dijkstra et al.</i>	2001	reator anular	suspensão de TiO ₂ filme de TiO ₂ no tubo interno leito particulado de lenticilhas de vidro revestidas com filme TiO ₂	líquido com reciclo total	UV(A) 1,8W 355 nm max.	ac. fórmico modelo cinético
								

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

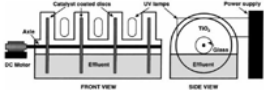
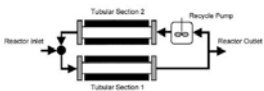
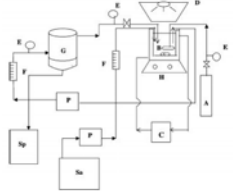
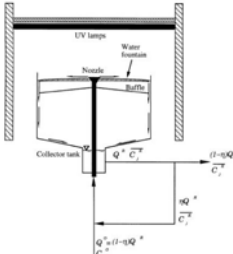
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo	
Hamill <i>et al.</i>	2001	reator de disco rotativo (vertical)	filme de TiO ₂	líquido batelada	UV 365 nm	3,4-dicloro 1-buteno (DCB) modelo cinético	
	Melo <i>et al.</i>	2001	reator tubular em loop		modelo convectivo / difusivo dinâmico		
Molinari <i>et al.</i>	2001	reator e membrana	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo parcial	UV média pressão 500W	4-nitrofenol modelo cinético	
	Puma & Yue	2001a	reator em chafariz	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo total ou parcial	UV	ác. salicílico modelo fluidodinâmico simplificado em estado estacionário
							

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

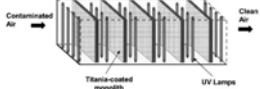
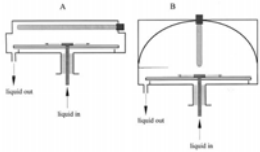
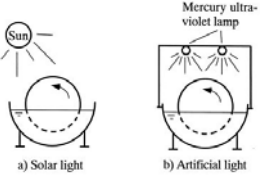
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Puma & Yue	2001b	idem	idem	idem	idem	índigo carmin idem com perfil parabólico
Puma & Yue	2001c	idem	idem	idem	idem	modelagem fluidodinâmica simplificada
Raupp <i>et al.</i>	2001	reator modular 	suporte monolítico pra o filme de TiO ₂	gás contínuo uma passagem	UV	modelagem do campo de fótons
Yatmaz <i>et al.</i>	2001	reator de disco rotativo (horizontal) 	filme de TiO ₂ no disco	líquido com reciclo total	UV germicida 2 x 15W UV média pressão 400W	4-clorofenol modelo cinético
Zhang <i>et al.</i>	2001	reator de tambor rotativo 	filme de TiO ₂ na superfície do tambor	líquido	UV ou luz solar UV germicida 2 x 6W	fenol modelo cinético

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
<i>Andreozzi et al.</i>	2000	reator anular (figura não disponível)	fotólise com ozônio e H ₂ O ₂	líquido	UV germicida 17W	efluentes com óleo mineral modelo cinético
<i>Bolton</i>	2000	reator anular	desinfecção	líquido	UV	modelo de campo de fótons e taxa de fluência
<i>Braun et al. apud Gonzalez et al. (2004)</i>	2000	reator anular	fotólise e fotoeletroquímica	líquido	-	concepção

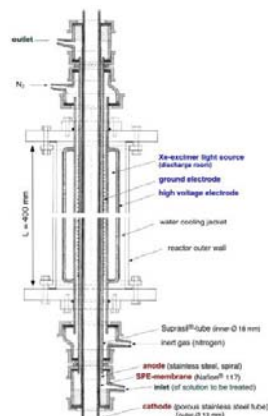
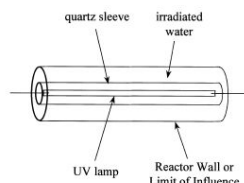


Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

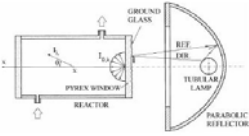
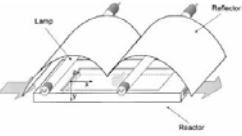
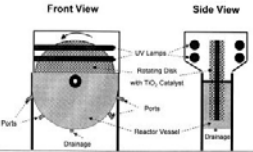
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Cassano & Alfano	2000	reator unidimensional  reator de placa plana 	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV com colimadores refletores	modelo de campo de fótons acoplado ao modelo cinético
Dionysiou <i>et al.</i>	2000c	reator de disco rotativo (vertical) 	bolas cerâmicas de TiO ₂ fixadas em cavidades na superfície do disco	líquido batelada	UV 300-400 nm 15W	ác. 4-clorobenzóico modelo cinético acoplado ao modelo de CSTR
Dionysiou <i>et al.</i>	2000a	idem	idem	líquido contínuo	idem	cloro fenóis modelo cinético
Grimes & Ngwang	2000	reator anular (figura não disponível)	fotocatálise	líquido	–	fenol

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

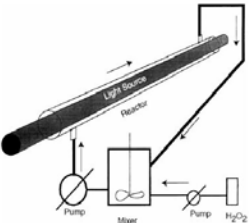
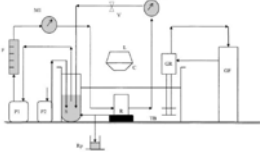
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Herrera <i>et al.</i>	2000	reator anular 	fotólise com H ₂ O ₂	líquido com reciclo total	UV black light 36W	uniblue A (corante) modelo empírico polinomial
Ku <i>et al.</i>	2000	reator anular (figura não disponível)	fotólise mais ozonólise	líquido	UV germicida 5W	monocrotophos (pesticida) modelo cinético
Molinari <i>et al.</i>	2000	reator com membrana 	TiO ₂ imobilizado sobre a membrana	líquido com reciclo parcial	UV-Vis 500W	4-nitrofenol
Plácido	2000	reator anular (figura não disponível)	polimerização	líquido com reciclo total ou parcial	UV média pressão 150W	modelo cinético de polimerização, fluidodinâmica do reator (empistonado) e modelo para o campo de fótons
Vohra & Davis	2000	reator batelada (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV 2 x 15W 365 nm (pico)	EDTA-Pb modelo cinético

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Vorontsov <i>et al.</i>	2000	reator unidimensional	leito fixo e leito vibro-fluidizado	gás contínuo uma passagem	UV 2 x 4W, 350-360 nm	acetona avaliação do rendimento quântico
Brandi <i>et al.</i>	1999	reator de seção retangular	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV 2 x 40W 310-410 nm	modelo cinético acoplado à intensidade de luz – modelo do campo de fótons resolvido por discretização
Buechler <i>et al.</i>	1999	reator anular e tubular	filme de TiO ₂	gás	UV(A) (8 x) lâmpadas externas com dispositivo giratório para a iluminação periódica	TCE avaliação da conversão

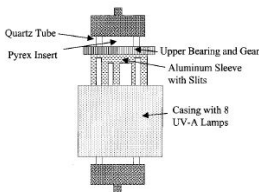
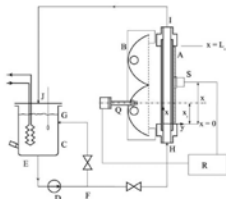
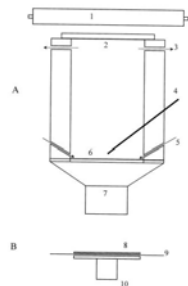


Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

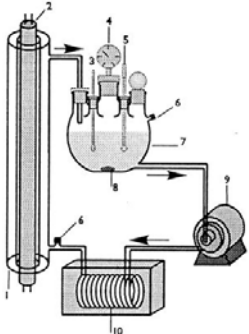
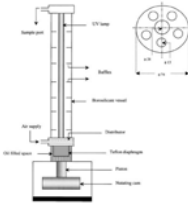
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Chen <i>et al.</i>	1999	reator anular	suspensão de TiO ₂ e TiO ₂ /Pt	líquido com reciclo total	UV <i>black light</i> 15W	etanol, metanol, clorofórmio e TCE
						
Fabiyi & Skelton	1999	reator anular pulsados com anteparos	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV germicida 30W	azul de metileno (corante) modelo cinético relacionado à fluidodinâmica do sistema (número de Re)
						
Fernández-Ibáñez <i>et al.</i>	1999	reator tubular agitado (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	luz solar	imidacloprid (pesticida) modelo cinético

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

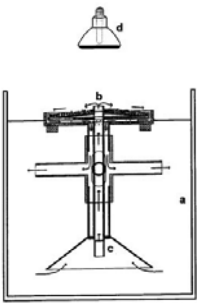
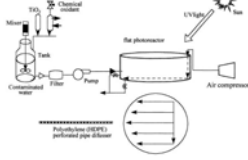
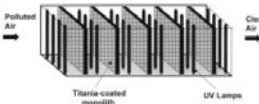
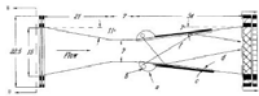
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Franke & Franke	1999	reator flutuante de filme delgado 	lentilhas revestidas de TiO ₂ colocadas sobre a placa superior do reator	líquido batelada	UV-Vis 300W e UV 105W	azul de metileno e vermelho reativo (corantes) sem modelagem
Gimenez <i>et al.</i>	1999	reator plano (e raso) 	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo ou em batelada	luz solar	2,4-diclorofenol modelo cinético
Hossain <i>et al.</i>	1999	reator retangular 	estrutura monolítica recoberta com TiO ₂	gás contínuo	UV	formaldeído e tolueno (COV's) modelo fluidodinâmico em coordenadas retangulares (resolvido por diferenças finitas)
Ibrahim & de Lasa	1999	reator Venturi em <i>loop</i> 	filme de TiO ₂ no cone do tubo Venturi	gás contínuo	UV	tolueno modelo cinético

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

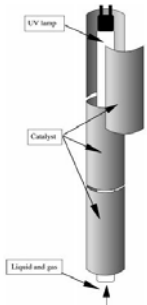
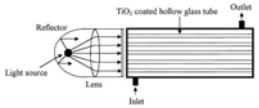
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Martin <i>et al.</i>	1999	reator anular (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂	líquido	UV 100W	clorofórmio modelo cinético acoplado ao de campo de fótons
Mazzarino & Piccinini	1999	reator anular 	filme de TiO ₂	líquido contínuo uma passagem	UV germicida 40W 21.2 W/m ²	ac. fórmico, glicólico e cítrico
Mazzarino <i>et al.</i>	1999	reator anular (figura não disponível)	suspensão e filme de TiO ₂ UV com e sem H ₂ O ₂	líquido batelada com reciclo contínuo uma passagem	UV germicida	ac. glicólico sem modelagem
Ray	1999	reator multi tubular 	filme de TiO ₂	líquido contínuo	UV 40W	azul brilhante especial (corante) modelo cinético acoplado à intensidade de luz
Rideh <i>et al.</i>	1999	reator anular (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo	UV media pressão 125W	2-clorofenol modelo cinético

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Shiraishi <i>et al.</i>	1999	reator anular	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV germicida 6W	microorganismos 2,4-dinitro fenol formaldeído modelo de reator de mistura perfeita e cinético
Xu <i>et al.</i>	1999	reator anular batelada	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV 300W > 300 nm	azul de metileno (corante) modelo cinético
Alves & Mori	1998	reator anular	leito fixo	-	-	modelo em coordenadas cilíndricas – volumes finitos

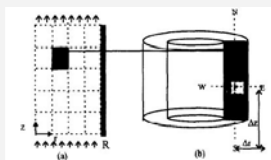
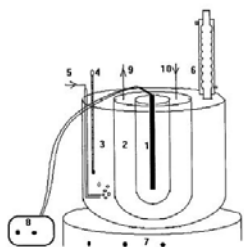
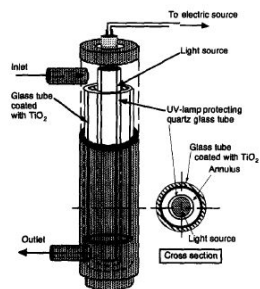


Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

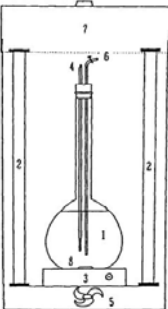
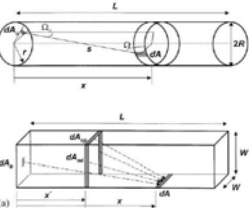
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Chen & Ray	1998	reator de placa (fluxo tangencial em turbilhão – <i>swirl</i>) (figura não disponível)	suspensão de TiO_2	líquido batelada	UV alta-pressão 125W	4-nitro fenol modelo cinético relacionado à intensidade de luz
Chen & Jenq	1998	reator batelada 	suspensão de TiO_2	líquido batelada	UV 350 nm $9.2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	matéria orgânica dissolvida (TOC) de um efluente real modelo cinético
Hossain & Raupp	1998	reator monolítico com canais circulares e retangulares 	filme de TiO_2 sobre o suporte monolítico	–	–	modelo de campo de fótons resolvido por quadratura Gauss-Legendre

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

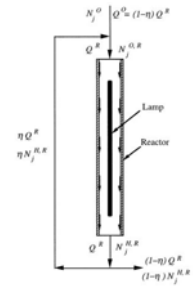
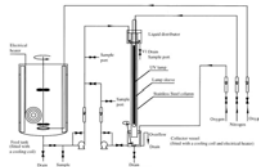
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Kulkarni	1998	reator batelada com coletor solar	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	luz solar	efluente industrial
Nicolella & Rovatti	1998	reator monolítico (figura não disponível)	filme de TiO ₂	gás	UV	modelo fluidodinâmico para o estado estacionário resolvido por diferenças finitas
Puma & Yue	1998a	reator de filme líquido em queda	suspensão de TiO ₂	líquido contínuo	UV	modelo cinético e de campo de fótons
		idem	idem	líquido com reciclo total	UV <i>black light</i> 18 e 36W	ác. salicílico modelo cinético e de campo de fótons
Puma & Yue	1998b	idem	idem	líquido com reciclo total	UV <i>black light</i> 18 e 36W	ác. salicílico modelo cinético e de campo de fótons
						

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

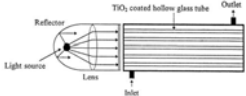
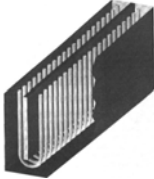
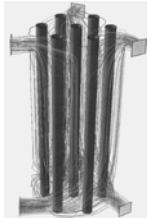
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Ray & Beenackers	1998a	reator multi tubular 	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV 40W	azul brilhante especial (corante) sem modelagem avaliação da conversão
Ray & Beenackers	1998b	reator de canal em “U” (lâmpadas também em “U”) 	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV 21 x 6W 127,8 W·m ⁻²	azul brilhante especial (corante) sem modelagem avaliação da conversão
Ray	1998c	reator multi tubular 	filme de TiO ₂	líquido	UV	azul brilhante especial (corante) simulação com CFD (FLUENT)

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

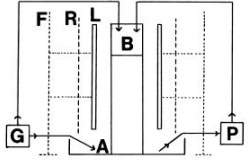
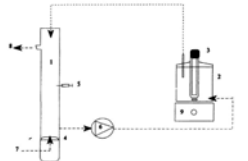
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Shephard <i>et al.</i>	1998	reator de filme líquido em queda 	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV germicida 8 x 30W	microcistinas (toxinas) sem modelagem
Torres <i>et al.</i>	1998	reator tubular	–	–	–	experimentos e modelos para DTR
Beltrán <i>et al.</i>	1997a	reator anular (figura não disponível)	fotólise sem e com H ₂ O ₂	líquido batelada	UV germicida 15W	efluente industrial modelo cinético relacionado à intensidade de luz
Beltrán <i>et al.</i>	1997b	reator anular 	fotólise e ozonólise sem e com H ₂ O ₂	idem	idem	idem
Butterfield <i>et al.</i>	1997	reator batelada (figura não disponível)	eletrofotocatálise com filme de TiO ₂	líquido batelada	UV(B) 2 x 8W	microorganismos sem modelagem

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

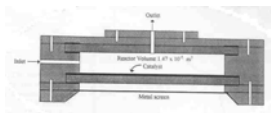
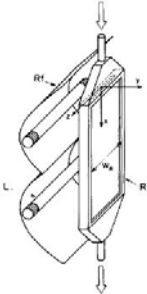
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Ray & Beenackers	1997	reator monolítico de placas circulares de fluxo em turbilhão (<i>swirl</i>) 	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV alta pressão 125W	Azul Brilhante especial (forma ácida) Modelo cinético relacionado à intensidade de luz e de transferência de massa ensaios de DTR
Renzi <i>et al.</i>	1997	reator batelada (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV alta pressão 125W	fenol sem modelagem
Bakker & van den Akker	1996	reator batelada (figura não disponível)				modelo de mistura para reator tipo CSTR utilizando CFD
Bekbölet <i>et al.</i>	1996	reator de filme delgado em leito fixo (figura não disponível)	filme de TiO ₂	líquido contínuo de uma passagem ou com reciclo total	UV(A) 16 x 40W	efluente de aterro sanitário (chorume) sem modelagem
Brandi <i>et al.</i>	1996	reator de placa plana 	suspensão de TiO ₂	líquido	UV 2 x 40W	modelo do campo de fótons e da absorção de luz

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

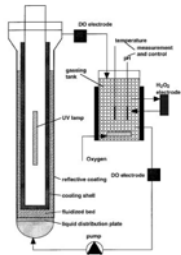
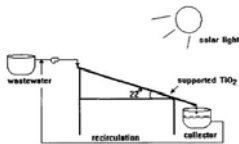
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Dieckmann & Gray	1996	reator anular (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV 450W	compostos derivados do fenol sem modelagem
Haarstrick <i>et al.</i>	1996	reator anular leito fluidizado 	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV 7,5 W·m ⁻²	4-clorofenol modelo cinético
Harris <i>et al.</i>	1996	reator batelada (figura não disponível)	–	–	–	modelo de mistura para reator tipo CSTR utilizando CFD (FLUENT)
Luo & Ollis	1996	reator anular de leito móvel (figura não disponível)	partículas de TiO ₂	gás	UV <i>black light</i> 100W	TCE e tolueno
Nogueira & Jardim	1996	reator de placa inclinado 	filme de TiO ₂	líquido com reciclo	luz solar	ác. dicloroacético modelos empíricos (polinomiais)

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

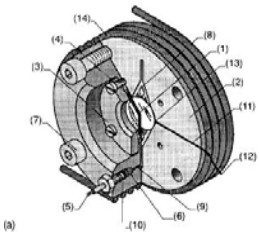
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Obee	1996	reator de placa e reator de cerâmica porosa (figura não disponível)	filme de TiO ₂	líquido contínuo uma passagem	UV <i>black light</i>	tolueno e formaldeído modelo cinético e fluidodinâmico simplificado (fluxo empistonado em estado estacionário)
Pasquali <i>et al.</i>	1996	reator anular (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂	líquido	UV <i>black light</i> 40 W	modelo de dispersão e espalhamento da luz relacionado a concentração de sólidos na suspensão
Saladin <i>et al.</i>	1996	reator miniaturizado 	filme de TiO ₂	gás	UV Hg/Xe 200W	fotossíntese de CH ₄ a partir de CO ₂ e H ₂ O simulação da fluidodinâmica interna da célula com CFD
Serpone <i>et al.</i>	1996	reator batelada (frasco de 50 mL destampado)	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV-Vis Hg/Xe 825W	diversos composto orgânicos eficiência fotônica relativa
Shama <i>et al.</i>	1996	reator anular	filme de TiO ₂			

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

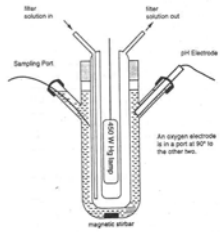
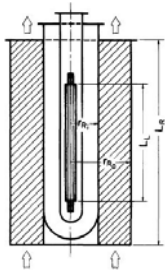
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Stafford <i>et al.</i>	1996	reator anular batelada 	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV 400W	revisão de diversos trabalhos do grupo que usaram o reator descrito
Cassano <i>et al.</i>	1995	reator anular contínuo 	reator para reações fotoquímicas	gás ou líquido	–	modelagem bastante completa para o sistema em estado estacionário com o campo de fótons
Jacoby <i>et al.</i>	1995	reator anular (figura não disponível)	filme de TiO ₂	gás	UV 5,3 mW·cm ²	TCE em ar modelo cinético e estudo da eficiência fotônica
Marci <i>et al.</i>	1995	reator anular batelada (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV média pressão 500W	fenol modelo cinético

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Peill & Hoffmann	1995	reator de fibras ópticas em matriz	filme de TiO ₂ sobre a fibra óptica	líquido batelada	UV arco em Xe 1000W	4-clorofenol avaliação da eficiência
Sczechowski <i>et al.</i>	1995	reator anular de vórtices de Taylor	suspensão de TiO ₂	líquido contínuo uma passagem	UV <i>black light</i>	formiato de sódio implicitamente com iluminação intermitente
Yakhnin <i>et al.</i>	1995	reator tubular (figura não disponível)	-	-	-	modelo convectivo e difusivo instabilidade em sistemas não-isotérmicos
Bindjouli <i>et al.</i>	1994	reator anular catalítico com membrana	-	-	-	modelo convectivo e difusivo para um reator anular

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

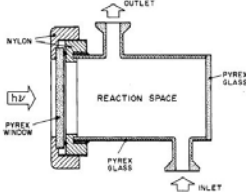
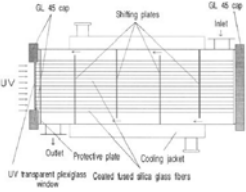
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Cabrera <i>et al.</i>	1994	reator contínuo 	suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV 360W	TCE em solução modelo cinético acoplado ao de campo de fótons
Foumeny & Chowdhury	1994	reator tubular (figura não disponível)	—	—	—	modelo fluidodinâmico em coordenadas cilíndricas considerando distinta a difusão nas direções r e z – solução método das linhas
Hofstadler <i>et al.</i>	1994	reator de fibras ópticas 	filme de TiO ₂ sobre as fibras ópticas	líquido com reciclo total	UV alta pressão 400W	4-clorofenol sem modelagem
Larson & Falconer	1994	reator anular (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂ filme de TiO ₂	líquido gás	UV Hg/Xe 1600W	TCE modelo cinético
Palmisano <i>et al.</i>	1994	reator anular (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂ batelada	líquido	UV média pressão 500W	fenol avaliação cinética

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

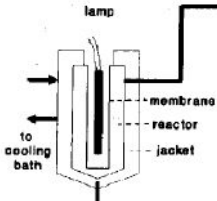
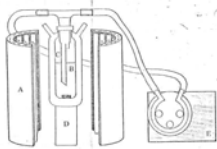
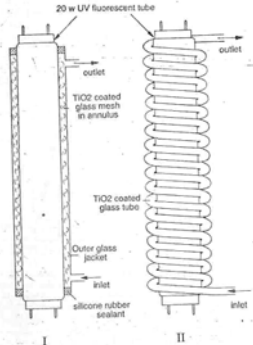
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
<i>Chester et al.</i>	1993	reator anular 	membrana cerâmica de TiO ₂	líquido reciclo total	UV 450W	ác. fórmico e atrazina
<i>Mills et al.</i>	1993	reator batelada  reator anular e reator tubular espiral 	suspensão de TiO ₂	líquido	UV	4clorofenol e azul de metileno modelo cinético

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

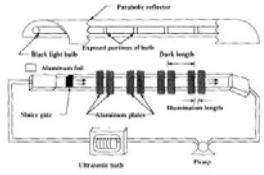

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Sczechowski et al.	1993	reator de iluminação intermitente 	suspensão de TiO ₂ mantida por ultrassom	líquido com reciclo total	UV <i>black light</i> 40 W	ácido fórmico
Ziólkowska & Ziółkowski	1993	reator leito fixo	–	–	–	modelo de perfil de velocidade
Matthews & McEvoy	1992	reator anular 	fotólise suspensão de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV <i>black light</i> 15 W UV germicida 15 W	ác. salicílico e fenol avaliação do efeito da vazão na degradação
Peral & Ollis <i>apud</i> Luo & Ollis (1996)	1992	reator anular de leito móvel (figura não disponível)	–	–	–	–
Trillas et al.	1992	reator batelada (figura não disponível)	TiO ₂	líquido sem reciclo		fenol

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo	
Wei & Wan	1991	reator anular com lâmpada encamisada	suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV 400W	fenol modelo cinético	
Augugliaro <i>et al.</i>	1990	reator anular (figura não disponível)	fotólise com e sem H ₂ O ₂ suspensão de TiO ₂	líquido batelada	UV alta pressão 1000W	fenol e H ₂ O ₂ modelo cinético	
Cabrera <i>et al.</i>	1990	reator homogêneo	cloração do metano por irradiação	gás contínuo uma passagem	UV 40W, 360W e 1200W	modelo cinético	

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).


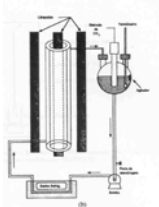
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Kondo	1990	reator de filme delgado (plano inclinado) 	suspensão de TiO ₂		luz solar	
Ollis & Turchi	1990	reator anular e de filme líquido em queda (figura não disponível)	suspensão de TiO ₂	líquido	UV	modelo cinético acoplado a fluidodinâmica, bidimensional, em estado estacionário
Al-Ekabi & Serpone	1989	reator tubular espiral (figura não disponível)	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	UV <i>black light</i> 15W	4-clorofenol modelo cinético
Turchi & Ollis	1989	reator anular 				
Al-Ekabi & Serpone	1988	reator tubular espiral (figura não disponível)	filme de TiO ₂	líquido com reciclo total	luz solar simulada UV <i>black light</i> 0,9 mW·cm ⁻²	fenol e 4-clorofenol modelo cinético

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

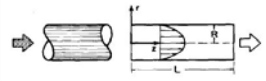
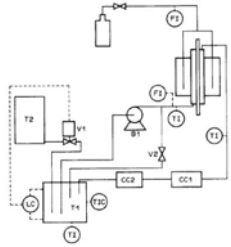
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
<i>Arce et al.</i>	1988	reator tubular 	–	–	–	modelo fluidodinâmico para regime laminar acoplado ao modelo cinético abordagem modular
<i>Prat et al.</i>	1988	reator anular 	fotólise com H ₂ O ₂	líquido	UV média pressão	efluentes do processo de branqueamento do papel modelo cinético para um reator tubular perfeitamente misturado
<i>Esplugas et al.</i>	1987	reator anular	fotoquímica			avaliação da posição da lâmpada, modelo de fluxo de radiação
<i>Alfano et al.</i>	1986a	reator tubular homogêneo (figura não disponível)	fotoquímica	–	–	Modelo de campo de radiação para sistemas homogêneos
<i>Alfano et al.</i>	1986b	reator tubular heterogêneo (figura não disponível)	fotoquímica	–	–	Modelo de campo de radiação para sistemas heterogêneos

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
<i>Alfano et al.</i>	1986c	reator cilíndrico irradiado pelo fundo	fotoquímica	líquido reciclo total	–	Modelo de campo de radiação
<i>Alfano et al.</i>	1986d	reator cilíndrico irradiado pelo fundo miniaturizado	fotoquímica	líquido reciclo total	–	Modelo de campo de radiação – radiação policromática
<i>Clariá et al.</i>	1986	reator com refletor elíptico	fotoquímica	–	–	UO ₂ (NO ₃) ₂ – nitrato de urânio – actinometria modelo do campo de fótons

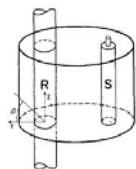
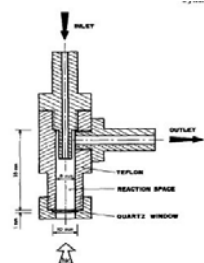
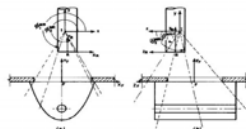


Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

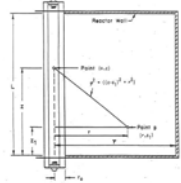
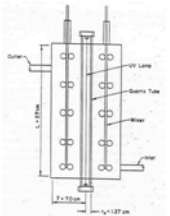
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Davis & Watson	1986	reator anular (figura não disponível)	–	–	–	modelo fluidodinâmico em estado estacionário resolvido pelo método de diferenças finitas (não iterativo)
Suidan & Severin	1986	reator anular  reator anular perfeitamente misturado 	desinfecção	líquido contínuo uma passagem	UV baixa pressão $34 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	modelo de intensidade de luz em cada ponto reator

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
<i>Alfano et al.</i>	1985	reator cilíndrico irradiado pelo fundo	fotoquímica	–	–	modelo para a intensidade de radiação gerada na fonte tubular com refletor parabólico
<i>de Bernardez & Cassano</i>	1985	reator anular	fotoquímica			modelo fluidodinâmico em duas direções, estado estacionário, acoplado ao de campo de fótons
<i>Okamoto et al.</i>	1985a	reator anular (figura não disponível)	TiO ₂ em pó			fenol sem modelagem
<i>Okamoto et al.</i>	1985b	reator anular (figura não disponível)	TiO ₂ em pó			fenol modelo cinético

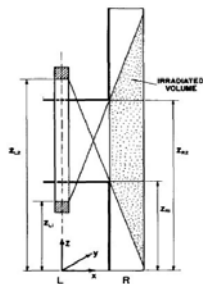
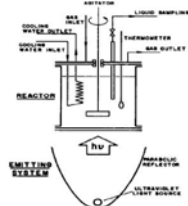


Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

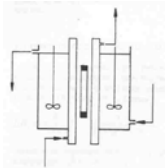
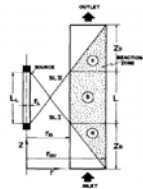
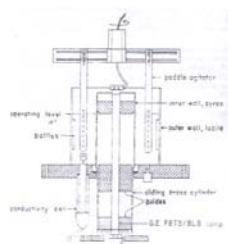
Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Esplugas <i>et al.</i>	1983	reator anular 	fotoquímica	–	–	modelo para o perfil de intensidade de luz
Pechoc	1983	reator anular				modelo para DTR em escoamentos com difusão passível de ser negligenciada
Romero <i>et al.</i>	1983	reator anular 	fotoquímica			modelo fluidodinâmico em estado estacionário modelo cinético para reação homogênea e campo de fótons
Turner	1983	reator (figura não disponível)	–	–	–	aplicações de estudos de DTR
Costa <i>et al.</i>	1981	reator anular (figura não disponível)	fotoquímica	–	–	modelo de intensidade de luz
Spadoni <i>et al.</i>	1980	reator anular (figura não disponível)	fotoquímica			modelo fluidodinâmico em estado estacionário com difusão unidirecional(direção r)

Tabela 1.4: Referências bibliográficas sobre reatores fotoquímicos (continuação).

Autores	Ano	Reator utilizado	Fotocatalisador ou reação fotoquímica	Sistema	Lâmpada	Modelo
Irazoqui et al.	1973	reator anular (figura não disponível)	fotoquímica			
Akehata & Shirai	1972	reator anular (figura não disponível)	fotoquímica	–	lâmpada UV cilíndrica	modelo do campo de fótons
Jacob & Dranoff	1970	reator anular de mistura perfeita	fotoquímica			



Cassano & Alfano (2000) comentaram sobre os reatores mais utilizados até então. Assinalam que o tipo de reator que tem o fotocatalisador fixado nas paredes, na forma de filme, é o mais utilizado. Apresentam uma tabela na qual classificam os reatores de acordo com o sistema: gás-sólido; líquido-sólido; ou gás-líquido-sólido. Já em 2000 o reator fotoquímico mais utilizado era, sem dúvida, o reator anular.

Uma simples análise da Tabela 1.4 permite concluir que, em um processo de natureza eminentemente dinâmica, os modelos não foram suficientemente explorados neste aspecto. A maioria dos modelos é simplificada e, apesar de alguns autores terem elaborado modelos fluidodinâmicos, as soluções propostas e, conseqüentemente, os simuladores construídos, são para o sistema em estado estacionário. Poucos trabalhos verificam as conseqüências da fluidodinâmica na degradação e, quando o fazem (utilizando CFD – *Computational Fluid Dynamics*), os modelos não estão acoplados.

A abordagem modular fora introduzida por **Arce et al. (1988)**, que trabalhou junto de Cassano e Alfano, e foi abandonada posteriormente sem nenhum motivo claro.

1.3.2 Modelagem de Reatores Fotocatalíticos

O artigo de **Akehata & Shirai (1972)** foi um dos primeiro artigos localizados que tratou da questão do reator anular contínuo de uso fotoquímico. Não tratou da fluidodinâmica do reator anular, preocupando-se apenas com a distribuição da intensidade de luz dentro do reator. Faz referência ao trabalho de **Jacob & Dranoff (1970)** e outros trabalhos dos mesmos autores, ainda anteriores, nos quais as equações da geometria do campo de fótons e a importância de refração e da reflexão são discutidas. **Jacob & Dranoff (1970)** utilizaram também um reator anular, sendo, no entanto, em batelada e com agitação.

Romero et al. (1983) definiram que os campos de fótons ou de radiação luminosa, para os trabalhos em reatores fotoquímicos, devem ser estudados em dois grupos de modelos:

- Modelos de incidência e absorção de radiação;
- Modelos de emissão de radiação.

Alfano et al. (1986b) enfatizaram a utilização do LVREA (*local volumetric rate of energy absorption*) que foi proposto por **Irazoqui et al. (1973)**, como sendo a propriedade mais fundamental e importante para análise e projeto de foto-reatores. Considerando que existem dois subconjuntos de reações simultâneas no foto-reator: um de reações termo ativadas

(reações que acontecem no “escuro”) e um outro de reações que são ativadas pela radiação em certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de onda). A taxa das reações ativadas pela radiação luminosa é proporcional à taxa volumétrica local de absorção de energia, ou melhor, a LVREA. **Alfano et al. (1985)** já havia indicado que o modelo LVREA poderia ser utilizado em conjunto com os modelos de emissão constantes da lista abaixo, sendo que o modelo ESVE foi adicionado por **Alfano et al. (1986b)**.

- LSPP – *line source with parallel planes*;
- LSSE – *line source with spherical emission*;
- ESVE – *extent source with volumetric emission*.

Alfano et al. (1995) acrescentaram a este cenário dois modelos para lâmpadas tubulares como fonte de emissão de fótons:

- ESDE – *three dimensional source with superficial diffuse emission*;
- EVIE – *three dimensional source with voluminal isotropic emission*.

Somente em **Alfano et al. (1986)** é que as características de reatores heterogêneos foram consideradas. Nesta ocasião, foi percebido que era necessário levar em conta efeitos de refração e espalhamento da radiação luminosa. Os modelos para meios heterogêneos apresentaram-se bem mais complexos exigindo abordagens eminentemente estocásticas e solução de equações íntegro-diferenciais. Os modelos utilizados em cálculos realizados pela maioria dos autores, eram semi-empíricos e com grande número de parâmetros, segundo **Alfano et al. (1986b)**.

A radiação policromática quando utilizada em reações em meio homogêneo passou a ser tratada a partir do estudo de **Alfano et al. (1986c)**. Mais tarde foi possível verificar a importância deste aspecto quando foram visualizadas as aplicações de tratamento de efluentes utilizando-se energia da luz solar. Para avaliar experimentalmente o valor da LVREA em **Alfano et al. (1986d)** foi utilizado um actinômetro líquido de oxi-redução de íons urânio. Os resultados encontrados foram razoáveis e identificou-se a necessidade de se discriminar a radiação original (gerada na lâmpada) daquela que foi refletida, de forma a fechar o balanço de energia. (superavaliação, **Alfano et al. (2000)**)

Somente em **Alfano et al. (1994)**, com a compreensão dos termos do modelo de RTE (*radiative transfer energy*) e sua relação com a radiação luminosa em meios homogêneos e heterogêneos, é que foram verificados experimentalmente, para aplicação em foto-reatores,

os termos da equação sugerida por **Ozisik (1973)**, mostrada em sua forma original na Figura 1.5.

$$\begin{aligned}
 & \frac{dI_{\Omega,\nu}(s,t)}{ds} + [\kappa_\nu(s,t)]I_{\Omega,\nu}(s,t) + [\sigma_\nu(s,t)]I_{\Omega,\nu}(s,t) \\
 & \qquad \qquad \text{ABSORPTION} \qquad \qquad \text{SCATTERING-OUT} \\
 & = j_\nu^e(s,t) + \frac{1}{4\pi} \sigma_\nu(s,t) \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\underline{\Omega}',\nu}(s,t) d\Omega' \\
 & \qquad \qquad \text{EMISSION} \qquad \qquad \text{SCATTERING-IN}
 \end{aligned}$$

Figura 1.5: Equação original de RTE segundo Ozisik (1973)

Este balanço, na forma íntegro-diferencial, descreve a variação da energia radiativa ao longo de uma direção. Esta equação, desprezados os termos de espalhamento e emissão, se reduz à abordagem tipo Beer-Lambert sendo κ a absorvidade do meio. A utilização de radiômetros permitiu a verificação da radiação emitida pela lâmpada com maior propriedade. Na época da publicação de **Alfano et al. (1994)**, preocupavam-se em descrever a forma pela qual a radiação é absorvida no meio heterogêneo, em detrimento de outras informações como os mecanismos de reação e transporte de massa. Apesar desses aspectos, verificaram a dependência do modelo com o tamanho das partículas em suspensão, sem existir um termo que pudesse explicitamente considerá-lo. Estas contribuições eram incorporadas aos parâmetros de absorvidade e espalhamento segundo a “teoria de Mie” (**Bohren & Huffman, 1983**), que possui as hipóteses simplificadoras de considerar as partículas esféricas e com superfície lisa.

A presença e ação do radical OH^\bullet passa a ser considerada, no grupo de pesquisa orientado pelo Prof. Cassano, com as publicações de **Alfano et al. (1997)** e de **Cabrera et al. (1997)**. Nestes trabalhos o modelo cinético apresentado por **Turchi & Ollis (1990)** é integrado na abordagem do modelo da LVREA. Nestes dois últimos trabalhos, os autores se aprofundaram nos fenômenos apresentados na fotocatalise homogênea e chegaram até mesmo a modelar a cinética da criação/recombinação vacância e elétron.

No trabalho de **Cabrera et al. (1997)** foi incluída a adsorção do substrato nas partículas de catalisador e foram estimados 3 (três) parâmetros cinéticos simultaneamente. A equação RTE foi resolvida usando o *Discrete Ordinate Method* (DOM) sugerido por **Duderstadt & Martin (1979)**. O DOM é um método pra a solução de equações íntegro-diferenciais. Foi também apresentado um modelo de três parâmetros, obtido a partir de uma

abordagem do tipo Langmuir – Hinshelwood, por **Almquist & Biswas (2001)**, que é muito similar ao obtido por **Cabrera et al. (1997)**.

Além de reconhecer a escassez de soluções para sistemas heterogêneos e apontá-los como a maior parcela de aplicação de fotoquímica na época, **Cassano et al. (1995)** indicou duas alternativas para tratar o problema do coeficiente de absorção em meios heterogêneos:

- a modelagem que considerava as heterogeneidades do meio;
- a utilização de modelos para meios homogêneos com a inclusão de um coeficiente que incorpore o efeito da absorção e do espalhamento.

Em **Cassano et al. (1995)** são citadas duas correlações para bolhas como heterogeneidades e é assinalada a ausência total de correlações para sólidos.

Um resumo do estágio de desenvolvimento da modelagem da absorção de energia por meios heterogêneos foi apresentado por **Alfano et al. (2000)**, os autores sugeriram a seguinte classificação:

- Estudos que não incluem a modelagem do espalhamento:
 - Utiliza-se a medição do fluxo de radiação que chega à parede do reator;
 - Utiliza-se um actinômetro homogêneo para avaliar toda a energia absorvida;
- Estudos que incluem a modelagem do espalhamento:
 - Modelos simplificados (empíricos e semi-empíricos);
 - Modelos estocásticos – *random-walk* (**Yokota & Maita, 1981**);
 - Simulação do campo de radiação com técnicas *Monte Carlo*;
 - Solução da RTE utilizando DOM.

Outro aspecto relevante publicado em **Alfano et al. (2000)** é a introdução dos conceitos de planejamento ótimo de experimentos (**Jakob et al., 1993 apud Alfano et al., 2000** ref. 62), face ao elevado número de parâmetros presentes nos modelos utilizados. Os resultados apresentados foram considerados satisfatórios, embora não tenha sido feita alguma análise de correlação com os modelos analíticos desenvolvidos.

Ajona et al. (2000) estudaram as formas dos coletores refletores pela análise das trajetórias geométricas dos fótons a partir de um campo paralelo de trajetórias. Os autores fizeram um mapeamento da intensidade em cada ponto do reator. Como moléculas teste, utilizaram pesticidas em uma planta piloto de médio porte. O modelo cinético utilizado foi o de uma

reação de *pseudo* primeira ordem, um modelo simplificado, pois, segundo o autor, o objetivo do trabalho foi somente a avaliação econômica do sistema.

Alexiadis *et al.* (2001) utilizaram os modelos LSPP e LVREA (determinísticos) para obter a taxa local de absorção de energia luminosa e compararam esta abordagem ao balanço de energia obtido diretamente pela avaliação da energia “espalhada” (*scattering*) através de uma abordagem tipo *Monte Carlo*, ou seja, um modelo estocástico. Os autores consideraram no modelo cinético a restrição para o transporte de massa do substrato e do oxigênio. Utilizaram um modelo semi-empírico, **Minero (1999)**, para a taxa de reação que julgaram ser mais adequado do que uma formulação do tipo Langmuir.

Deste ponto em diante, poucos avanços foram realizados em termos de modelagem. Um dos primeiros a introduzir a fluidodinâmica, depois de identificá-la com ensaios de DTR, acoplada ao modelo cinético foi **Azevedo (2003)**.

Uma abordagem modular com a fluidodinâmica do reator incorporada a um modelo que considera a parcela convectiva e a difusiva em duas direções (axial e radial) somente foi realizada em **Tôrres *et al.* (2004b)**, **Bispo Jr. (2005a)** e em **Bispo Jr. (2005b)**. Os resultados referentes ao artigo **Tôrres *et al.* (2004b)** estão praticamente todos incorporados no presente trabalho.

2 Estratégia de Modelagem e Simulação

A necessidade de se possuir uma estratégia bem elaborada de modelagem de sistemas químicos com reação, e harmonizada com a estratégia de estimação dos parâmetros, é justificada pelo fato de se possuir um modelo, no caso, composto de sub-modelos, nos quais o número de parâmetros é elevado. Estes parâmetros deverão ser obtidos por estimação (busca segundo um critério estatístico estabelecido *a priori*) utilizando como função de avaliação o próprio modelo do sistema de reação. Um dos problemas advindos da estimação simultânea de muitos parâmetros é a correlação funcional estabelecida entre os mesmos. Este fato resulta em uma correlação estatística identificada no procedimento de avaliação, aumentando a incerteza sobre os valores obtidos para os parâmetros. Outro problema é a dificuldade numérica de buscar a convergência simultânea com parâmetros que propiciem sensibilidades muito diferentes. Para entender melhor este fato é necessário compreender o processo de estimação de parâmetros. A estimação pode ser considerada um procedimento de busca no qual se deseja satisfazer um critério de ótimo (função objetivo que é equivalente ao estimador estatístico). A busca é iniciada com um conjunto inicial de parâmetros do modelo e prossegue com perturbações impostas aos valores dos parâmetros seguindo um método de avaliação direcional determinística ou de avaliação da vizinhança de forma estocástica. A determinação da direção para onde o método irá prosseguir, no caso determinístico, é feita pela avaliação da derivada da função objetivo em relação a cada parâmetro. Em um sistema com mais de um parâmetro avalia-se a matriz Hessiana formada pelas variações nas direções principais e compostas. Além de a sua construção ter um custo computacional elevado, a matriz Hessiana deverá ser invertida para a determinação do próximo conjunto de parâmetros a ser avaliado pela função objetivo. Sensibilidades muito diferentes, do modelo em relação a cada um dos parâmetros, conduzem a uma matriz mal condicionada, cuja inversão é mais trabalhosa e às vezes não exequível numericamente. Uma parcela de dificuldade na evolução do procedimento de estimação de parâmetros também pode ser atribuída à estimativa inicial dos parâmetros.

2.1 Estabelecimento da Estratégia

Neste trabalho foi elaborado um modelo matemático com os seguintes fenômenos incluídos no equacionamento do reator fotocatalítico:

- cinética química;
- adsorção;
- transporte de massa;
- fluidodinâmica do reator;
- absorção e dispersão de luz/energia.

Esses tópicos constituíram os sub-modelos estudados. Os sub-modelos foram testados independentemente, para a verificação da sua capacidade de predição e descrição dos fenômenos envolvidos.

A estratégia estabelecida prevê a introdução do que será chamado de "experimentos independentes" que serão realizados em condições correlatas aos experimentos nos reatores construídos para o presente trabalho, denominados RAFOT e RAFOTCAT. A representação, mostrada na Figura 2.1, relaciona os parâmetros aos sub-modelos e indica a forma que serão obtidos, a saber: amarelo – medida prévia (ajuste e medição); verde – estimacão com os resultados do reator; e azul – experimentos independentes. As discussões da relevância de cada um destes parâmetros, e as equações, nas quais eles estão inseridos, serão apresentadas nos capítulos subseqüentes.

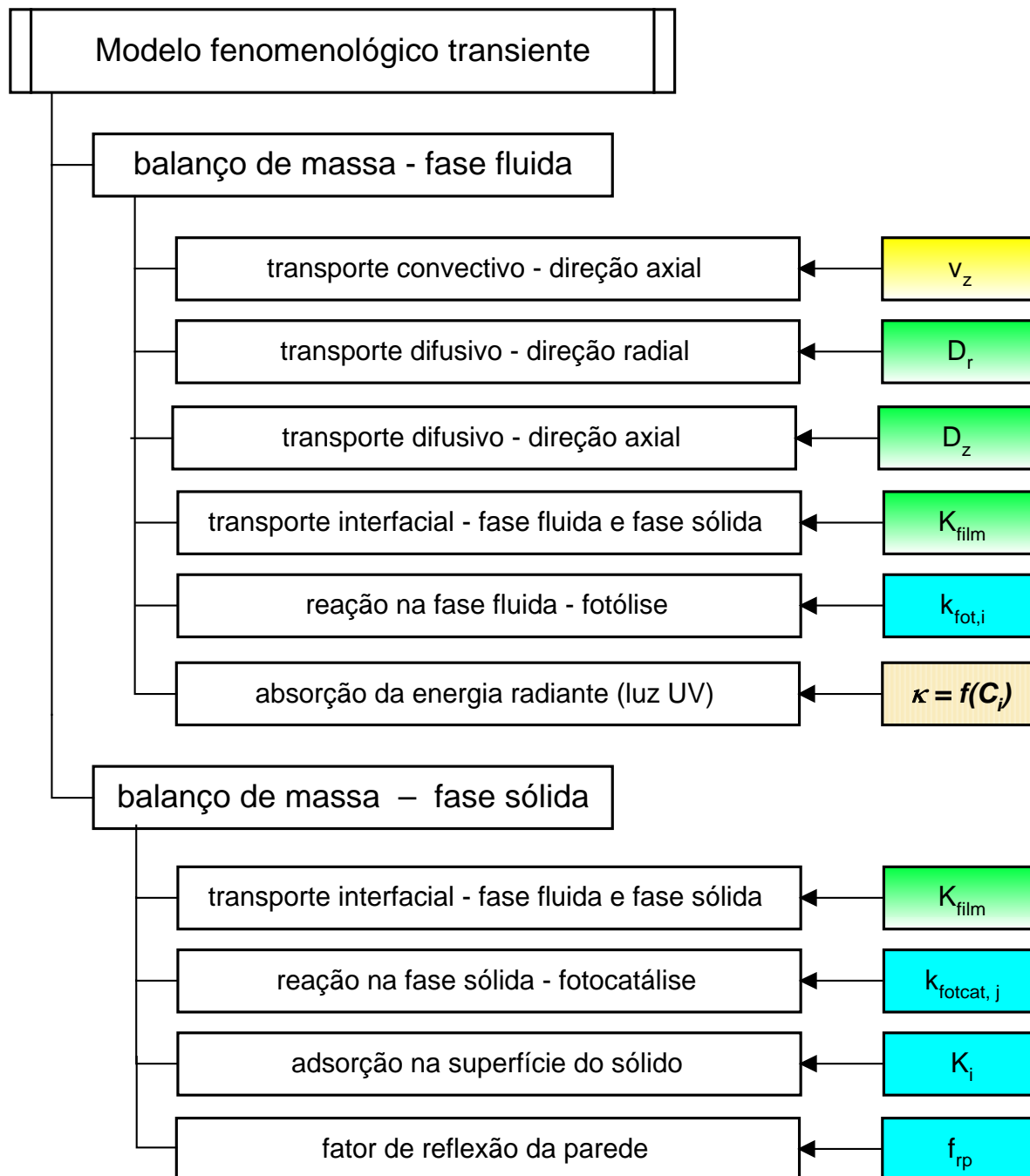


Figura 2.1: Modelo do reator, sub-modelos e parâmetros.

Em resumo, a estratégia experimental, adotada para a obtenção dos parâmetros necessários ao modelo do reator fotocatalítico anular, foi estabelecida com base no que foi proposto por **Liapis & Rippin (1977)** e já testado com sucesso por **Barreto Jr. (2005)**. Basicamente, esta estratégia consiste em introduzir no simulador os parâmetros que foram obtidos em experimentos independentes para então ter a solução numérica do sub-modelo adotado, deixando para serem estimados poucos parâmetros com o modelo global. Os experimentos independentes foram bem controlados e feitos em condições experimentais correspondentes àsquelas utilizadas no reator fotocatalítico.

2.2 Molécula Teste

A molécula teste escolhida para este trabalho foi o ácido fórmico. A escolha do ácido fórmico foi devida ao fato que, na sua oxidação, não são formados intermediários, o que contribui muito na execução dos experimentos, pois foi evitado todo o esforço de identificação de intermediários e de seus parâmetros.

2.2.1 O ácido fórmico

O ácido fórmico está presente na natureza nas formigas (origem de seu nome), no veneno das abelhas e nos pelos das urtigas. Pode ser obtido pela oxidação do álcool metílico ou pela destilação seca de diversas substâncias orgânicas como a glicerina e o açúcar (sacarose). Berthelot (1855) sintetizou o formiato por aquecimento a 100°C de monóxido de carbono (CO) e solução de potassa (KOH). Em laboratório pode ser facilmente obtido por degradação do ácido oxálico. O ácido fórmico também é considerado um poluente importante em países que utilizam metanol como combustível alternativo (http://en.wikipedia.org/wiki/Formic_acid). Sua estrutura pode ser visualizada na Figura 2.2.



Figura 2.2: Estrutura do ácido fórmico.

A Tabela 2.1 relaciona algumas propriedades básicas do ácido fórmico apresentadas por **Lurie (1975)**, **Budavari et al. (1989)** e **Perry et al. (1984)**.

A manipulação do ácido fórmico concentrado deve ser cuidadosa, pois seu contato com a pele é irritante. São também relatadas afecções crônicas após contato prolongado segundo **Budavari et al. (1989)**. As soluções diluídas deste ácido orgânico não apresentam efeitos tópicos agudos.

A reação de oxidação do ácido fórmico é viável, $\Delta G_0^{298} = -71.3$ kcal, entretanto ela é extremamente lenta, **Bideau et al. (1980)**, sendo esta uma característica desejável para uma molécula teste.

Tabela 2.1: Propriedades do ácido fórmico

Propriedade	Valor
Fórmula mínima	CH ₂ O ₂
Composição elementar	C 26,10%; H 4,38%; O 69,52%
Massa molar	46,025 g·mol ⁻¹
Massa específica	1,220 g cm ⁻³ (20°C)
Ponto de Fusão	8,6°C
Ponto de Ebulição	100,8°C
Solubilidade em água	∞
Solubilidade em álcool etílico	∞
Constante de ionização (K _a)	1,8 × 10 ⁻⁴
pK _a (25°C)	3,739
Índice de refração (n _D ²⁰)	1,3714

2.2.1.1 O ácido fórmico como molécula teste

O ácido fórmico é um composto presente em efluentes de curtume, indústrias de tecidos e de parques gráficos, **Bideau et al. (1988)**.

Segundo **McMurray et al. (2004)**, o que aponta para o ácido fórmico, assim como para o ácido oxálico, como molécula modelo adequada para estudos de fotocatalise, são os seguintes aspectos:

- oxida-se diretamente a CO₂, sem a formação de intermediários estáveis;
- constitui-se um intermediário na oxidação de moléculas orgânicas maiores;

- já foi muito utilizado como molécula teste em experimentos de fotocatalise.

Estas características são compartilhadas com seu ânion, o formiato, também bastante utilizado em fotocatalise e classificado juntamente com o ácido fórmico para os fins deste trabalho.

Serpone *et al.* (2005) identificaram o ácido fórmico como a molécula que mais é adsorvida em TiO₂, em relação aos cinco primeiros ácidos lineares (C1 até C5), sendo também o que degrada mais rapidamente.

O ácido fórmico e/ou íon formiato também é a molécula mais utilizada em estudos de iluminação periódica e intermitente como em **Cornu *et al.* (2001)**, **Upadhya & Ollis (1997)** e **Sczechowski *et al.* (1993)**.

Bideau *et al.* (1980) relatam uma energia de ativação para a oxidação de ácido fórmico por fotocatalise de 17 kJ·mol⁻¹, em experimentos em batelada na fase aquosa. Este valor é relativamente pequeno, não havendo significativa influência da variação de temperatura.

Finalmente, segundo **Davydov & Smirniotis (2000)** o ácido fórmico é a molécula teste ideal para estudos fundamentais de fotocatalise, pois durante a sua oxidação não há formação de dímeros, garantindo que haja somente uma etapa. **Serpone *et al.* (2005)** confirmaram que não existe a formação de outras moléculas com C na degradação do ácido fórmico, acompanhando o processo com TOC e determinações por HPLC, simultaneamente.

Serpone *et al.* (2005) propõem que o ácido fórmico seja um actinômetro secundário para as moléculas alifáticas assim como o benzeno o é para as aromáticas. Nesse artigo eles apresentam o rendimento quântico determinado para o ácido fórmico com o TiO₂ em suspensão em diversas concentrações.

A Tabela 2.2, que reúne trabalhos com ácido fórmico em fotólise e em fotocatalise, ilustra a variedade de fenômenos, dentro desta área de estudo, com referência a esta molécula.

Tabela 2.2: Trabalhos em fotocatalise utilizando ácido fórmico ou íon formiato.

Autor	Ano	Objetivo do trabalho	Observações sobre o ácido fórmico
<i>Shiraishi et al.</i>	2006	estudo de cinética e de reator anular fotocatalítico, com o TiO ₂ na forma de filme	ácido fórmico como molécula teste
<i>Araña et al.</i>	2005	estudo da mineralização por fotocatalise de série homóloga de ácidos e álcoois, com o TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico como uma das moléculas teste
<i>Galinska & Walendziewski</i>	2005	estudo da quebra da molécula da água por fotocatalise utilizando TiO ₂ em pó, dopado com Pt, em suspensão	ácido fórmico como doador de elétrons
<i>He et al.</i>	2005	estudo da melhoria da degradação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica em TiO ₂ dopado com Cu e suportado em filmes de óxidos mistos de In e Sn.	ácido fórmico como molécula teste
<i>Serpone et al.</i>	2005	estudo de oxidação e mineralização por fotocatalise de ácidos orgânicos com cadeias lineares de 1 até 5 carbonos, com TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico como molécula teste, os autores propuseram o uso do ácido fórmico como actinômetro secundário para avaliação do rendimento quântico
<i>Sun et al.</i>	2005	redução de Cr ⁶⁺ e oxidação simultânea de 4-clorofenol, em luz visível, com TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico testado em substituição ao 4-clorofenol
<i>Araña et al.</i>	2004	estudo da interação dos sólidos com a molécula teste, utilizando técnicas de FTIR, em TiO ₂ , dopado com Pd e Cu, os autores realizaram também a degradação por fotocatalise	ácido fórmico foi a molécula teste, e algumas etapas de adsorção foram discutidas com base nos resultados do IV
<i>Araña & Thornton.</i>	2004	estudo de adsorção em TiO ₂ , impregnado com Pd, para a face orientada na direção (110)	ácido fórmico como molécula teste

Tabela 2.2: Trabalhos em fotocatalise utilizando ácido fórmico ou íon formiato (continuação).

Autor	Ano	Objetivo do trabalho	Observações sobre o ácido fórmico
He <i>et al.</i>	2004	fotocatalise em filme de TiO ₂ dopado com Pt.	ácido fórmico como molécula teste
McMurray <i>et al.</i>	2004	oxidação fotocatalítica sobre filmes de TiO ₂	ácido fórmico e ácido oxálico utilizados como moléculas teste; a cinética foi definida como duas etapas consecutivas de oxidação
Du & Rabani	2003	fotocatalise de metanol e ácido fórmico em fase aquosa com o TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico utilizado como molécula teste e <i>electron scavenger</i>
Li <i>et al.</i>	2003	estudo da produção de hidrogênio por fotocatalise com TiO ₂ dopado com Pd	ácido fórmico utilizado como doador de elétrons com apreciável eficiência – degradação de poluentes com simultânea produção de H ₂
Sun & Smirniotis	2003	fotocatalise em meio aquoso utilizando anatásio e rutilo	ácido fórmico como molécula teste
An <i>et al.</i>	2002	degradação por eletrofotocatalise	ácido fórmico como molécula teste
Bowker <i>et al.</i>	2002	estudo de adsorção e decomposição em superfície de TiO ₂ e de TiO ₂ dopado com Pd	ácido fórmico como molécula teste
Dijkstra <i>et al.</i>	2002	fotocatalise em reator com filme de TiO ₂	ácido fórmico como molécula teste
Li <i>et al.</i>	2002	fotocatalise sobre filmes compósitos de SiO ₂ e polioxometalatos do tipo Keggin	ácido fórmico como molécula teste
Muggli & Backes	2002	estudo do efeito da temperatura e da quantidade de H ₂ O na fotocatalise em fase gasosa com o TiO ₂ em filme	ácido fórmico como molécula teste

Tabela 2.2: Trabalhos em fotocatalise utilizando ácido fórmico ou íon formiato (continuação).

Autor	Ano	Objetivo do trabalho	Observações sobre o ácido fórmico
Tanner <i>et al.</i>	2002	adsorção e oxidação de ácidos carboxílicos sobre TiO ₂ em fase gasosa	ácido fórmico como molécula teste
Wang <i>et al.</i>	2002	estudo do sinergismo entre a fotocatalise e a ozonólise na decomposição em fase aquosa com o TiO ₂ em filme, com os reatores separados	ácido fórmico utilizado como molécula teste
Araña <i>et al.</i>	2001	degradação for fotocatalise com TiO ₂ dopado com Fé, em suspensão	ácido fórmico como molécula teste
Cornu <i>et al.</i>	2001	fotocatalise, com iluminação periódica, com TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico como molécula teste
Dijkstra <i>et al.</i>	2001	estudo comparativo entre a fotocatalise com TiO ₂ em filme e em suspensão, com e sem oxigênio	ácido fórmico como molécula teste
Dijkstra <i>et al.</i>	2001	comparação de três tipos de reatores fotocatalíticos: em suspensão, em filme na parede do reator e em filme sobre lentes de vidro	ácido fórmico como molécula teste,
Liao <i>et al.</i>	2001	fotocatalise e adsorção sobre TiO ₂ em pó, examinada por FTIR	ácido fórmico e íon formiato utilizados como moléculas teste
Davydov & Smirniotis	2000	comparação de diversos tipos de TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico como molécula

Tabela 2.2: Trabalhos em fotocatalise utilizando ácido fórmico ou íon formiato (continuação).

Autor	Ano	Objetivo do trabalho	Observações sobre o ácido fórmico
Muggli & Falconer	2000	fotocatalise e adsorção sobre TiO ₂ em fase gasosa, utilizando técnicas de TPD (<i>temperature programmed desorption</i>) e TPO (<i>temperature programmed oxidation</i>)	ácido fórmico como molécula teste, sendo que os autores distinguem a oxidação fotocatalítica e a decomposição fotocatalítica
Ito <i>et al.</i>	1999	fotocatalise com TiO ₂ com cristais nanométricos	ácido fórmico como molécula teste
Mazzarino & Piccinini	1999	fotocatalise com filmes de TiO ₂ sobre aço inoxidável depositados fisicamente como vapor	ácido fórmico utilizado como uma das moléculas teste, os autores comparam a diminuição da acidez e a de COD, e concluem que elas são equivalentes na mineralização deste composto, na decomposição de outros ácido carboxílicos identificam o ácido fórmico como intermediário
Miller <i>et al.</i>	1999	fotocatalise sobre filme de TiO ₂	ácido fórmico como molécula teste
Upadhya & Ollis	1997	fotocatalise, com iluminação periódica, com TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico como molécula teste
Kim & Anderson	1996	fotocatalise e fotoeletrocatalise sobre filme de TiO ₂	ácido fórmico como molécula teste
Hoffmann <i>et al.</i>	1995	revisão sobre fotocatalise	ácido fórmico como molécula teste em 11 publicações citadas
Onishi <i>et al.</i>	1994	decomposição catalítica sobre TiO ₂	ácido fórmico como molécula teste
Chester <i>et al.</i>	1993	fotocatalise em reator anular com membrana de TiO ₂	ácido fórmico como molécula teste, o autor apresenta diversas razões para utilizar o ácido fórmico como molécula teste

Tabela 2.2: Trabalhos em fotocatalise utilizando ácido fórmico ou íon formiato (continuação).

Autor	Ano	Objetivo do trabalho	Observações sobre o ácido fórmico
Sczechowski <i>et al.</i>	1993	fotocatálise, com iluminação periódica, com TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico como molécula teste
Matthews	1990	fotocatálise em solução aquosa com o TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico utilizado como uma das moléculas teste, o autor verifica que a taxa de mineralização dele é duas vezes a dos outros solutos
Bideau <i>et al.</i>	1988	fotocatálise com íons Fe ²⁺	ácido fórmico como molécula teste
Bideau <i>et al.</i>	1980	fotocatálise com o TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico como molécula teste
Matsuura & Smith	1970	fotólise do ácido fórmico e fotocatalise com Fe	ácido fórmico como molécula teste
Morrison & Freund	1967	fotocatálise com ZnO	ácido fórmico como molécula teste

2.2.1.2 Ácido fórmico como produto de degradação

O ácido fórmico tem sido identificado como um sub-produto (intermediário) sempre presente nas oxidações de moléculas orgânicas. A análise da Tabela 2.3 permite afirmar que este composto está presente, como uma das últimas etapas, na mineralização de diversas moléculas pertencentes a diversas classes de moléculas orgânicas. A Figura 2.3 apresenta um esquema, sugerido por **Karkmaz *et al* (2004)**, no qual o ácido fórmico aparece como a última molécula com C, antes do CO₂, que permanece, predominantemente, em solução aquosa.

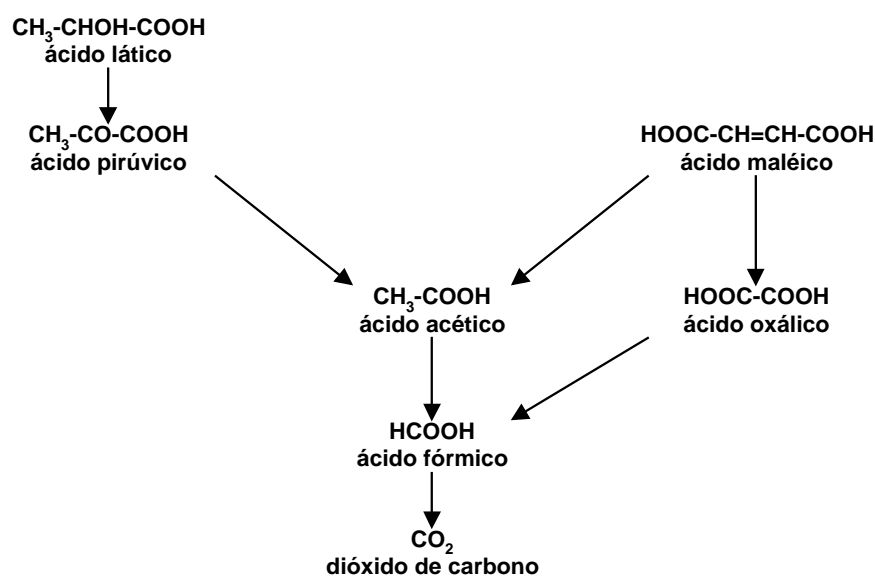


Figura 2.3: Esquema de degradação referente aos últimos ácidos da série (**Karkmaz *et al*, 2004**)

A Tabela 2.3 apresenta uma coleção de trabalhos nos quais, na degradação de moléculas diversas, o ácido fórmico foi identificado como um intermediário formado ao final de uma série de reações, que finalmente, sua decomposição, resulta em CO₂ e H₂O.

Tabela 2.3: Trabalhos em fotocatalise que identificaram o ácido fórmico como intermediário.

Autor	Ano	Objetivo do trabalho	Observações sobre o ácido fórmico
Franch <i>et al.</i>	2005	estudo da adsorção de ácido maléico em TiO ₂ melhorada com a adição de íons Al ³⁺ , com posterior degradação por fotocatalise, estando o TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico identificado como produto de degradação
Theurich <i>et al.</i> (1996) apud Gunlazuardi & Lindu	2005	estudo da degradação fotocatalítica de pentaclorofenol com TiO ₂ suportado diretamente sobre Ti, na forma de filme	ácido fórmico citado como produto de degradação
Yang <i>et al.</i>	2005	degradação de diversos corantes por fotocatalise utilizando TiO ₂ associado a tungstato, com luz visível	ácido fórmico identificado, junto com o ácido acético, como intermediário estável formado na degradação de corantes
Ao <i>et al.</i>	2004	degradação do formaldeído, em fase gasosa, por fotocatalise sobre uma camada de TiO ₂ depositada em um filtro	ácido fórmico identificado como principal intermediário sendo sua concentração inversamente proporcional à umidade
Araña <i>et al.</i>	2004	degradação do formaldeído, em fase aquosa, por fotocatalise, com o TiO ₂ em suspensão, utilizando a técnica de IV para analisar o sólido após a reação	ácido fórmico e íons formiato, identificados como intermediários de degradação, fisicamente ligados a superfície do sólido
Bandala <i>et al.</i>	2004	degradação do ácido oxálico em reatores fotocatalíticos solares, com o TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico identificado como único produto de degradação, em concentrações muito baixas
Bertelli & Selli	2004	degradação do éter metil terc-butílico com o uso conjunto de fotocatalise, H ₂ O ₂ e sonólise, com o TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico e ácido acético, identificados como produtos de degradação em baixas concentrações

Tabela 2.3: Trabalhos em fotocatalise que identificaram o ácido fórmico como intermediário (continuação).

Autor	Ano	Objetivo do trabalho	Observações sobre o ácido fórmico
Chee <i>et al.</i>	2004	construção e teste de um bio-sensor fotocatalítico para determinação da DBO	ácido fórmico identificado como produto da degradação dos microorganismos utilizados nos testes
Franch <i>et al.</i>	2004	fotocatalise com Fe ³⁺ (associado a diversos ânions) das moléculas de ácido maléico, malônico, acrílico e fumárico	ácido fórmico identificado como produto da degradação de todos os ácidos testados
Karkmaz <i>et al.</i>	2004	fotocatalise com o TiO ₂ em suspensão de corante azo em batelada	ácido fórmico e ácido láctico formados nos primeiros instantes da reação.
Sobczynski <i>et al.</i>	2004	fotocatalise de fenol com TiO ₂ em suspensão, com o reator operando em batelada	o ácido fórmico não foi identificado como produto de degradação a despeito das referências citadas
Son <i>et al.</i>	2004	fotocatalise de TNT em reator multi-tubular com o TiO ₂ em suspensão	íon formiato identificado como produto de degradação
Coronado <i>et al.</i>	2003	oxidação fotocatalítica de etanol e acetona em fase gasosa analisada com FTIR	ácido fórmico identificado como produto de degradação do etanol e da acetona em fase gasosa
Tanaka & Reddy	2002	degradação por fotocatalise de ácido fenoxiacético e de dois pesticidas da classe dos carbamatos	ácido fórmico identificado como intermediário, sendo o ácido fórmico considerado como o principal produto final antes da mineralização
Xu & Raftery	2001	estudo de RMN na fotocatalise sobre pó de TiO ₂	ácido fórmico identificado como intermediário na degradação de acetona

Tabela 2.3: Trabalhos em fotocatalise que identificaram o ácido fórmico como intermediário (continuação).

Autor	Ano	Objetivo do trabalho	Observações sobre o ácido fórmico
Tanaka <i>et al.</i>	2000	degradação fotocatalítica de corante tipo azo com o TiO ₂ em suspensão	ácido fórmico identificado como produto de degradação.
Furlong <i>et al.</i> (1986) <i>apud</i> Vohra & Davis	2000	fotocatálise com TiO ₂ em suspensão de Pb-EDTA	ácido fórmico identificado como produto de degradação do EDTA
Mazzarino & Piccinini	1999	fotocatálise com filmes de TiO ₂ sobre aço inoxidável depositados fisicamente como vapor	ácido fórmico utilizado como uma das moléculas teste. Na decomposição de outros ácidos carboxílicos identificaram o ácido fórmico como intermediário
Mazzarino <i>et al.</i>	1999	fotocatálise de ácido glicólico com TiO ₂ em suspensão e em filme	ácido fórmico identificado como produto de degradação
Obuchi <i>et al.</i>	1999	fotocatálise em fase gasosa	ácido fórmico identificado com intermediário na degradação de acetaldeído
Obee & Satyapal	1998	fotocatálise de DMMP em fase gasosa sobre TiO ₂	ácido fórmico identificado como produto de degradação
Alemanly <i>et al.</i>	1997	fotocatálise de fenol sobre TiO ₂ suportado em SiO ₂ , em suspensão	ácido fórmico identificado como produto de degradação
Innoue <i>et al.</i> (1979) <i>apud</i> Linsebigler <i>et al.</i>	1995	revisão sobre fotocatalise	ácido fórmico formado na redução fotocatalítica de CO ₂

2.3 Plano de experimentação

Para que fosse possível fazer uma avaliação inicial das regiões experimentais mais apropriadas foi realizado um estudo prévio de sensibilidade. Para este estudo de sensibilidade foi gerado um conjunto dados com o simulador que passou a constituir o conjunto dados de entrada de uma etapa de estimação e análise de sensibilidade. Na geração destes dados os principais parâmetros foram alternadamente variados, com o propósito de testar a capacidade de estimação segundo a sensibilidade do modelo a cada um deles. Para tanto, foi elaborado um plano de experimentos que previu a variação simultânea destes parâmetros e a análise de sensibilidade foi conduzida de forma multi-variável. A estratégia para esta parte do estudo pode ser visualizada na Figura 2.4.

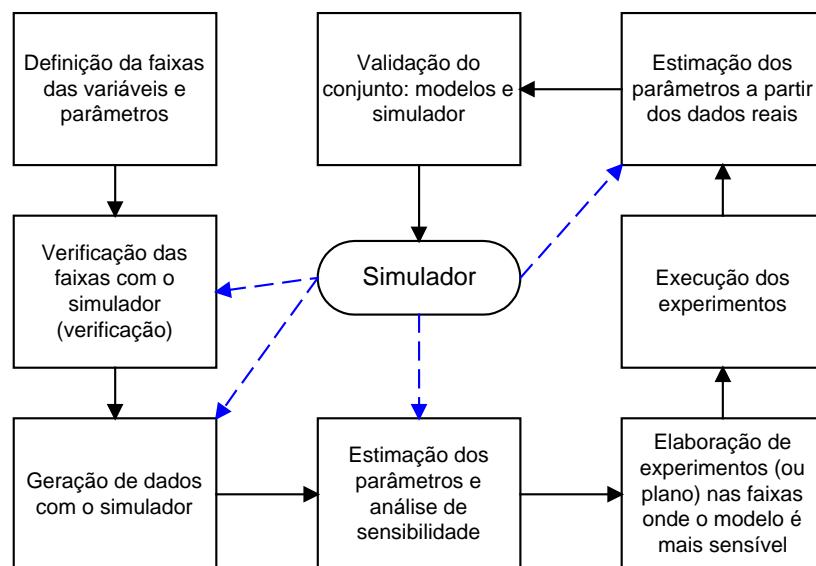


Figura 2.4: Geração de dados com o simulador para a análise de sensibilidade.

De posse dos resultados deste estudo prévio, foi então elaborado o plano geral de experimentos. Este plano incorpora a estratégia de realização de experimentos independentes e de verificação e validação do simulador. A visão geral do plano de experimentos adotado pode ser analisada na Figura 2.5.

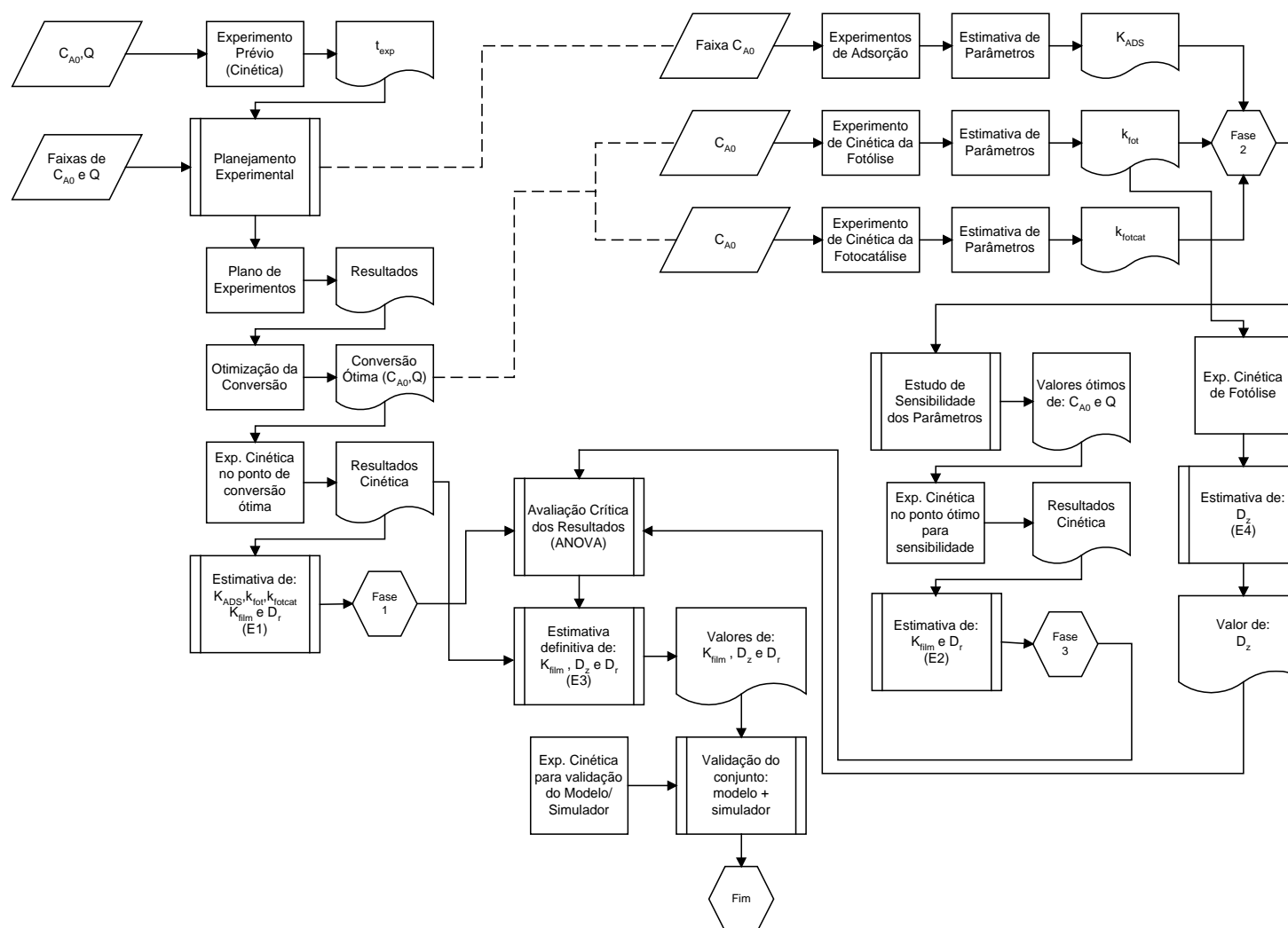


Figura 2.5: Estratégia experimental, incluindo os planos de experimentos.

Como estratégia básica para este trabalho de modelagem e simulação, contemplado com etapas de verificação e validação do conjunto formado pelo modelo elaborado e pelo simulador construído, não se pode prescindir de uma estrutura de planejamento experimental afinada com as etapas do desenvolvimento do trabalho. Um teste desta estratégia foi realizado em conjunto com o trabalho de Mestrado do Eng^o. Nilson José O. Bispo Jr. (**Bispo Jr., 2005**). O plano de experimentos seguido naquele trabalho foi parte do mostrado na Figura 2.6. A inserção de experimentos independentes de obtenção de alguns parâmetros cinéticos evitou que na etapa de estimação dos parâmetros do reator fotocatalítico existissem muitos parâmetros (12 - doze) para serem estimados simultaneamente. Os resultados obtidos foram satisfatórios e permitiram uma determinação adequada da importância relativa de cada fenômeno envolvido. Alguns experimentos adicionais foram realizados com pequenas correções na abordagem.

O esforço adicional foi realizado a partir das informações já disponíveis, em trabalhos anteriores, sendo a definição das etapas e o planejamento das necessidades experimentais complementares melhor direcionados.

Algumas etapas, com experimentos independentes, tiveram seus próprios planos de experimentos, que serão discutidos em cada um dos capítulos.

A Figura 2.6 mostra a estratégia do desfecho do trabalho de pesquisa e as etapas finais envolvendo simulação e otimização.

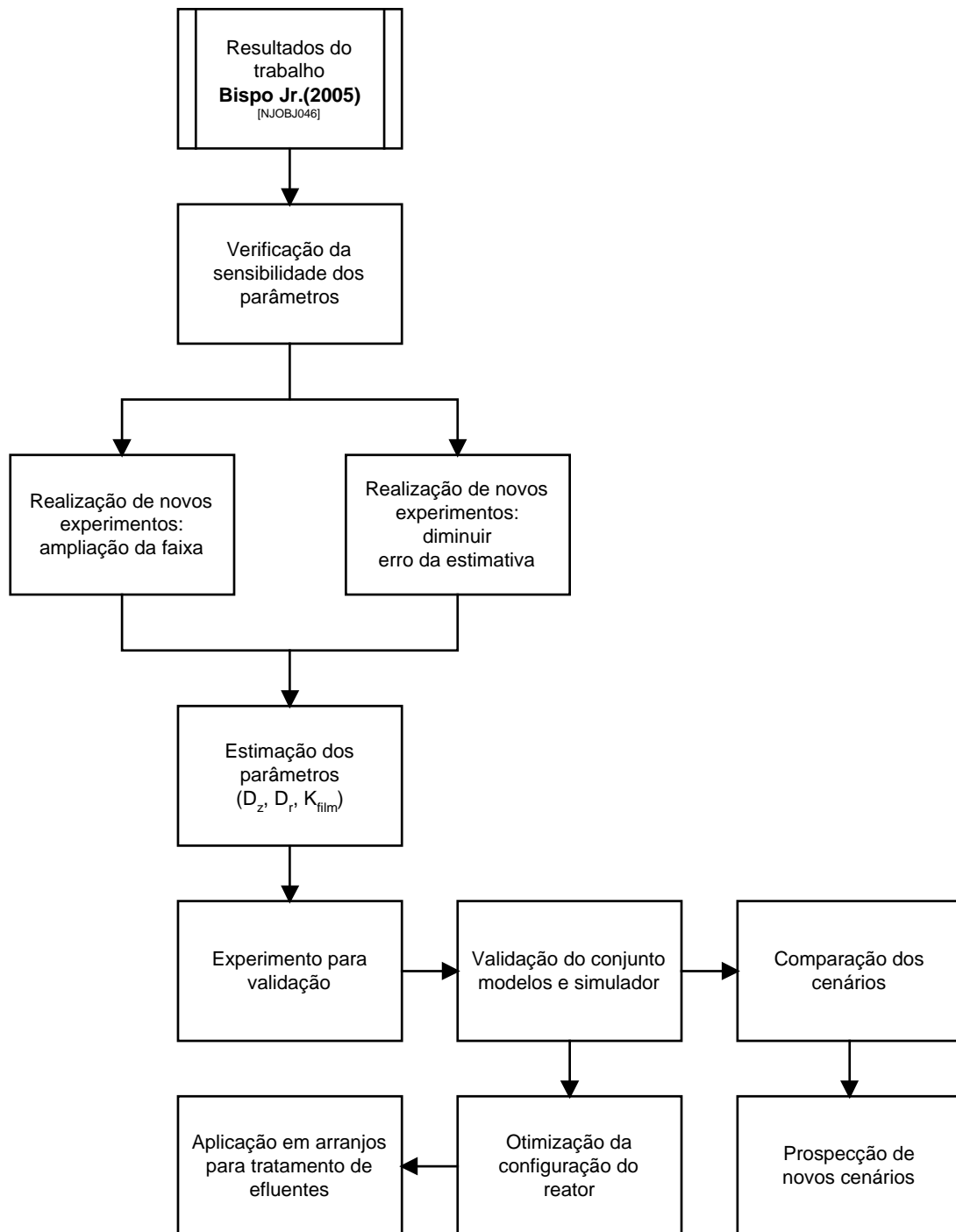


Figura 2.6: Etapas finais da estratégia experimental e de trabalho.

2.4 Reatores Construídos

Para os experimentos realizados foram projetados e construídos dois reatores. Todas as etapas de montagem e experimentos foram realizadas nas instalações do Laboratório de Controle de Poluição de Águas do PEQ / COPPE / UFRJ e no Laboratório de Química da FAT / UERJ no Campus Regional de Resende.

2.4.1 Escolha da configuração – Reator Anular

A escolha recaiu sobre o reator anular cilíndrico, pois este abrange a maior parte dos reatores estudados nos trabalhos publicados. Os reatores anulares com a lâmpada disposta ao longo do eixo central do reator apresentam-se em diversas configurações:

- Fase líquida com o catalisador em suspensão com o anel pleno;
- Fase líquida com o catalisador em suspensão em uma fina camada líquida que escorre pela parede do reator;
- Fase líquida com o catalisador imobilizado na forma de filme na parede externa e com o anel pleno;
- Fase líquida com o catalisador imobilizado na forma de filme na parede externa e com uma fina camada de líquido que escorre pela parede
- Fase gasosa com o catalisador imobilizado na forma de filme na parede externa e com o anel pleno;
- Fase líquida com o catalisador imobilizado em suporte disposto em torno da lâmpada central e com o anel pleno;
- Fases líquida e gasosa, com o catalisador imobilizado, escoando simultaneamente em torno da lâmpada central e com o anel pleno.

A análise da Tabela 1.1, do Capítulo 1, permite verificar que a maioria dos trabalhos selecionados utiliza reatores tubulares e, entre eles, os anulares se destacam. Outro aspecto relevante é que os estudos iniciais da influência da luz nas reações fotoquímicas foram realizados, em sua maioria, com reatores anulares.

Para o presente trabalho foram então projetados e construídos dois reatores anulares com o corpo externo de vidro boro-silicato, com a face externa tratada com jato de areia. A lâmpada, inserida no eixo central, é encamisada por um tubo de quartzo. O reator é fechado por flanges de alumínio, nas duas pontas, com câmaras de mistura e entradas / saídas para a solução. Optou-se por realizar a aeração fora do corpo do reator. No **Reator Anular** para

FOTólise (RAFOT) a parede interna tratada com jato de areia não foi revestida com o filme de TiO_2 . No **Reator Anular de FOToCATálise (RAFOTCAT)** a parede interna tratada com jato de areia foi revestida com o filme de TiO_2 . O *plenum* anular do reator é completamente preenchido pelo líquido (solução aquosa da molécula teste), sendo que o líquido percorre o reator no sentido ascendente, passando na entrada, no flange, por uma câmara de mistura preenchida com anéis de Pall de polietileno de 3/8 de polegada. Uma tela, também de polietileno, foi utilizada para conter os anéis caso o reator fosse utilizado na horizontal (o que não foi o caso). Estes detalhes podem ser observados na foto da Figura 2.7.

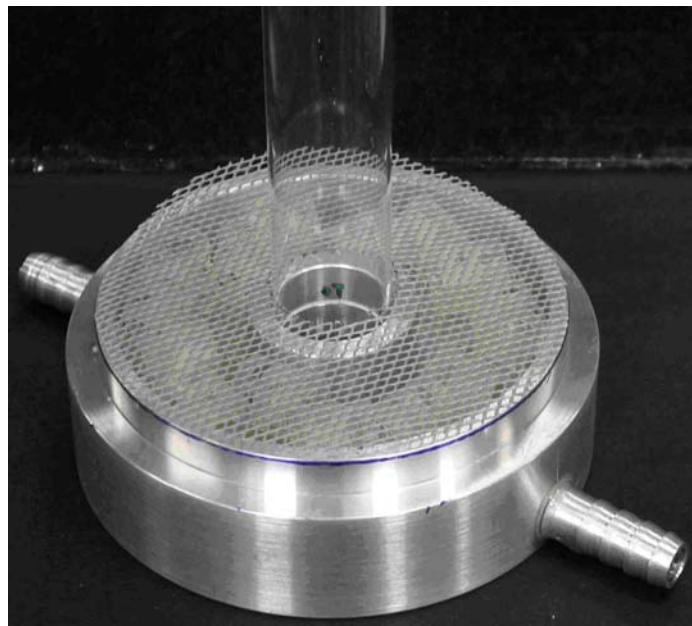


Figura 2.7: Foto do flange com os anéis, a tela, as espigas e o tubo central de quartzo, na etapa de montagem.

2.4.2 Dimensões do Reator Anular

O reator anular, que foi construído para este trabalho, é constituído das seguintes partes:

- 1 tubo central de quartzo ($d_{\text{int}} = 28 \text{ mm}$, $d_{\text{ext}} = 30 \text{ mm}$, $L = 310 \text{ mm}$);
- 1 tubo de vidro externo ($d_{\text{int}} = 110 \text{ mm}$, $d_{\text{ext}} = 126 \text{ mm}$, $L = 314 \text{ mm}$);
- 2 flanges de fechamento para as extremidades do reator, confeccionados em alumínio;
- 4 espigas de alumínio para conexão com as mangueiras.

Os desenhos detalhados destas peças estão no Anexo A. Estes desenhos foram considerados para o cálculo dos volumes internos de cada seção, a saber: flange de entrada (com anéis de

Pall); flange de saída (sem anéis); e espaço anular entre o tubo de vidro externo e o tubo central de quartzo.

2.4.3 RAFOT

O RAFOT, mostrado na Figura 2.8, depois de montado foi testado durante mais de 100 h com água e com a luz UV ligada para se verificar a possível contaminação com a cola epoxídica utilizada (Araldite® de cura lenta). A água do sistema foi controlada por TOC e não foi verificada nenhuma contaminação significativa. A cola foi curada a temperatura ambiente por mais de 72 h.



Figura 2.8: Foto do RAFOT .

2.4.4 RAFOTCAT

Para o RAFOTCAT, mostrado na Figura 2.9, foi adotado um procedimento semelhante de limpeza. Depois de molhado o filme de TiO_2 foi deixado em contato com a água durante 24 h. A água foi trocada e o sistema foi tratado, com a luz acesa, durante outras 24 horas. Buscou-se com este procedimento eliminar qualquer resíduo dos solventes e tensoativos utilizados na preparação do filme.



Figura 2.9: Foto do RAFOTCAT .

2.4.4.1 Filme de TiO₂ do RAFOTCAT

O filme foi depositado segundo técnica desenvolvida por **Teixeira (2002)** e realizada por **Bispo Jr. (2005)** que também caracterizou e testou o filme semicondutor. Este método inclui um tratamento térmico, posterior à deposição e a secagem, a uma temperatura de 400°C por um período de 6 horas. Esta deposição é sempre realizada sobre vidro ou quartzo tratado com jato de areia. Uma visualização do aspecto macroscópico do filme pode ser visto na Figura 2.10.



Figura 2.10: Lâmina de vidro com filme de TiO₂ preparado segundo técnica Teixeira (2002).

A caracterização do filme fotocatalítico foi feita em diversas etapas. Estes estudos foram realizados nos laboratório do PEQ, em sua grande maioria do NUCAT. A espessura do filme foi avaliada por medição com micrômetro indicando que existe uma grande variação. A

média encontrada foi de $96 \mu\text{m}$ com um desvio padrão de $60 \mu\text{m}$. A massa depositada, avaliada em 9 placas diferentes, apresentou um valor médio de $6,05 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ com um desvio padrão de $3,11 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Apesar das variações de espessura do filme e de massa depositada serem muito elevadas todas as superfícies preparadas para testes apresentaram variações da mesma ordem de grandeza. Sendo que a espessura mínima provável ($36 \mu\text{m}$) já é mais do que suficiente para promover uma adequada dispersão das espécies carregadas formadas no processo (vacâncias e elétrons). Os difratogramas obtidos para o TiO_2 do filme e para o P25 DEGUSSA são muito semelhantes, mostrando que a proporção entre anatásio e rutilo no filme é também muito semelhante a do P25 da DEGUSSA. Os difratogramas podem ser vistos na Figura 2.11. Fotos do microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostraram que o filme é formado por placas aderidas a superfície do vidro suporte. Uma foto do MEV pode ser observada na Figura 2.12.

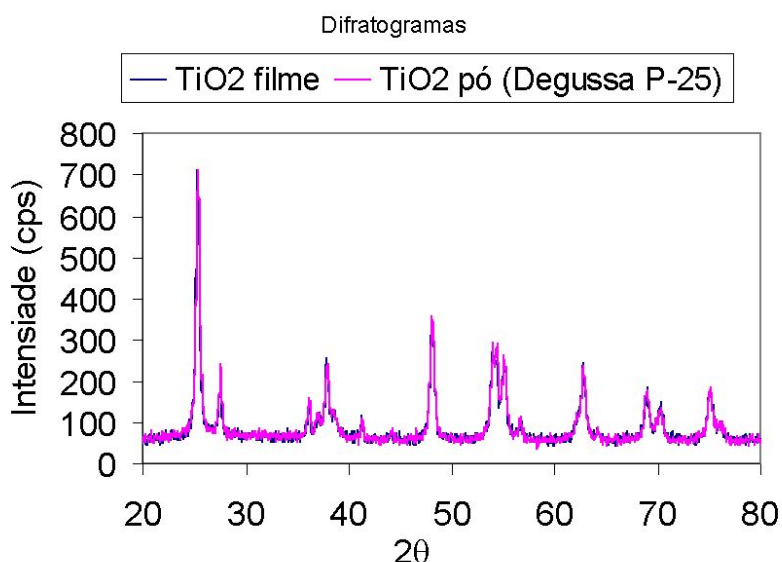


Figura 2.11: Difratograma para o TiO_2 do filme e para o P25.

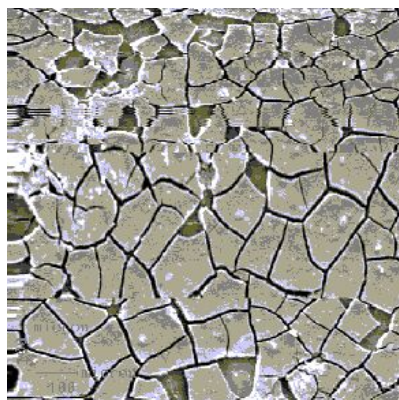


Figura 2.12: Foto do filme de TiO_2 preparado obtida por MEV.

2.5 Sistemas de circulação

Foram construídos dois sistemas de circulação, equivalentes, em termos de aspectos hidráulicos, no que diz respeito às bombas (centrífugas), aos diâmetros das tubulações e às válvulas utilizadas. Foram utilizadas válvulas de esfera para o fechamento de partes do circuito. O controle de vazão foi feito com válvulas tipo globo. As bombas foram dotadas de um ramo de tubulação para retorno (*by-pass*) de forma que, mesmo em vazões muito baixas, tinha-se a garantia de não haver cavitação no propulsor, evitando a formação de bolhas e o aquecimento do fluido.

2.5.1 Para realização de ensaios de DTR

Para realizar os ensaios de Distribuição de Tempos de Residência (DTR), necessários para a caracterização fluidodinâmica dos reatores utilizados, foi construído um sistema de circulação específico para estes testes. O esquema geral deste sistema pode ser visto na Figura 2.13. O tanque de água tem um volume de 200 L enquanto o tanque de corante 100 L. O corante utilizado foi o RED3 em uma concentração de cerca de 30 mg/L que corresponde a uma absorvância de 2. A bomba utilizada foi uma bomba centrífuga com um *by-pass*. As válvulas de comutação do fluxo (tanque de água para tanque de corante) são válvulas de esfera, permitindo a aplicação de uma perturbação tipo degrau.

Nos ensaios de DTR foi utilizado somente o RAFOT para evitar a contaminação do filme de TiO_2 do RAFOTCAT com o corante utilizado. Obviamente, se assume que a semelhança entre os efeitos de rugosidade, da parede de vidro tratado com jato de areia (RAFOT) e o filme de TiO_2 (RAFOTCAT), é muito grande.

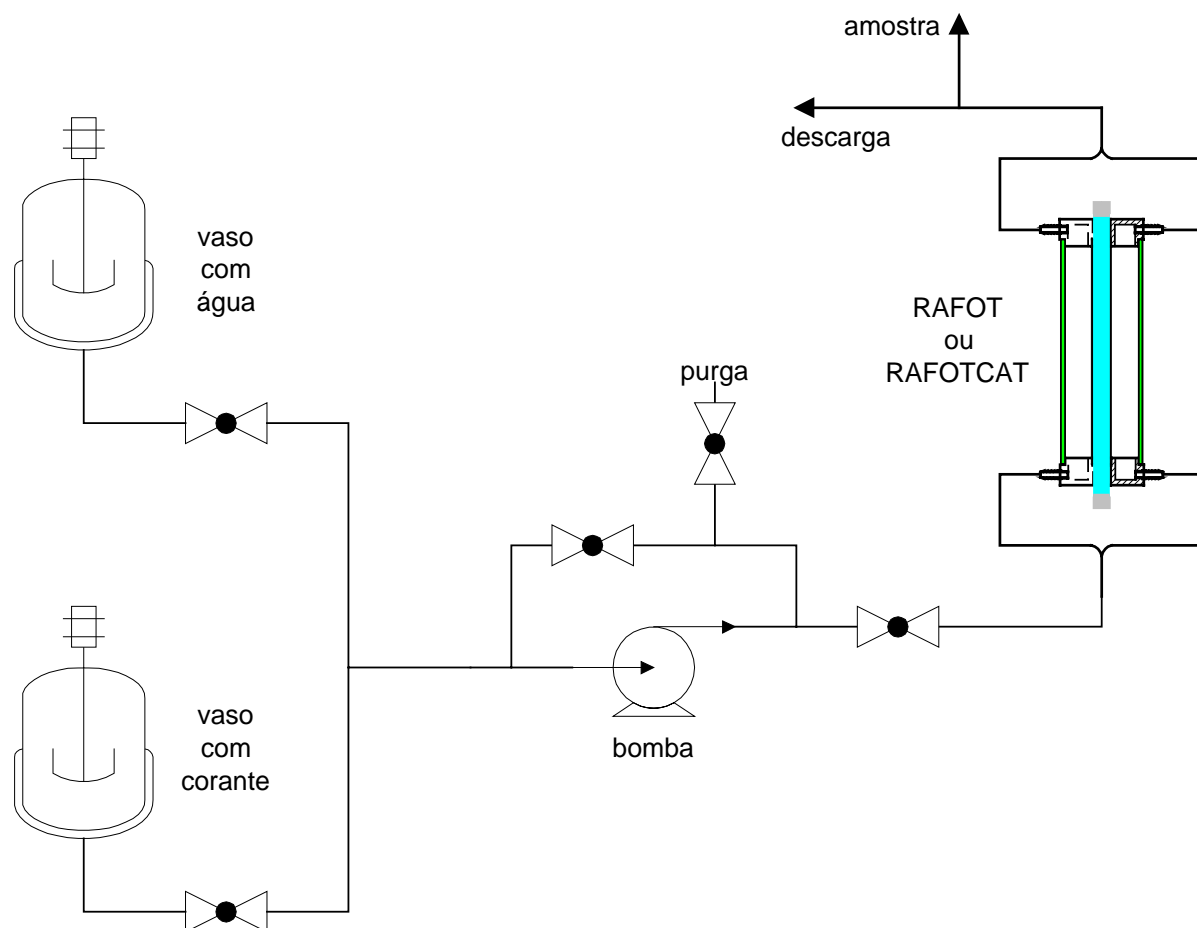


Figura 2.13: Sistema de circulação para os ensaios de DTR.

A vazão no sistema foi ajustada, antes de cada ensaio, com medida direta do volume, com uma proveta de 2000 mL (± 20 ml), e do tempo, com um cronômetro com leitura de centésimos de segundo. Foram realizadas no mínimo 10 medições para cada valor de vazão.

As amostras foram retiradas na saída do reator e reservadas em tubos de ensaio numerados. Logo em seguida ao ensaio, foram lidas em um espectrofotômetro de feixe duplo, com resolução de 2 nm.

O sistema construído se mostrou de fácil operação e limpeza, o que cooperou na realização dos ensaios de DTR. Uma foto do sistema, instalado no Laboratório de Química da FAT / UERJ, pode ser vista na Figura 2.14.



Figura 2.14: Foto do sistema de circulação para os ensaios de DTR.

2.5.2 Para experimentos com reação

O esquema do sistema de circulação para a realização de experimentos de reação com o RAFOT e o RAFOTCAT pode ser visto na Figura 2.15. Antes de cada novo experimento todo o sistema era lavado duas vezes com 6 L de água e deixado em circulação, com a lâmpada ligada por 2 h no mínimo. No início de cada experimento o sistema era deixado em circulação, com a lâmpada desligada, por no mínimo 1 h. Neste período eram feitas as medições de ajuste da vazão com o auxílio de uma proveta de 1000 mL (± 10 mL) e um cronômetro com leitura de centésimo de segundo. Eram realizadas, depois de ajustada, 5 medidas da vazão.

No que diz respeito à lâmpada utilizada em cada experimento, era medida a sua intensidade com uma metodologia desenvolvida para esta finalidade. Esta metodologia será detalhada no Capítulo 3. As medidas foram realizadas antes e depois de cada experimento, para que fosse possível ajustar, se necessário, a taxa de desgaste da lâmpada e calcular o fluxo radiante médio.

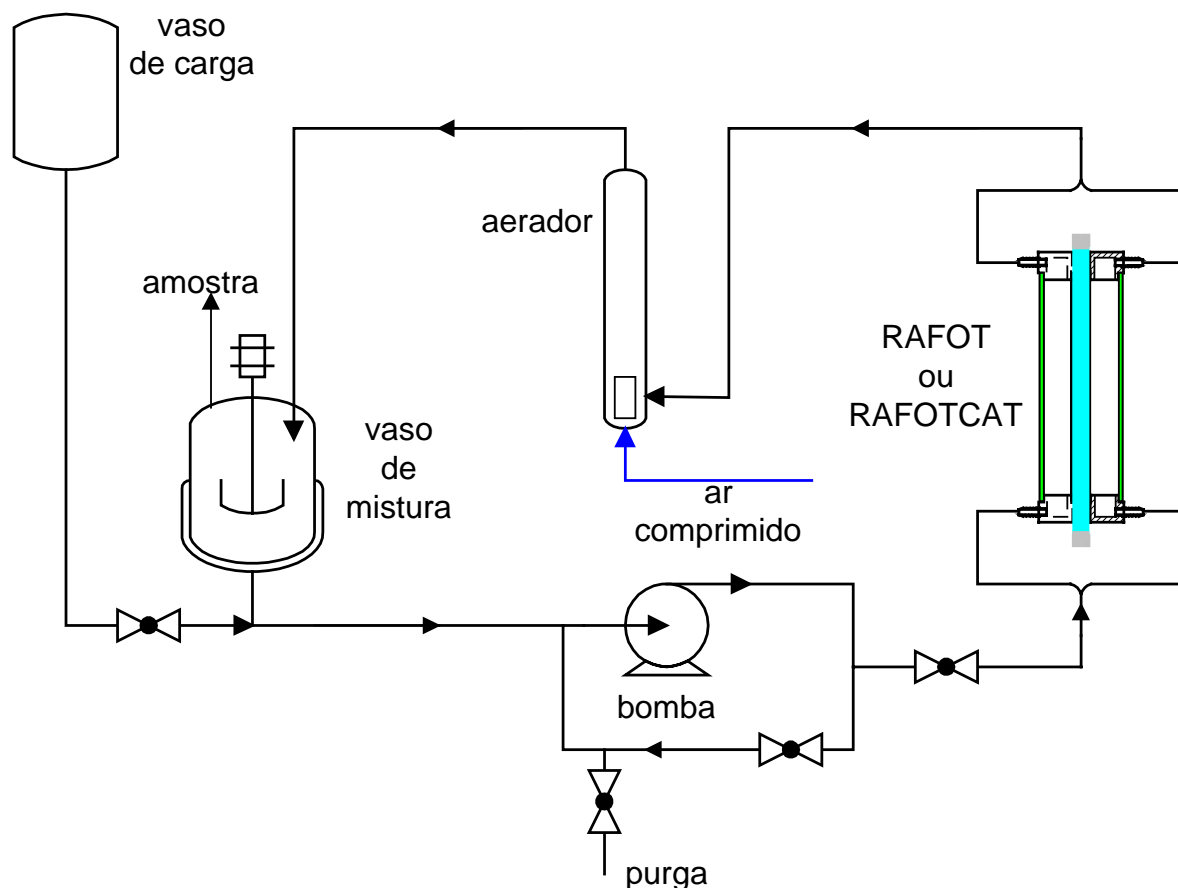


Figura 2.15: Sistema de circulação para experimentos de reação.

O sistema tem um vaso de carga de 8 L ($8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) com ligação a montante da bomba de circulação. Este recurso facilita sobremaneira a operação de enchimento do sistema. O vaso de mistura está equipado com um agitador mecânico de pás, que é regulado sempre para aproximadamente a mesma velocidade de agitação. Neste vaso tem-se uma abertura para a retirada de amostras com uma pipeta ou seringa. Um aerador foi inserido no sistema para repor, na solução, o oxigênio consumido, sendo alimentado por ar comprimido por uma bomba de diafragma de borracha, com uma vazão de ar de $20 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ ($2,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). O contato entre o ar e a solução foi facilitado, pois o ar é inserido através de uma pedra porosa e o tubo do aerador foi preenchido com anéis de vidro de 6 mm. O detalhe do aerador pode ser visto na Figura 2.16.



Figura 2.16: Detalhe do aerador.

O ar bombeado para o sistema foi tratado por borbulhamento em dois frascos lavadores com solução de BaCl_2 , levemente alcalinizada, e em um frasco de água, para saturação final. A eliminação parcial do CO_2 do ar admitido e sua saturação são procedimentos implementados para evitar a saturação prévia com CO_2 e o arraste de água do sistema de reação.

Uma visão do sistema de reação montado no Laboratório de Química da FAT / UERJ pode ser observada na Figura 2.17. Nesta foto vê-se lado a lado o RAFOTCAT (esquerda) e o RAFOT(direita).



Figura 2.17: Foto do sistema de circulação para os experimentos de reação.

O sistema foi carregado com 5 até 6 L de solução para os experimentos de reação de fotólise ou fotocatalise, sendo que a temperatura foi monitorada com um termômetro instalado no vaso de mistura.

2.6 Metodologia Geral Estabelecida

Em síntese, a metodologia adotada previu a realização sistemática de experimentos seguidos de estimação de parâmetros do modelo e posteriores ajustes na faixa de alguns parâmetros experimentais. Em todas as etapas o simulador utilizado foi o mesmo e, para que isso fosse possível, a confecção do simulador foi uma das etapas iniciais do desenvolvimento. O esforço de modelagem no início do trabalho e a construção do simulador, mesmo com um conhecimento aproximado das faixas dos parâmetros, possibilitaram a abordagem pretendida. Esta abordagem foi também utilizada, em menor escala, nos experimentos independentes. A formulação de cada um dos sub-modelos foi, desta forma, mantida compatível com o conjunto principal de equações.

A abordagem utilizada permitiu que se acompanhassem também os erros dos parâmetros obtidos e que ao final o seu impacto, nos resultados finais, fosse avaliado.

3 Estudo da Absorção de Luz

A luz quando atravessa um meio contínuo é atenuada devido às interações com as moléculas presentes naquele meio. Basicamente, o que se deseja avaliar é o quanto da energia, que é transportada pelo feixe de luz, é absorvida pelo meio em questão. O equacionamento mais adequado é o da Lei de Beer-Lambert, conforme sugerido por **Harris & Dranoff (1965)**. Este equacionamento já é bastante familiar na área de Química e tem os fundamentos adequados para o tratamento de transferência de energia radiante, segundo **Cassano et al. (1995)**. Este autor mostra que a Lei de Beer-Lambert é uma simplificação da Equação Geral de Transferência de Energia por Radiação (equação RTE **Ozisik, 1973**) para meios homogêneos, sem geração de luz no seu interior e radiação monocromática.

3.1 Lei de Beer-Lambert

A Lei de Beer-Lambert trata da absorção da radiação eletromagnética ao longo de um meio contínuo e homogêneo (http://en.wikipedia.org/wiki/Extinction_coefficient). Esta lei descreve que o decréscimo de intensidade por unidade de comprimento percorrido é proporcional ao valor instantâneo da intensidade, de forma que para a absorção unidirecional, em coordenadas retangulares, obtém-se a Equação 3.1 para luz monocromática (na prática, uma pequena faixa de comprimentos de onda – λ). A Equação 3.1 foi escrita de uma maneira generalizada, sendo que o coeficiente s está relacionado à geometria adotada, da seguinte forma: $s=0$ retangular, $s=1$ cilíndrica e $s=2$ esférica. A variável ζ (zeta grego) também pode ser apropriadamente substituída para cada uma das geometrias consideradas, ou seja: z para a retangular e r para a cilíndrica ou esférica.

$$\frac{1}{\zeta^s} \cdot \frac{d(\zeta^s \cdot I(\zeta))}{d\zeta} = -\kappa \cdot I(\zeta), \quad \zeta = \zeta_0 \Rightarrow I(\zeta_0) = I_0 \quad \text{Equação 3.1}$$

Na Equação 3.1, I é o fluxo radiante (ou intensidade de luz, ou taxa de fluência) e ζ é a distância percorrida, cuja solução é a Equação 3.2. A absorvidade do meio para um determinado comprimento de onda é representada pela variável κ (kappa grego).

$$I(\zeta) = \frac{\zeta_0^s \cdot I_0}{\zeta^s} \cdot \exp[-\kappa \cdot (\zeta - \zeta_0)] \quad \text{Equação 3.2}$$

Para meios homogêneos, a absorvidade do meio relaciona-se com o coeficiente de extinção, Equação 3.3, e sua dedução pode ser obtida a partir da equação que descreve o campo elétrico de uma onda eletromagnética no tempo (http://en.wikipedia.org/wiki/Extinction_coefficient).

$$\kappa = \frac{4 \cdot \pi \cdot \beta}{\lambda_{\text{v\u00e1cuo}}} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde β é o coeficiente de extinção de uma determinada substância ou um meio cont\u00ednuo e $\lambda_{\text{v\u00e1cuo}}$ é o comprimento de onda da luz em quest\u00e3o no v\u00e1cuo. O coeficiente de extin\u00e7\u00e3o \u00e9 a medida de como um meio absorve radia\u00e7\u00e3o eletromagn\u00e9tica (como a luz) com um determinado comprimento de onda. Se o meio for uma solu\u00e7\u00e3o aquosa e a faixa de concentra\u00e7\u00e3o muito grande, a depend\u00eancia da absorvidade com a concentra\u00e7\u00e3o do soluto n\u00e3o pode ser considerada linear. A Lei de Beer-Lambert-Bouguer (derivada da Lei de Beer-Lambert) \u00e9 muito utilizada em espectrofotometria, na determina\u00e7\u00e3o quantitativa de solutos, entretanto somente \u00e9 considerada a faixa linear na rela\u00e7\u00e3o entre a absorvidade e a concentra\u00e7\u00e3o, segundo a Equa\u00e7\u00e3o 3.4.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad \text{Equa\u00e7\u00e3o 3.4}$$

Onde ε \u00e9 a absorvidade molar, b \u00e9 a dist\u00e2ncia percorrida pelo feixe na solu\u00e7\u00e3o, C \u00e9 a concentra\u00e7\u00e3o em base molar e A \u00e9 a absorv\u00eancia definida pela Equa\u00e7\u00e3o 3.5.

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Equa\u00e7\u00e3o 3.5}$$

A Equa\u00e7\u00e3o 3.4 pode ser deduzida da Lei de Beer-Lambert em coordenadas retangulares (Equa\u00e7\u00e3o 3.2) com as considera\u00e7\u00f5es das Equa\u00e7\u00f5es 3.5 e 3.6.

$$b = z - z_0 \quad \text{Equa\u00e7\u00e3o 3.6}$$

Na Equa\u00e7\u00e3o 3.7 \u00e9 onde est\u00e1 representada a restri\u00e7\u00e3o da absorvidade com depend\u00eancia linear da concentra\u00e7\u00e3o.

$$\kappa = \varepsilon \cdot C \quad \text{Equa\u00e7\u00e3o 3.7}$$

3.2 Caracterização da fonte de luz

A fonte de luz utilizada em experimentos de fotoquímica, ou mais especificamente de fotocatalise e fotólise, deve ser bem caracterizada. Primeiramente quanto à natureza da radiação, ou seja, a sua faixa de comprimentos de onda (espectro de emissão da lâmpada). Outro parâmetro que deve ser determinado é o fluxo de fótons fornecido pela lâmpada (fonte de radiação luminosa).

Segundo **Zhang *et al.* (1999)**, existem somente duas categorias gerais de medição da radiação luminosa:

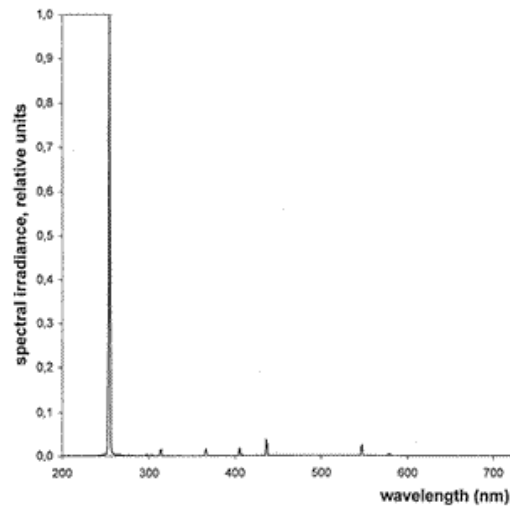
- (a) métodos físicos que utilizam detectores fotossensíveis;
- (b) métodos químicos por intermédio de actinômetros.

Para este trabalho, a medição da radiação luminosa foi feita com um sensor físico, um radiômetro que mede o fluxo radiante para o comprimento de onda de 254 nm, devido às características da lâmpada escolhida. Nas avaliações da lâmpada do reator e nos experimentos de absorção de luz foi utilizado o mesmo radiômetro modelo EW-09811-54 *Cole Parmer Instruments Co.*, que é calibrado para o comprimento de onda de 254 nm com uma abertura de 12 ± 2 nm. Este equipamento fornece leituras de fluxo radiante em $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pode-se ver o aparelho e seu sensor na Figura 3.1.



Figura 3.1: Radiômetro Cole-Parmer para $\lambda = 254$ nm.

Nas etapas iniciais foi feita a caracterização da fonte de emissão da radiação, ou seja, da lâmpada que foi utilizada no interior do reator e demais experimentos. Nos reatores foi utilizada uma lâmpada de baixa pressão de 15 W (lâmpada germicida). O espectro característico deste tipo de lâmpada pode ser visto na Figura 3.2.



(Fonte: http://www.uv-light.co.uk/applications/disinfection/uv_disinfection.htm)

Figura 3.2: Espectro de emissão da lâmpada germicida

Essas lâmpadas convertem 40% da potência elétrica em energia luminosa. Chegam ao equilíbrio a uma temperatura de aproximadamente 40°C e irradiam cerca de 0,5 W·cm⁻¹ de energia total (luminosa e térmica) (http://www.uv-light.co.uk/applications/disinfection/uv_disinfection.htm). São lâmpadas sensíveis a grandes variações de temperatura, alterando o seu fluxo radiante.

3.2.1 Modelos de dispersão de luz

A dispersão radial de luz no ar pode ser calculada, para pequenas distâncias, a partir da Lei de Beer-Lambert no mesmo sistema de coordenadas (Equação 3.2 para coordenadas cilíndricas), com o termo exponencial sendo aproximado por série de Taylor de primeira ordem, em torno de r_0 . A expressão resultante é a Equação 3.8.

$$I(r) \cong (r_0 \cdot I_0 + \kappa \cdot r_0^2 \cdot I_0) \cdot \frac{1}{r} + (-\kappa) \cdot r_0 \cdot I_0 \quad \text{Equação 3.8}$$

Assim, para o fluxo radiante a uma distância r , tomada do eixo central de uma lâmpada cilíndrica, cuja superfície está em r_0 , é razoável considerar a aproximação fornecida pela Equação 3.9.

$$I_r(r) = a_I \cdot \frac{1}{r} + b_I$$

Equação 3.9

Com este modelo simplificado foram calculados os fluxos radiantes nas superfícies das lâmpadas utilizadas em cada experimento desse trabalho, seja ele de fotólise, fotocátalise, independente ou não.

3.2.2 Metodologia e montagem experimental

A radiância ou potência irradiada é função do ângulo sólido formado a partir do ponto de emissão. Logo a intensidade de radiação varia com a distância em relação à fonte. Este esquema pode ser visto na Figura 3.3. O ângulo de medida é limitado pelo sensor que acompanha o aparelho medidor (ângulo sólido de visada do sensor).

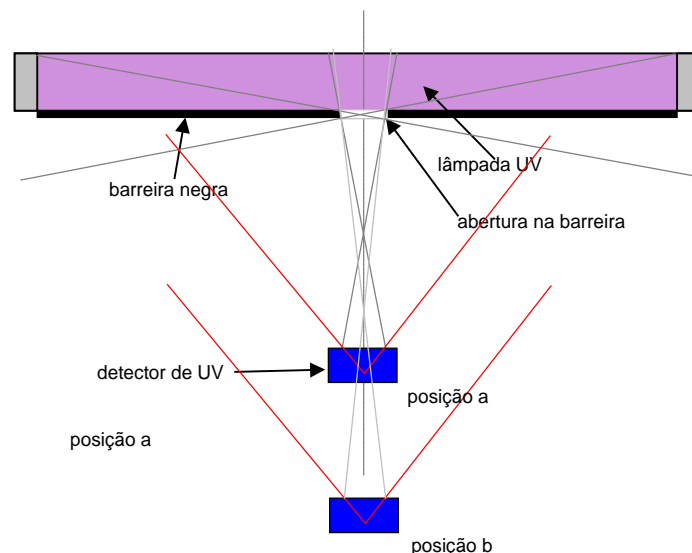


Figura 3.3: Ângulo sólido de medida do sensor do radiômetro.

A dificuldade de posicionamento do sensor é muito grande e foi avaliada pela medição direta, com o sensor do radiômetro, posicionado manualmente sobre a superfície do corpo da lâmpada.

Este método foi avaliado apenas como abordagem inicial na caracterização das lâmpadas.

Para a representação do fluxo de radiação ou fluxo fotônico foram utilizadas as seguintes variáveis:

- intensidade na superfície da lâmpada, I_0 ;
- intensidade em qualquer ponto ao redor da lâmpada, admitindo simetria angular radial.

Desta forma é possível definir a intensidade ou fluxo radiante como na Equação 3.10.

$$I = I(z, r) \quad \text{Equação 3.10}$$

A grandeza denominada de fluxo radiante é medida em mW/cm^2 , enquanto o fluxo fotônico em $\text{Einstein}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Para a conversão entre as duas grandezas deve ser considerado que: 1 mol de fótons corresponde a $6,0221367\times 10^{23}$ fótons (N_A = número de Avogadro), e que a energia de cada fóton depende de seu comprimento de onda segundo a Equação 3.11.

$$E_{\text{fot}} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot \nu \quad \text{Equação 3.11}$$

onde: $h = 6,6260755\times 10^{-34}$ J·s é a constante de Planck, $c = 2,99792458\times 10^8$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ é a velocidade da luz no vácuo e λ é comprimento de onda da radiação em questão. A relação entre c e λ é conhecida como ν ou seja, frequência definida em s^{-1} , segundo a Equação 3.12.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Equação 3.12}$$

A energia de um mol de fótons, com determinado comprimento de onda, é dada pela Equação 3.17.

$$\bar{E} = E_{\text{fot}} \cdot N_A = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\lambda} \quad \text{Equação 3.13}$$

Por definição um Einstein equivale à energia contida em um mol de fótons, portanto para um feixe de fótons (luz), com comprimento de onda de 254 nm, cada $1,00$ $\text{Einstein}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ equivale a $4,71\times 10^5$ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

A medição direta se mostrou muito demorada e sujeita a variação devido ao posicionamento incorreto do sensor. Percebeu-se a necessidade de um outro método de caracterização da fonte luminosa que fosse menos sujeito a variação e mais rápido. Para atender a estes requisitos, as medições de fluxo radiante característicos foram realizadas conforme sugerido por **Blatchley III (1997)**, segundo a montagem descrita na Figura 3.4.

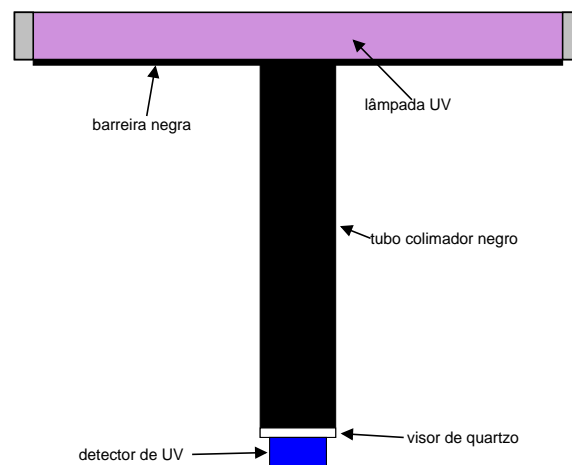


Figura 3.4: Esquema de medição de absorção de radiação em tubos colimadores.

A lâmpada foi encerrada dentro de um tubo de PVC negro com um ramo lateral a 90° , também de PCV. Neste visor lateral foram acoplados tubos de PVC (diâmetro interno = $3,570 \pm 0,005$ cm) com diferentes comprimentos (8 tubos) de forma a proporcionar medidas de fluxo radiante a diferentes distâncias. Os tubos utilizados para a avaliação da fonte luminosa não tinham visor de quartzo na base inferior. Após a medição os resultados foram tratados, segundo a equação de dispersão radial, em ar, em geometria cilíndrica, e o valor do fluxo na fonte determinado. Os tubos de PCV negro, que pode ser considerado não reflexivo, foram lixados por dentro (com lixa 400 *mesh*) de forma a garantir que não refletissem a luz UV.

3.2.3 Modelo para a fonte de emissão

A fonte de emissão de fótons (lâmpada) pode ser considerada como uma fonte de emissão esférica ao longo de uma linha (LSSE) como preconizado por **Alfano et al. (1986b)**. Uma abordagem em pontos discretos do mesmo modelo foi utilizada por **Jacob & Dranoff (1970)**, com um modelo e método de cálculo para fontes de emissão, denominado de PSS (*point source summation*). **Blatchley III (1997)** apresentou um modelo denominado LSI (*line source integration*), baseado no modelo de **Jacob & Dranoff (1970)**, tratando o modelo com o rigor matemático adequado e associando seus resultados a utilização do tubo lateral de colimação do feixe de fótons. Uma aplicação do modelo PSS foi publicada por **Unluturk et al. (2004)**, para calcular a dose de UV em reator para tratamento de cidra de maçã (esterilização). Estes autores questionam a aplicação do método, pois obtiveram valores experimentais de dose abaixo do indicado pelos cálculos, em sistemas que não podem ser considerados como perfeitamente misturados. Esclarecem, entretanto, que os desvios não são proporcionados pelo modelo PSS, mas pelas características fluidodinâmicas do reator.

3.2.4 Resultados – dispersão de luz

Os resultados de 5 (cinco) medidas consecutivas, em 6 (seis) pontos na superfície da lâmpada, podem ser vistos na Figura 3.5. Os pontos são equidistantes e centralizados, tendo como extremos os eletrodos da lâmpada, distando entre si de $7,7 \pm 0,6$ cm. As medidas foram feitas na mesma lâmpada sobre uma mesma linha longitudinal.

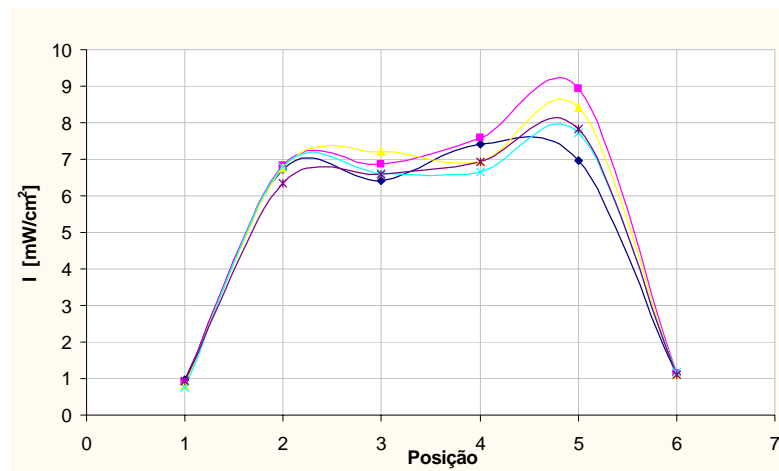


Figura 3.5: Medição direta do fluxo radiante sobre a superfície da lâmpada.

Foram comparadas duas metodologias para a avaliação da dispersão da luz em torno da lâmpada e a determinação do valor nominal médio para a emissão na superfície da lâmpada (termo fonte). A emissão da lâmpada germicida típica foi avaliada pela medida direta sobre a superfície da lâmpada e com um tubo colimador conforme sugerido por **Blatchley III (1997)**.

3.2.4.1 Emissão – Medição direta na superfície

Os dados de emissão de uma lâmpada germicida típica, obtidos por medição direta com o sensor do radiômetro posicionado sobre a superfície (parede) da lâmpada, estão mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Resultados de fluxo radiante de uma lâmpada típica sendo que as distâncias estão em cm e as medidas de fluxo radiante em $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Pontos	distância	Medidas sobre a superfície					média	variância
		1	2	3	4	5		
1	0.75	0.969	0.904	0.837	0.773	0.945	0.886	0.006
2	7.80	6.710	6.820	6.760	6.800	6.340	6.686	0.039
3	16.60	6.400	6.850	7.200	6.630	6.600	6.736	0.093
4	24.40	7.410	7.600	6.930	6.640	6.940	7.104	0.153
5	32.20	6.980	8.940	8.400	7.740	7.820	7.976	0.545
6	39.15	1.114	1.154	1.100	1.177	1.102	1.129	0.001

Os pontos com seus erros foram lançados em um gráfico, Figura 3.6, e um polinômio do 4º grau foi ajustado. O polinômio foi utilizado para calcular o fluxo radiante médio entre os extremos da lâmpada. Um polinômio de 4º grau foi utilizado em todos os casos (diferentes lâmpadas germicidas de 15 W), pois o perfil de fluxo radiante sempre foi muito semelhante ao longo do comprimento da lâmpada.

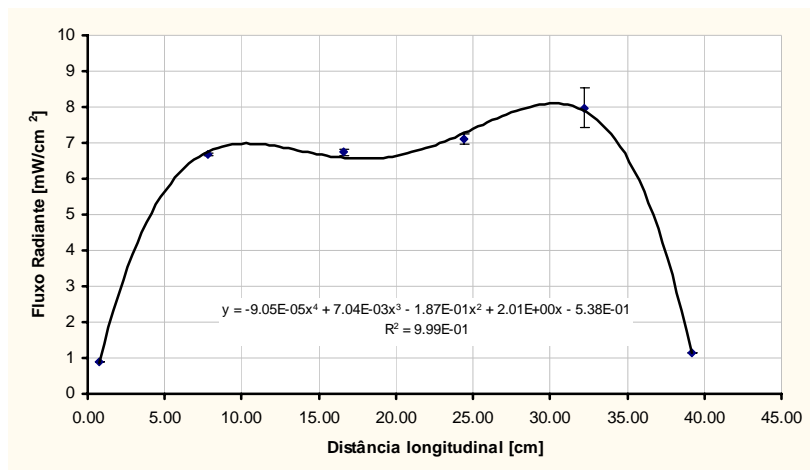


Figura 3.6: Função polinomial ajustada para a variação do fluxo radiante ao longo de uma lâmpada de baixa pressão de 15W.

O fluxo radiante médio foi calculado com o auxílio do polinômio ajustado como uma função $y(x)$, segundo a Equação 3.14.

$$\bar{I}_m = \frac{\int_{x_0}^{x_1} y(x) dx}{\int_{x_0}^{x_1} dx} \tag{Equação 3.14}$$

O cálculo do fluxo radiante médio da lâmpada, cujos dados estão na Tabela 3.1 e Figura 3.6, forneceu um valor de $6,478 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ que é 0,97 do valor no ponto médio, $x \approx 20 \text{ cm}$, $6,648 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Assim foi estabelecido um fator que relaciona o fluxo radiante no ponto médio e o valor do fluxo radiante médio na superfície da lâmpada. Este fator foi denominado de f_{cfm} , Equação 3.15.

$$f_{cfm} = \frac{\bar{I}_m}{I|_{x=x_m}}, x_m = \frac{x_0 + x_1}{2} \tag{Equação 3.15}$$

Em termos de procedimentos experimentais, o fluxo radiante foi medido no ponto médio e o fluxo radiante médio calculado pela Equação 3.16.

$$\bar{I}_m = I \Big|_{x=x_m}^{medido} \cdot f_{cfm}$$

Equação 3.16

Repetindo o ensaio com lâmpadas diferentes, com diferentes horas acumuladas de uso, foi calculado um valor médio que será utilizado na caracterização das lâmpadas. O resultado, para 8 grupos de medidas (lâmpadas com diferentes tempos de uso), totalizando 240 pontos individuais, fornece um valor para f_{cfm} igual a $0,940 \pm 0,012$.

Se for considerada toda a superfície da lâmpada, S_{lamp} , segundo a Equação 3.17, a potência total da lâmpada pode ser calculada com a Equação 3.18.

$$S_{lamp} = 2 \cdot \pi \cdot r_{lamp} \cdot L$$

Equação 3.17

Onde r_{lamp} é o raio do bulbo da lâmpada e L seu comprimento.

$$P_{lamp} = \bar{I}_m \cdot S_{lamp}$$

Equação 3.18

Para os dados do caso acima, $r_{lamp} = 1,25$ cm e $L = 40$ cm, a P_{lamp} obtida é de 2,04 W o que representa somente 14% da potência nominal da lâmpada (15 W).

3.2.4.2 Emissão – Método de Blatchley

A montagem para a medição da intensidade da luz da lâmpada está mostrada na Figura 3.7, conforme sugerido por **Blatchley III (1997)**. A lâmpada está acondicionada dentro de um tubo de PVC negro com aberturas (furos de 4 mm com espaçamento de 15 mm em linha) na parte superior para auxiliar na perda do calor gerado pela lâmpada. Diversos tubos colimadores, de comprimentos diferentes podem ser acoplados a 90° perfeitamente posicionado na origem dos eixos x e y da lâmpada ($x = 0$ e $y = 0$), segundo as orientações da Figura 3.7. O sensor do radiômetro é posicionado na abertura inferior do tubo de colimação e a medida é realizada. Foram utilizados tubos colimadores de diferentes alturas.

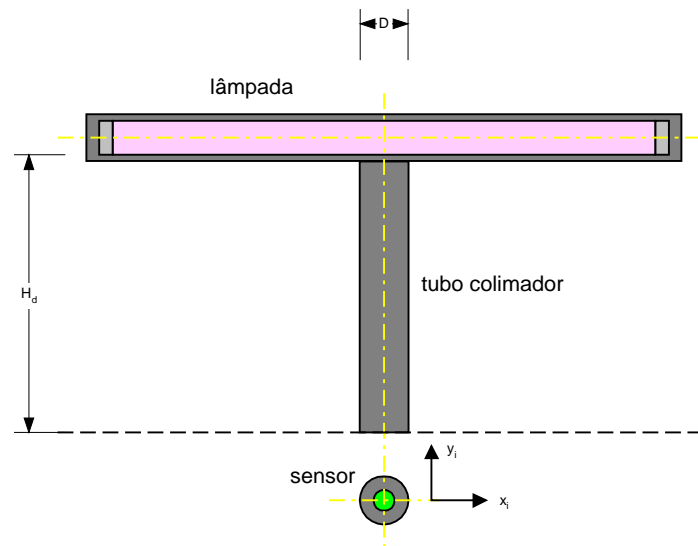


Figura 3.7: Montagem segundo o método de Blatchley.

A altura H_d é tomada a partir da superfície da lâmpada e D é o diâmetro do tubo colimador. As medidas do fluxo radiante (intensidade), I_m são obtidas em $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ no mostrador digital do radiômetro, após cerca de 20 s de espera. Os resultados para a medida de uma lâmpada podem ser observados na Tabela 3.2.

Os cálculos foram realizados utilizando a expressão que caracteriza o modelo LSI de **Blatchley III (1997)**, que é a Equação 3.19, para $y = 0$.

$$I(H_D, x, y) = \frac{P_\lambda}{4 \cdot \pi \cdot L} \cdot \int_e^f \frac{1}{(\xi - x)^2 + (H_D)^2 + y^2} d\xi \quad \text{Equação 3.19}$$

Os limites da integral da Equação 3.19, e e f , são fornecidos pelas Equações 3.20 e 3.21 respectivamente.

$$e(x) = -\left(\frac{D}{2} + x\right) \cdot \left(\frac{H_D + r_{lamp}}{H_D}\right) + x \quad \text{Equação 3.20}$$

$$f(x) = +\left(\frac{D}{2} - x\right) \cdot \left(\frac{H_D + r_{lamp}}{H_D}\right) + x \quad \text{Equação 3.21}$$

A solução analítica da Equação 3.19 corresponde a Equação 3.22, que foi utilizada nos procedimentos de estimação.

$$I(H_D, x, y) = \frac{P_\lambda}{4 \cdot \pi \cdot L} \cdot \frac{1}{(H_D)^2 + y^2} \cdot \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{f(x) - x}{(H_D)^2 + y^2} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{e(x) - x}{(H_D)^2 + y^2} \right) \right] \quad \text{Equação 3.22}$$

O fluxo radiante I_e , constante na Tabela 3.2, foi calculado ajustando, pelo estimador de mínimos desvios quadrados, a potência irradiada P_λ no comprimento de onda λ , que para a lâmpada germicida em questão, pode ser considerado único e coincidente com a abertura de medida do radiômetro utilizado.

Tabela 3.2: Resultados com a Equação de Blatchley.

H_d [cm]	I_m [mW·cm ⁻²]	I_e [mW·cm ⁻²]
2.9	4.06	4.62
4.9	2.34	2.02
5.9	1.94	1.47
7.9	1.51	0.874
10.9	1.12	0.483
12.9	0.967	0.352
17.9	0.658	0.188
22.9	0.552	0.117
Coeficiente de correlação		0.9914
SDQ		2.228

O valor obtido para P_λ , neste caso exemplo, foi de 9,06 W que corresponde a 60% da potência nominal da lâmpada (15 W). Este valor está de acordo com o estabelecido pelos fabricantes deste tipo de lâmpada. Este valor corresponde a um fluxo radiante na superfície da lâmpada igual a 12,95 mW·cm⁻². Estes resultados também podem ser vistos na Figura 3.8.

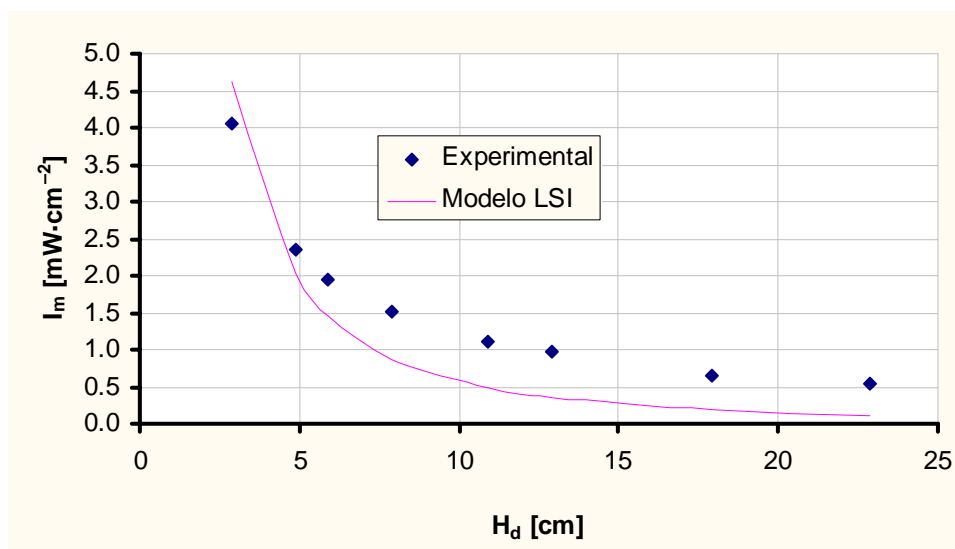


Figura 3.8: Modelo LSI de Blatchley na representação do fluxo radiantes medidos com tubos colimadores.

Os resultados da medida da intensidade com o tubo colimador foram tratados de uma segunda forma. A forma aproximada da lei de Beer–Lambert em geometria cilíndrica (Equação 3.9) foi utilizada para a obtenção do valor do fluxo radiante na superfície da lâmpada. Os resultados estão na Tabela 3.3, na qual H_D é a distância até o centro da lâmpada..

Tabela 3.3: Resultados com a Equação linearizada de Beer–Lambert.

H_d [cm]	I_m [mW·cm ⁻²]	I_c [mW·cm ⁻²]
4.2	4.06	4.43
6.2	2.34	3.09
7.2	1.94	2.70
9.2	1.51	2.17
12.2	1.12	1.71
14.2	0.967	1.505
19.2	0.658	1.188
24.2	0.552	1.002
Coeficiente de correlação		0.9931
SDQ		2.819

Na Figura 3.9 é possível ver os pontos experimentais e a reta obtida por regressão MDQ (Minimização dos Desvios ao Quadrado). O coeficiente angular da reta que passa pela origem corresponde aproximadamente ao termo $r_0 \cdot I_0 + \kappa \cdot r_0^2 \cdot I_0$ (Equação 3.8), e o coeficiente linear corresponde ao termo $(-\kappa) r_0 \cdot I_0$ da mesma equação. Como $r_0 = r_{lamp}$ é possível resolver o sistema da Equação 3.23 para encontrar $I_0 = 11,46 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. A solução do referido sistema fornece também o valor de κ para o ar, igual a $0,017 \cdot \text{m}^{-1}$. Se for considerada a equação da reta, segundo a Equação 3.9 para $r = r_0$, tem-se o mesmo valor para I_0 . A potência da lâmpada, neste caso corresponde, a 4,41 W, representando 29% da potência nominal da lâmpada.

$$\begin{cases} r_0 \cdot I_0 + \kappa \cdot r_0^2 \cdot I_0 = a_l \\ -\kappa \cdot r_0 \cdot I_0 = b_l \end{cases} \quad \text{Equação 3.23}$$

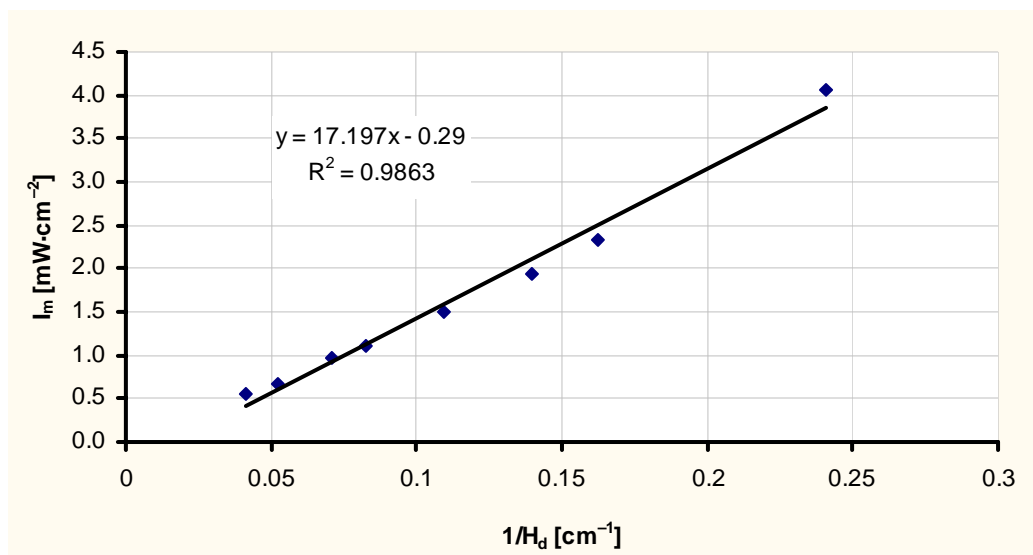


Figura 3.9: Gráfico de regressão da medição do fluxo radiante – Lei de Beer-Lambert linearizada para dispersão em geometria cilíndrica.

Considerando que a medida foi feita no ponto central e o desvio calculado no item 3.2.4.1 corresponde ao fator $0,940 \pm 0,012$, tem-se que fluxo radiante médio na superfície é de $13,20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3.3 Absorção de radiação UV em Soluções

Basicamente foram estudadas duas geometrias: a retangular que corresponde à condição de determinação da absorvidade das soluções de moléculas teste; e a cilíndrica que corresponde ao sistema reacional no reator anular. Para que se estabeleça a absorção deve ser previamente adotado um modelo para a fonte de emissão de luz (lâmpada).

3.3.1 Medição da absorção de luz UV em soluções

A medição da radiação por actinometria é muito interessante, mas não resolve todos os problemas em termos de fotocatalise. Segundo **Brandi et al. (2003)** a informação proporcionada pelo actinômetro é muito rudimentar mesmo tratando-se de sistemas homogêneos (sem o catalisador em suspensão). O actinômetro mede a quantidade os fótons que chega ao sistema por uma janela do reator e não exatamente os fótons que são realmente absorvidos no sistema reativo de fotólise ou fotocatalise, sistema químico que por sua vez é completamente diferente da solução actinométrica utilizada. Para sistemas heterogêneos, com o catalisador em suspensão, esta informação é ainda pior, pois o actinômetro não é capaz

de avaliar como o espalhamento da luz pelas partículas (*scattering*) afeta a taxa actinométrica de absorção de energia.

Face ao exposto, a medida do fluxo radiante (intensidade) em um reator fotocatalítico deve estar intimamente ligada a toda abordagem cinética e, a forma de medi-lo, deve ser coerente em todas as etapas experimentais.

Pasquali *et al.* (1996) mostram que a transferência de energia a partir da radiação luminosa deve considerar a absorção e o espalhamento do feixe incidente na solução. A determinação do albedo pela relação do coeficiente de absorção – absortividade (κ) e do coeficiente de espalhamento (σ) foi feita utilizando uma abordagem estocástica (Método de Monte Carlo) para visualização da solução da equação integro diferencial do balanço de energia radiante.

O albedo (γ) passa então a ser definido pela Equação 3.24, significando a razão entre a quantidade de energia do feixe que é espalhada pelo sistema em relação ao total da energia que é dispersa ou extinta (absorção mais espalhamento). Albedo também é a designação aplicada à refletância total de um dado sistema, considerando o quociente entre o fluxo refletido e o fluxo incidente. Assim considera-se que o fluxo incidente somente pode ser espalhado ou absorvido.

$$\gamma = \frac{\sigma}{\sigma + \kappa} \quad \text{Equação 3.24}$$

O coeficiente de extinção (β) é definido pela Equação 3.25.

$$\beta = \sigma + \kappa \quad \text{Equação 3.25}$$

Blatchley III (1997) apresenta um método, posteriormente adotado pela EPA, para a avaliação e modelagem da intensidade de radiação UV em feixes colimados. O autor relaciona as medidas realizadas em feixes colimados com a teoria de feixes paralelos de **Jacob & Dranoff (1970)**. Toda a aplicação da teoria de absorção de radiação aplicada a reatores fotoquímicos inicia-se com o trabalho de **Harris & Dranoff (1965)**, no qual a equação da lei de Beer-Lambert é utilizada na análise de um reator de mistura perfeita.

A abordagem da radiação em reatores fotoquímicos foi introduzida na forma de campo de fótons por **Iraoqui *et al.* (1973)** utilizando justamente um reator fotoquímico anular. **Harris & Dranoff (1965)** consideram o campo de fótons formado a partir de uma fonte luminosa com feixes paralelos a partir de sua superfície. O grupo do Prof. Cassano tem

investido muito nesta abordagem, o que resultou na revisão publicada em **Cassano et al. (1995)**, na qual os autores consolidam o conceito de taxa local volumétrica de energia absorvida pelo sistema reativo. Em relação à fotocatalise heterogênea, **Cassano & Alfano (2000)** aplicam a equação de transferência de energia radiante e avaliam os problemas de absorção e espalhamento de luz. Neste trabalho e mais tarde em **Brandi et al. (2003)** discutem a questão do rendimento quântico ou fotônico do sistema. **Pareek et al. (2003)** discutem a aplicação da equação de transferência de energia e apresentam uma solução utilizando o método dos volumes finitos em um reator anular heterogêneo. Uma aplicação das equações de campos de fótons em reatores fotoquímicos para reações de polimerização em massa de metacrilato de metila é encontrada em **Plácido (2000)**. Uma boa revisão sobre campo de fótons é encontrada neste trabalho, sendo que nele também é utilizado um reator anular. As equações do modelo proposto são resolvidas por colocação ortogonal em elementos finitos, segundo o autor, fornecendo o perfil de concentração no espaço anular.

Como a avaliação da dispersão e absorção da luz UV no meio reacional faz parte do modelo geral, uma estratégia específica também foi elaborada para esta parte do trabalho. Esta abordagem, representada na Figura 3.10, inclui dois experimentos em seqüência: a determinação do fator de transmissão de luz UV do quartzo e a medida da absortividade em função da concentração de ácido fórmico.

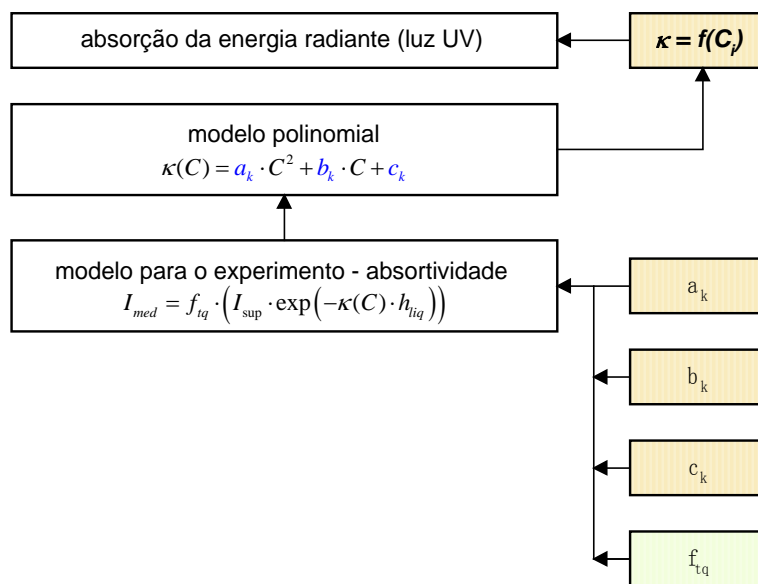


Figura 3.10: Estratégia experimental para a medição da absortividade.

3.3.1.1 Metodologia e montagem experimental

A montagem experimental utilizada é uma adaptação do método proposto por **Blatchley III (1997)**. A idéia central do método experimental desenvolvido é a medida da diminuição relativa do fluxo radiante na presença da solução mantendo-se constante toda a geometria do sistema de medição. Para que a solução pudesse ser introduzida no percurso óptico, foram construídos tubos de PVC negro, com o mesmo diâmetro dos tubos colimadores, com um visor de quartzo colado na sua extremidade inferior, conforme já mostrado na Figura 3.5. A primeira medida realizada foi sempre a do tubo vazio (por exemplo o tubo de 20 cm sem o visor de quartzo) e a seguir a do tubo equivalente com o visor instalado. Destas medidas, foi calculado o fator de transparência (transmitância) do quartzo. No tubo com o visor, foi então adicionado um volume previamente determinado de solução (um por vez), com concentração estipulada, além da faixa dos experimentos que serão realizados (de 100 até 5000 mg·L⁻¹) para estudos de fotólise de fotocatalise do ácido fórmico. Os fluxos radiantes, medidos pelo sensor do radiômetro, posicionado imediatamente abaixo do visor de quartzo, eram anotados para os cálculos posteriores.

A montagem experimental utilizada permitiu que na superfície da solução chegasse sempre o mesmo fluxo radiante correspondente a distância original com o tubo vazio. Para que isto fosse possível, pedaços de tubos de PVC, com comprimentos iguais a altura de líquido correspondente ao volume da solução, eram inseridos na parte superior do tubo de medida. Estes tubos eram do mesmo diâmetro do visor lateral colimador e tratados da mesma forma. O esquema mostrado na Figura 3.11 ilustra a condição original de medição com a simples adição dos diversos volumes de solução (a) e a modificação com a introdução dos tubos de compensação (b).

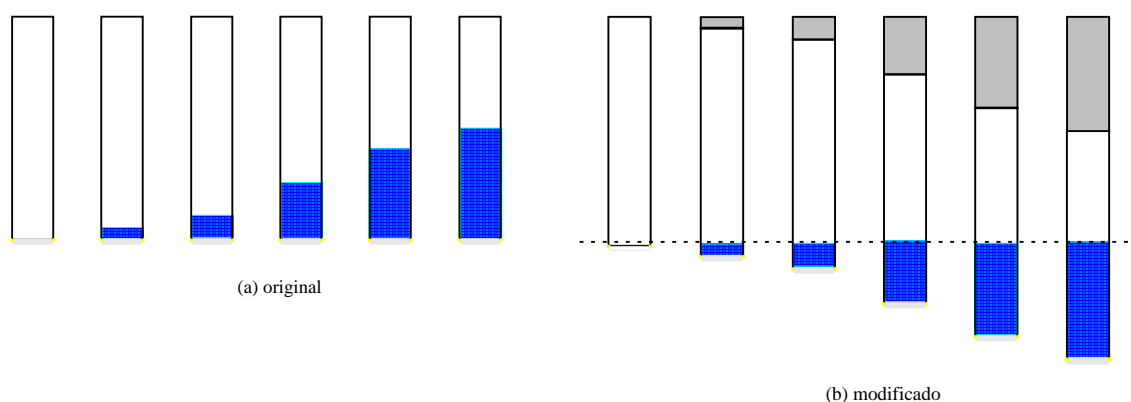


Figura 3.11: Esquema de medição da absorção de UV por uma solução: original (a) e modificado(b).

3.3.1.2 Resultados – absorvidade

As medidas do fator de transmitância do quartzo (f_{iq}) utilizado nas janelas dos tubos de medição, 10 de cada tubo de 10 cm e 20 cm (20 no total), resultaram em um f_{iq} igual a $0,773 \pm 0,038$. Este experimento é independente em relação aos experimentos de absorvidade, ou seja, este parâmetro não será estimado. Foi realizado com os mesmos tubos e com o mesmo radiômetro.

A etapa seguinte consistiu na determinação do coeficiente volumétrico de absorção de luz UV com comprimento de onda de 254 nm (ou com a precisão da raia do Hg, 253,7 nm). Esta grandeza também é denominada absorvidade. Como no tubo colimador os raios (feixes) que atingem a solução podem ser considerados paralelos, a geometria de dispersão que será considerada será a retangular. A Equação 3.2 descreve o valor do fluxo radiante depois de percorrida uma distância (neste caso altura h), para $s=0$. Para introduzir, no equacionamento do problema, o fator de transmissão do quartzo, é apresentada a Equação 3.26.

$$I(z) = f_{iq} \cdot \{I_{sup} \cdot \exp[-\kappa(C) \cdot h]\} \quad \text{Equação 3.26}$$

Onde h é a distância percorrida pelo feixe de luz dentro da solução de ácido fórmico, descrita conforme a Equação 3.27. Nesta equação V_{sol} é o volume de solução e D o diâmetro do tubo de medição de PVC negro. No modelo I_0 equivale ao I_{sup} , fluxo radiante na superfície da solução, que também foi determinado independentemente, sendo igual a $0,484 \pm 0,019$ $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ou $4,84 \pm 0,19$ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$.

$$h = z - z_0 = \frac{4 \cdot V_{sol}}{\pi \cdot D^2} \quad \text{Equação 3.27}$$

A dependência da absorvidade (κ) em relação à concentração de ácido fórmico será representada por um modelo empírico: um polinômio do 2º grau completo para a variável independente concentração (C), conforme a Equação 3.28.

$$\kappa(C) = a_k \cdot C^2 + b_k \cdot C + c_k \quad \text{Equação 3.28}$$

Que substituída em conjunto com a Equação 3.27 na Equação 3.26 fornece o modelo utilizado para estimação dos coeficientes a_k , b_k e c_k (três coeficientes estimados simultaneamente), mostrado na Equação 3.29.

$$I(z) = f_{iq} \cdot \left\{ I_0 \cdot \exp \left[- \left(a_k \cdot C^2 + b_k \cdot C + c_k \right) \cdot \frac{4 \cdot V_{vol}}{\pi \cdot D^2} \right] \right\} \quad \text{Equação 3.29}$$

A análise dimensional do termo exponencial da Equação 3.29 fornece a unidade da absorvidade que é m^{-1} ($\text{L}^{-1}\text{M}^0\text{T}^0\theta^0$). As constantes obtidas por regressão, utilizando como estimador a função de MV (**M**áxima **V**erossimilhança), são apresentadas na Tabela 3.4, para a concentração fornecida em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Os dados básicos utilizados para regressão estão na Tabela 3.5, junto com os resultados para o valor estimado (est.), para o modelo (mod.) calculado fora do programa de estimação, os valores máximo (mod. máx.) e mínimo (mod. mín.) para o modelo, considerando os erros de medição e estimativa. O valor considerado para o modelo é obtido utilizando os valores médios para todos os parâmetros, inclusive os independentes, entretanto os valores estimados são os mais prováveis.

Tabela 3.4: Resultados para as constantes do modelo de absorptividade de luz UV ($\lambda=254$ nm) por soluções de ácido fórmico em água.

Parâmetro	Valor	Erro
a_k	-0,1585	$\pm 0,0882$
b_k	1,561	$\pm 0,427$
c_k	5,926	$\pm 0,244$
SDQ	18,29	
CC	0,9918	

Foram considerados 64 pontos experimentais para estimação de 3 parâmetros, o que resulta em 61 graus de liberdade na estimativa, sendo que 97% da variância fora explicada pelo modelo adotado. O coeficiente de determinação foi de 0,9897 e o coeficiente de correlação (CC) entre dados experimentais e valores estimados foi de 0,9918. A soma dos desvios ao quadrado (SDQ) foi de $18,29 \text{ W}^2 \cdot \text{m}^{-4}$. O conjunto de resultados pode ser visto no gráfico tridimensional da Figura 3.12.

Uma particularidade dos valores obtidos é que, quando a concentração de soluto é igual a zero, a expressão fornece a absorptividade do solvente, no caso a água. O valor do coeficiente c_k é a absorptividade da água pura.

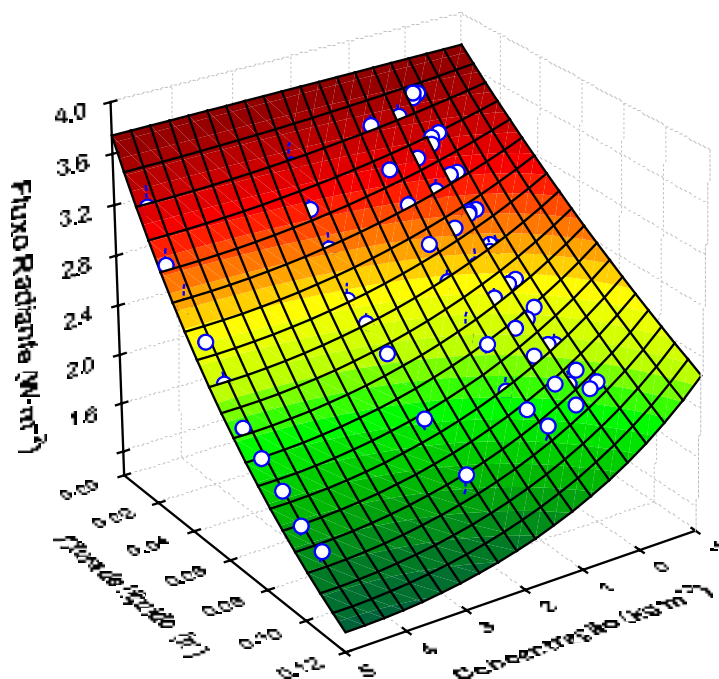


Figura 3.12: Modelo para absorptividade volumétrica do ácido fórmico em relação a luz UV com $\lambda = 254$ nm.

Tabela 3.5: Dados experimentais das medições de absorvidade de soluções de ácido fórmico em água.

C kg·m ⁻³	V _{sol} m ³	h m	W·m ⁻²				
			I (exp)	I (est)	I (mod)	I (mod. máx.)	I (mod. mín.)
0.122	1.0E-05	1.0E-02	3.59	3.52	3.52	3.53	3.51
	2.0E-05	2.0E-02	3.36	3.31	3.32	3.34	3.31
	3.0E-05	3.0E-02	3.13	3.11	3.13	3.15	3.11
	4.0E-05	4.0E-02	2.92	2.93	2.95	2.98	2.92
	5.0E-05	5.0E-02	2.73	2.76	2.78	2.82	2.75
	6.0E-05	6.0E-02	2.56	2.59	2.62	2.66	2.58
	7.0E-05	7.0E-02	2.45	2.44	2.47	2.51	2.43
	8.0E-05	8.0E-02	2.25	2.29	2.33	2.37	2.28
	9.0E-05	9.0E-02	2.15	2.16	2.19	2.24	2.15
	1.0E-04	1.0E-01	2.16	2.03	2.07	2.12	2.02
0.242	1.0E-05	1.0E-02	3.56	3.51	3.51	3.53	3.50
	1.0E-05	1.0E-02	3.59	3.51	3.53	3.53	3.52
	2.0E-05	2.0E-02	3.33	3.30	3.32	3.34	3.31
	2.0E-05	2.0E-02	3.28	3.30	3.32	3.34	3.31
	3.0E-05	3.0E-02	3.11	3.10	3.13	3.15	3.11
	3.0E-05	3.0E-02	3.12	3.10	3.13	3.15	3.11
	4.0E-05	4.0E-02	2.92	2.91	2.95	2.98	2.92
	4.0E-05	4.0E-02	2.91	2.91	2.95	2.98	2.92
	5.0E-05	5.0E-02	2.76	2.73	2.78	2.82	2.75
	5.0E-05	5.0E-02	2.70	2.73	2.78	2.82	2.75
	6.0E-05	6.0E-02	2.54	2.56	2.62	2.66	2.58
	6.0E-05	6.0E-02	2.54	2.56	2.62	2.66	2.58
	7.0E-05	7.0E-02	2.37	2.41	2.47	2.51	2.43
	8.0E-05	8.0E-02	2.26	2.26	2.33	2.37	2.28
9.0E-05	9.0E-02	2.06	2.12	2.19	2.24	2.15	
1.0E-04	1.0E-01	2.12	1.99	2.07	2.12	2.02	
0.479	1.0E-05	1.0E-02	3.44	3.50	3.50	3.52	3.49
	2.0E-05	2.0E-02	3.20	3.28	3.32	3.34	3.31
	3.0E-05	3.0E-02	3.02	3.07	3.13	3.15	3.11
	4.0E-05	4.0E-02	2.83	2.87	2.95	2.98	2.92
	5.0E-05	5.0E-02	2.62	2.68	2.78	2.82	2.75
	6.0E-05	6.0E-02	2.47	2.51	2.62	2.66	2.58
	7.0E-05	7.0E-02	2.33	2.35	2.47	2.51	2.43
	8.0E-05	8.0E-02	2.21	2.20	2.33	2.37	2.28
	9.0E-05	9.0E-02	2.09	2.06	2.19	2.24	2.15
	1.0E-04	1.0E-01	2.03	1.93	2.07	2.12	2.02
0.959	1.0E-05	1.0E-02	3.42	3.48	3.48	3.50	3.46
	2.0E-05	2.0E-02	3.16	3.23	3.32	3.34	3.31
	3.0E-05	3.0E-02	2.98	3.01	3.13	3.15	3.11
	4.0E-05	4.0E-02	2.75	2.80	2.95	2.98	2.92
	5.0E-05	5.0E-02	2.56	2.60	2.78	2.82	2.75
	6.0E-05	6.0E-02	2.22	2.42	2.62	2.66	2.58
	7.0E-05	7.0E-02	2.27	2.25	2.47	2.51	2.43
	8.0E-05	8.0E-02	2.00	2.09	2.33	2.37	2.28
	9.0E-05	9.0E-02	1.95	1.94	2.19	2.24	2.15
	1.0E-04	1.0E-01	1.93	1.81	2.07	2.12	2.02
2.355	1.0E-05	1.0E-02	3.29	3.43	3.43	3.46	3.40
	2.0E-05	2.0E-02	3.03	3.14	3.32	3.34	3.31
	3.0E-05	3.0E-02	2.81	2.88	3.13	3.15	3.11
	4.0E-05	4.0E-02	2.50	2.64	2.95	2.98	2.92
	5.0E-05	5.0E-02	2.42	2.42	2.78	2.82	2.75
	6.0E-05	6.0E-02	2.28	2.22	2.62	2.66	2.58
	8.0E-05	8.0E-02	1.97	1.86	2.33	2.37	2.28
	1.0E-04	1.0E-01	1.76	1.56	2.07	2.12	2.02
4.76	1.0E-05	1.0E-02	3.25	3.39	3.39	3.40	3.38
	2.0E-05	2.0E-02	2.90	3.08	3.32	3.34	3.31
	3.0E-05	3.0E-02	2.68	2.79	3.13	3.15	3.11
	4.0E-05	4.0E-02	2.50	2.53	2.95	2.98	2.92
	5.0E-05	5.0E-02	2.28	2.30	2.78	2.82	2.75
	6.0E-05	6.0E-02	2.04	2.08	2.62	2.66	2.58
	7.0E-05	7.0E-02	1.91	1.89	2.47	2.51	2.43
	8.0E-05	8.0E-02	1.76	1.71	2.33	2.37	2.28
	9.0E-05	9.0E-02	1.60	1.55	2.19	2.24	2.15
	1.0E-04	1.0E-01	1.52	1.41	2.07	2.12	2.02

Para uma melhor visualização dos resultados, foram construídos os seis gráficos da Figuras 3.13 para cada uma das concentrações utilizadas.

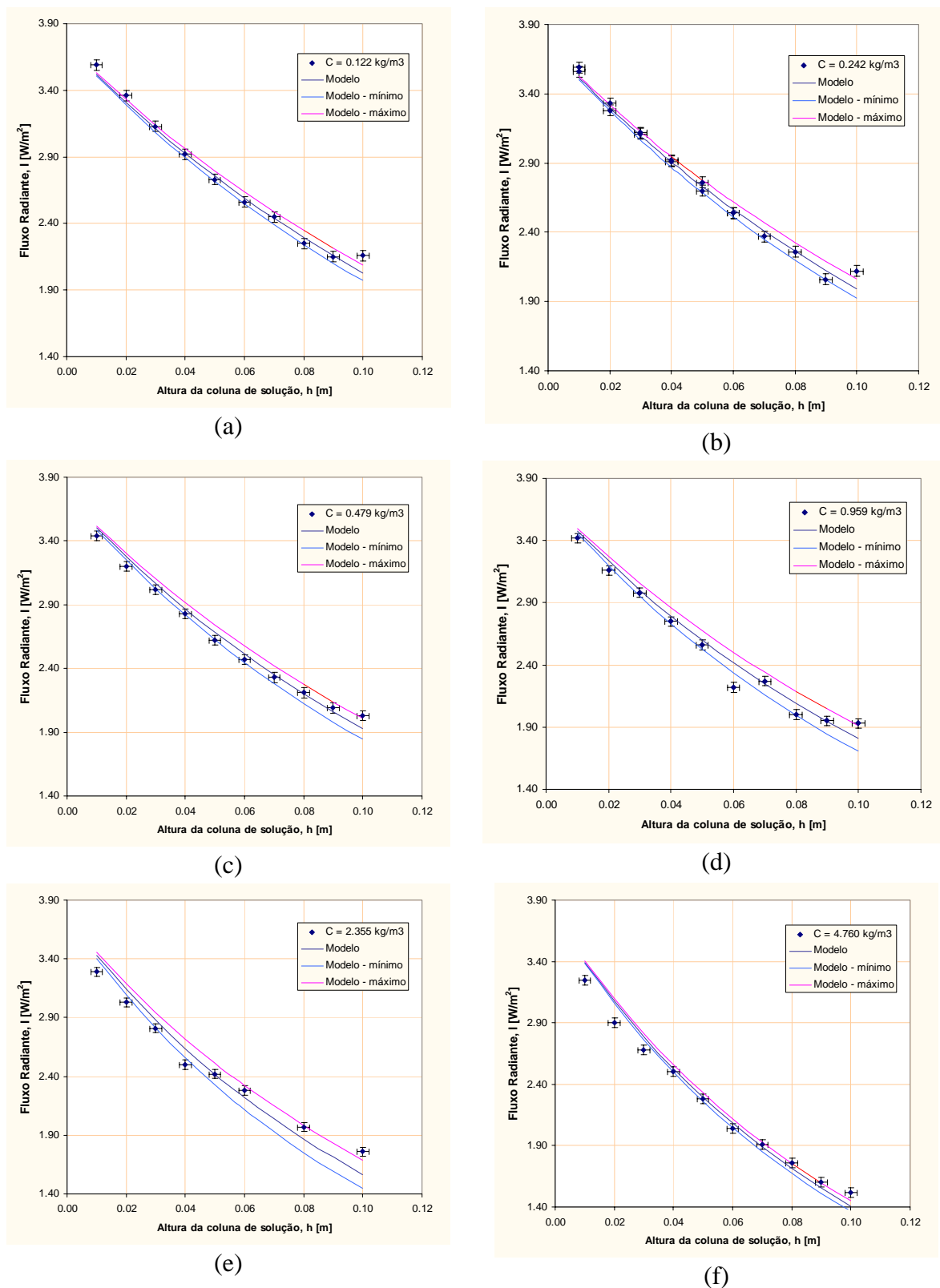


Figura 3.13: Gráficos para cada uma das concentrações das medidas de absorvidade.

Cabe ressaltar que as medições foram feitas em ordem aleatória, para cada uma das faixas de concentração. Percebem-se algumas regiões com pequena tendência na distribuição dos desvios, na faixa estudada de concentração, conforme a análise da Figura 3.14.

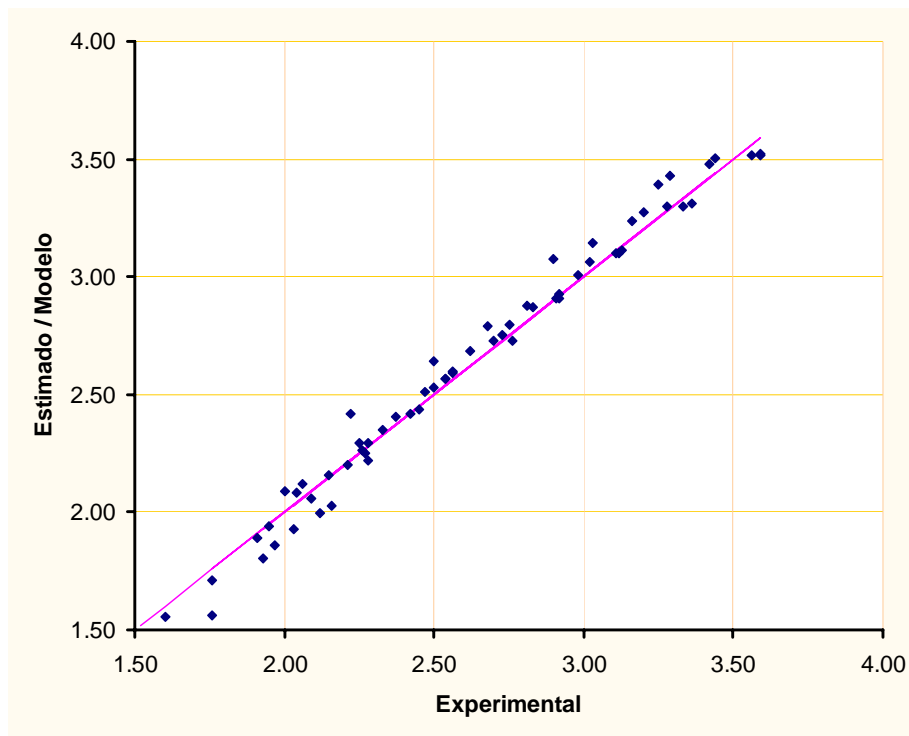


Figura 3.14: Distribuição de erros – estimados versus experimentais – do fluxo radiante.

3.3.2 Avaliação do fluxo radiante com o modelo obtido

Para a avaliação do fluxo radiante no interior do reator anular será utilizado o modelo obtido para absorvidade em combinação com o modelo de dispersão radial. A fonte pode ser considerada uniforme (utilizando o fluxo radiante médio) e ainda restam as alternativas quanto à forma da emissão: pontos esféricos em linha ou feixes paralelos.

Para a hipótese de feixes paralelos pode ser utilizada a expressão da Lei de Beer-Lambert simplesmente, ou seja, em coordenadas radiais, $s = 1$, na Equação 3.2. A introdução do modelo de absorvidade na Equação 3.4 fornece a Equação 3.30.

$$I(r, C) = \frac{r_0 \cdot I_0}{r} \cdot \exp[-\kappa(C) \cdot (r - r_0)] \quad \text{Equação 3.30}$$

Para um meio no qual a concentração seja constante ao longo do raio r (sem perfil de concentração) o fluxo radiante médio pode ser calculado pela Equação 3.31. Os limites da

integral correspondem a: r_0 a superfície do tubo interno que envolve a lâmpada e r_l a parede externa do reator, onde está o depositado o filme de TiO_2 .

$$\bar{I}_r = \frac{\int_{r_0}^{r_l} \mathcal{I} \cdot \frac{r_0 \cdot I_0}{\mathcal{I}} \cdot \exp[-\kappa(C) \cdot (r - r_0)] dr}{\int_{r_0}^{r_l} r \cdot dr} \tag{Equação 3.31}$$

A solução da Equação 3.31 resulta na Equação 3.32.

$$\bar{I}_r = \frac{2 \cdot I_0 \cdot r_0}{\kappa(C) \cdot (r_l^2 - r_0^2)} \cdot \{1 - \exp[-\kappa(C) \cdot (r_l - r_0)]\} \tag{Equação 3.32}$$

Com a Equação 3.30 pode ser obtido o perfil de fluxo radiante ao longo do raio r do espaço anular do reator e o fluxo radiante médio com a Equação 3.32, o comportamento das duas equações pode ser observado na Figura 3.15.

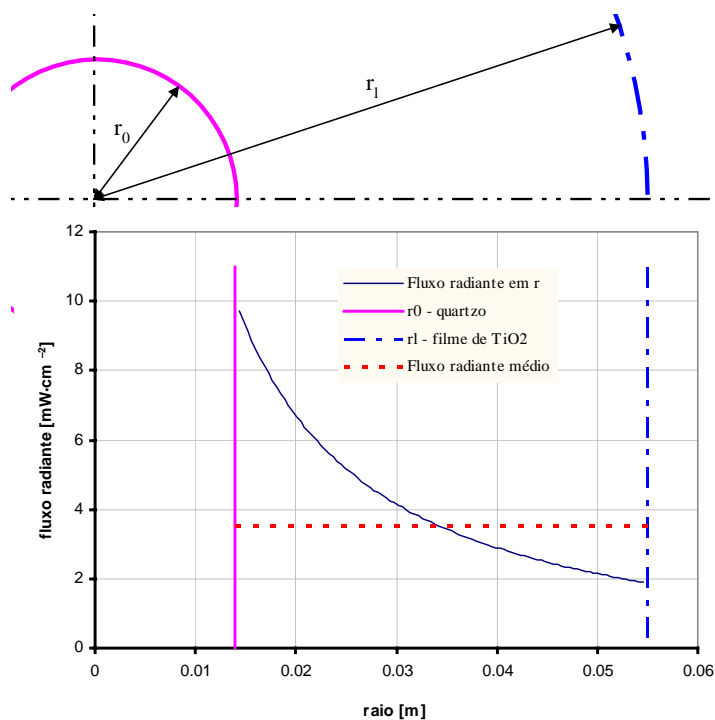


Figura 3.15: Gráfico do fluxo radiante em função do raio.

Para coordenadas retangulares, consideração que foi utilizada no caso do experimento independente de fotólise, a expressão que representa o fluxo radiante é a Equação 3.2 com $s=0$, que, se for substituído o valor de absorvidade pelo modelo obtido, origina a Equação 3.33.

$$I(z) = I_0 \cdot \exp\left[-\left(a_k \cdot C^2 + b_k \cdot C + c_k\right) \cdot (z - z_0)\right] \quad \text{Equação 3.33}$$

Para a obtenção do valor médio do fluxo radiante utilizou-se a Equação 3.34.

$$\bar{I}_z = \frac{\int_{z_0}^{z_l} I_0 \cdot \exp\left[-\kappa(C) \cdot (z - z_0)\right] dz}{\int_{z_0}^{z_l} 1 \cdot dz} \quad \text{Equação 3.34}$$

A solução da Equação 3.34 resulta na Equação 3.35.

$$\bar{I}_z = \frac{I_0}{\kappa(C) \cdot (z_l - z_0)} \cdot \left\{1 - \exp\left[-\kappa(C) \cdot (z_l - z_0)\right]\right\} \quad \text{Equação 3.35}$$

A Figura 3.16 mostra o perfil obtido para o fluxo radiante e o fluxo radiante médio, considerando as equações obtidas para coordenadas retangulares.

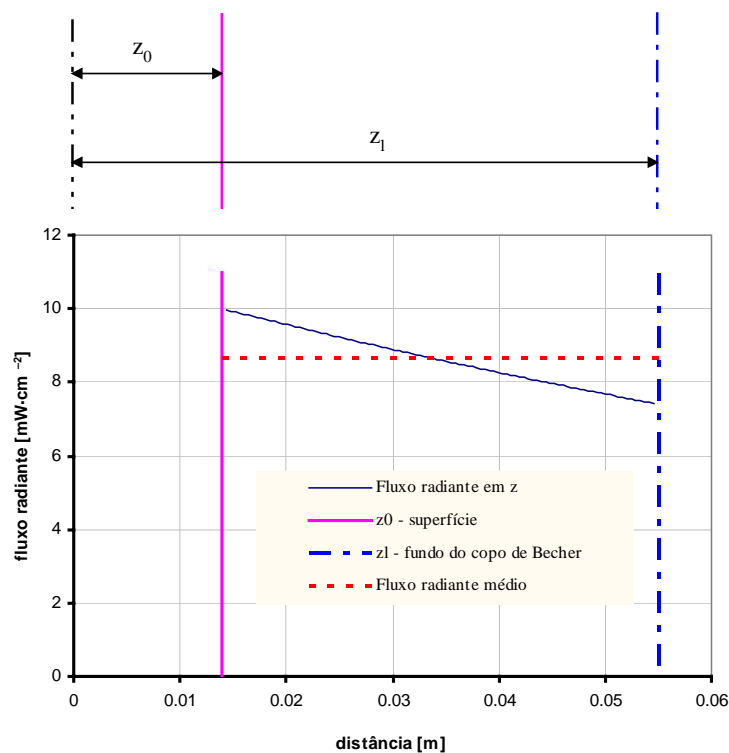


Figura 3.16: Gráfico do fluxo radiante em função da distância.

A existência de um perfil de concentração poderia alterar o perfil de fluxo radiante, tanto para a geometria retangular como para a cilíndrica. No caso da aplicação da geometria retangular, nos experimentos de fotólise independente, a hipótese de que a concentração é uniforme é compatível com a de mistura perfeita, no volume de reação. No espaço anular do reator não é o que acontece. Existe um perfil formado ao longo da direção r , pois a taxa de decomposição por fotólise é maior junto ao tubo de quartzo (r_0) e a decomposição por fotocatalise e a adsorção ocorre no outro extremo, na parede externa (r_1) onde está o filme de TiO_2 .

3.4 Reflexão de luz UV

O conhecimento da reflexão da luz é de capital importância dentro do sistema reacional. No sistema homogêneo a reflexão acontece nas paredes do reator e, neste caso, no filme de TiO_2 depositado. Alguns autores, como **Jacob & Dranoff (1970)**, consideraram a reflexão em seus estudos e modelos, enquanto outros, como **Irazoqui et al. (1973)** negligenciaram voluntariamente este fenômeno. **Akehata & Shirai (1972)** utilizaram os modelos e as considerações sobre reflexão feitas por **Jacob & Dranoff (1970)** na modelagem de um reator anular para reações fotoquímicas. **Suidan & Severin (1986)** não consideram a reflexão e a refração em um modelo para desinfecção com radiação UV. **Unluturk et al. (2004)** também não consideraram os efeitos de reflexão e de refração em sua modelagem de reator fotocatalítico anular. Estes dois últimos trabalhos utilizaram a formulação do modelo de fonte de **Jacob & Dranoff (1970)**.

Ljubas (2005) estudou a reflexão de luz difusa para o anatásio, o rutilo e o P25 da DEGUSSA, todos apresentaram uma reflexão entre 5 e 10% da radiação incidente no comprimento de onda de 254 nm. **Pasquali et al. (1996)** já haviam mostrado experimentalmente que, no caso do TiO_2 em partículas, não existe muita diferença em considerar a reflexão como difusa ou isotrópica (especular).

Bolton (2000) estudou o fluxo radiante (*fluence rate*) dentro de um reator anular iluminado por uma lâmpada UV. Utilizou para a fonte de luz e dispersão o modelo de **Jacob & Dranoff (1970)**, o PSS e a aproximação de **Blatchley III (1997)**, LIS, que negligencia a refração e a reflexão, na comparação das duas abordagens, ou seja considerado ou não a reflexão e a refração. Na avaliação final da diferença o autor mostra que se a transmitância assumir um valor próximo a 100%, a razão máxima, entre o fluxo radiante com reflexão e refração e o sem, é de 1,25. Até uma transmitância de 70% os efeitos de refração e

reflexão são da ordem de 6,5% (razão de 1,065). Para soluções muito diluídas, que se assemelhem em transmitância com a água pura ($T > 90\%$), os efeitos de refração e reflexão devem ser considerados. Para melhor compreensão, o conceito de transmitância (T), relacionado à refletância (R), está na Equação 3.36 (Bolton, 2000).

$$T = 1 - R \quad \text{Equação 3.36}$$

A relação de transmitância com a absorbância é fornecida na Equação 3.37 (Bolton, 2000).

$$T = e^{-A} \quad \text{Equação 3.37}$$

Nicole et al. (1990) propuseram um sistema de experimentação que inclui a medição por actinometria com H_2O_2 do fluxo radiante, para luz UV germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$), em reatores anulares. Seus estudos incluíram a avaliação dos efeitos da reflexão da luz dentro do reator, pela substituição da parede externa do próprio reator e a utilização de uma proteção externa. Os materiais utilizados na parede externa foram: vidro, quartzo e aço inox. Os materiais colocados como proteção externa, combinados com o vidro e o quartzo, foram: papel negro e folhas de alumínio. Os autores assinalam que os efeitos de reflexão devem ser considerados em estudos cinéticos de reações fotoquímicas ou de otimização de reatores fotoquímicos. O maior efeito de reflexão foi observado no reator com parede externa de quartzo com proteção externa de alumínio, seguido pelo de aço inox. O reator com parede externa de vidro não apresentou efeitos de reflexão na degradação fotoquímica do H_2O_2 .

3.4.1 Metodologia e montagem experimental

Para avaliar o efeito das superfícies internas do reator, foi idealizado e elaborado um equipamento simples, utilizando o radiômetro, no qual foram executados os experimentos de reflexão. Uma caixa completamente forrada com feltro preto foi dividida em dois compartimentos. O primeiro alojou a lâmpada UV germicida de 15 W, e no segundo foi posicionado o sensor do radiômetro para as medidas da luz refletida (posição M). A geometria da caixa, cujo desenho é mostrado na Figura 3.17, garantiu que não houvesse luz direta da lâmpada no ângulo de visada do sensor e que o ângulo de incidência da luz fosse de 45° . Para a medida da luz incidente o sensor foi posicionado em A (Figura 3.17).

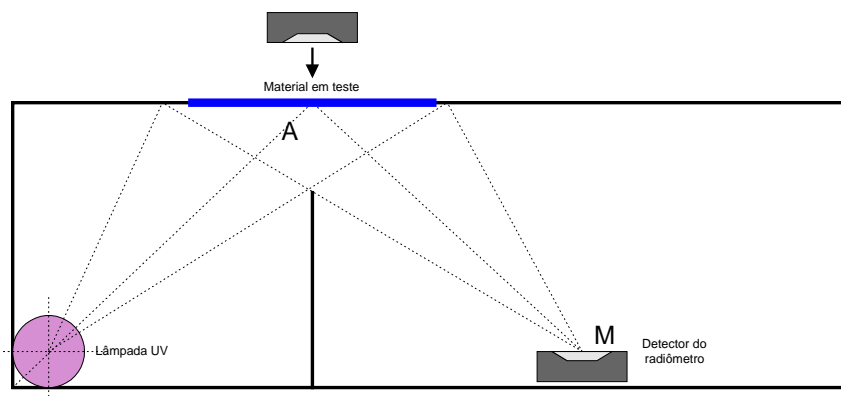


Figura 3.17: Caixa construída para o estudo de reflexão.

3.4.2 Resultados – reflexão de luz UV

Os resultados obtidos com a montagem elaborada utilizando diversos materiais estão na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Resultados de reflexão de luz UV em diversos materiais.

Ponto considerado	Material	I [mW/cm^2]	Fração refletida
Ponto de incidência A	detector do radiômetro	0.128	
	erro (\pm)	0.019	
Ponto de medição M	feltro preto	0.000	0.000
	papel branco	0.001	0.008
	folha de alumínio (fosco)	0.024	0.188
	folha de alumínio (polido)	0.029	0.227
	vidro jateado	0.000	0.000
	vidro jateado + TiO_2	0.000	0.000
	vidro jateado + TiO_2 + H_2O	0.000	0.000
	PVC negro lixado (fosco)	0.000	0.000

A reflexão apresentada pelas superfícies do reator, na configuração do ensaio proposto, é muito pequena no ângulo e com o fluxo radiante obtido. Alguns valores medidos são menores que o erro de medição no ponto M e tem, portanto sem significância. A geometria utilizada talvez não tenha sido favorável. Entretanto, os resultados que foram apresentados para a folha de alumínio são compatíveis com os apresentados por **Bolton (2000)**.

3.5 Conclusões Parciais

O método selecionado para a avaliação da fonte foi o de medida com o tubo colimador utilizando a expressão simplificada de dispersão. Sua praticidade e precisão são compatíveis com a medição com o radiômetro. Como podem ser observado na Tabela 3.7, os resultados

das medidas que utilizaram os tubos colimadores são muito mais coerentes e comparáveis entre si.

Tabela 3.7: Comparação dos valores de fluxo radiante médio na superfície da fonte.

Método	Utilização de tubos colimadores	I_m – Fluxo radiante médio na superfície da lâmpada
medição direta	não	6,478 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
método de Blatchley III	sim	12,95 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
lei de Beer-Lambert linearizada	sim	13,20 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

O modelo LIS de **Blatchley III (1997)** foi novamente utilizado para avaliar a luz no interior do reator e sua contribuição foi analisada no Capítulo 7, no qual o modelo global foi discutido.

A determinação da absortividade com a metodologia desenvolvida rendeu resultados muito bons. Os valores das constantes do modelo para a absortividade em função da concentração proporcionam uma boa representação.

A avaliação da dispersão de luz com as equações em geometrias retangular e cilíndrica foi possível com os parâmetros obtidos, apesar de não ter sido experimentalmente realizável fazer alguma avaliação no interior do meio líquido. Estas equações e modelos serão utilizados nas etapas posteriores do trabalho, entretanto, encerram neles mesmos um relevante esforço experimental da avaliação da luz que chega ao sistema reacional, tanto para a fotólise, quanto para a fotocátalise.

A contribuição da reflexão de luz foi introduzida no simulador apesar de não ter sido utilizada ou ativada nas simulações. Esta decisão foi tomada, pois as medidas realizadas mostraram que este não era um fator importante, considerando a superfície utilizada.

4 Estudo da Adsorção

A adsorção do ácido fórmico em TiO₂ foi estudada para que fosse possível introduzir no modelo as informações da interação do componente ativo (molécula teste) com a superfície do sólido (fotocatalisador).

4.1 Adsorção em fase líquida

A obtenção de modelos de equilíbrio para a adsorção envolvendo um componente presente em uma fase líquida ainda constitui-se uma dificuldade nas representações de diversos processos químicos. Inicialmente é possível examinar a questão de duas formas:

- obtenção de um modelo químico de adsorção a partir dos conceitos termodinâmicos;
- utilização das isotermas tais quais são utilizadas para a adsorção de um componente a partir de uma fase gasosa.

Um modelo de equilíbrio entre uma fase líquida e outra sólida (ELS) para um componente *i* que se distribui entre ambas as fases, a partir do potencial químico de *i* na fase sólida pode ser representado pela Equação 4.1,

$$\overline{\Delta G_i^s} = \overline{\Delta G_i^{0,s}} + R \cdot T \cdot \ln(a_i^s) \quad \text{Equação 4.1}$$

e na fase líquida pela Equação 4.2.

$$\overline{\Delta G_i^l} = \overline{\Delta G_i^{0,l}} + R \cdot T \cdot \ln(a_i^l) \quad \text{Equação 4.2}$$

No equilíbrio os potenciais químicos devem ser iguais, portanto, igualando as Equações 1 e 2, obtém-se a Equação 4.3.

$$\begin{aligned} \overline{\Delta G_i^s} &= \overline{\Delta G_i^l} \\ \overline{\Delta G_i^{0,s}} + R \cdot T \cdot \ln(a_i^s) &= \overline{\Delta G_i^{0,l}} + R \cdot T \cdot \ln(a_i^l) \end{aligned} \quad \text{Equação 4.3}$$

Rearranjando os termos da Equação 4.3 tem-se a Equação 4.4.

$$\overline{\Delta G_i^{0,s}} - \overline{\Delta G_i^{0,l}} = R \cdot T \cdot \ln(a_i^l) - R \cdot T \cdot \ln(a_i^s) \quad \text{Equação 4.4}$$

$$\frac{\overline{\Delta G_i^{0,s}} - \overline{\Delta G_i^{0,l}}}{R \cdot T} = \ln(a_i^l) - \ln(a_i^s)$$

A diferença de energia livre de Gibbs do termo da esquerda da Equação 4.4 é tomada pelo que se apresenta na Equação 4.5.

$$\Delta G^{\text{ELS}} = \overline{\Delta G_i^{0,s}} - \overline{\Delta G_i^{0,l}} \quad \text{Equação 4.5}$$

Sabendo que esta diferença aparece devida a dois fatores:

- a dificuldade de eleger um estado padrão para as duas fases: sólida e líquida;
- a variação do volume que se dá no processo

Desta forma a Equação 4.4, substituindo-se o termo equivalente da Equação 4.5, resulta na Equação 4.6.

$$\frac{\Delta G^{\text{ELS}}}{R \cdot T} = \ln(a_i^l) - \ln(a_i^s) \quad \text{Equação 4.6}$$

Lembrando que das equações de definição da Energia Livre de Gibbs (Equação 4.7):

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP \quad \text{Equação 4.7}$$

$$\Delta G = -S \cdot \Delta T + V \cdot \Delta P$$

e que por se tratar de um equilíbrio de fases, alcançado quando não ocorrem variações de temperatura, tem-se a Equação 4.8.

$$dT = 0 \Rightarrow \Delta T = 0 \quad \text{Equação 4.8}$$

$$\Delta G = V \cdot \Delta P$$

A Equação 4.8 pode então ser substituída na Equação 4.6 fornecendo a Equação 4.9.

$$\frac{\Delta G^{\text{ELS}}}{R \cdot T} = \frac{V \cdot \Delta P}{R \cdot T} = \ln(a_i^l) - \ln(a_i^s) \quad \text{Equação 4.9}$$

Que pode ser arranjada, resultado a Equação 4.10

$$a_i^l = a_i^s + \exp\left(\frac{V \cdot \Delta P}{R \cdot T}\right) \quad \text{Equação 4.10}$$

A Equação 4.10 pode ser então considerada como critério similar ao de isoatividade para definir o ELS. O termo de variação da pressão representa a variação de energia já que o volume da fase sólida não se altera, aparecendo então uma “pressão” de ajuste. No caso de equilíbrio de fases no qual a fase sólida é uma resina polimérica esta “pressão” aparece devido ao inchamento (*swelling*) da resina. Esta interpretação pode ser encontrada em **Tiihonen et al. (2002)**, para a adsorção de etanol em resinas neutras de dextrana. Entretanto, tratando-se de um sólido não deformável, como os fotocatalisadores, é muito difícil interpretar fisicamente o termo no qual se apresenta a variação de pressão na Equação 4.10. A única alternativa apresentada pelos autores é relacionar este termo aos desvios da idealidade, para os quais este corresponderá às alterações de propriedades associadas às mudanças na atividade do solvente. A teoria do potencial de adsorção de Polanyi (**Abe et al., 1982, Hansen & Mai, 1957**) considera que a adsorção se dá pela precipitação do soluto (formação do adsorbato na fase sólida) na superfície do adsorvente e que este potencial é função do volume molar do soluto. **Abe et al. (1982)** relacionam a expressão do potencial de Polanyi com a isoterma de Freundlich, aplicando na adsorção de diversos compostos orgânicos em carvão ativo a partir de uma solução aquosa. O que se verifica neste caso é uma variação de volume.

Leite et al. (2005) apresentaram um trabalho de modelagem da adsorção de fenol em CAP (carvão ativo particulado) que compara os modelos clássicos de isoterma com um baseado em atividades calculadas pelo modelo UNIFAC e UNIQUAC.

4.2 Modelos de Adsorção

Os modelos de adsorção tradicionalmente utilizados em catálise para representar as isotermas do equilíbrio gás / sólido são:

- isoterma linear (adsorção física), Equação 4.11;

$$q = K_A^{lin} \cdot C_A^{eq} \quad \text{Equação 4.11}$$

- isoterma de Freundlich (limite da adsorção física e química), Equação 4.12;

$$q = K_A^F \cdot (C_A^{eq})^{1/n} \quad \text{Equação 4.12}$$

- isoterma de Langmuir (adsorção química), Equação 4.13;

$$q = q_m \cdot \frac{K_A \cdot C_A^{eq}}{1 + K_A \cdot C_A^{eq}} \quad \text{Equação 4.13}$$

– isoterma de Redlich-Peterson, Equação 4.14;

$$q = q_m \cdot \frac{K_A \cdot C_A^{eq}}{1 + K_A \cdot (C_A^{eq})^\beta} \quad \text{Equação 4.14}$$

– isoterma de Toth, Equação 4.15;

$$q = q_m \cdot \frac{K_A \cdot C_A^{eq}}{\sqrt[\beta]{1 + K_A \cdot (C_A^{eq})^\beta}} \quad \text{Equação 4.15}$$

– isoterma de Dubinin–Raduskevich, Equação 4.16;

$$q = q_m \cdot \exp\left\{-b \cdot \left[\ln(K_A \cdot C_A^{eq})\right]^2\right\} \quad \text{Equação 4.16}$$

Estes modelos que foram inicialmente concebidos para serem utilizados para fase gasosa, são utilizados por diversos autores (**Kumar & Sivanesan, 2005**, **Klug *et al.*, 1998**, **Leite *et al.*, 2005**) também para a fase líquida. São modelos semi-empíricos que quando utilizados para sistemas líquido–sólido passam a ser considerados como modelos empíricos, pois não podem representar as alterações de atividade no meio líquido devido à adsorção do próprio solvente, interação entre o adsorbato e a solução ou efeitos de eletrólitos presentes na fase aquosa.

4.3 Adsorção e a Fotocatálise

Bettoni *et al.* (2004) discutem a interpretação de modelos cinéticos com base nos valores das constantes de adsorção do composto que está sendo oxidado sobre a superfície do TiO₂. Esses autores fazem uso da distinção entre as constantes de adsorção no escuro e sob iluminação para justificar as diferenças de comportamento. No entanto, não consideram que quando se utiliza uma equação do tipo Langmuir-Hinshelwood os parâmetros de cinética e de adsorção estão acoplados e, portanto, correlacionados.

Diversos autores estudaram a adsorção de ácido fórmico nas faces das diversas formas cristalinas do TiO₂. **Bowker *et al.* (2002)** e **Chang & Thornton (2000)** estudaram o efeito da adição de Pd a superfície do óxido. **Tanner *et al.* (2002)** estudaram a adsorção de ácido fórmico na face (001) do anatásio e mostraram que esta superfície correspondente ao Ti completamente oxidado e não converte facilmente o ácido fórmico a CO sob efeitos térmicos. **Kieu *et al.* (2001)** estudam a adsorção do ácido fórmico nas faces (110) e (011) do rutilo caracterizando as células formadas (*clusters*). **Käckell & Terakura (2000a)** e **Käckell & Terakura (2000b)** estudaram a dissociação do ácido fórmico sobre a superfície (110) do rutilo, mostrando a dificuldade de dessorção dessa substância (molécula) e a possibilidade de difusão superficial. **Wang *et al.* (1997)** estudaram a adsorção do ácido fórmico na face (110) do TiO₂ na presença e ausência de defeitos estequiométricos, ou seja, em compostos bertolídeos (Berthelot) ou daltonídeos (Dalton), respectivamente. **Turchi & Ollis (1990)** iniciam esta discussão na fotocatalise associando e diferenciando os sítios às etapas das reações de oxidação e redução que ocorrem na fotocatalise. Diferenciaram o desempenho do anatásio e do rutilo devido ao fato de que o anatásio possui as mesmas proporções entre as faces (100) e (101), onde ocorre a adsorção da H₂O, e as faces (110) e (001) onde ocorre a adsorção de OH[•]. Este mesmo fato não ocorre no rutilo. As conclusões destes trabalhos indicam também a possibilidade de difusão superficial das espécies.

Serpone *et al.* (2005) realizaram experimentos de adsorção no escuro (ausência de luz UV), utilizando o modelo de Langmuir, e também determinaram a constante de adsorção sob iluminação durante a própria degradação, por estimação simultânea das constantes cinética e de adsorção (modelo de Langmuir-Hinshelwood). Encontraram o valor para a constante de adsorção no escuro ($K_A = (3.16 \pm 0.10) \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) que é duas vezes maior que o obtido “sob iluminação” ($K_A = (1.51 \pm 0.22) \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). O comportamento do ácido fórmico, segundo os autores, foi oposto aos demais ácidos testados e por isso concluíram que a dessorção induzida por luz UV (fotodessorção) para o ácido fórmico é mais relevante que a adsorção induzida por luz UV (fotoadsorção). Utilizaram TiO₂ P25 da DEGUSSA em suspensão, com um tempo de equilíbrio máximo de 90 min.

Uma assertiva interessante sobre o efeito da adsorção na fotocatalise é feita por **Bhatkhande *et al.* (2001)**, baseada nos artigos citados por esses autores, na qual afirmam que as substâncias que adsorvem mais fortemente degradam mais rapidamente.

4.4 Adsorção de ácido fórmico em TiO_2

Diebold (2003) publicou uma extensa revisão sobre o comportamento superficial do TiO_2 . Inclui, no item sobre adsorção de ácido carboxílicos, um sub-item a respeito da adsorção do ácido fórmico em TiO_2 . O autor chama atenção para o estudo de adsorção do ácido fórmico, sobretudo para o fato de existir relevantes diferenças entre os resultados de adsorção para autores que estão trabalhando com as mesmas substâncias e condições.

Serpone et al. (2005) apresentaram um abrangente estudo de degradação fotocatalítica de ácidos carboxílicos, dando especial ênfase para o ácido fórmico. Os autores disponibilizam dados experimentais de adsorção de ácido fórmico em TiO_2 P25 da DEGUSSA.

A taxa da reação de foto-decomposição do ácido fórmico, em fase gasosa, na superfície do TiO_2 foi examinada por **Liao et al. (2001)** utilizando FTIR (IV com transformadas de Fourier). Os autores relatam que foi observado somente o CO_2 como produto de degradação e também a formação de dímeros de ácido fórmico na superfície do sólido. Seus dados experimentais indicam que a taxa de decomposição do ácido fórmico na superfície é muito maior que a do formiato, apesar deste último ser mais fortemente adsorvido.

4.5 Metodologia dos Experimentos de Adsorção

A metodologia adotada para o estudo da adsorção foi estabelecida para as duas formas de TiO_2 usadas nesse trabalho: sólido particulado ou filme contínuo. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em temperaturas entre 25 e 30°C.

4.5.1 Adsorção em TiO_2 particulado

Foram realizados, com o sólido P25 da DEGUSSA em pó, experimentos de equilíbrio de adsorção na ausência de luz. Os experimentos foram feitos com soluções de ácido fórmico recém tituladas, que foram deixadas em contato, em frascos fechados, com uma massa determinada de catalisador por 24 h, sob agitações ocasionais. O tempo de 24 h foi determinado anteriormente como sendo excedente em relação ao tempo necessário para o equilíbrio. Para que fosse possível construir a isoterma de adsorção, foram utilizadas 4 massas diferentes de sólido. Ao final das 24 h, a concentração residual de ácido fórmico, correspondente à concentração de equilíbrio, foi determinada para cada frasco, separando o sólido por centrifugação e posterior filtração com membrana de nitrocelulose. Foram

utilizados 100 mL de solução com concentrações iniciais de 100, 300, 500 e 1000 mg·L⁻¹ e a massa de TiO₂ de 50 mg. Após o período de adsorção as soluções eram novamente tituladas para se determinar a quantidade de ácido fórmico que ficou adsorvida no sólido.

4.5.2 Adsorção em filme de TiO₂

Os resultados de adsorção no filme de TiO₂, preparado segundo a técnica de **Teixeira (2002)** são oriundos de dois experimentos diferentes. **Bispo Jr. (2005)** depositou o filme na parede do RAFOTCAT e em 8 placas de vidro boro-silicato. Estas duas preparações, realizadas de forma idêntica, deram origem a dois conjuntos de dados que foram utilizados para determinar a capacidade de adsorção do filme de fotocatalisador. . Em um conjunto de amostras, originárias do trabalho de **Bispo Jr. (2005)** foi também realizada a determinação do ácido fórmico residual por TOC.

4.5.2.1 Placas circulares com filme de TiO₂

Para testar a adsorção no filme de TiO₂ foram utilizadas 6 (seis) das 8 (oito) placas circulares preparadas por **Bispo Jr. (2005)**. Os experimentos foram realizados no escuro em frascos providos de tampa com rosca e vedados com filme de PVC cristal. No frasco foram introduzidos a placa (identificada) e um volume de 100 mL de solução com concentração conhecida por 24 h, em uma temperatura de 25 a 30°C. Ao final do experimento a placa era removida lavada e deixada de molho em 1L de água destilada para depois ser deixada por 4 h sob a luz UV de uma lâmpada germicida, sendo depois lavada com água destilada corrente e abundante. Este último passo do procedimento teve por objetivo deixar a placa pronta para uma nova utilização

4.5.2.2 Adsorção no filme do RAFOTCAT

No RAFOTCAT os experimentos de adsorção foram conduzidos com a luz desligada e com a bomba de circulação ligada. A solução era deixada em contato com o filme fotocatalítico por pelo menos um tempo correspondente a quatro vezes o tempo de residência médio. Com a circulação ligada e a agitação do vaso de mistura também ligada, supôs-se que após este tempo o sistema já estivesse em equilíbrio. O início da reação de fotocatalise era marcado pela retirada de uma alíquota, para determinar a concentração no tempo zero da fotocatalise, e pelo acendimento da luz UV. Os volumes de solução em contato com o filme correspondem aos volumes de solução no início de cada experimento do reator de fotocatalise.

4.6 Resultados dos Experimentos de Adsorção

São apresentados, nos itens seguintes, os resultados para adsorção no TiO₂ em pó e na forma de filme. Posteriormente compararam-se os resultados da adsorção nos dois sólidos para que as conclusões sirvam de base para decisão quanto ao emprego dos fotocatalisadores.

4.6.1 Resultados de Adsorção em TiO₂ Particulado

De uma forma geral, a realização de experimentos independentes de adsorção foi adequada para a sua posterior introdução no modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood. Como na expressão original, Equação 4.17, os parâmetros (constante de adsorção, K_A e constante cinética, k) não são linearmente independentes (não linearidade funcional), seus efeitos são misturados e a estimação simultânea apresenta resultados com uma forte correlação. A realização de experimentos independentes de adsorção eliminou este problema, restando, entretanto, a correlação entre os parâmetros da própria expressão da isoterma de Langmuir.

$$r_{LH} = k \cdot \frac{K_A \cdot C_A^{eq}}{1 + K_A \cdot C_A^{eq}} \tag{Equação 4.17}$$

Os dados experimentais estão representados na forma de uma isoterma tipo Langmuir (Equação 4.13), na Figura 4.1(a) e para o mesmo modelo resolvido para as variáveis experimentais (Equação 4.21) na Figura 4.1(b).

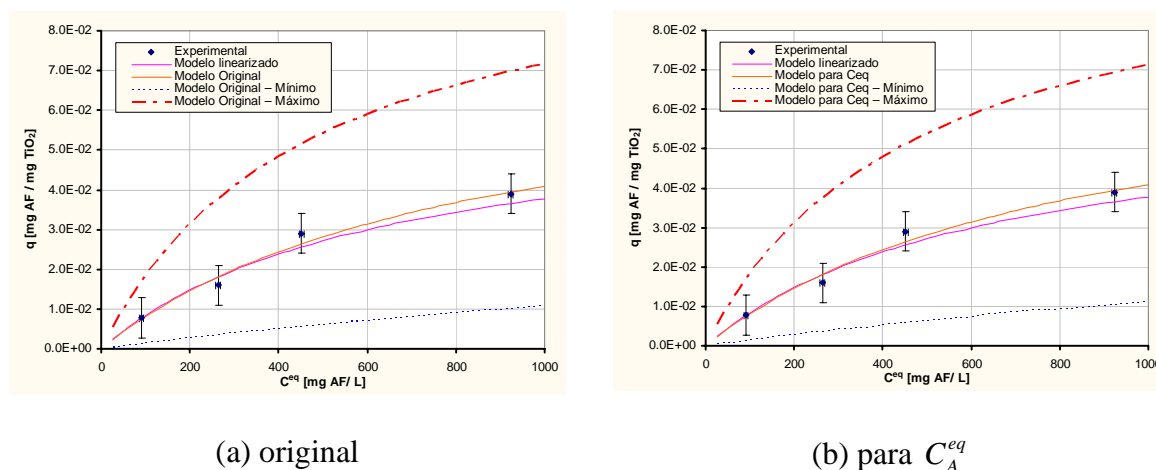


Figura 4.1: Isotherma de adsorção do ácido fórmico em TiO₂ – P25 (DEGUSSA) com o modelo original (a) e com a expressão resolvida em termos de concentração no equilíbrio (b)

Os dados experimentais médios, referentes a três medições, podem ser visualizados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Dados experimentais de adsorção em TiO₂ particulado.

m_{ads}	V_{sol}	C_A^0	C_A^{eq}
[mg]	[L]	[mg/L]	[mg/L]
50	0.1	95	91
50	0.1	272	264
50	0.1	466	452
50	0.1	943	923

Os resultados para os parâmetros obtidos por estimação estão na Tabela 4.2, na qual se observa a diferença dos parâmetros em relação ao procedimento de estimação utilizado. Nos casos do modelo original (Equação 4.13) e do modelo explicitado para a C_A^{eq} (Equação 4.21), utilizou-se como estimador a função de máxima verossimilhança (MV), considerando os erros em todas as variáveis envolvidas; no caso do modelo linearizado (Equação 4.18), utilizou-se a função dos mínimos desvios quadrados (MDQ) como estimador.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_A \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_A^{eq}} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Equação 4.18}$$

O erro na variável calculada q (Equação 4.19) foi obtido pelas expressões de propagação de erro em operações elementares.

$$q = \frac{(C_A^0 - C_A^{eq}) \cdot V_{sol}}{m_{ads}} \quad \text{Equação 4.19}$$

Tabela 4.2: Adsorção de ácido fórmico em TiO₂ (P25)

Modelo	q_m	K_A	CC
original (q) (Equação 4.13)	0,0748±0,0160	(1,21±0,45)×10 ⁻³	0,9900
modificado (C_A^{eq}, K_A, q_m) (Equação 4.21)	0,0747±0,0157	(1,21±0,45)×10 ⁻³	0,9977
modificado (C_A^{eq}, K_A, λ) (Equação 4.21)	$\left(0,0747 \begin{cases} -0,0128 \\ +0,0372 \end{cases} \right)$	(1,21±0,43)×10 ⁻³	0,9978
linearizado ($1/q$) (Equação 4.18)	0,0618	1,56×10 ⁻³	0,9916
original (q) (Serpone et.al., 2005)	0,00260±0,00042	(89,3±81,6)×10 ⁻³	0,7868

As variáveis independentes são: a concentração de ácido fórmico inicial (C_A^0); a massa de sólido (m_{ads}) e o volume de solução (V_{sol}). A variável dependente corresponde a concentração de ácido fórmico no equilíbrio (C_A^{eq}). No procedimento com modelo corresponde à Equação 4.19, foi possível usar no processo de estimação as variáveis originalmente medidas com os seus erros característicos, na forma desvios padrão. Os cálculos para a estimação foram realizados com as rotinas ESTIMA e MAXIMA, fornecidas pelo Prof. José Carlos Pinto do PEQ/COPPE/UFRJ, cujos detalhes estão publicados em **Noronha et al. (1993)**.

O modelo original corresponde à Equação 4.13 para o valor de q sendo calculado pela Equação 4.19. Substituindo a Equação 4.19 na Equação 4.13, tem-se a Equação 4.20.

$$\frac{(C_A^0 - C_A^{eq}) \cdot V_{sol}}{m_{ads}} = q_m \cdot \frac{K_A \cdot C_A^{eq}}{1 + K_A \cdot C_A^{eq}} \quad \text{Equação 4.20}$$

Resolvendo a Equação 4.20 para C_A^{eq} resulta na Equação 4.21, correspondendo à solução com significado físico do polinômio de 2º grau obtido, na forma de $C_A^{eq} = f(C_A^0, m_{ads}, V_{sol})$, que foi também utilizada como modelo na estimação dos parâmetros.

$$C_A^{eq} = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2 \cdot A} \text{ com}$$

$$A = V_{sol} \cdot K_A,$$

$$B = V_{sol} + K_A \cdot q_m \cdot m_{ads} - V_{sol} \cdot C_A^0 \cdot K_A \quad \text{e}$$

$$C = -V_{sol} \cdot C_A^0$$

Equação 4.21

Para diminuir os efeitos de correlação e poder verificar os erros nos parâmetros, foi testada uma variação do termo B da Equação 4.21 no procedimento de estimação dos parâmetros. O produto dos parâmetros K_A e q_m , na segunda parcela da definição de B , foi substituído pelo parâmetro λ .

Observando criticamente os resultados da Tabela 4.2 verifica-se que os três conjuntos de parâmetros são muito semelhantes e que face ao erro experimental representados nos gráficos da Figura 4.1, todos representam igualmente bem os experimentos realizados. Analisando a matriz de correlação entre os parâmetros, fornecida pelas rotinas do programa ESTIMA e representada na Figura 4.2, verifica-se que os dois parâmetros estão fortemente correlacionados, como já era esperado, devido à estrutura dos modelos adotados. Não é possível verificar diferença entre os dois procedimentos de estimação que utilizam o modelo original de Langmuir. Este fato também amplia a região de confiança em relação aos parâmetros estimados, como pode ser visto nos gráficos da Figura 4.1. A correlação diminui com a introdução do parâmetro λ .

$\begin{vmatrix} 1.0000 & -0.9790 \\ -0.9790 & 1.0000 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1.0000 & -0.9790 \\ -0.9790 & 1.0000 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1.0000 & 0.8945 \\ 0.8945 & 1.0000 \end{vmatrix}$
(a) original	(b) para C_A^{eq}	(c) para C_A^{eq} com λ

Figura 4.2: Matriz de correlação dos parâmetros do modelo original (a), resolvido em termos da concentração de equilíbrio (b) e com o parâmetro λ (c).

Em todos os cálculos de adsorção foram considerados os seguintes erros nas variáveis: $\pm 0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para as medidas de concentração e de $\pm 1,0 \cdot 10^{-3}$ para os valores da razão q . No procedimento de estimação, utilizando o método da máxima verossimilhança, é possível calcular os erros referentes aos parâmetros estimados. Então os valores das constantes são: $q_m = 0,075 \pm 0,016 \text{ mg}$ de ácido fórmico por mg de TiO_2 , e $K_A = (1,21 \pm 0,45) \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

A introdução do parâmetro λ , em substituição ao produto dos outros dois parâmetros na expressão de B , na Equação 4.21 permitiu que fossem obtidos os erros não simétricos do parâmetro q_m .

Para comparação foram utilizados os dados para adsorção de ácido fórmico em TiO_2 publicados por **Serpone et al. (2005)**. Os resultados do procedimento de estimação de parâmetros com a expressão original na variável $q = f(C_A^{eq})$, também estão mostrados na Tabela 4.2. Os autores comentam a dispersão dos dados, entretanto validam o conjunto por comparação aos dados de cinética de degradação, na faixa de concentração estudada por eles, que compreendia valores entre 20 e 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.6.2 Resultados de Adsorção em Filme de TiO_2

Para os dois grupos de resultados foi utilizado o mesmo conjunto de modelos. Basicamente o modelo de adsorção é o modelo de Langmuir adaptado para a utilização com filmes adsorventes. Em um filme não se pode assumir, *a priori*, que toda a massa de sólido adsorve pelo contato com a solução. Porções significativas de massa do sólido que compõe o filme não têm contato direto com a solução. Desta forma, avaliar a capacidade de adsorção por área nominal de filme foi a idéia inicial neste trabalho. Esta abordagem já foi utilizada por **Bispo Jr. (2005)** para manter a compatibilidade com o modelo utilizado para o reator. Para que as equações tivessem consistência dimensional é necessário definir a razão q_s como sendo a massa adsorvida de ácido fórmico por área nominal de filme, segundo a Equação 4.22. A área do filme, A_{filme} , por sua vez pode ser definida pela Equação 4.23, onde d é o diâmetro da placa onde está depositado o filme de TiO_2 .

$$q_s = \frac{m_A^{ad}}{A_{filme}} \quad \text{Equação 4.22}$$

$$A_{filme} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad \text{Equação 4.23}$$

A partir dos dados experimentais os valores de q_s puderam ser determinados a partir das variáveis experimentais segundo a Equação 4.24.

$$q_s = \frac{4 \cdot (C_A^0 - C_A^{eq}) \cdot V_{sol}}{\pi \cdot d^2} \quad \text{Equação 4.24}$$

Da mesma forma, o valor limite q_m do modelo de Langmuir teve de ser redefinido e como q_s será denominado q_{ms} e terá unidades compatíveis com mg de ácido fórmico por cm^2 de filme de TiO_2 , pois se necessita representar a capacidade do filme em adsorver. Assim o modelo utilizado corresponde a Equação 4.25.

$$q_s = q_{ms} \cdot \frac{K_A \cdot C_A^{eq}}{1 + K_A \cdot C_A^{eq}} \quad \text{Equação 4.25}$$

Substituindo a Equação 4.24 na Equação 4.25, tem-se a Equação 4.26.

$$\frac{4 \cdot (C_A^0 - C_A^{eq}) \cdot V_{sol}}{\pi \cdot d^2} = q_{ms} \cdot \frac{K_A \cdot C_A^{eq}}{1 + K_A \cdot C_A^{eq}} \quad \text{Equação 4.26}$$

Resolvendo a Equação 4.26 para C_A^{eq} resulta na Equação 4.27, correspondendo à solução com significado físico do polinômio de 2º grau obtido, na forma de $C_A^{eq} = f(C_A^0, d, V_{sol})$, que foi também utilizada como modelo na estimação dos parâmetros, da mesma forma que fora feito para o TiO_2 particulado.

$$C_A^{eq} = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2 \cdot A} \quad \text{com}$$

$$A = V_{sol} \cdot K_A,$$

$$B = V_{sol} + K_A \cdot q_{ms} \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} - V_{sol} \cdot C_A^0 \cdot K_A \quad \text{e}$$

$$C = -V_{sol} \cdot C_A^0$$

Equação 4.27

Para diminuir os efeitos de correlação e poder verificar os erros nos parâmetros, foi testada uma variação do termo B da Equação 4.27 no procedimento de estimação dos parâmetros. O produto dos parâmetros K_A e q_m , na segunda parcela da definição de B , foi substituído pelo parâmetro η .

4.6.2.1 Placas circulares com filme de TiO₂

Das 8 (oito) placas de vidro boro-silicato tratadas com jato de areia e recobertas pelo filme de TiO₂ que tinham um diâmetro (d) de aproximadamente 8 cm, somente 6 (seis) foram utilizadas nesses experimentos de adsorção. Seus diâmetros podem ser observados na Tabela 4.3, juntamente com os demais resultados utilizados na estimação dos parâmetros.

Tabela 4.3: Dados dos experimentos de adsorção em filme.

	C_A^0 [mg/L]	d [cm]	V_{sol} [L]	C_A^{eq} [mg/L]
Conjunto 01	57	7.98	0.050	54
	113	8.10	0.050	107
	297	8.02	0.050	289
	491	7.96	0.050	479
	743	8.15	0.050	722
	984	8.04	0.050	959
Conjunto 02	530	7.98	0.100	509
	708	8.10	0.100	682
	708	8.02	0.100	685
	708	7.96	0.100	694
	2508	8.15	0.100	2467
	2508	8.04	0.100	2472

Foram realizados mais 6 (seis) experimentos (Conjunto 2) que adicionados aos de **Bispo Jr. (2005)**, aqui denominado Conjunto 1, resultaram em um conjunto de 12 experimentos de adsorção com placas circulares de vidro com o filme depositado. Os parâmetros foram estimados e os resultados estão na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados da estimação dos parâmetros referentes experimentos de adsorção Conjunto 1 mais o Conjunto 2.

Dados	Nº de pontos	Modelo	K_A L·mg ⁻¹	q_{ms} mg·cm ⁻²	CC	SDQ
Conjunto 1	6	Equação 4.25	$(3.22 \pm 7.26) \times 10^{-4}$	(0.103 ± 0.186)	0.989600	–
Conjunto 1	6	Equação 4.27	$(3.20 \pm 8.95) \times 10^{-4}$	(0.103 ± 0.233)	0.999994	15.1
Conjunto 1 + 2	12	Equação 4.27	$(8.79 \pm 9.76) \times 10^{-5}$	(0.419 ± 0.409)	0.999962	96.1
Conjunto 1 + 2	12	Equação 4.27 com η	$(8.79 \pm 4.98) \times 10^{-5}$	$0.419 \begin{cases} -0.127 \\ +0.623 \end{cases}$	0.999962	96.1

Na análise dos resultados da Tabela 4.4 é importante ressaltar que o coeficiente de correlação (CC) obtido refere-se aos valores experimentais e do modelo para a concentração de

equilíbrio segundo a Equação 4.25. O gráfico mostrado na Figura 4.3 permite visualizar a excelente correlação obtida para os 12 pontos experimentais.

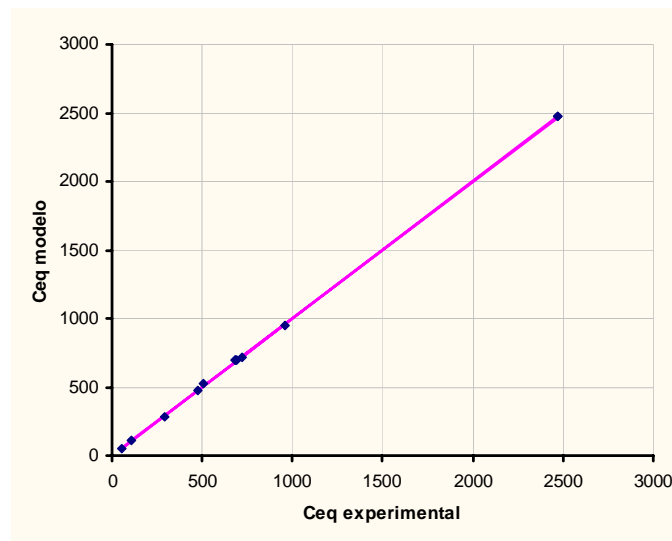


Figura 4.3: Gráfico de correlação entre os valores experimentais e do modelo de adsorção para o filme de TiO_2 nas placas circulares.

Pela Tabela 4.4 verifica-se que o erro para os parâmetros é muito elevado, ressaltando que ele foi obtido a partir da multiplicação do desvio padrão da determinação por $\pm 1,96$ que corresponde a um nível de confiança de 95% como em todo o resto do trabalho. Como os parâmetros do modelo estão fortemente correlacionados, a matriz de correlação é mostrada na Figura 4.4, a região de confiança, formada no plano dos dois parâmetros q_{ms} e K_A , não é simétrica e, portanto, não é possível eliminar os valores obtidos para aqueles parâmetros com base no erro somente. Isto ficou claro quando se realizou a estimação com o parâmetro η , pois o valor do erro diminuiu e o erro calculado para o parâmetro q_{ms} se tornou assimétrico, como mostrado na Tabela 4.4. A correlação entre os parâmetros também diminuiu como observado na Figura 4.4.

$$\begin{vmatrix} 1.0000 & -0.9977 \\ -0.9977 & 1.0000 \end{vmatrix}$$

(a)

$$\begin{vmatrix} 1.0000 & 0.9013 \\ 0.9013 & 1.0000 \end{vmatrix}$$

(b)

Figura 4.4: Matriz de correlação dos parâmetros do modelo de adsorção para o filme nas placas circulares: modelo com K_A e q_{ms} (a) e modelo com K_A e η (b).

O gráfico tradicional de q_s contra a C_A^{eq} é mostrado na Figura 4.5, na qual se nota o desvio entre os pontos experimentais e o modelo.

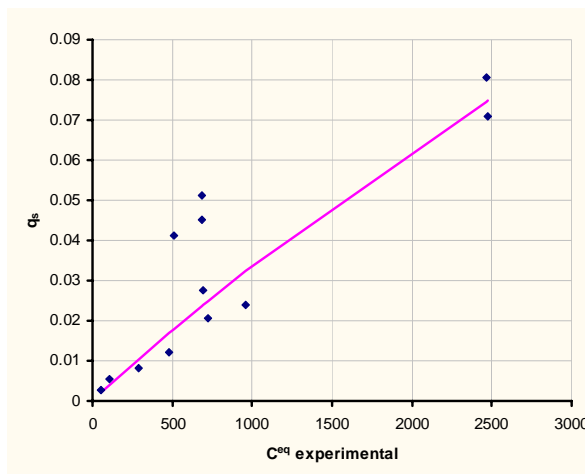


Figura 4.5: Gráfico de q_s contra C_A^{eq} para a adsorção em filme de TiO_2

Se forem acrescentadas as linhas que mostram o mínimo e o máximo valor dentro da região de confiança, tem-se o gráfico apresentado na Figura 4.6.

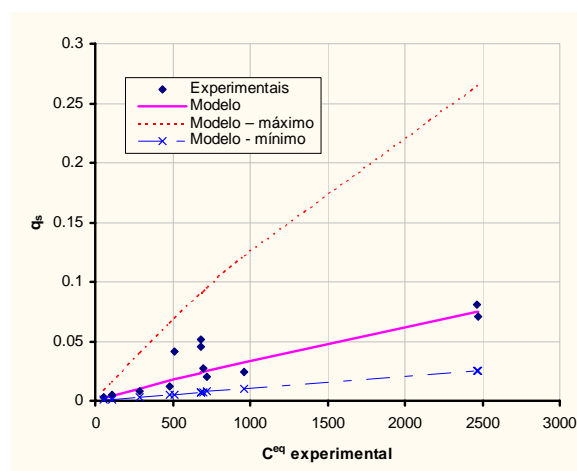


Figura 4.6: Gráfico de q_s contra C_A^{eq} para a adsorção em filme de TiO_2 com indicação da região de confiança do modelo.

4.6.2.2 Adsorção no filme do RAFOTCAT

O próprio reator RAFOCAT foi utilizado para a realização destes experimentos de adsorção no início de cada experimento dinâmico. O RAFOCAT era carregado com o volume de solução (V_{sist}) com concentração conhecida, o sistema foi então posto em funcionamento com a bomba na vazão correspondente ao experimento e a lâmpada UV desligada. Os resultados de concentração de ácido fórmico presente na solução após o tempo suficiente para o equilíbrio (mais de quatro vezes o tempo de residência) está comparado com conjunto de

modelo e parâmetros, obtidos no item anterior, na Tabela 4.5. A concentração de ácido fórmico, C_A , em equilíbrio com o filme no $t = 0$ s (antes do início da degradação pois a lâmpada estava até então desligada) foi comparada ao valor fornecido pelo modelo, C_A^{eq} .

Tabela 4.5: Resultados de adsorção no RAFOTCAT – equilíbrio inicial.

Experimento	C_A inicial [mg/L]	V inicial L	C_A t= 0 s [mg/L]	C_A^{eq}
Fotocatálise 01	204	6.0	201	202.7
Fotocatálise 02	120	6.0	117	119.2
Fotocatálise 03	198	6.0	194	196.7
Fotocatálise 04	235	6.0	230	233.5
Fotocatálise 05	936	6.0	931	930.4
Fotocatálise 06	1080	6.0	1073	1073.7
Fotocatálise 07	940	6.0	935	934.4
Fotocatálise 08	960	5.8	952	954.1
Fotocatálise 09	995	6.0	987	989.1
			CC	0.999997

Os valores para C_A^{eq} foram obtidos pelo balanço de massa entre o início e o ponto de equilíbrio para a solução e o filme dentro do reator (Equação 4.28).

$$C_A^0 \cdot V_{sol} + q_s^0 \cdot A_{filme} = C_A^{eq} \cdot V_{sol} + q_s \cdot A_{filme} \quad \text{Equação 4.28}$$

O modelo de adsorção, Equação 4.25, foi substituído na expressão do balanço de massa, resultando na Equação 4.29.

$$C_A^0 \cdot V_{sol} + q_s^0 \cdot A_{filme} = C_A^{eq} \cdot V_{sol} + q_{ms} \cdot \frac{K_A \cdot C_A^{eq}}{1 + K_A \cdot C_A^{eq}} \cdot A_{filme} \quad \text{Equação 4.29}$$

A solução da Equação 4.29 fornece a C_A^{eq} , considerando que o filme no início não tinha ácido fórmico adsorvido ($q_s^0 = 0$), que não ocorre significativa redução de volume e que a área do filme (A_{filme}), no RAFOTCAT, é dada pela Equação 4.30.

$$A_{filme} = 2 \cdot \pi \cdot l_{ur} \cdot r_c \quad \text{Equação 4.30}$$

Onde: l_{ur} é o comprimento do reator recoberto com filme (que também corresponde à região onde ocorre a reação de fotocatalise) ($l_{ur} = 305$ mm); r_c é o raio da superfície do filme

($r_c = 55$ mm). Os parâmetros adotados para o modelo foram $K_A = (8.79 \pm 9.76) \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ($(8.79 \pm 9.76) \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) e $q_{ms} = (0.419 \pm 0.409) \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Os resultados são apresentados na Figura 4.7, na qual os valores experimentais são comparados aos fornecidos pelo modelo de adsorção no filme.

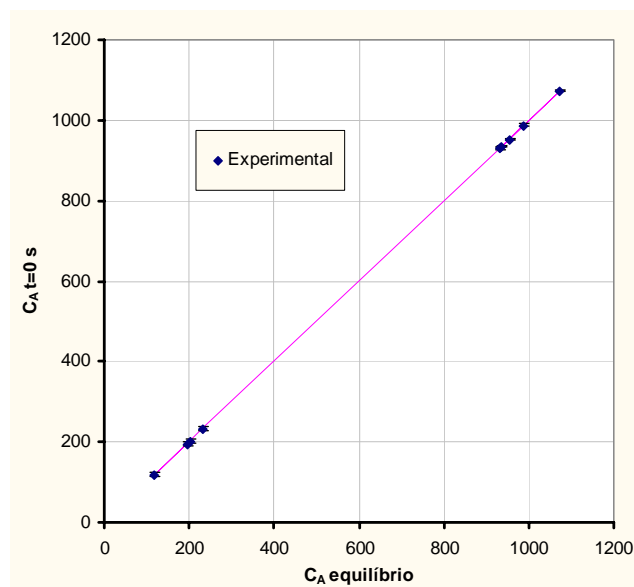


Figura 4.7: Resultados de adsorção no filme do RAFOTCAT.

4.6.3 Comparação entre o TiO_2 particulado e em filme

A forma de fazer a comparação está baseada na verificação da hipótese de que toda a massa de TiO_2 depositada na forma de filme é capaz de adsorver. A observação da foto da microscopia conduz a esta possibilidade, pois o filme está depositado na forma de pequenas placas com aberturas entre elas. A massa depositada pode ser calculada a partir da densidade específica do filme medida experimentalmente (Equação 4.31). A densidade específica foi definida como a razão entre massa depositada e a área do filme, ρ_e . O valor obtido por **Bispo Jr. (2005)** é igual a $(6.05 \pm 0.31) \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ou $(6.05 \pm 0.31) \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

$$m_{\text{TiO}_2}^{\text{filme}} = \rho_e \cdot A_{\text{filme}}$$

Equação 4.31

A comparação foi feita com uma concentração inicial de ácido fórmico de $C_A^0 = 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Foram calculadas as concentrações no equilíbrio pelo balanço de massa, C_A^{eq} , e a partir dessa última, a massa de ácido fórmico adsorvido, com a Equação 4.32.

$$m_A^{ads} = (C_A^0 - C_A^{eq}) \cdot V_{sol}$$

Equação 4.32

Os resultados estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Resultados da capacidade de adsorção do TiO₂ particulado e em filme

Fotocatalisador – TiO ₂	Condições	$m_A^{ads} = (C_A^0 - C_A^{eq}) \cdot V_{sol}$
particulado	$V_{sol} = 6 \text{ L}$	
	$C_A^0 = 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
	$K_A = 1,21 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$C_A^{eq} = 957,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
	$q_m = 0,0747 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$	$m_A^{ads} = 255,6 \text{ mg}$
	$\rho_e = 6,05 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	
	$A_{filme} = 1054 \text{ cm}^2$	
filme	$V_{sol} = 6 \text{ L}$	
	$C_A^0 = 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_A^{eq} = 994,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
	$K_A = 8,79 \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$m_A^{ads} = 35,5 \text{ mg}$
	$q_{ms} = 0,419 \text{ mg cm}^{-2}$	
	$A_{filme} = 1054 \text{ cm}^2$	
	$\frac{\text{particulado}}{\text{filme}}$	7,2

O resultado mostra claramente que a capacidade de adsorção do material particulado é cerca de 7 vezes superior a do filme, considerando que toda a massa do filme corresponde a TiO₂ com atividade superficial semelhante a do P25 da DEGUSSA.

4.7 Conclusões Parciais

A dificuldade de obtenção de um conjunto de dados de adsorção consistente, ao longo de uma extensa faixa de concentração, desestimulou o emprego de modelos termodinâmicos semi-empíricos. A opção pelas isothermas do tipo Langmuir foi feita baseada na escolha do modelo

cinético do tipo Langmuir–Hinshelwood para a reação de fotocatalise, mais adiante neste trabalho.

De uma forma geral, os experimentos de adsorção apresentaram uma dispersão elevada dos resultados, tanto para o TiO_2 em pó quanto para o imobilizado. Os parâmetros foram obtidos com um erro muito grande, a ponto de comprometer a representação desejada. A estrutura do modelo de Langmuir, no que diz respeito aos parâmetros, ainda agrava a correlação existente entre eles.

Os parâmetros do modelo de adsorção com TiO_2 particulado foram obtidos com uma boa correlação entre os valores estimados e os experimentais, ao longo da faixa de concentração que será utilizada também nos experimentos no RAFOTCAT, ou seja, até $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Existe uma diferença sensível entre realizar a estimação com o modelo linearizado e com o modelo original, com sua estrutura não-linear. A obtenção de uma forma funcional que seja escrita nas variáveis independentes originais permitiu uma pequena melhoria na correlação dos dados experimentais com os representados pelo modelo. Finalmente, a substituição parcial dos parâmetros, por um terceiro não correlacionado funcionalmente, permitiu verificar melhor a dimensão dos erros de estimação, diminuindo o coeficiente de correlação entre os parâmetros. Os dados obtidos por **Serpone et. al. (2005)** em uma faixa de concentração baixa, até cerca de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, quando submetidos ao mesmo procedimento de estimação de parâmetros não forneceu resultados comparáveis com os obtidos no presente trabalho. O que se percebe é que existe uma mudança de comportamento na faixa entre 100 e $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, como observado na Figura 4.8. Cabe ainda observar que aqueles autores estabeleceram um tempo muito curto para o equilíbrio, utilizaram “cerca de 90 min”, ou seja, o sistema ainda não estava em equilíbrio.

Assim, já se esperava que as mesmas dificuldades fossem encontradas nos experimentos de adsorção com o filme de TiO_2 . Essas dificuldades podem ainda ter sido agravadas pela variabilidade do procedimento de deposição do filme, que tem um grande número de variáveis e etapas.

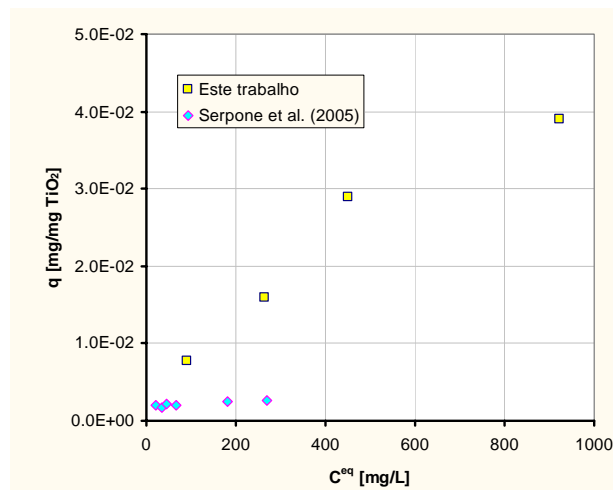


Figura 4.8: Comparação dos dados de adsorção de ácido fórmico em TiO₂ deste trabalho e o de Serpone et. al. (2005)

A adsorção em filme de TiO₂ se mostrou ser difícil de determinar, como esperado, contudo conduziu a resultados razoáveis em termos de representação pelo modelo testado, no plano de variáveis q versus C_A^{eq} . A idéia de utilizar a superfície como referência, na adsorção do ácido fórmico na titânia formadora do filme, funcionou bem. O procedimento de estimação foi bem sucedido e foi validado pela aplicação em diferentes conjuntos de dados. O conjunto de 12 pontos experimentais forneceu os dois parâmetros do modelo com uma excelente correlação, no que diz respeito à concentração resultante no equilíbrio. Mais uma vez, a correlação obtida entre os parâmetros influencia na região de confiança do modelo. A aplicação desse modelo aos dados de equilíbrio de adsorção no próprio RAFOTCAT apresentou bons resultados.

A comparação entre a capacidade de adsorção do TiO₂ na forma particulada e no filme deixa clara a vantagem deste aspecto em relação ao TiO₂ em pó. A capacidade de adsorver 7 vezes maior, aproximadamente, aumenta a possibilidade de reação sem que com isso esteja garantido que todas as partículas recebam luz (fótons) com a mesma intensidade (fluxo).

Os parâmetros obtidos serão utilizados nas etapas posteriores deste trabalho. O impacto da sua qualidade será testado oportunamente de posse de modelo do RAFOTCAT.

5 Estudo da Fotólise

A fotólise direta de componentes presentes em efluentes submetidos ao tratamento fotocatalítico é uma reação possível de acontecer. A reação de fotólise será observada segundo a absorção da radiação pelo componente, a faixa de comprimentos de onda da radiação e a intensidade que esta radiação chega às diversas porções deste efluente.

5.1 Fotólise do ácido fórmico

A fotólise do ácido fórmico com radiação UV-Vis em fase gasosa foi estudada por **Burton (1936)**, trabalho no qual foram verificadas as reações de decomposição formando monóxido e dióxido de carbono. O autor discute o mecanismo e conclui que a fotólise ocorre com a formação de moléculas estáveis.

Adams & Hart (1962) discutiram a radiólise do ácido fórmico com radiação gama (raios γ) em soluções de ácido fórmico diluído. Compararam os resultados com a fotólise com radiação UV com comprimento de onda de 184,9 e 253,7 nm. A conclusão mais relevante desses autores é que quando soluções de diversas concentrações de ácido fórmico são irradiadas com luz UV com 253,7 nm não há formação de CO em concentrações significativas. Somente nas soluções mais concentradas (acima de 1 mol/L) e em temperaturas mais altas é que se observam pequenas concentrações de CO. Mesmo assim, os autores mostram que na presença de O_2 a formação de CO não ocorre.

Matsuura & Smith (1970) utilizaram o ácido fórmico como molécula modelo para estudar de remoção de poluentes em água e a cinética da decomposição por fotólise. A lâmpada utilizada por eles provia luz de 200 até 350 nm. Os autores mediram a degradação do ácido fórmico e a formação de CO e de CO_2 . Confirmaram que a formação de CO aumenta com o aumento da concentração de ácido fórmico. Testaram também a utilização de fotosensibilizadores como Fe^{3+} e Fe^{2+} , para estes casos as taxas de decomposição aumentaram de 20 a 60 vezes e a formação de CO passou a ser muito pequena. Utilizaram um modelo cinético que considerava o fluxo radiante em cada ponto do meio reacional, composto de um termo de ordem zero e um termo de 1ª ordem em relação à concentração.

Ebata et al. (1987) estudaram a distribuição de energia dos fragmentos OH (grupo OH da molécula de ácido fórmico) na fotólise do ácido fórmico com luz de 220 até 250 nm. Concluíram que a energia do fragmento OH está relacionada ao comprimento da luz utilizada na fotólise.

Labas et al. (2002) estudaram a degradação do ácido fórmico utilizando luz UV com 254 nm. Utilizaram um reator anular e construíram um modelo para o estado estacionário da reação de degradação fotolítica da molécula teste. Consideraram o fluxo radiante com uma abordagem do tipo LVRPA (*local volumetric rate of photon absorption*) segundo **Martin et al. (2001) apud Labas et al. (2002)**.

5.2 Fotólise Independente

O ácido fórmico absorve a radiação na faixa do UV de acordo com o espectro mostrado na Figura 5.1. A observação do seu espectro de absorção mostra que a faixa máxima de absorção está na região de 205 a 220 nm.

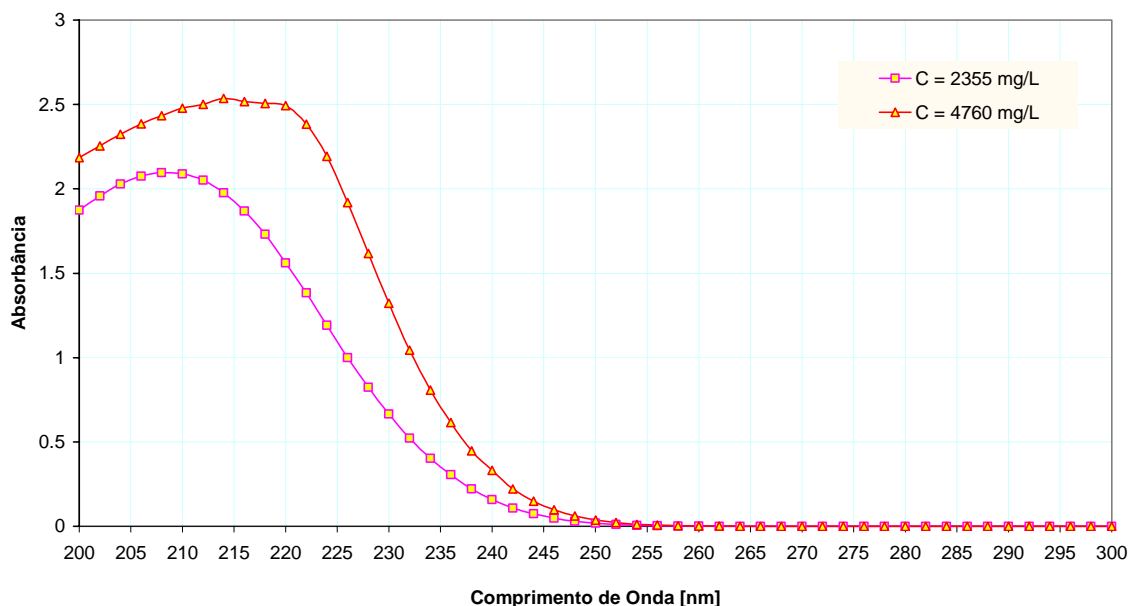


Figura 5.1: Espectro de absorção do ácido fórmico em solução.

Na Figura 5.2 foi sobreposto o espectro de emissão da lâmpada UV germicida de baixa pressão utilizada neste trabalho ao espectro de absorção do ácido fórmico. Os dados do espectro de emissão foram obtidos em http://www.uv-light.co.uk/applications/disinfection/uv_disinfection.htm. A faixa de emissão está dentro da

região denominada UVC, segundo **Diffey (2002)**. O que inicialmente se espera é que não haja uma grande degradação por fotólise desta molécula, pois o máximo de emissão da lâmpada não coincide com o máximo de absorção do composto. Os espectros de absorção das soluções de ácido fórmico foram obtidos em um espectrofotômetro de feixe duplo.

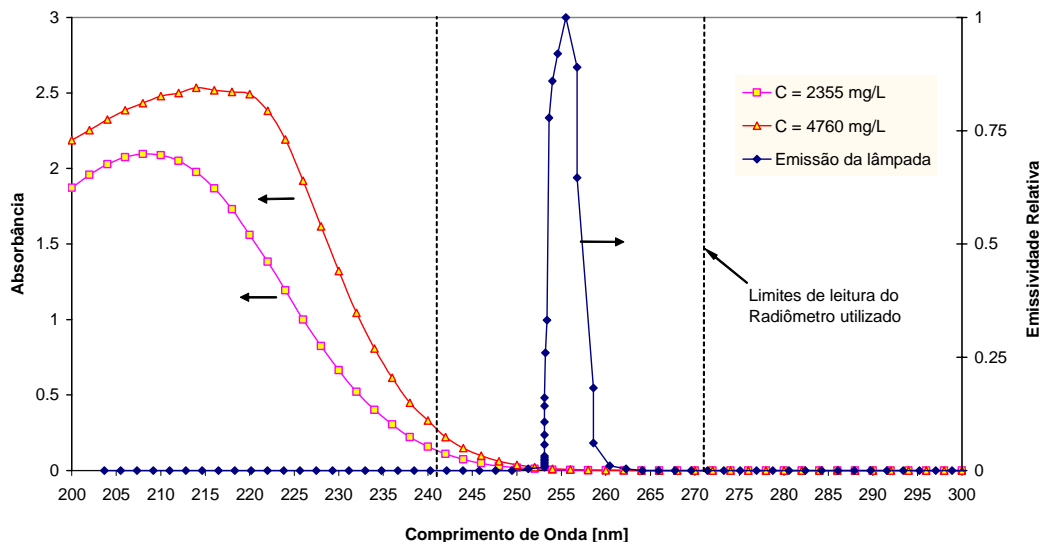


Figura 5.2: Espectros de emissão da lâmpada germicida e de absorção do ácido fórmico, sobrepostos.

Os resultados para a dependência da absorbância com a concentração podem ser vistos na Figura 5.3, para três comprimentos de onda 207, 215.8 e 254 nm, justificando o estudo realizado no Capítulo 2, referente à dependência da absorvidade volumétrica com relação à concentração.

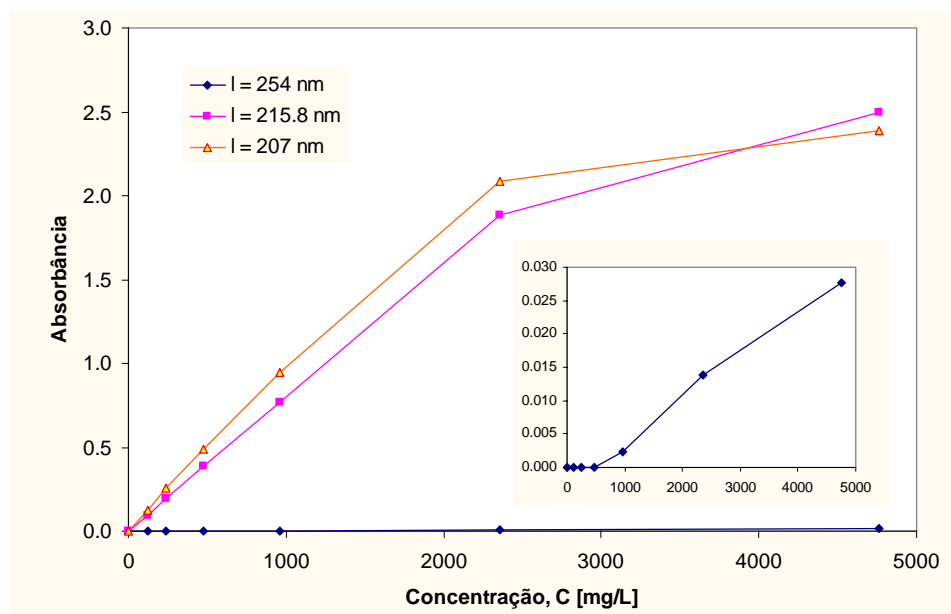


Figura 5.3: Dependência da absorbância com o comprimento de onda, para soluções aquosas de ácido fórmico.

5.2.1 Metodologia

Para realizar estes experimentos foi utilizada uma montagem simples, entretanto, cuidadosamente controlada para que fosse sempre possível determinar os parâmetros geométricos da irradiação em questão. A lâmpada UV germicida foi posicionada acima da abertura de um copo do Becker, de forma que sua região central (meio da lâmpada) coincidissem com o centro do copo. Foi sempre considerada a distância entre a linha de centro da lâmpada e a superfície do líquido, que quando variada permitia que se obtivessem diferentes fluxos radiantes (intensidades) na solução. Na maioria dos experimentos, com Beckers de 50 e 100 mL, a lâmpada utilizada foi encamisada por um tubo de PVC e em outras montagens foi utilizada uma máscara de cartolina negra com o diâmetro igual ao da boca do Becker. Na Figura 5.4 pode ser visto o esquema da montagem experimental utilizada.

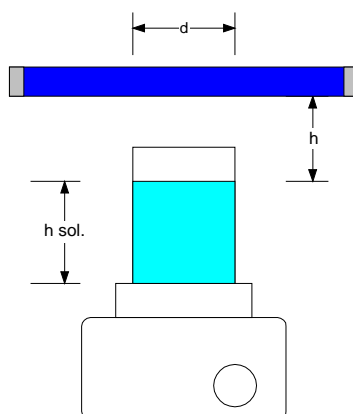


Figura 5.4: Montagem experimental da fotólise independente.

Os experimentos foram programados um para cada tempo e nas amostras retiradas da solução final foi determinada a concentração de ácido fórmico por titulação volumétrica de neutralização e, em algumas amostras, através da determinação do Carbono Orgânico Total. A lâmpada foi avaliada sempre antes e depois dos experimentos para a determinação do fluxo radiante e por intermédio das expressões de dispersão foram determinados os fluxos radiantes na superfície da solução.

5.2.2 Resultados

O modelo considerado para a cinética é apresentado na Equação 5.1, resolvido com os expoentes l e n iguais a 1 (um). A obtenção deste modelo é apresentada no Anexo B.

$$r_{\text{fot}} = k_{\text{fot}} \cdot \bar{I}^n \cdot S^l \cdot C_A \quad \text{Equação 5.1}$$

Na estimação da constante de velocidade, k_{fot} , a forma diferencial da Equação 5.1, mostrada na Equação 5.2, foi integrada simultaneamente. A condição inicial corresponde $C_A|_{t=0} = C_A^0$, que é a concentração inicial. Foi utilizado o pacote ESTIMA no processo de estimação dos parâmetros e a rotina DASSL na integração.

$$\frac{dC_A}{dt} = k_{\text{fot}} \cdot \bar{I}^n \cdot S^l \cdot C_A \quad \text{Equação 5.2}$$

A expressão para cálculo da área de irradiação, S , está na Equação 5.3, onde d é o diâmetro do copo de Becker utilizado.

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad \text{Equação 5.3}$$

Para calcular a altura de solução que esta sendo irradiada utilizou-se a Equação 5.4.

$$h_{\text{sol}} = \frac{V_{\text{sol}}}{S} \quad \text{Equação 5.4}$$

A expressão para o fluxo radiante médio, \bar{I} , obtida no Capítulo 3, Equação 3.32, com as variáveis dos experimentos de fotólise independente, resulta na Equação 5.5.

$$\bar{I} = \frac{I_{\text{sup}}}{\kappa(C_A) \cdot h_{\text{sol}}} \cdot \{1 - \exp[-\kappa(C_A) \cdot h_{\text{sol}}]\} \quad \text{Equação 5.5}$$

Os parâmetros do modelo absortividade, utilizados para avaliar $\kappa(C_A)$, foram os obtidos e discutidos no Capítulo 3. O fluxo radiante na superfície, I_{sup} , foi previamente calculado, com os dados da lâmpada em cada experimento, segundo a Equação 3.9, considerando a altura h entre a lâmpada e a superfície da solução.

Foram realizados 44 experimentos de fotólise independente do RAFOT na configuração do sistema proposto. Os resultados podem ser vistos no gráfico de correlação da Figura 5.5.

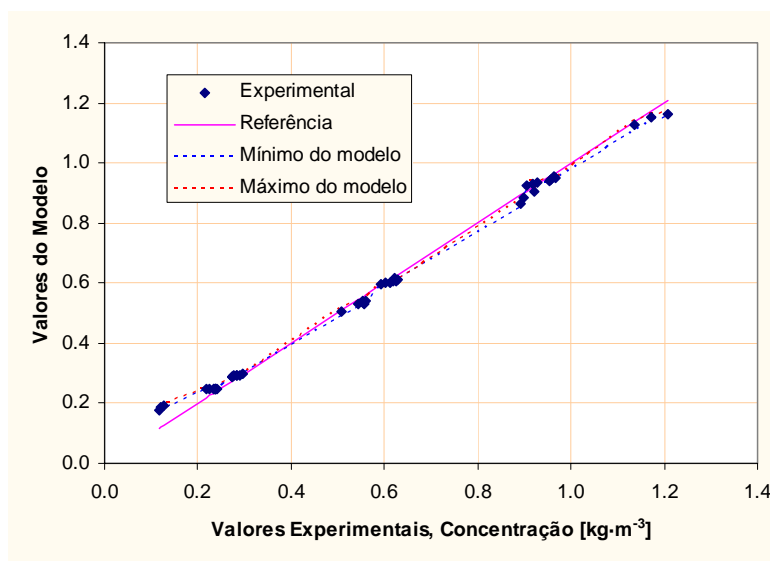


Figura 5.5: Correlação entre os valores experimentais e o obtido pelo modelo.

Deste conjunto, 21 experimentos já haviam sido realizados quando da elaboração dos trabalhos de **Bispo Jr. (2005)** e **Bispo Jr. et al. (2005)**. Os resultados da estimação da k_{fot} são apresentados na Tabela 5.1, utilizando todos os dados disponíveis.

Tabela 5.1: Resultados da fotólise independente.

Parâmetro	Valor \pm erro	Unidade
k_{fot}	$(2.76 \pm 0.82) \times 10^{-5}$	$W^{-1} \cdot s^{-1}$
SDQ	6.02	$kg^2 \cdot m^{-6}$
CC	0.9979	

Os dados e as variáveis do problema de estimação são apresentados na Tabela 5.3.

5.2.3 Efeito do oxigênio na fotólise independente

Para verificar a possibilidade de avaliar o efeito do oxigênio na reação de fotólise foram realizados experimentos com e sem o borbulhamento de ar na solução. Os experimentos foram de longa duração (8 horas de fotólise). A lâmpada foi avaliada no decorrer do tempo, de forma que para os dois experimentos realizados pôde ser considerado um fluxo radiante de

$29 \pm 13 \text{ W/m}^2$. Em todas as medidas foi considerado, *a priori*, um nível de confiança de 97.5%. Os resultados para esses experimentos são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Resultados dos experimentos de fotólise independente com e sem ar.

t [s]	$C_A [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	
	sem ar	com ar
0	0.256 ± 0.002	0.256 ± 0.002
28800	0.238 ± 0.004	0.228 ± 0.014
	4 experimentos	4 experimentos

Apesar do valor de degradação ser discretamente maior para o sistema com ar, a magnitude dos erros experimentais não permite diferenciar os resultados. Estes resultados podem ser apreciados também na Figura 5.6. Nesta figura a sobreposição das barras de erros fica clara, sabendo-se que o nível de confiança é coerente com o todo o trabalho. Cabe ressaltar que estes resultados foram considerados também no conjunto de 44 pontos para a determinação da cinética de reação da fotólise independente, que estão na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Dados utilizados na estimação para a fotólise independente.

C_A^0 kg/m ³	t s	I_{sup} W/m ²	d_{BECKER} m	V_{sol} m ³	C_A kg/m ³
0.915	10800	9.605	8.60×10^{-02}	1.50×10^{-04}	9.23×10^{-01}
0.915	25200	9.605	8.60×10^{-02}	1.50×10^{-04}	8.98×10^{-01}
0.915	43200	9.605	8.60×10^{-02}	1.50×10^{-04}	8.93×10^{-01}
1.186	28800	13.38	6.60×10^{-02}	1.50×10^{-04}	$1.17 \times 10^{+00}$
1.186	54000	13.38	6.60×10^{-02}	1.50×10^{-04}	$1.14 \times 10^{+00}$
1.186	32400	11.24	6.00×10^{-02}	1.50×10^{-04}	$1.21 \times 10^{+00}$
0.568	14400	21.06	9.00×10^{-02}	8.00×10^{-05}	5.61×10^{-01}
0.568	36000	21.06	9.00×10^{-02}	8.00×10^{-05}	5.09×10^{-01}
0.568	21600	21.06	9.00×10^{-02}	8.00×10^{-05}	5.57×10^{-01}
0.568	21600	21.06	9.00×10^{-02}	8.00×10^{-05}	5.44×10^{-01}
0.568	47400	9.023	8.60×10^{-02}	8.00×10^{-05}	5.52×10^{-01}
0.568	36000	9.023	8.60×10^{-02}	8.00×10^{-05}	5.52×10^{-01}
0.959	3600	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	9.62×10^{-01}
0.959	7200	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	9.67×10^{-01}
0.959	10800	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	9.56×10^{-01}
0.959	14400	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	9.54×10^{-01}
0.959	18000	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	9.29×10^{-01}
0.959	21600	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	9.18×10^{-01}
0.959	25200	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	9.07×10^{-01}
0.618	3600	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	6.23×10^{-01}
0.618	7200	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	6.29×10^{-01}
0.618	10800	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	6.24×10^{-01}
0.618	14400	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	6.19×10^{-01}
0.618	18000	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	6.11×10^{-01}
0.618	21600	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	6.02×10^{-01}
0.618	25200	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	5.94×10^{-01}
0.298	3600	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.95×10^{-01}
0.298	7200	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.89×10^{-01}
0.298	10800	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.84×10^{-01}
0.298	14400	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.84×10^{-01}
0.298	18000	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.77×10^{-01}
0.298	21600	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.75×10^{-01}
0.298	25200	35.97	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.74×10^{-01}
0.256	28800	34.75	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.26×10^{-01}
0.256	28800	34.69	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.33×10^{-01}
0.256	28800	21.76	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.35×10^{-01}
0.256	28800	24.62	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.19×10^{-01}
0.256	28800	34.75	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.37×10^{-01}
0.256	28800	34.69	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.38×10^{-01}
0.256	28800	21.76	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.37×10^{-01}
0.256	28800	24.62	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	2.41×10^{-01}
0.219	163200	34.69	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	1.16×10^{-01}
0.219	163200	21.76	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	1.28×10^{-01}
0.219	163200	24.62	4.70×10^{-02}	7.00×10^{-05}	1.21×10^{-01}

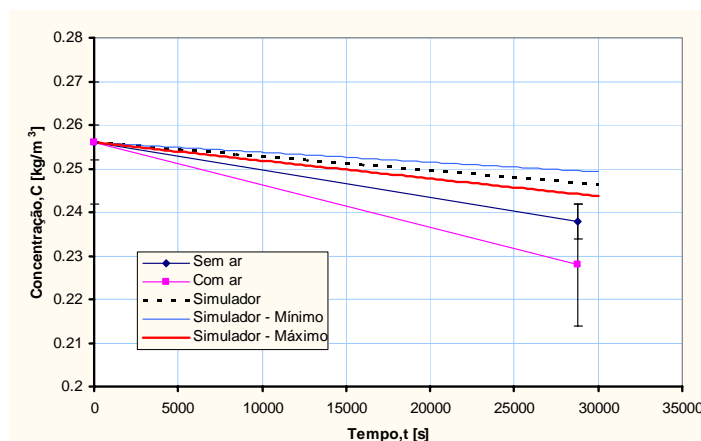


Figura 5.6: Degradação do ácido fórmico por fotólise com e sem adição de ar.

Verifica-se como hipótese aceitável que o próprio movimento de mistura da solução, promovido pelo agitador magnético, seja suficiente para suprir o O_2 ao meio reacional.

5.2.4 Exploração adicional dos resultados

5.2.4.1 Cinética de 1ª ordem

Muitos autores utilizam as taxas de reação como se o sistema reacional obedecesse a uma cinética de 1ª ordem (*pseudo* 1ª ordem), como a da Equação 5.6. Apesar da fluidodinâmica dos sistemas, alguns autores expressam os resultados de conversão desta forma, como pode ser observado nos trabalhos selecionados e citados na Tabela 1.4.

$$r = k_{\text{fot}} \cdot C_A$$

Equação 5.6

Esta parte do estudo foi realizada a fim de viabilizar futuras comparações e avaliações da parcela da fotólise na degradação do ácido fórmico utilizando o simulador construído. A estimação da constante de fotólise para a equação de taxa de primeira ordem foi realizada e os resultados estão na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Resultados da fotólise independente – Cinética de 1ª ordem.

Parâmetro	Valor ± erro	Unidade
k_{fot}	$(1.35 \pm 0.43) \times 10^{-6}$	s^{-1}
SDQ	6.44	$\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-6}$
CC	0.9980	

A expressão utilizada para a estimação dos parâmetros corresponde à forma integrada da expressão da taxa (Equação 5.6) apresentada na Equação 5.7.

$$C_A = C_A^0 \cdot \exp(-k_{\text{fot}} \cdot t) \quad \text{Equação 5.7}$$

O procedimento de estimação, desta forma, pode ser feito utilizando somente a rotina ESTIMA, com os erros característicos de cada variável experimental.

5.2.4.2 Sensibilidade do modelo aos parâmetros l e n

Foi feito um estudo de sensibilidade do modelo aos parâmetros l e n da Equação 5.1, do modelo cinético da fotólise. Este estudo foi motivado pelas considerações feitas por **Bispo Jr. (2005)**. O autor utilizou um modelo tradicional, sugerido por **Ollis et al. (1991)**, mostrado na Equação 5.8, desenvolvido para fotocatalise.

$$r = k_{\text{fot}} \cdot \bar{I}^n \cdot C_A; \text{ com } n = 0.5 \quad \text{Equação 5.8}$$

Segundo **Ollis et al. (1991)** o expoente do fluxo radiante (I) varia de 1,0 até 0,5 dependendo do material fotocatalisador e têm uma transição, de 0,5 até 0, relacionada às restrições de transporte de massa.

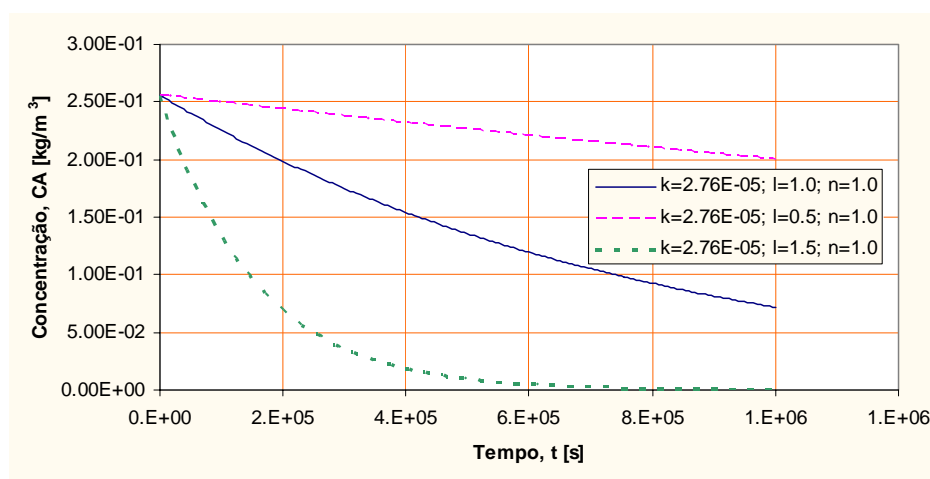
A constante foi estimada conforme o modelo adotado por **Bispo Jr. (2005)** para os 44 pontos experimentais deste trabalho (21 originais de **Bispo Jr. (2005)**), e está na Tabela 5.5 junto com o valor obtido por aquele autor.

Tabela 5.5: Resultados da fotólise independente – Modelo de Bispo Jr. (2005).

	Parâmetro	Valor \pm erro	Unidade
Presente trabalho (44 pontos)	k_{fot}	$(1.21 \pm 0.37) \times 10^{-6}$	$(m^2)^{0.5} \cdot W^{-0.5} \cdot s^{-1}$
	SDQ	6.18	$kg^2 \cdot m^{-6}$
	CC	0.9981	–
Bispo Jr. (2005) (21 pontos)	k_{fot}	$(2.1 \pm 0.6) \times 10^{-6}$	$(m^2)^{0.5} \cdot W^{-0.5} \cdot s^{-1}$
	SDQ	–	–
	CC	0.9998	–

A constante obtida tem a mesma ordem de grandeza da obtida por Bispo Jr. (2005) e com qualidade comparável a dos resultados anteriores. O modelo utilizado por aquele autor corresponde ao da Equação 5.1 com $l = 0$ e $n = 0.5$.

A etapa posterior da avaliação correspondeu a verificar a sensibilidade do modelo aos parâmetros l e n no modelo de fotólise adotado. Os expoentes l e n conferem comportamento antagônico à resposta final da concentração com relação ao tempo decorrido. O modelo é mais sensível ao parâmetro n que ao parâmetro l . Estas afirmativas foram construídas pela observação dos gráficos das Figuras 5.7 e 5.8.

Figura 5.7: Sensibilidade do modelo ao parâmetro l .

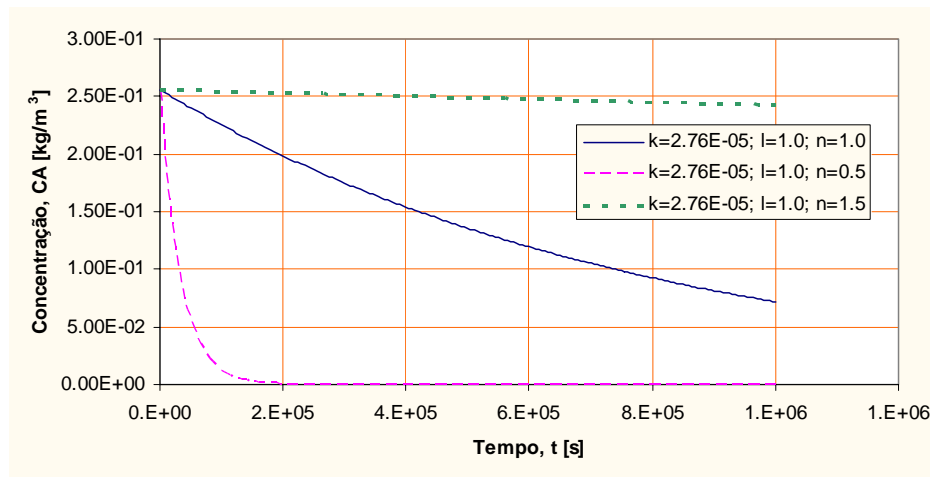


Figura 5.8: Sensibilidade do modelo ao parâmetro n .

Utilizando o valor da constante já estimado como parâmetro fixo, foram estimados os parâmetros n e l do modelo da taxa de fotólise, um de cada vez. Os resultados alcançados são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Resultados da estimação de n e l .

k_{fot}	$\sigma(k_{\text{fot}})$	n	$\sigma(n)$	l	$\sigma(l)$	SDQ
	4.2E-06	1.0000	–	1.0000	–	6.02352
2.76E-05	–	1.0370	0.0491	1.0000	–	5.94944
	–	1.0000	–	0.9876	0.0255	5.99065

5.3 Fotólise no RAFOT

Foram realizados 7 (sete) experimentos no RAFOT para que fosse possível estimar os parâmetros relacionados ao reator e verificar a possibilidade de utilizar as constantes cinéticas obtidas nos experimentos denominados “fotólises independentes”.

5.3.1 Metodologia

O sistema experimental (item 2.5.2) construído para a inserção do RAFOT (item 2.4.3) foi utilizado para os experimentos de fotólise no reator anular. As lâmpadas foram medidas sempre antes e depois de cada experimento utilizando a técnica descrita no item 3.2.4.2. Foi utilizado um volume (V_{sist}) de 5800 mL ($5.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) (em média) de solução de ácido fórmico previamente preparada e com a concentração determinada. A vazão do sistema (Q)

era ajustada com o sistema já carregado, sendo que foram utilizadas vazões de 5 a 75 mL·s⁻¹ (5.0×10^{-6} a 7.5×10^{-5} m³·s⁻¹). As concentrações utilizadas foram de 100 até 1200 mg·L⁻¹ (1.0×10^{-1} até 1.2 kg·m⁻³).

Os experimentos foram conduzidos em regime contínuo, sem variações bruscas propositais. Ao longo do tempo foram retiradas amostras da solução circulante no vaso de mistura. As amostras foram retiradas em pequenos volumes, de 20 a 150 mL, conforme a necessidade, sem que o volume total retirado superasse 10% do volume total do sistema. A concentração de ácido fórmico restante no sistema foi determinada por titulação volumétrica de neutralização.

As principais variáveis de cada experimento podem ser vistas na Tabela 5.7. Nesta mesma tabela, o experimento realizado por **Bispo Jr. (2005)** também foi incluído.

Tabela 5.7: Variáveis dos experimentos de fotólise no RAFOT.

Experimento	Nº Pontos	C ₀	V	Q	I	Adição de ar
		kg/m ³	m ³	m ³ /s	W/m ²	
Todos	63	-	-	-	-	-
Bispo Jr. (2005)	12	0.212	5.550E-03	4.614E-05	94.0	Sim
Fotólise 01	12	1.056	5.665E-03	6.041E-06	88.4	Sim
Fotólise 02	8	1.167	5.800E-03	5.226E-06	87.0	Sim
Fotólise 03	10	0.567	5.800E-03	5.291E-06	75.7	Sim
Fotólise 04	6	0.225	6.000E-03	5.678E-06	73.7	Sim
Fotólise 05	5	0.096	6.000E-03	5.996E-06	75.2	Sim
Fotólise 06	5	0.199	6.000E-03	7.262E-05	75.2	Sim
Fotólise 07	5	0.130	5.725E-03	7.262E-05	73.2	Não

Os experimentos, com a exceção da Fotólise 07, foram realizados com adição de ar no sistema, pois no sistema reacional de fotocatalise, a fotólise ocorrerá com a adição de ar. A Fotólise 07 foi o único experimento sem adição de ar para que fosse possível verificar qualquer influência. O fluxo radiante (*I*) não pode ser variado propositalmente, ele corresponde ao valor do fluxo radiante da lâmpada na ocasião do experimento.

5.3.2 Resultados

Os resultados utilizados do trabalho de **Bispo Jr. (2005)**, proveniente do seu experimento de fotólise no RAFOT, estão na Tabela 5.8, assim como os resultados dos experimentos Fotólise

01 até 07. As condições dos experimentos de **Bispo Jr. (2005)** são compatíveis com as deste trabalho e, portanto, foram também utilizados nas estimações dos parâmetros.

Os resultados foram reunidos na Figura 5.9 para uma comparação dos resultados dos experimentos.

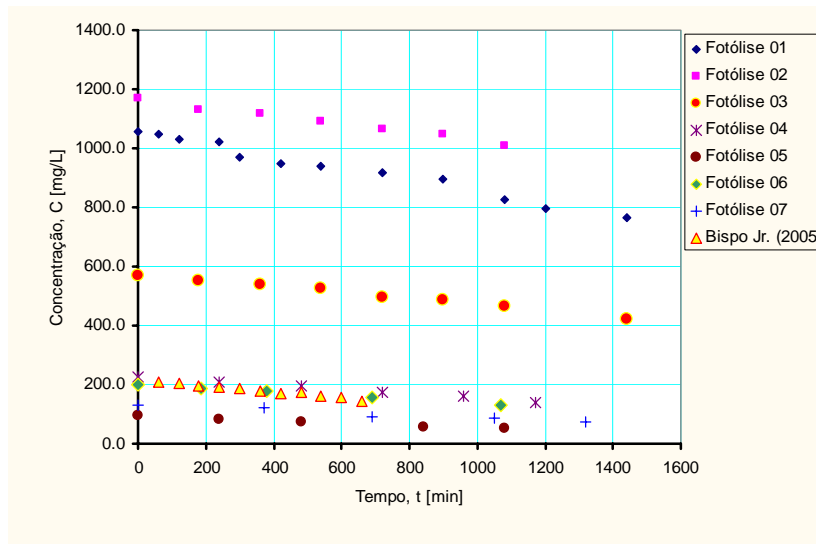


Figura 5.9: Todos os resultados de fotólise do ácido fórmico realizados no RAFOT.

Os mesmos resultados estão apresentados em uma escala de concentração relativa (ou normalizada) na Figura 5.10. Os erros de determinação da concentração, que são iguais a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($5 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), não foram considerados nas Figuras 5.9 e 5.10.

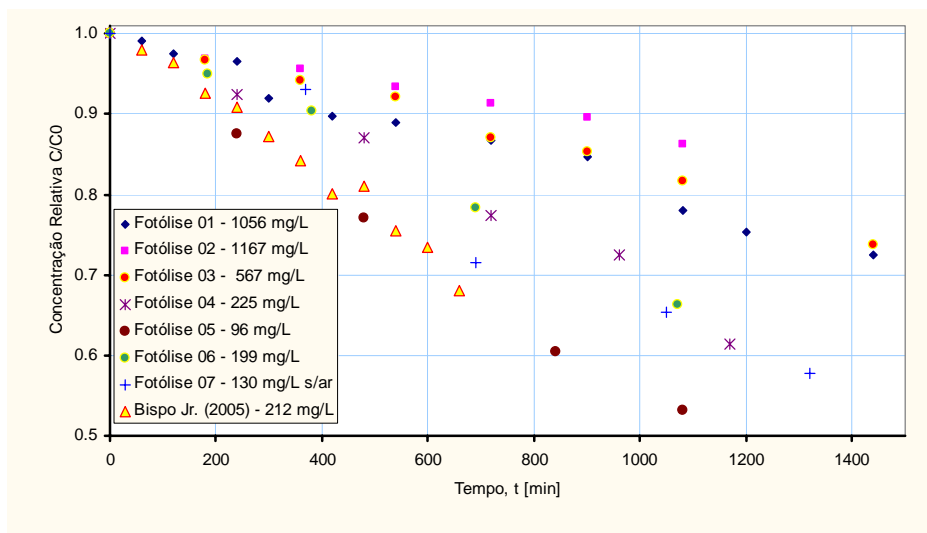


Figura 5.10: Todos os resultados de fotólise no RAFOT em escala de concentração normalizada.

Tabela 5.8: Resultados do Experimento de fotólise de Bispo Jr. (2005).

	t [min]	V _{aliq} [mL]	C [mg/L]	C/C0
Bispo Jr. (2005)	0	8	212	1.000
	60	8	208	0.980
	120	8	204	0.963
	180	8	196	0.926
	240	8	193	0.909
	300	8	185	0.872
	360	8	178	0.841
	420	8	170	0.800
	480	8	172	0.811
	540	8	160	0.755
	600	8	156	0.735
660	8	144	0.680	
Fotólise 01	0	25	1056	1.000
	60	20	1047	0.991
	120	20	1029	0.974
	240	20	1020	0.966
	300	20	971	0.920
	420	20	947	0.897
	540	50	939	0.889
	720	50	916	0.867
	900	50	894	0.847
	1080	50	824	0.780
	1200	50	796	0.754
1440	75	765	0.724	
Fotólise 02	0	50	1168	1.000
	180	50	1132	0.969
	360	50	1117	0.956
	540	50	1091	0.934
	720	50	1066	0.913
	900	50	1047	0.896
1080	75	1008	0.863	
Fotólise 03	0	50	571	1.000
	180	50	552	0.967
	360	50	538	0.942
	540	50	526	0.921
	720	50	497	0.870
	900	50	487	0.853
	1080	50	466	0.816
1440	50	421	0.737	
Fotólise 04	0	50	225	1.000
	240	50	208	0.924
	480	50	196	0.871
	720	50	174	0.773
	960	50	163	0.724
	1170	50	138	0.613
Fotólise 05	0	50	96	1.000
	240	75	84	0.875
	480	75	74	0.771
	840	100	58	0.604
	1080	150	51	0.531
Fotólise 06	0	75	199	1.000
	185	50	189	0.950
	380	50	180	0.905
	690	50	156	0.784
	1071	50	132	0.663
Fotólise 07	0	50	130	1.000
	370	50	121	0.931
	690	50	93	0.715
	1050	50	85	0.654
	1320	50	75	0.577

5.3.2.1 Efeito da concentração inicial

Os experimentos denominados Fotólise 01 até 05 cobriram uma faixa de concentração de 100 até 1200 mg·L⁻¹ (0.1 até 1.2 kg·m⁻³). Estes experimentos foram realizados com vazão de 5.6 mL·s⁻¹ (5.6×10^{-6} m³·s⁻¹) e com um fluxo radiante médio correspondente a 8.0 mW·cm⁻² (80 W·m⁻²) medido na lâmpada. Os resultados podem ser observados na Figura 5.11.

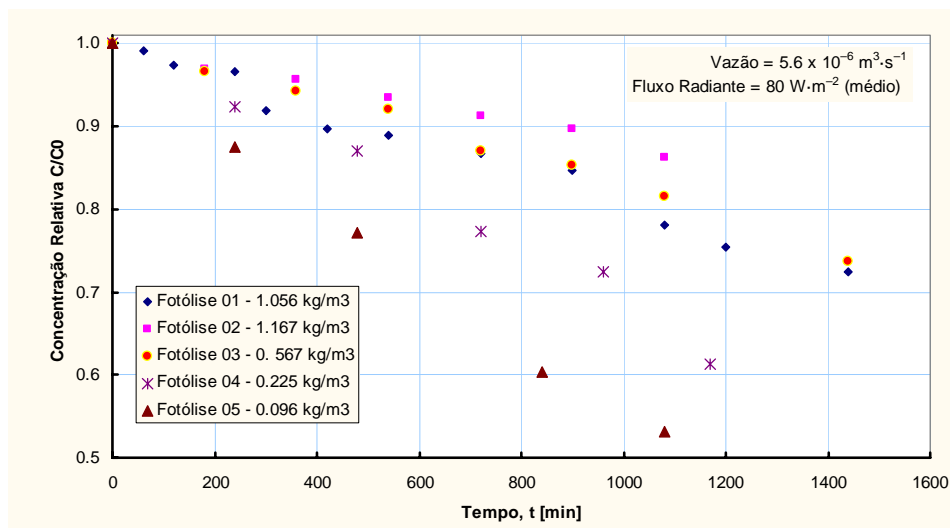


Figura 5.11: Efeito da concentração inicial nos experimentos de fotólise realizados no RAFOT.

Para as concentrações mais baixas (Fotólises 04 e 05) fica claro o efeito da concentração, enquanto que, a partir de 0.5 kg·m⁻³ (Fotólises 01, 02 e 03), as taxas de degradação são muito semelhantes.

5.3.2.2 Efeito da vazão

Para se avaliar o efeito da vazão foram realizados dois experimentos com concentração de ácido fórmico em torno de 200 mg·L⁻¹ (0.2 kg·m⁻³) com o mesmo fluxo radiante. Os resultados estão na Figura 5.12. A Fotólise 04 corresponde ao limite mínimo de vazão (5.7×10^{-6} m³·s⁻¹) e a Fotólise 05 ao limite máximo (7.3×10^{-5} m³·s⁻¹).

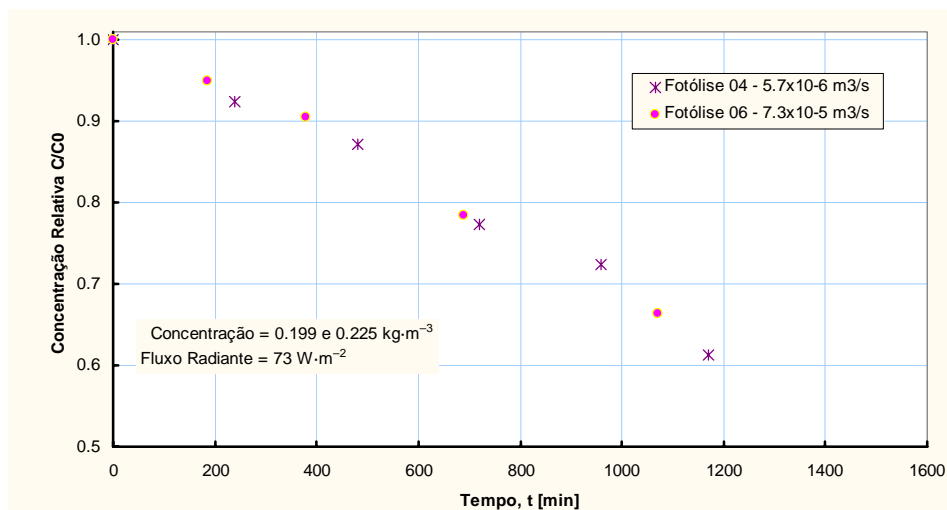


Figura 5.12: Efeito da vazão nos experimentos de fotólise realizados no RAFOT.

Para a reação de fotólise não foi percebido, como se vê na Figura 5.12, nenhum efeito da variação da vazão nesta larga faixa experimental.

5.3.2.3 Efeito da adição de ar

Dois experimentos foram realizados com concentrações de 199 e 130 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (0.199 e 0.130 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), Fotólises 06 e 07 respectivamente. A vazão de circulação foi de 73 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ (7.3×10^{-5} $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) com um fluxo radiante médio de 7.4 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (74 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$). A Fotólise 06 foi realizada em condições semelhantes às reações de fotocatalise no RAFOTCAT, ou seja, com a adição de ar, numa vazão de 20 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Já a Fotólise 07 foi realizada sem a adição de ar, não significando que fora realizada sem oxigênio, pois em ambos os experimentos no tanque de mistura o agitador mecânico foi mantido ligado e, portanto, havia a possibilidade de introduzir oxigênio no reator. Os resultados destes experimentos estão na Figura 5.13.

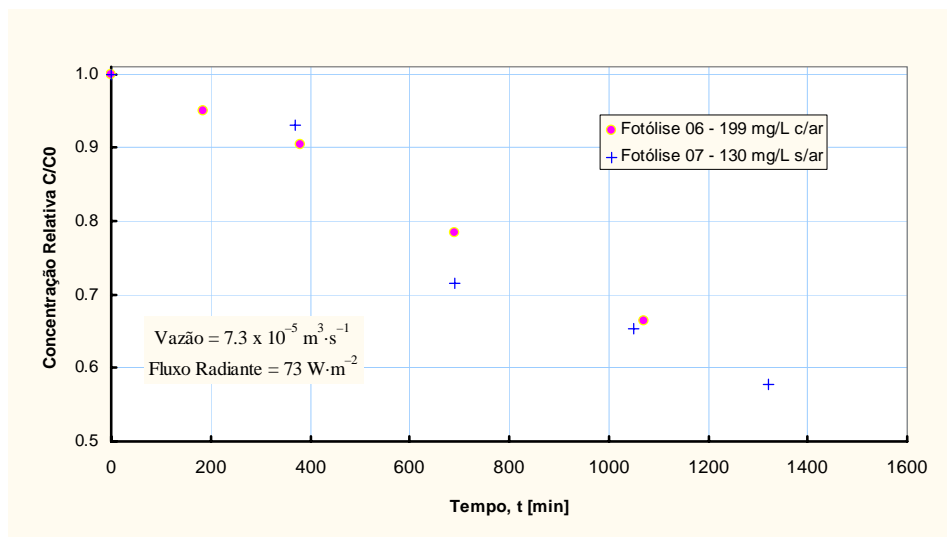


Figura 5.13: Efeito da adição de ar nos experimentos de fotólise realizados no RAFOT.

Não existiu uma apreciável diferença entre as duas taxas de degradação, com e sem a adição de ar. Assim sendo, os resultados obtidos na Fotólise 07 foram incluídos no conjunto de resultados para a estimação dos parâmetros.

5.3.2.4 Estimação da constante cinética no RAFOT

Para consolidar parte da estratégia adotada nesse trabalho, ou seja, a utilização das constantes obtidas em experimentos independentes como parâmetro já conhecido em um modelo mais complexo, foram incluídos neste capítulo os resultados, mesmo que parciais, da estimação dos parâmetros de reação de fotólise no RAFOT, com suas características fluidodinâmicas simplificadas.

Conforme os resultados de **Bispo Jr. (2005)**, o reator poderia ser considerado como se fosse “bem empistonado”, ou seja, praticamente sem dispersão na direção do fluxo advectivo, direção z . Isto é equivalente a considerar o valor de $D_z = 1.0 \times 10^{-50} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ou seja, virtualmente igual a zero. Quanto à dispersão na direção r , esta foi considerada equivalente a um sistema bem misturado, ou seja, não existe gradiente nessa direção, o perfil de concentração é plano (concentração constante ao longo de r , dentro de cada elemento).

Considerando esses aspectos, o simulador construído foi utilizado para estimar, em conjunto com o pacote ESTIMA, a constante cinética de fotólise segundo o modelo cinético discutido no item 5.2 (Equação 5.1) adaptado para a geometria cilíndrica. A adaptação se fez necessária, pois a área transversal ao fluxo radiante, usada para calcular a taxa de dose, na

geometria cilíndrica é função do raio (r). O desenvolvimento do modelo é apresentado no Anexo B. O modelo considerado para a taxa de fotólise no espaço anular é apresentada na Equação 5.9.

$$r_{fot} = k_{fot} \cdot \bar{I}^n \cdot \bar{S}^l \cdot C_A \quad \text{Equação 5.9}$$

A Equação 5.9 foi inserida no modelo de balanço de fluxos do reator anular e resolvida pelo método proposto no Capítulo 7, constituindo parte do simulador referido anteriormente. O modelo cinético da fotólise no RAFOT também envolve o conceito de dose volumétrica utilizado para a fotólise dos experimentos independentes. A área média, em cada elemento, pode ser calculada segundo a Equação 5.10.

$$\bar{S} = \frac{\int_{r_i}^{r_c} r \cdot S(r) dr}{\int_{r_i}^{r_c} r dr} = \frac{2 \cdot (r_c^3 - r_i^3)}{3 \cdot (r_c^2 - r_i^2)} \cdot 2 \cdot \pi \cdot dz \quad \text{Equação 5.10}$$

A estimação dos parâmetros foi conduzida de duas formas, a saber: foi primeiramente estimada uma constante de fotólise para cada um dos sete experimentos; em seguida foi estimada uma constante de fotólise utilizando os 63 pontos simultaneamente. Os resultados estão resumidos na Tabela 5.9. A coluna k_{fot} (1) corresponde à utilização da área média irradiada igual à área recoberta pelo filme. Na Tabela 5.10 a coluna k_{fot} (2) corresponde a utilização da área média conforme a Equação 5.10. Cada ponto experimental corresponde a 5 (cinco) variáveis de entrada (independentes: t , Q , V , C^0 , I_0) e uma variável de saída (dependente: $C(t)$).

Os valores estimados para k_{fot} foram obtidos pela integração simultânea com a estimação do modelo apresentado nas Equações de 5.11 até 5.18, utilizando o método discretização, na direção r , com ajuste de polinômios de segundo grau, conforme descrito no Capítulo 7, sendo a Equação 5.9 aquela utilizada para a taxa de fotólise, r_{fot} . Foram utilizados 20 elementos na direção z e um perfil plano de concentração na direção r (concentração homogênea em cada elemento na direção r). O sistema de equações formado foi integrado no tempo utilizando a rotina DASSL.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_z \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_z \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + D_r \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - r_{fot} \quad \text{Equação 5.11}$$

$$C_A|_{t=0} = C_A^0 \quad \forall z, r \quad \text{Equação 5.12}$$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=r_i} = 0 \quad \forall z, t \quad \text{Equação 5.13}$$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 0 \quad \forall z, t \quad \text{Equação 5.14}$$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad \forall r, t \quad \text{Equação 5.15}$$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad \forall r, t \quad \text{Equação 5.16}$$

$$\frac{dC_A^{VM}}{dt} = \frac{Q}{V_{sist}} \cdot \left(\overline{C_A} \Big|_{z=L} - C_A^{VM} \right) \quad \text{Equação 5.17}$$

$$C_A^{VM} \Big|_{t=0} = C_A^0 \quad \text{Equação 5.18}$$

A Equação 5.11 corresponde ao balanço de fluxos mássicos no espaço anular do RAFOT e a Equação 5.17 ao balanço no vaso de mistura do sistema.

Tabela 5.9: Resultados para a constante de fotólise no RAFOT – área igual à área de fotocatalíse.

Valor	Experimento	Nº Pontos	D _z	D _r	k _{tot} (1)	σ	SDQ	CC
			m ² /s	m ² /s	W ⁻¹ ·s ⁻¹		kg ² ·m ⁻⁶	
1	Fotólise RAFOT – Todos	63			2.93E-05	1.68E-06	1.13E+01	0.9978
2	Fotólise RAFOT – Bispo Jr.(2005)	12			1.98E-05	6.84E-07	3.31E-02	0.9894
3	Fotólise 01 (RAFOT)	12			4.78E-05	1.43E-06	4.41E-01	0.9897
4	Fotólise 02 (RAFOT)	8			2.56E-05	1.37E-06	2.12E-01	0.9876
5	Fotólise 03 (RAFOT)	10	1.0×10 ⁻⁵⁰	∞	2.16E-05	1.34E-06	3.79E-01	0.9868
6	Fotólise 04 (RAFOT)	6			2.10E-05	1.12E-06	3.02E-02	0.9873
7	Fotólise 05 (RAFOT)	5			1.40E-05	2.39E-07	5.69E-04	0.9991
8	Fotólise 06 (RAFOT)	5			1.78E-05	9.85E-07	1.21E-02	0.9932
9	Fotólise 07 (RAFOT)	5			1.29E-05	1.07E-06	2.23E-02	0.9775
10	Fotólise Independente – Todos	44	-	-	2.76E-05	4.20E-06	6.02E+00	0.9979
11	Fotólise Independente – Bispo Jr.(2005)	21	-	-	6.19E-05	2.36E-06	6.59E-02	0.9999
(m ²) ^{0.5} ·W ^{-0.5} ·s ⁻¹								
12	Fotólise independente – Bispo Jr. (2005)	21	-	-	2.13E-07	6.00E-08	-	0.9998
13	Fotólise RAFOTCAT – Bispo Jr. (2005)	26	1.0×10 ⁻⁵⁰	8.92E-06	1.50E-05	-	-	-
14	Fotólise RAFOTCAT – Bispo Jr. (2005)	14	1.0×10 ⁻⁵⁰	8.92E-06	2.40E-06	-	-	-

Os valores de constante 12 e 13 correspondem ao melhor ponto de operação, na faixa experimental estudada, determinado por **Bispo Jr. (2005)**, ou seja, uma concentração de

200 mg·L⁻¹ de ácido fórmico e uma vazão de 46 mL·s⁻¹. Vale a pena ressaltar que este estudo fora feito tendo como variáveis somente a concentração e a vazão de circulação.

Os valores de constante 11 e 12 foram obtidos com os mesmos pontos experimentais, sendo que os modelos utilizados eram equivalentes a Equação 5.1 com expoentes diferentes. Para o valor 11 foram utilizados l e n iguais a 1 (um) e para o valor 12 foram utilizados $l = 0$ e $n = 0.5$.

Tabela 5.10: Resultados para a constante de fotólise no RAFOT – área média do espaço anular.

Valor	Experimento	Nº Pontos	D_z	D_r	$k_{\text{rot}}(2)$	σ	SDQ	CC
			m ² /s	m ² /s	W ⁻¹ ·s ⁻¹	kg ² ·m ⁻⁶		
1	Fotólise RAFOT – Todos	63			4.16E-05	2.38E-06	1.29E+01	0.9974
2	Fotólise RAFOT – Bispo Jr.(2005)	12			2.80E-05	9.69E-07	3.29E-02	0.9895
3	Fotólise 01 (RAFOT)	12			6.78E-05	2.02E-06	4.40E-01	0.9898
4	Fotólise 02 (RAFOT)	8			3.63E-05	1.94E-06	2.11E-01	0.9877
5	Fotólise 03 (RAFOT)	10	1.0×10 ⁻⁵⁰	∞	3.06E-05	1.89E-06	3.77E-01	0.9869
6	Fotólise 04 (RAFOT)	6			2.98E-05	1.59E-06	3.00E-02	0.9873
7	Fotólise 05 (RAFOT)	5			1.98E-05	3.39E-07	5.69E-04	0.9991
8	Fotólise 06 (RAFOT)	5			2.52E-05	1.40E-06	1.20E-02	0.9932
9	Fotólise 07 (RAFOT)	5			1.82E-05	1.51E-06	2.23E-02	0.9775
10	Fotólise Independente – Todos	44	-	-	2.76E-05	4.20E-06	6.02E+00	0.9979
11	Fotólise Independente – Bispo Jr.(2005)	21	-	-	6.19E-05	2.36E-06	6.59E-02	0.9999
(m ²) ^{0.5} ·W ^{-0.5} ·s ⁻¹								
12	Fotólise independente – Bispo Jr. (2005)	21	-	-	2.13E-07	6.00E-08	-	0.9998
13	Fotólise RAFOTCAT – Bispo Jr. (2005)	26	1.0×10 ⁻⁵⁰	8.92E-06	1.50E-05	-	-	-
14	Fotólise RAFOTCAT – Bispo Jr. (2005)	14	1.0×10 ⁻⁵⁰	8.92E-06	2.40E-06	-	-	-

A comparação é proposta tão somente para que possa ser verificada a dispersão dos valores, considerando que naquele trabalho foi testada uma outra expressão para a cinética de fotólise que utilizava o fluxo radiante em lugar da dose. Os valores das constantes não podem ser rigorosamente comparados já que suas unidades são diferentes, pois, em **Bispo Jr. (2005)**, além de se utilizar a expressão da cinética somente com o fluxo ($l = 0$, pois não utilizava a área), o expoente na Equação 5.1 para o fluxo, n , era igual a 0,5.

Os 14 valores obtidos podem ser observados em um mesmo gráfico, mostrado na Figura 5.14, na qual devem ser considerados em dois grupos: do 1 ao 11 e outro do 12 ao 14.

Alguns testes de estimação foram realizados, neste cenário de modelo e simulador, para os parâmetros l e n , do modelo da taxa de fotólise, resultando sempre em valores próximos a 1 (um) sem melhoria significativa da qualidade do resultado (SDQ e CC).

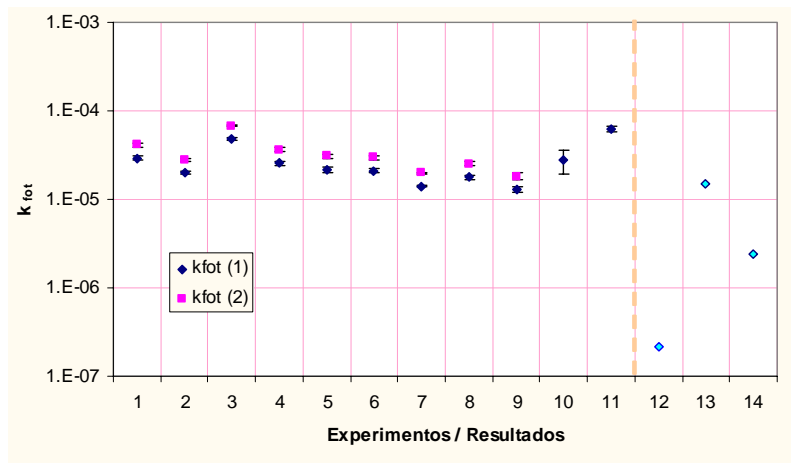


Figura 5.14: Valores da constante de fotólise do ácido fórmico obtidos por diferentes abordagens.

Para os 7 (sete) experimentos de fotólises realizados no presente trabalho, um estudo de correlação da constante obtida, $k_{fot}(1)$, com as principais variáveis, foi realizado e os resultados estão na Figura 5.15. Os gráficos de correlação para $k_{fot}(2)$ são muito semelhantes e não foram apresentados.

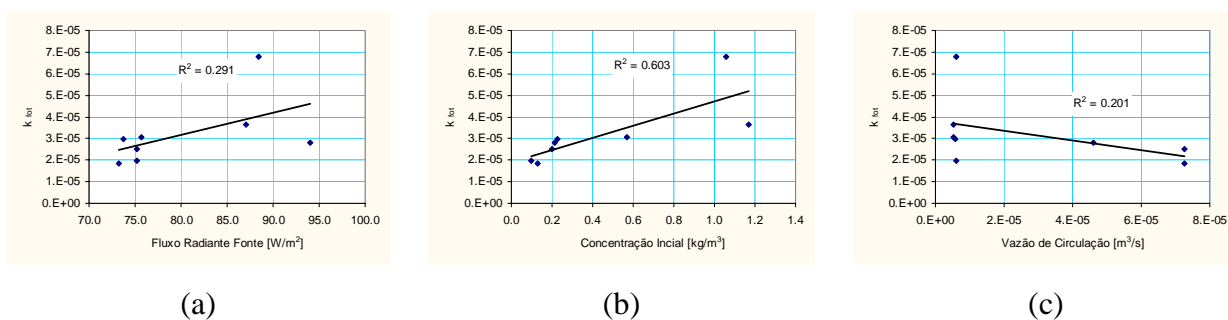


Figura 5.15: Correlação da k_{fot} com o fluxo radiante (a), concentração inicial (b) e com a vazão de circulação (c).

As correlações com o fluxo radiante e a vazão de circulação não foram apreciáveis (0,291 e 0,201 respectivamente), entretanto, uma fraca correlação da concentração inicial com o valor da constante pode ser observada (0,603).

As correlações entre pontos experimentais e estimados para os dois critérios de área são mostradas nos gráficos da Figura 5.16 na qual (a) corresponde a $k_{fot}(1)$ e (b) a $k_{fot}(2)$. Não houve nenhuma variação considerável no que diz respeito à correlação.

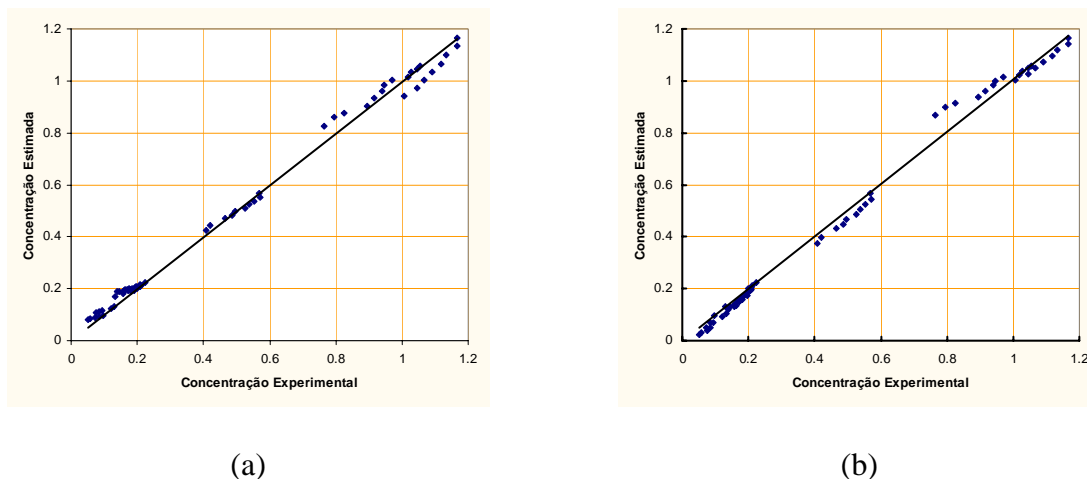


Figura 5.16: Correlação entre os pontos experimentais e os estimados para k_{fot} (1) (a) e k_{fot} (2) (b).

Para o experimento Fotólise 01 é mostrado o gráfico no qual são incluídos: os pontos experimentais, os pontos estimados pelo modelo, a linha contínua do modelo com a k_{fot} estimada somente com os dados do experimento em questão (utilizando a área média – k_{fot} (2)), uma linha que corresponde ao modelo com a k_{fot} estimada com todos os 63 pontos e uma com o modelo utilizado a k_{fot} estimada nos experimentos independentes. Ainda serão incluídas as linha de limites máximo e mínimo do modelo utilizando a k_{fot} estimada os dados dos experimentos independentes. A Figura 5.17 mostra os resultados para a Fotólise 01 em detalhes.

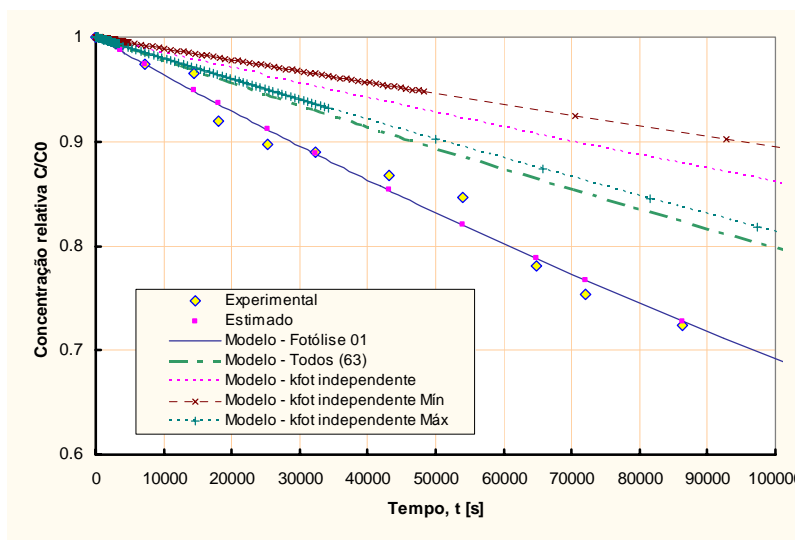


Figura 5.17: Resultados para a Fotólise 01.

A análise do gráfico da Figura 5.17 permite perceber que existe um desvio considerável entre o comportamento do modelo para a constante proveniente dos experimentos de fotólise independentes e aquela estimada com os dados do reator para um determinado experimento.

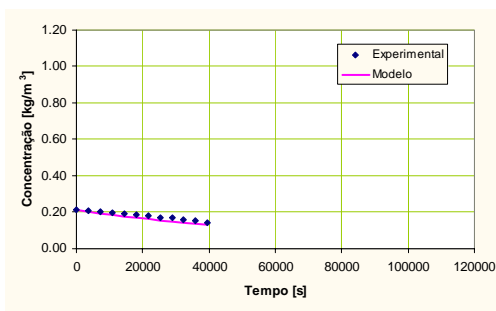
Este desvio pode ser atribuído aos efeitos de reflexão de luz ou dispersão do reagente, ainda não considerados. Essa questão será discutida no Capítulo 7. A curva de decomposição simulada com a constante estimada com todos os 63 dados disponíveis se aproxima bem mais daquela que é construída com a constante proveniente dos experimentos independentes.

Com o valor da constante estimado utilizando a expressão rigorosa para a área média, k_{fot} (2), foram construídos os gráficos dos oito experimentos considerados para a concentração relativa contra o tempo. Estes gráficos estão na Figura 5.18. A constante de fotólise considerada foi a estimada com todos os 63 pontos disponíveis.

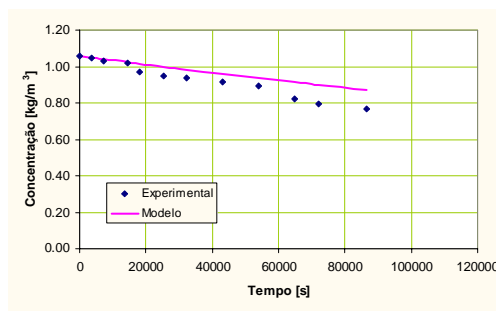
5.4 Conclusões Parciais

Os experimentos de fotólise independente serviram para consolidar a confiança na metodologia já testada por **Bispo Jr. (2005)**. A utilização dos expoentes, dos termos de área e de fluxo radiante, confere uma versatilidade muito grande ao modelo, pois a sensibilidade àqueles expoentes é imensa. Como se pretende buscar as influências da fluidodinâmica do reator pela contribuição de termos específicos (difusividade e coeficiente de transferência de massa), optou-se por manter estes expoentes (l e n) iguais a 1 (um). Mesmo quando estimados estes valores não se modificam significativamente.

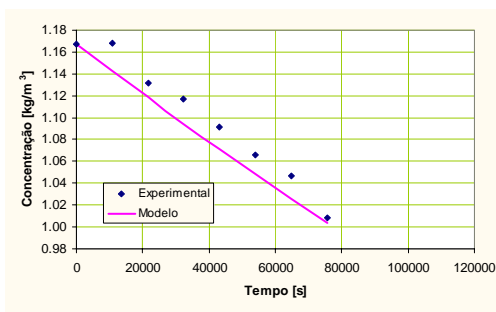
Os resultados obtidos indicam que a estratégia experimental geral pretendida é promissora. A estratégia de introduzir no simulador do reator parâmetros obtidos em experimentos independentes funcionou adequadamente. No futuro, para se avaliar o comportamento de um determinado poluente em um reator de fotólise e também, com alguma extensão, no reator fotocatalítico, será suficiente que sejam realizados experimentos de determinação do coeficiente de absortividade volumétrica de UV, κ (no comprimento de onda adequado), e de fotólise independente (fora do RAFOT) para a determinação da constante de fotólise (k_{fot}). Cabe ressaltar aqui que estes experimentos são mais simples que os experimentos dinâmicos realizados no RAFOT. Espera-se explicar a diferença existente entre o comportamento de degradação por fotólise no experimento em batelada com iluminação pelo topo (independente) e no experimento do reator anular introduzindo o termo de reflexão e os de dispersão.



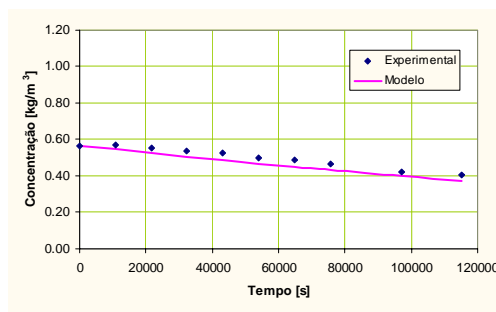
(a) Bispo Jr. (2005)



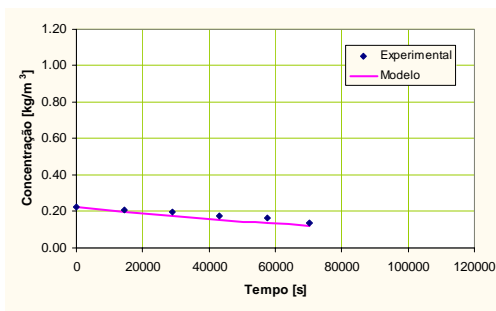
(b) Fotólise 01



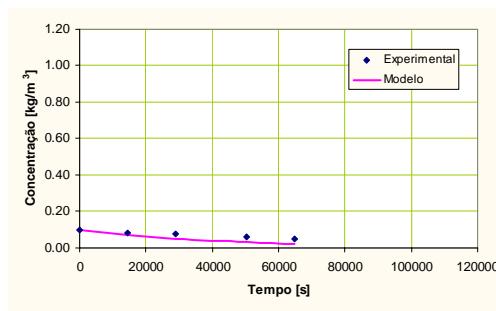
(c) Fotólise 02



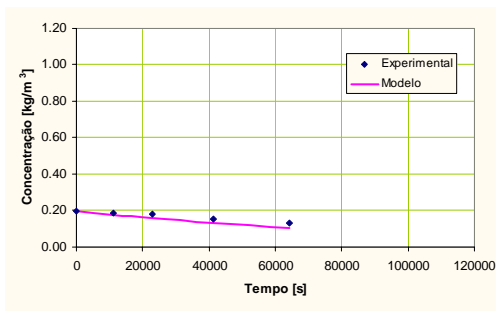
(d) Fotólise 03



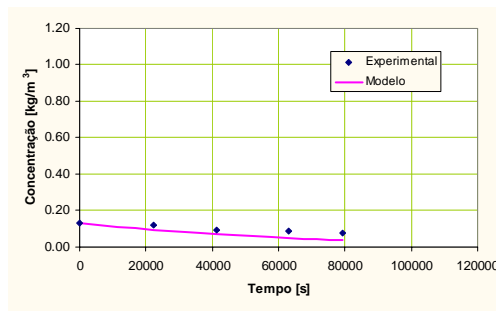
(e) Fotólise 04



(f) Fotólise 05



(g) Fotólise 06



(h) Fotólise 07

Figura 5.18: Gráficos de degradação do ácido fórmico por fotólise utilizando k_{for} (2) estimado com todos os 63 pontos experimentais.

Uma outra forma de se perceber as vantagens dos experimentos independentes é utilizar os valores de constantes obtidas com eles como uma boa estimativa inicial no procedimento de estimação do parâmetro com os dados do experimento mais complexo. Esta abordagem deu excelentes resultados neste trabalho, pois a constante estimada com os pontos do RAFOT representa melhor o sistema.

As modificações na expressão cinética do modelo de fotólise, introduzindo o conceito de dose (caracterizado pelo termo da área da seção irradiada), fazendo a taxa de reação ser proporcional à dose e não somente ao fluxo radiante e ainda a descrição da correta geometria de dispersão da luz (retangular ou cilíndrica), deram excelente resultado. Possibilitando a diminuição das diferenças entre o comportamento, no reator em batelada e no anular, previsto pelo conjunto de modelos utilizados.

A constante de fotólise que será utilizada nas próximas etapas é a de $2,76 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ que corresponde à estimada nos experimentos independentes de fotólise.

Foi verificado que a adição de ar durante a fotólise não altera significativamente os resultados. Este fato reforça que a fotólise, em soluções aquosas diluídas, ocorre sem dependência da concentração de oxigênio e não gera CO (Stefan in Parsons, 2004).

No modelo utilizado para o reator anular, referente aos experimentos realizados no RAFOT, a consideração da área média pela expressão correta não altera significativamente a qualidade dos resultados, a constante de fotólise estimada consegue absorver os efeitos do fator de área no cálculo da dose. O efeito da simplificação de se utilizar a área média no modelo da taxa de reação, e não a integral mais rigorosa do produto entre fluxo e área, será avaliado no Capítulo 7. A razão entre as constantes $k_{\text{fot}}(1)$ e $k_{\text{fot}}(2)$ corresponde na média a razão entre as área de fotocatalisador e a área média do espaço anular, ou seja, 1,417, significando que o efeito é linear na constante.

Apesar de existir uma fraca dependência da constante cinética com a concentração, assinalada pela correlação entre seu valor e o da concentração inicial em cada experimento, optou-se por utilizar um modelo cinético de primeira ordem em relação à concentração.

A degradação total do ácido do fórmico no RAFOT não foi significativamente alterada pela vazão de circulação, testada nos limites da faixa da bomba. A forma pela qual o sistema foi aerado não comprometeu a taxa de reação de degradação. Somente os efeitos cinéticos, de se realizar a reação em diferentes níveis de concentração, foram percebidos em termos de degradação.

6 Estudo da Fotocatálise

O estudo da fotocatalise do ácido fórmico em um reator anular dotado de lâmpada UV germicida, como base para o desenvolvimento para reatores voltados para o tratamento de efluentes, é o tema central desta tese de doutorado.

Neste capítulo serão descritos os experimentos de fotocatalise independente e aqueles realizados no RAFOTCAT. Os resultados serão discutidos com o foco no modelo cinético adotado para a fotocatalise, sua interface com a adsorção e sua introdução no modelo do reator.

6.1 Fotocatálise do ácido fórmico

O ácido fórmico já foi utilizado muitas vezes como molécula teste em reações de degradação fotocatalítica. No Capítulo 2, item 2.2.1.1, foi feito um levantamento de artigos nos quais o ácido fórmico foi escolhido como molécula teste. A escolha desta molécula para este trabalho foi devida aos seguintes aspectos:

- não são formados intermediários detectáveis em sua degradação por fotocatalise e por fotólise;
- a sua degradação é termodinamicamente possível, entretanto não é muito rápida;
- sua adsorção em TiO_2 é possível de ser medida;
- absorve radiação UV em solução e sofre degradação por fotólise;
- existem diversas técnicas analíticas para a sua determinação;
- não se oxida facilmente ao ar;
- é um composto representativo de diversos efluentes pois é considerado o último (antes de CO_2 e H_2O) intermediário formado na degradação de moléculas mais complexas.

Assim, no sistema estudado, o ácido fórmico se oxida e o oxigênio, proveniente do ar, se reduz à custa da energia eletroquímica produzida pela promoção de elétrons da banda de condução para a banda de valência do TiO_2 , resultando no sistema CO_2 e H_2O , conforme a

reação da Equação 1.4, Capítulo 1. A Figura 6.1 mostra um esquema no qual todos esses fenômenos estão representados, com as principais reações.

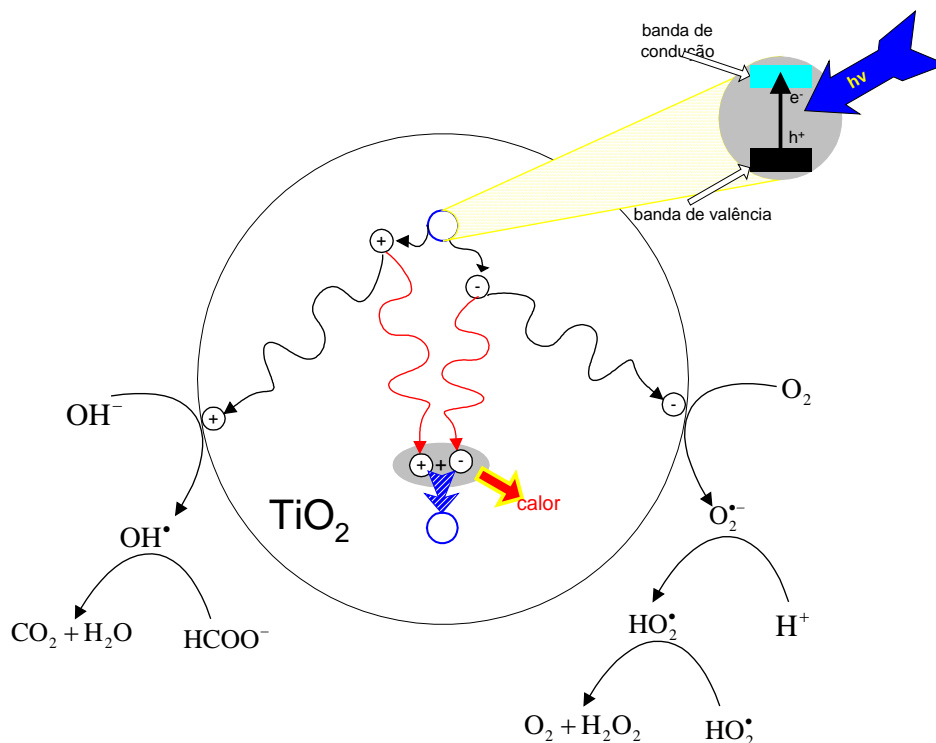


Figura 6.1: Esquema da fotocatalise do ácido fórmico.

6.2 Reações e Modelos de Fotocatálise

Turchi & Ollis (1990a) e Turchi & Ollis (1990b) reuniram um dos mais completos conjuntos de reações químicas na elaboração de um modelo para a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos em solução aquosa. Propuseram uma abordagem tipo Langmuir-Hinshelwood para a equação de taxa relacionando a adsorção e a taxa de degradação fotocatalítica. Admitiram que a reação de degradação ocorresse majoritariamente entre as espécies adsorvidas. Utilizaram o modelo de Langmuir-Hinshelwood para verificar mecanismos de inibição na degradação com espécies que disputam os sítios do TiO_2 .

Stafford *et al.* (1996) mostraram a importância do trabalho de Minero *et al.* (1992) que verificaram que as reações de degradação ocorrem também a uma distância equivalente a “algumas monocamadas” a partir da superfície do sólido, ou seja, com espécies não adsorvidas. Stafford *et al.* (1996) alertaram para a contradição de alguns artigos que afirmam que as espécies mais adsorvidas degradam mais rapidamente, em relação a outros que afirmam ao contrário.

No presente trabalho optou-se por uma abordagem mais simples considerando que a reação de degradação por fotocatalise ocorre predominantemente nas imediações da superfície do TiO_2 de forma que a espessura do filme formado sobre o sólido encerra todo este ambiente reacional.

6.3 *Fotocatálise Independente*

De forma similar a fotólise e com o objetivo de avaliar o modelo cinético de fotocatalise, com a inserção do fenômeno de adsorção e o acoplamento com o modelo de fotólise (reação simultânea), foram realizados experimentos de fotocatalise independentes do RAFOTCAT.

6.3.1 Metodologia

A montagem experimental confeccionada para os experimentos de catálise independente era constituída de um copo de Becker de 250 mL, com três suportes de vidro que mantinham suspensa a placa circular na face da qual o filme de TiO_2 foi depositado. A placa assim disposta dividia a solução em duas partes: uma acima da placa e outra abaixo desta. Um bastão magnético para agitação, colocado na seção inferior promovia, a homogeneização do sistema de forma que a concentração em todo o sistema (acima e abaixo da placa) foi considerada uniforme. A lâmpada foi posicionada acima do conjunto e uma máscara de cartolina negra, com abertura igual a da boca do Becker limitava a iluminação. A montagem é mostrada na Figura 6.2.

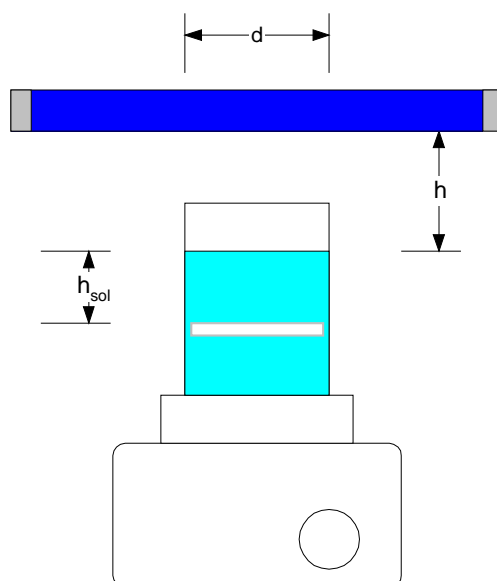


Figura 6.2: Montagem para os experimentos independentes de fotocatalise.

Para cada tempo foi realizado um experimento desde o início, sendo as alíquotas, para a determinação da concentração de ácido fórmico, retiradas somente no final. A regulagem da velocidade de agitação foi mantida, na medida do possível, a mesma em todos os experimentos. A agitação ajudava também a dispersar e dissolver o oxigênio do ar borbulhado na parte de baixo da placa com o TiO_2 . O ar antes de ser borbulhado na solução era lavado em solução de hidróxido de bário (retenção de CO_2) e depois em água, o que servia também para saturar o ar de água.

6.3.2 Resultados

Os dados experimentais utilizados originalmente para a obtenção da constante de fotocatalise independente foram os publicados por **Bispo Jr. (2005)**, que estão na Tabela 6.1, totalizando 26 pontos experimentais. Estes dados foram obtidos com h_{sol} igual a 4,0 cm e a distância da superfície da solução até a lâmpada, h , de 8,0 cm.

Tabela 6.1: Dados experimentais para fotocatalise independente de Bispo Jr. (2005)

C_A^0	I_{fonte}	t	$C_A(t)$
$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	min	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
0.290	12.73	0.00001	0.290
0.290	12.73	60	0.279
0.290	12.73	120	0.260
0.290	12.73	180	0.239
0.290	12.73	240	0.220
0.290	12.73	300	0.201
0.290	12.73	360	0.180
0.290	12.73	420	0.158
0.642	11.45	0.00001	0.642
0.642	11.45	60	0.633
0.642	11.45	120	0.610
0.642	11.45	180	0.596
0.642	11.45	240	0.574
0.642	11.45	300	0.556
0.642	11.45	360	0.528
0.642	11.45	420	0.513
0.642	11.45	480	0.484
0.981	11.45	0.00001	0.981
0.981	11.45	60	0.970
0.981	11.45	120	0.920
0.981	11.45	180	0.907
0.981	11.45	240	0.875
0.981	11.45	300	0.862
0.981	11.45	360	0.837
0.981	11.45	420	0.831
0.981	11.45	480	0.807

Um outro conjunto de dados foi obtido neste trabalho, acrescentando mais 5 pontos, conforme a Tabela 6.2. Esses experimentos foram realizados com h_{sol} igual a 1,0 cm e a distância da superfície da solução até a lâmpada, h , de 6,0 cm. Entretanto, esses dados foram utilizados somente para validação do modelo e da constante estimada.

Tabela 6.2: Dados experimentais de fotocatalise independente para validação.

C_A^0	I_{fonte}	t	$C_A(t)$
kg·m ⁻³	mW·cm ⁻²	min	kg·m ⁻³
0.191	21.5	0.00001	0.191
0.191	21.5	60	0.154
0.191	21.5	120	0.130
0.191	21.5	240	0.080
0.191	21.5	480	0.030

O modelo utilizado foi baseado nos modelos tipo Langmuir-Hinshelwood com a incorporação da área irradiada (S_{cat}) para o cálculo da dose superficial no filme de fotocatalisador. A Equação 6.1 representa o modelo para a fotocatalise utilizado neste trabalho, para k_{fotcat} sendo a constante cinética de fotocatalise..

$$r_{fotcat} = k_{fotcat} \cdot I_{scat}^n \cdot S_{cat}^p \cdot \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \quad \text{Equação 6.1}$$

Os expoentes n e p foram considerados iguais a 1 (um). A constante de adsorção, K_A , já foi obtida anteriormente, em experimentos independentes, no Capítulo 4. O valor do fluxo radiante que atinge a superfície de TiO₂, após atravessar a solução é representado por I_{scat} .

Na estimação da constante de fotocatalise inexoravelmente a reação de fotólise deverá ser considerada. Desta forma, a taxa de desaparecimento do ácido fórmico da solução é composta por duas parcelas, conforme a Equação 6.2.

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_{fot} + r_{fotcat} \quad \text{Equação 6.2}$$

Substituindo as Equações 5.22 e 6.1 na Equação 6.2 obtém-se a Equação 6.3.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{fot} \cdot \bar{I} \cdot \bar{S} \cdot C_A + k_{fotcat} \cdot I_{scat} \cdot S_{cat} \cdot \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \quad \text{Equação 6.3}$$

Como se trata de um volume acima da placa que corresponde a um cilindro com eixo ortogonal e que a placa está justa dentro do copo de Becker é possível considerar que $\bar{S} = S_{cat}$. Os valores de \bar{I} e I_{scat} foram calculados com as Equações 3.34 e 3.32, respectivamente, ambas para geometria retangular.

O processo de estimação foi realizado com o pacote ESTIMA com a rotina DASSL para a integração numérica da Equação 6.3, com a condição inicial apresentada na Equação 6.4. As variáveis independentes consideradas nesse contexto foram: altura da lâmpada a partir da superfície da solução (h_{ar}), altura de solução acima da placa até a superfície (h_{sol}), tempo de irradiação (t), concentração inicial de ácido fórmico (C_A^0), área transversal ao fluxo de fótons do volume irradiado (\bar{S}), área da superfície do filme de fotocatalisador (S_{cat}) e o fluxo radiante médio na fonte ($I_0 = \overline{I_{fonte}}$). A variável dependente medida foi a concentração de ácido fórmico no sistema ($C_A(t)$).

$$C_A \Big|_{t=0} = C_A^0 \quad \text{Equação 6.4}$$

No processo de estimação foi utilizada a constante de fotólise (k_{fot}) relatada no Capítulo 5, obtida dos experimentos independentes, que é igual a $2,76 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($9,93 \times 10^{-2} \text{ W}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e a constante de adsorção (K_{ads}) relatada no Capítulo 4, sendo estimada a constante de fotocatalise (k_{fotcat}). Os resultados para a estimação utilizando os 26 pontos experimentais disponíveis do trabalho de **Bispo Jr. (2005)** estão na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Resultados para a constante de fotocatalise dos experimentos independentes.

	Valor	Unidade	σ	SDQ	CC
k_{fotcat}	$3,721 \times 10^{-2}$	$\text{W}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$0,490 \times 10^{-2}$	$1,487 \times 10^{+1}$	0,9982
k_{fotcat}	$6,202 \times 10^{-3}$	$\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,082 \times 10^{-3}$	-	-

A correlação dos resultados obtidos, nas três faixas de concentração dos experimentos realizados, pode ser observada na Figura 6.3. São observados pequenos desvios na faixa de concentração mais baixa.

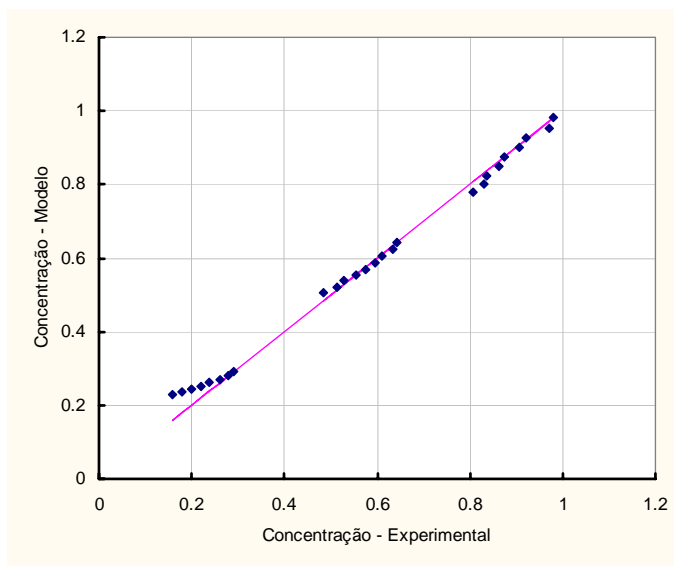


Figura 6.3: Gráfico de correlação dos resultados da fotocatalise independente.

Os gráficos para as concentrações iniciais de 0,290, 0,642 e 0,981 kg·m⁻³ são apresentados nas Figuras 6.4, 6.5 e 6.6 respectivamente.

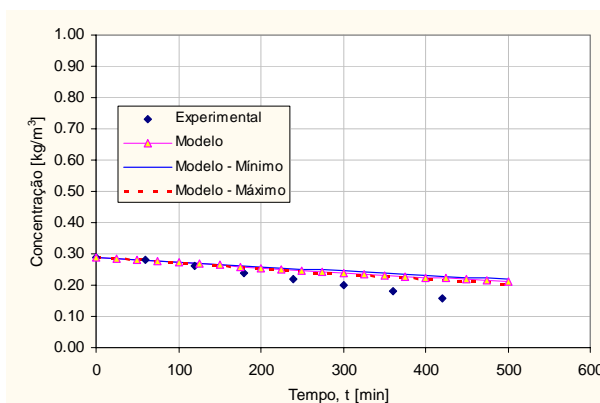


Figura 6.4: Resultados do modelo empregado na fotocatalise com $C_A^0 = 0,290 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

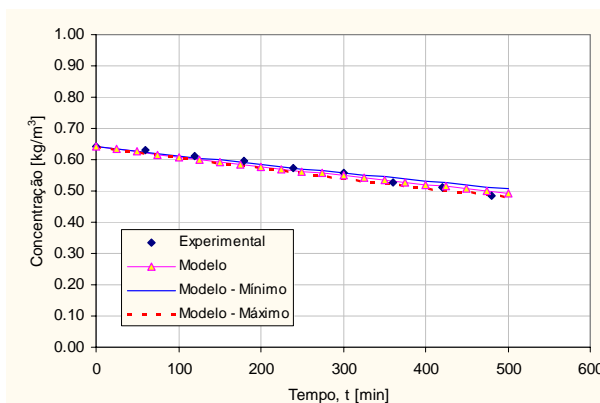


Figura 6.5: Resultados do modelo empregado na fotocatalise com $C_A^0 = 0,642 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

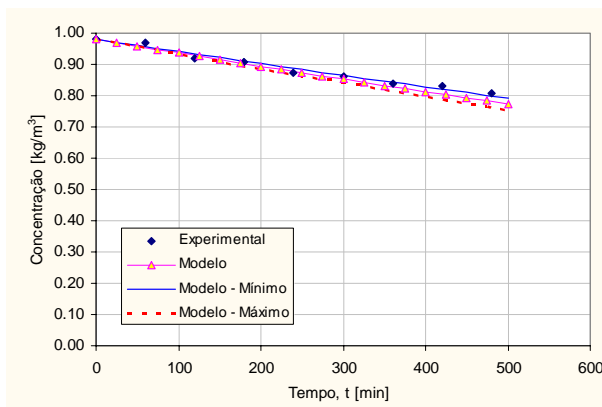


Figura 6.6: Resultados do modelo empregado na fotocatalise com $C_A^0 = 0,981 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Nesses gráficos foram também mostrados os limites máximo e mínimo do intervalo de confiança do modelo em função do intervalo da constante de fotocatalise estimada.

O experimento realizado no presente trabalho foi utilizado para validar os valores das constantes utilizadas e seu desempenho conjunto. A faixa de concentração foi mais baixa e o fluxo radiante mais elevado (foi utilizada uma lâmpada nova). A lâmina de solução foi bem menor (1/4 da anterior) e a distância entre a lâmpada e a solução também foi menor. O resultado da utilização do simulador para as condições desse experimento é apresentado na Figura 6.7.

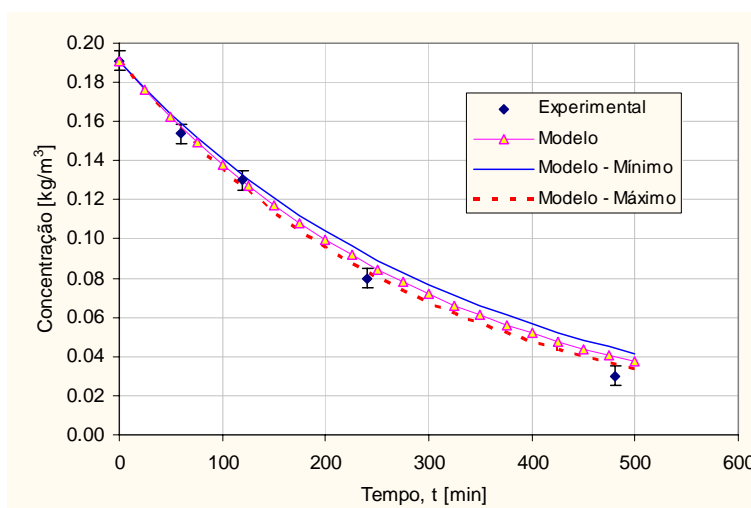


Figura 6.7: Resultados de validação do conjunto de modelos e simulador utilizados nos experimentos de fotocatalise independente.

A representação obtida foi de qualidade muito boa, considerando o número de parâmetros utilizados nesta fase que já foram de outros experimentos (experimentos independentes).

6.4 Fotocatálise no RAFOTCAT

Em resumo as características do reator de fotocatalise utilizado, o RAFOTCAT, são:

- reator anular;
- operado em bateladas com circulação em circuito fechado, com um tanque de mistura;
- provido de aeração;
- iluminado pelo centro com uma lâmpada germicida (254 nm) de 15 W, sendo que a luz faz o percurso: quartzo – solução – catalisador;
- o fotocatalisador é o TiO_2 e é empregado na forma de filme que recobre a parte interna da parede externa do reator;
- possui flanges de alimentação com câmaras de mistura recheada de anéis de Pall na entrada e vazia na saída;
- possui um aerador externo ao reator, a jusante do reator e a montante do vaso de mistura, de forma que o reator é realmente bifásico (sólido e líquido);
- está montado em um circuito fechado com a vazão de recirculação estabelecida e com um vaso de mistura que é considerado perfeitamente misturado.

Nesta etapa foram reunidos todos os fenômenos envolvidos na fotocatalise, sendo avaliados experimentalmente e seus respectivos modelos foram finalmente utilizados em conjunto. Para tal avaliação algumas hipóteses adicionais foram consideradas válidas:

- a absorvidade da solução, em relação a luz UV, não é alterada significativamente pelos produtos de reação (principalmente o CO_2);
- a dinâmica correspondente ao volume contido nas tubulações que conectam os componentes do sistema pode ser desprezada, pois constitui menos de 10% do volume total do sistema;
- as amostras tomadas em seqüência, a partir do vaso de mistura, não afetaram os resultados significativamente, pois não chegaram a 10% do volume total inicial do sistema.

6.4.1 Metodologia

O reator utilizado para estes experimentos foi o RAFOTCAT, descrito no Capítulo 2. O reator em questão foi utilizado no circuito montado para a reação e também descrito no Capítulo 2. Nos experimentos foram propositalmente variadas as vazões e concentrações iniciais. O fluxo radiante das lâmpadas foi acompanhado com medidas antes e depois de cada experimento, conforme a técnica descrita no Capítulo 3, item 3.2.4.3. Os experimentos foram conduzidos dentro de uma faixa de temperatura de 24 a 31 °C, de forma que não foram considerados efeitos térmicos.

As principais variáveis de cada experimento podem ser vistas na Tabela 6.4. Com a exceção do experimento Fotocatálise 09, todos foram utilizados nos procedimentos de estimação de parâmetros. O experimento Fotocatálise 09 foi conduzido de forma diferente e reservado para a validação do modelo. Neste último experimento, a lâmpada UV foi mantida 25% do tempo ligada e 75% do tempo desligada. Para um ciclo de 8 minutos, 2 minutos a lâmpada esteve ligada e nos outros 6 minutos desligada.

Tabela 6.4: Variáveis dos experimentos de fotocatalise no RAFOTCAT.

Experimento	C_A^0 kg/m ³	Vazão, Q m ³ /s	V_{sist} m ³	I_{fonte} W/m ²	Nº de pontos	Obs.
Fotocatálise 01	0.201	7.68×10^{-5}	6.00×10^{-3}	174.60	7	
Fotocatálise 02	0.117	7.53×10^{-5}	6.00×10^{-3}	154.97	6	
Fotocatálise 03	0.198	4.71×10^{-5}	6.00×10^{-3}	140.90	6	
Fotocatálise 04	0.235	1.93×10^{-6}	6.00×10^{-3}	140.00	9	
Fotocatálise 05	0.936	5.23×10^{-6}	6.00×10^{-3}	138.00	3	
Fotocatálise 06	1.080	4.54×10^{-6}	6.00×10^{-3}	138.00	12	
Fotocatálise 07	0.940	7.65×10^{-5}	6.00×10^{-3}	138.20	8	
Fotocatálise 08	0.960	2.02×10^{-5}	5.80×10^{-3}	136.40	8	
Fotocatálise 09	0.987	2.38×10^{-5}	6.00×10^{-3}	134.60	7	Intermitente (0.25L/0.75D)

6.4.2 Resultados e discussão

Os resultados experimentais para a concentração de ácido fórmico, com o decorrer do tempo, estão na Tabela 6.5. Os valores correspondem a concentração no vaso de mistura.

Tabela 6.5: Resultados experimentais para a fotocatalise no RAFOTCAT.

Experimento	t [s]	$C_A(t)$ [kg/m ³]	Experimento	t [s]	$C_A(t)$ [kg/m ³]
Fotocatálise 01	0	0.201	Fotocatálise 06	0	1.073
	7200	0.177		11100	1.038
	18000	0.160		21600	1.001
	46800	0.069		32400	0.932
	59700	0.053		43200	0.888
	81900	0.021		54000	0.862
	96300	0.022		64800	0.832
Fotocatálise 02	0	0.117		75600	0.786
	3600	0.108		86400	0.711
	14400	0.093		97200	0.672
	21600	0.070		108000	0.628
	32400	0.063	111600	0.628	
	47400	0.049	0	0.935	
Fotocatálise 03	0	0.194	12600	0.832	
	10800	0.151	25200	0.745	
	18000	0.121	36000	0.669	
	38400	0.058	47100	0.603	
	48000	0.035	72000	0.466	
	65700	0.018	86700	0.383	
Fotocatálise 04	0	0.230	108600	0.283	
	7200	0.198	0	0.952	
	14400	0.150	10800	0.902	
	21600	0.129	21600	0.833	
	28800	0.078	32400	0.692	
	51600	0.050	43200	0.633	
	66600	0.033	54000	0.579	
	81000	0.026	65400	0.521	
92400	0.020	87600	0.393		
Fotocatálise 05	0	0.931	0	0.987	
	7200	0.914	16560	0.966	
	10800	0.893	30960	0.865	
Fotocatálise 09			45360	0.820	
			66420	0.772	
			81120	0.667	
			120540	0.526	

Uma visão geral dos resultados dos experimentos de fotocatalise na faixa de concentração de ácido fórmico de 0,100 a 0,200 kg·m⁻³ (100 a 200 mg·L⁻¹) pode ser observada na Figura 6.8. Na Figura 6.9 estão os resultados dos experimentos de fotocatalise com concentrações iniciais em torno de 1,000 kg·m⁻³ (1000 mg·L⁻¹). Na Figura 6.10, estão combinados os dados dos experimentos Fotocatálise 01 até 08, com a escala de concentração normalizada em relação à concentração inicial em cada experimento.

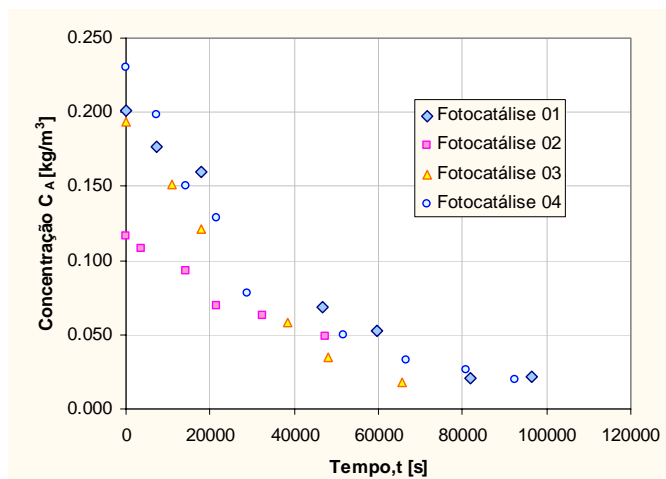


Figura 6.8: Resultados dos experimentos de fotocatalise no RAFOTCAT com concentração de 0,100 a 0,200 kg·m⁻³.

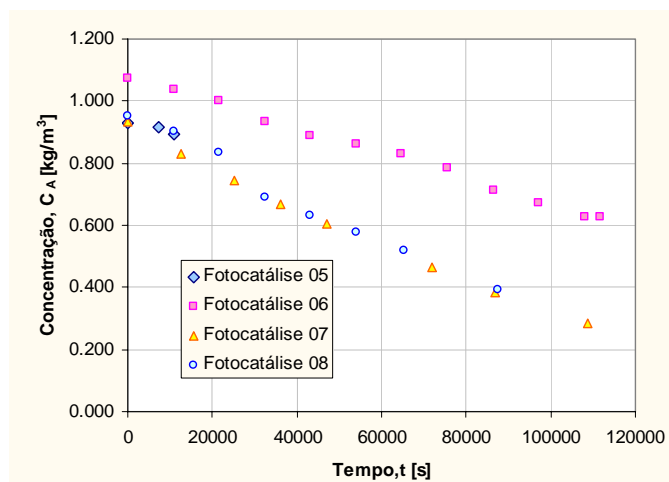


Figura 6.9: Resultados dos experimentos de fotocatalise no RAFOTCAT com concentração em torno 1,000 kg·m⁻³.

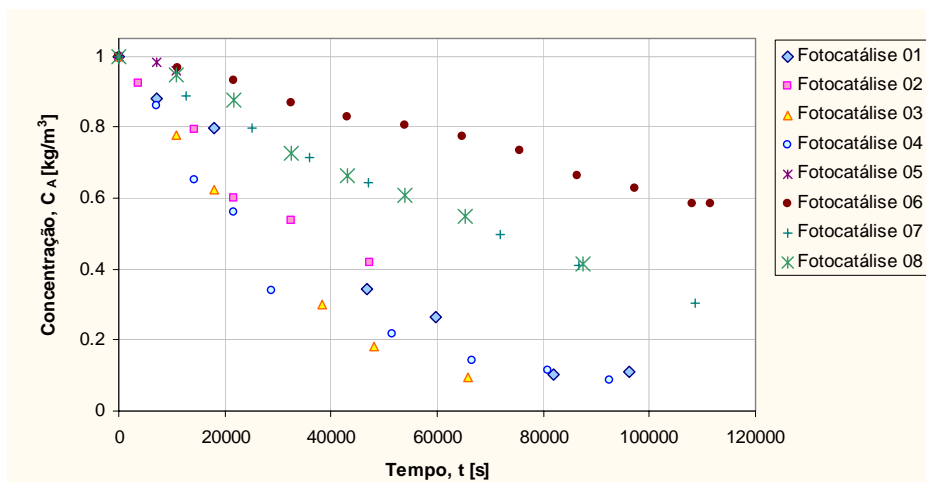


Figura 6.10: Resultados de todos os experimentos de fotocatalise no RAFOTCAT.

6.4.2.1 Estimação dos parâmetros de transporte de massa

Dando continuidade a estratégia de utilizar os parâmetros já estimados em outras etapas, serão aqueles constantes na Tabela 6.6 os valores dos parâmetros utilizados para a estimação dos parâmetros de transporte de massa no RAFOTCAT.

Tabela 6.6: Valores dos parâmetros utilizados na estimação dos parâmetros de transporte de massa.

Parâmetro	Valor	Unidade	Origem
k_{fol}	2.76×10^{-5}	$\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Capítulo 5 - todos os experimentos independentes
k_{folcat}	6.202×10^{-3}	$\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Capítulo 6 - todos experimentos independentes
K_A	8.79×10^{-2}	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	Capítulo 4 - adsorção em filme todos os dois conjuntos

O modelo cinético correspondente a taxa de degradação do ácido fórmico é uma combinação da taxa de degradação por fotólise no espaço anular e da de degradação por fotocatalise no filme de TiO_2 . A expressão da taxa de fotólise utilizada foi a Equação 5.9, considerada para o espaço anular. Para a taxa de fotocatalise foi utilizada a expressão da Equação 6.5.

$$r_{\text{folcat}} = k_{\text{folcat}} \cdot I_{\text{scat}}^n \cdot S_{\text{cat}}^p \cdot \frac{K_A \cdot C_A \Big|_{r=r_c}}{1 + K_A \cdot C_A \Big|_{r=r_c}} \quad \text{Equação 6.5}$$

A Equação 6.5 foi considerada no balanço no filme de TiO_2 . A obtenção do modelo do reator de fotocatalise, RAFOTCAT, está detalhada no Anexo C e será discutida no Capítulo 7.

A estimação dos parâmetros foi conduzida da seguinte forma, a saber: foram primeiramente estimados os parâmetros de transporte de massa para cada um dos oito experimentos; em seguida foi estimada um conjunto de parâmetros utilizando os 59 pontos experimentais simultaneamente. Os resultados estão resumidos na Tabela 6.7. Cada ponto experimental corresponde a 5 (cinco) variáveis de entrada (independentes: t , Q , V , C^0 , I_0) e uma variável de saída (dependente: $C(t)$). Devido à relação não linear entre os parâmetros K_{film} e D_r , um valor igual a $1,00 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ foi fixado para K_{film} após alguns testes iniciais do procedimento de estimação. Nesta etapa do trabalho as difusividades nas direções r e z foram consideradas iguais, de forma que somente um parâmetro foi estimado.

Os valores estimados para D_r e D_z obtidos pela integração simultânea com a estimação do modelo apresentado nas Equações de 6.6 até 6.15, utilizando o método discretização, na

direção r , com ajuste de polinômios de segundo grau, conforme descrito no Capítulo 7, sendo a Equação 5.9 aquela utilizada para a taxa de fotólise, r_{fot} , e a Equação 6.5 a utilizada para a taxa de fotocatalise, r_{fotcat} . Foram utilizados 80 elementos na direção z e um perfil parabólico de concentração na direção r . O sistema de equações formado foi integrado no tempo utilizando a rotina DASSL.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_z \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_z \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + D_r \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - r_{fot} \quad \text{Equação 6.6}$$

$$C_A|_{t=0} = C_A^0 \quad \forall z, r \quad \text{Equação 6.7}$$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=r_i} = 0 \quad \forall z, t \quad \text{Equação 6.8}$$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 0 \quad \forall z, t \quad \text{Equação 6.9}$$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad \forall r, t \quad \text{Equação 6.10}$$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad \forall r, t \quad \text{Equação 6.11}$$

$$\frac{dC_A^*}{dt} = K_{film} \cdot (C_A|_{r=r_c} - C_A^*) - r_{fotcat} \quad \text{Equação 6.12}$$

$$D_r \cdot \left. \frac{dC_A^*}{dt} \right|_{r=r_c} = K_{film} \cdot (C_A|_{r=r_c} - C_A^*) \quad \text{Equação 6.13}$$

$$\frac{dC_A^{VM}}{dt} = \frac{Q}{V_{sist}} \cdot (C_A|_{z=L} - C_A^{VM}) \quad \text{Equação 6.14}$$

$$C_A^{VM}|_{t=0} = C_A^0 \quad \text{Equação 6.15}$$

A Equação 6.6 corresponde ao balanço de fluxos mássicos no espaço anular do RAFOTCAT, a Equação 6.12 ao balanço no filme de TiO_2 e a Equação 6.14 ao balanço no vaso de mistura do sistema de circulação.

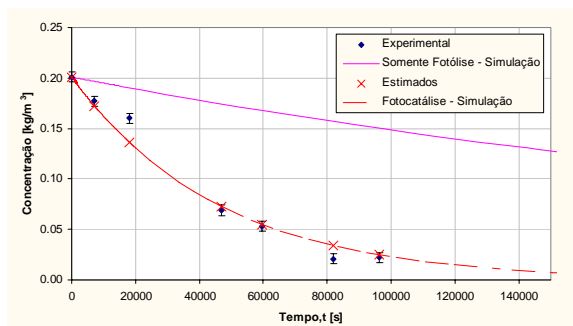
Tabela 6.7: Resultados da estimação dos parâmetros de transporte de massa no RAFOTCAT.

Experimento	C_A^0 kg/m ³	Vazão, Q m ³ /s	V_{sist} m ³	I_{fonte} W/m ²	$D_r = D_z$ m ² /s	σ	SDQ kg ² /m ⁶	CC	K_{film} 1/s
Fotocatálise 01	0.201	7.68×10^{-5}	6.00×10^{-3}	174.60	4.79×10^{-8}	4.42×10^{-9}	1.54	0.9920	1.00×10^{-2}
Fotocatálise 02	0.117	7.53×10^{-5}	6.00×10^{-3}	154.97	4.14×10^{-8}	2.99×10^{-9}	0.0153	0.9895	1.00×10^{-2}
Fotocatálise 03	0.198	4.71×10^{-5}	6.00×10^{-3}	140.90	8.59×10^{-8}	5.93×10^{-9}	0.0711	0.9956	1.00×10^{-2}
Fotocatálise 04	0.235	1.93×10^{-6}	6.00×10^{-3}	140.00	8.73×10^{-8}	4.72×10^{-9}	0.125	0.9938	1.00×10^{-2}
Fotocatálise 05	0.936	5.23×10^{-6}	6.00×10^{-3}	138.00	1.01×10^{-8}	1.42×10^{-9}	0.00941	0.9694	1.00×10^{-2}
Fotocatálise 06	1.080	4.54×10^{-6}	6.00×10^{-3}	138.00	1.36×10^{-8}	3.86×10^{-10}	0.903	0.9942	1.00×10^{-2}
Fotocatálise 07	0.940	7.65×10^{-5}	6.00×10^{-3}	138.20	3.07×10^{-8}	7.07×10^{-10}	0.354	0.9982	1.00×10^{-2}
Fotocatálise 08	0.960	2.02×10^{-5}	5.80×10^{-3}	136.40	2.81×10^{-8}	1.19×10^{-9}	1.02	0.9937	1.00×10^{-2}
Todos (01 até 08)					2.05×10^{-8}	1.23×10^{-9}	62.3	0.9835	

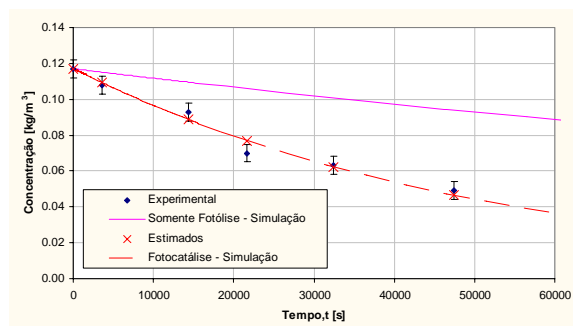
Os gráficos dos resultados correspondentes aos oito experimentos podem ser vistos na Figura 6.11, nos quais foram incluídas, como referência, as curvas de degradação correspondente à fotólise nas mesmas condições. A contribuição da fotólise é mais pronunciada nas concentrações mais baixas. Na simulação da fotocatalise o termo da fotólise no espaço anular esteve sempre presente.

A correspondência entre o modelo e os resultados experimentais foi muito boa, considerando o ajuste de somente dois parâmetros neste caso. Um parâmetro, o coeficiente de transferência de massa do filme, foi ajustado e o outro, o coeficiente de difusão do ácido fórmico, foi estimado. O coeficiente de difusão do ácido fórmico foi inicialmente considerado o mesmo nas direções r e z de forma que $D_r = D_z$.

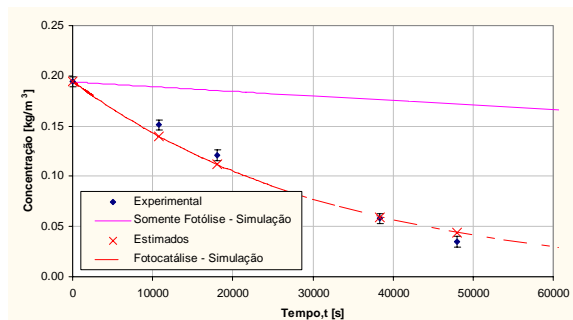
Em termos de degradação, na faixa mais baixa de concentração $0,20 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, no experimento Fotocatálise 04 foi atingido um valor de cerca de 90% de degradação em 25,7 h. Na faixa de concentração mais elevada, $1,00 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, no experimento Fotocatálise 07, um valor de 70% foi atingido em 30,2 h.



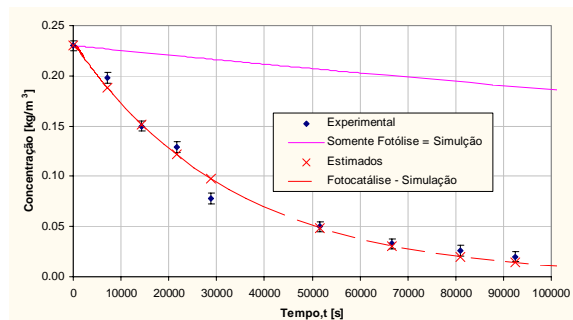
(a) Fotocatálise 01



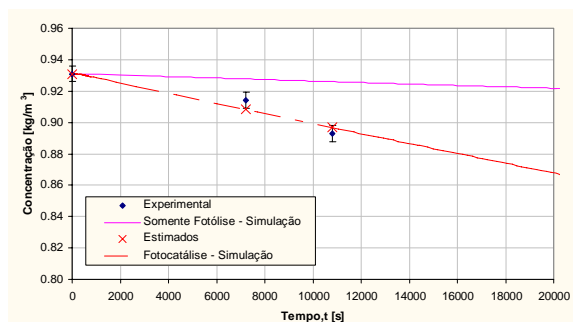
(b) Fotocatálise 02



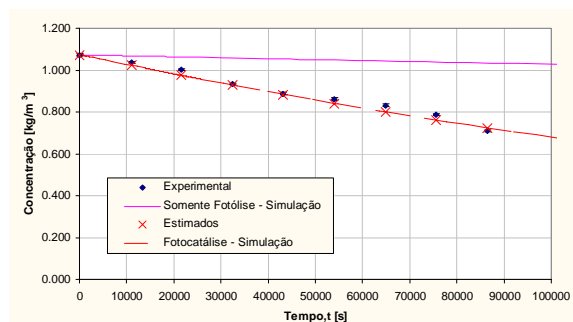
(c) Fotocatálise 03



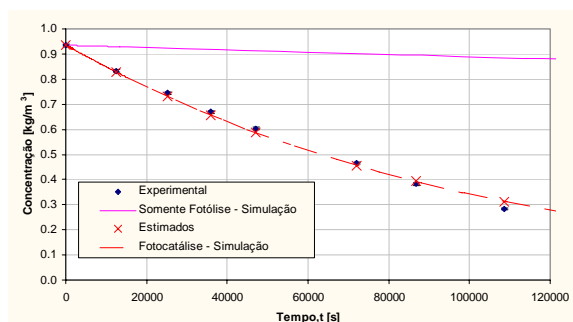
(d) Fotocatálise 04



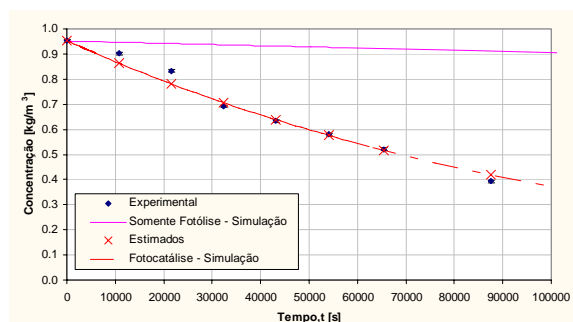
(e) Fotocatálise 05



(f) Fotocatálise 06



(g) Fotocatálise 07



(h) Fotocatálise 08

Figura 6.11: Resultados dos experimentos de fotocatalise para a estimacao dos parametros de transporte de massa.

Para o parâmetro estimado em conjunto com todos os 59 pontos experimentais, o gráfico de correlação apresentado na Figura 6.12 foi construído.

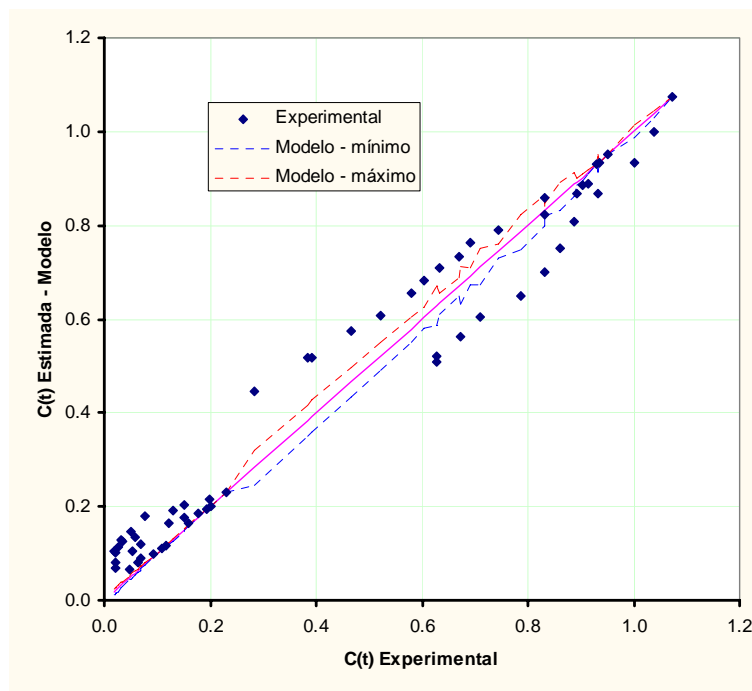


Figura 6.12: Correlação entre os pontos experimentais e os estimados em relação a estimação do coeficiente de difusão do ácido fórmico no RAFOTCAT.

De uma forma geral o modelo apresenta uma dispersão apreciável dos resultados ao longo da reta da Figura 6.12, sendo que a dispersão é mais significativa para valores de concentração obtidos com o decorrer do experimento, maiores valores de t implicando menores valores de concentração, pois se trata de um estudo de degradação. Em torno de $1,0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e de $0,20 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, a dispersão é menor, pois estes eram valores iniciais das concentrações nos experimentos realizados.

Uma outra avaliação correspondente aos resultados obtidos com a estimação usando simultaneamente todos os pontos é a análise de correlação com as variáveis independentes apresentada na Tabela 6.8.

Tabela 6.8: Correlação dos resultados estimados com as variáveis independentes.

Variável Independente	Correlação
t	0.7352
Q	-0.2382
C_A^0	0.6961
I_0	-0.3950
V_{sist}	-0.1876

A maior correlação em módulo, como já mencionado, foi com o tempo decorrido no experimento. A segunda maior com o valor da concentração inicial.

Uma avaliação em particular, representativa de todos os experimentos, foi realizada para o experimento Fotocatálise 01. Esta avaliação, mostrada na Figura 6.13, foi realizada pela comparação das curvas de valores máximos e mínimos do modelo com o coeficiente de difusão do ácido fórmico estimado para este experimento, com a curva simulada correspondente ao valor de coeficiente de difusão obtido com a estimação simultânea com todos os 59 pontos disponíveis.

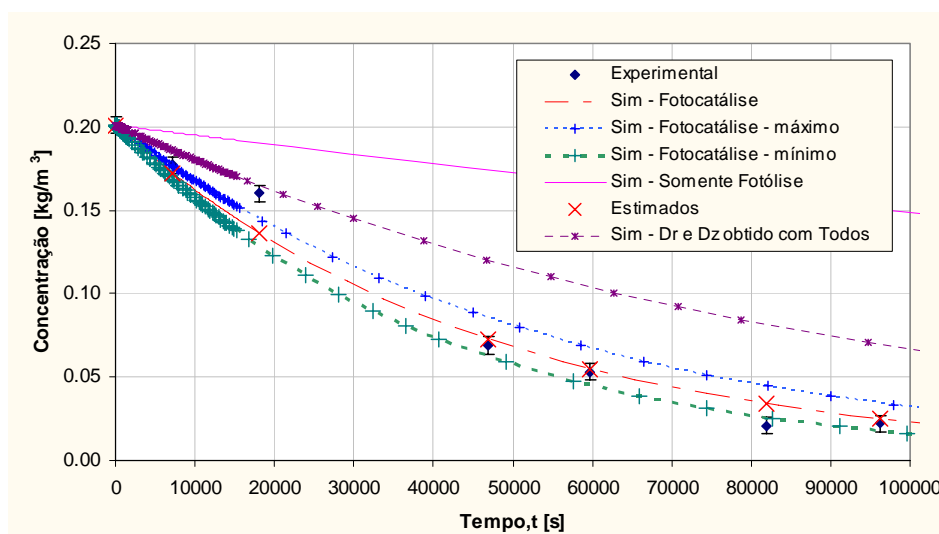


Figura 6.13: Avaliação do coeficiente de difusão do ácido fórmico para a Fotocatálise 01.

A diferença entre o valor geral do coeficiente de difusão, obtido com todos os dados, e o específico, obtido com os dados de um determinado experimento, observado na Figura 6.13, mostra que o modelo, ou o conjunto de modelos, ainda não incorporam todo o comportamento experimental.

Para explicar esta diferença, muitas hipóteses adicionais podem ser evocadas, entretanto nem todos os recursos dos modelos implementados foram utilizados. Neste sentido, algumas considerações e esforços de estimação de parâmetros ainda podem ser realizados.

A vazão é a variável fenomenologicamente mais relacionada ao coeficiente de difusão estimado e ao coeficiente de transporte no filme ajustado. Diferentes valores de vazão poderiam corresponder as diferentes resistências ao transporte na direção r e as diferentes dispersões na direção z , simultaneamente. A forma que o modelo foi utilizado até esta etapa do trabalho não prevê este relacionamento direto entre vazão e coeficiente de difusão em ambas as direções.

Se for construído um gráfico do coeficiente de difusão obtido *versus* a vazão experimental, uma interessante observação pode ser feita, conforme mostrado na Figura 6.14. A linha tracejada colocada na Figura 6.14 serve apenas para orientação.

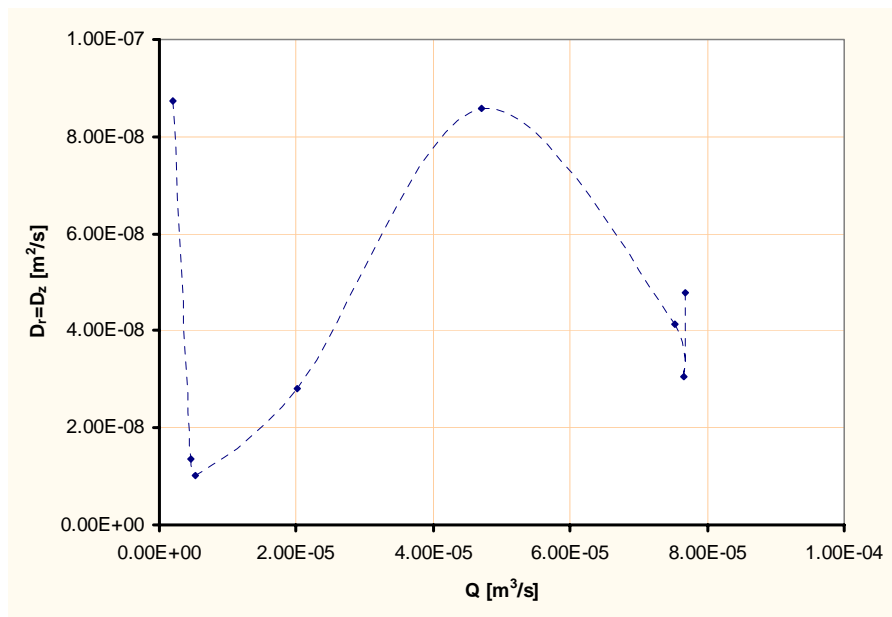


Figura 6.14: Relação entre o coeficiente de difusão do ácido fórmico e a vazão.

O que se verifica na Figura 6.14 é que existe claramente uma modificação no comportamento do sistema com a vazão utilizada.

Estes aspectos serão oportunamente estudados no Capítulo 7 na tentativa de validar as propostas iniciais e mostrar a abrangência do conjunto formado pelos modelos no simulador construído.

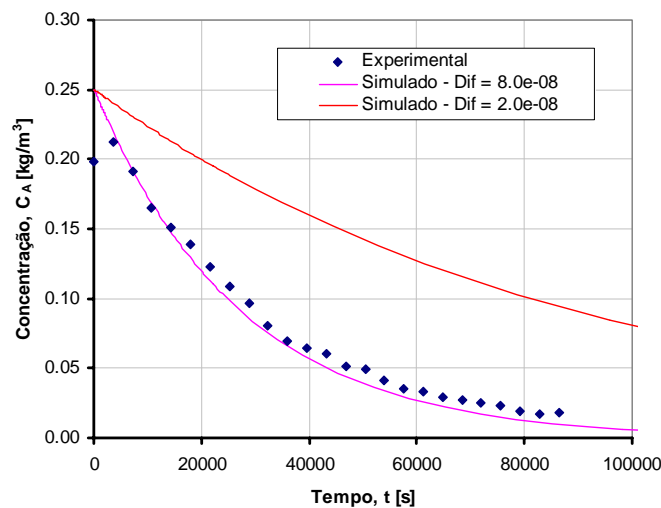
6.4.2.2 Validação com experimentos de Bispo Jr.

Para validação de seus próprios resultados **Bispo Jr. (2005)** deixou de fora dos procedimentos de estimação 2 (dois) experimentos. Eles estão documentados no item VII.5, página 90, aqui denominado FC-BispoJr-01, e no item VII.7, página 92, denominado FC-BispoJr-02, do trabalho de **Bispo Jr. (2005)**. Um resumo das características dos experimentos está apresentado na Tabela 6.9. Os experimentos foram realizados no mesmo RAFOTCAT utilizando também o ácido fórmico como molécula teste.

Tabela 6.9: Resumo das características dos experimentos de validação de Bispo Jr. (2005).

	V_{sist} m^3	C_A^0 kg/m^3	Q m^3/s	I_0 W/m^2
FC-BispoJr-01	0.005	0.250	46.1×10^{-6}	158.0
FC-BispoJr-02	0.005	0.486	25.5×10^{-6}	157.6

Os dados de concentração residual de ácido fórmico com o tempo de degradação no RAFOTCAT foram comparados com os valores obtidos com o simulador. Apenas o valor do coeficiente de difusão foi escolhido de acordo com o valor da vazão de circulação utilizado, utilizando como base o gráfico da Figura 6.14. Para o experimento FC-BispoJr-01, cuja vazão é de $25,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, o valor do coeficiente de difusão para as direções r e z foi de $2,0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto para o experimento FC-BispoJr-02, com vazão de $46,1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, o valor daquele coeficiente foi de $8,0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Os resultados da simulação com o conjunto de modelos adotados estão nas Figuras 6.15 e 6.16.

**Figura 6.15: Resultados experimentais e da simulação para FC-BispoJr-01.**

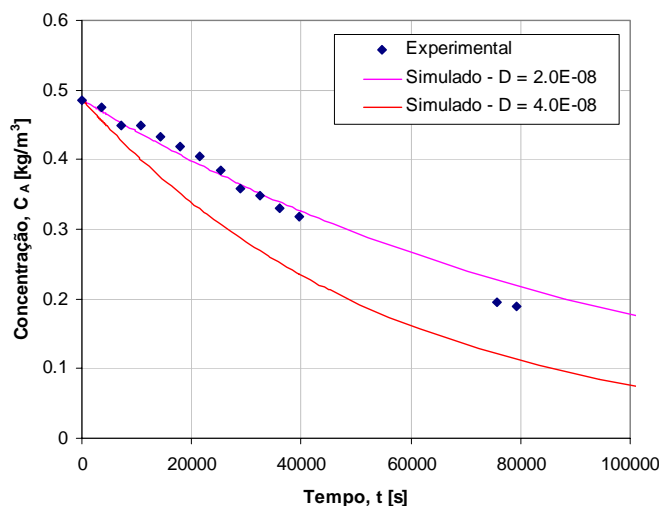


Figura 6.16: Resultados experimentais e da simulação para FC-BispoJr-02.

A concordância dos valores experimentais com os obtidos na simulação é muito boa e reforça a hipótese de que os valores dos coeficientes de difusão estão relacionados com a vazão de circulação no sistema experimental.

6.4.2.3 Validação com a Fotocatálise 09 – Iluminação intermitente

O experimento Fotocatálise 09 foi realizado em condições bem próximas ao do experimento Fotocatálise 08, de tal forma que o coeficiente de difusão estimado para a Fotocatálise 08 foi utilizado para a Fotocatálise 09. Neste caso a única variável foi a energia transmitida ao sistema reacional pela lâmpada. Se for considerado que a lâmpada ficou cerca de $\frac{1}{4}$ (um quarto) do tempo ligada, somente um quarto da energia total, ao longo do tempo com um fluxo radiante de $134,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, foi possivelmente transmitida. Para efeito de comparação foi feita uma simulação com um quarto do fluxo radiante ($33,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) durante todo o tempo. Os resultados de simulação são comparados aos pontos experimentais da Fotocatálise 09 na Figura 6.17. Os resultados mostram que a degradação resultante da iluminação intermitente não é correspondente, obviamente, a resultante se a lâmpada estivesse todo o tempo ligada. Entretanto a degradação obtida é substancialmente maior do que aquela correspondente a $\frac{1}{4}$ da energia que supostamente chegou ao sistema.

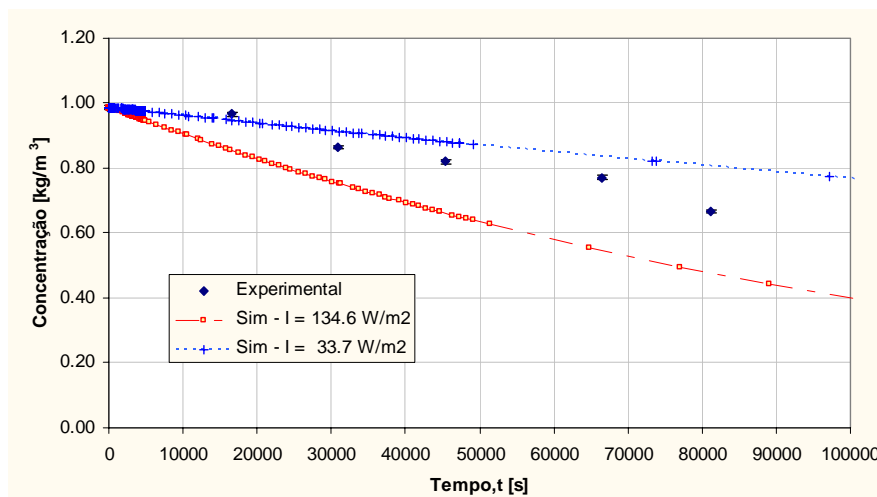


Figura 6.17: Resultados experimentais e de simulação para o experimento Fotocatálise 09.

Em primeiro lugar deve ficar claro o que se pretendia com este experimento: mostrar que a taxa de degradação é influenciada pelo fluxo radiante. Este aspecto ficou esclarecido, pois, com menos energia se obtém uma menor degradação. Entretanto, o sistema parece armazenar alguma energia do intenso fluxo de fótons que chega a superfície do fotocatalisador. Na discussão do modelo do reator, no Capítulo 7, este aspecto será oportunamente discutido.

6.5 Conclusões Parciais

Para a fotocatalise independente o conjunto modelo e simulador apresentou um desempenho muito bom. Uma boa representação pode ser observada para toda a faixa de concentração utilizada. O resultado obtido com o experimento reservado para a validação foi também muito bom. Ou seja, mesmo variando a geometria do experimento o modelo foi capaz de representar bem o sistema de reação.

Os experimentos de fotocatalise conduzidos no RAFOTCAT permitiram, nesta etapa do trabalho, uma avaliação preliminar dos efeitos de dispersão no interior do reator. O coeficiente de difusão estimado, considerado o mesmo nas direções z e r , e a despeito da fixação do valor do coeficiente de transporte no filme, conseguiu absorver as variações ocorridas nos experimentos e ainda, de forma também preliminar, estar relacionado à vazão de circulação no sistema e, de forma mais específica, a velocidade média de escoamento no espaço anular.

A solução do modelo completo do simulador exigiu um pouco mais de esforço computacional. Para que a solução fosse estável (não dependente do número de elementos) foram utilizados 80 elementos na direção z em comparação com os 20 necessários para a reação de fotólise simulada no RAFOT.

Apesar dos resultados estarem correlacionados, até mesmo em maior intensidade, com outras variáveis, a vazão se apresentou com o sentido àquela que fenomenologicamente está mais relacionada às variações observadas. Os experimentos de validação mostram este ponto de vista de forma bastante clara.

Neste ponto existe ainda uma expectativa de elucidação da questão da quantidade de energia absorvida pelo sistema devido aos desvios apresentados pelo experimento Fotocatálise 09, realizado com iluminação intermitente, em relação ao simulador construído. Este e outros pontos importantes serão discutidos no Capítulo 7.

Deste Capítulo 6 é importante ressaltar a imensa diferença estrutural entre os modelos utilizados para a fotocatalise independente e a fotocatalise no reator anular. Este aspecto individualmente caracteriza todas as dificuldades que tiveram de ser superadas na condução desta abordagem para a obtenção das constantes e coeficientes, que são os parâmetros obtidos por estimação.

7 Modelagem e Simulação do Reator Fotocatalítico

A modelagem aqui descrita considera a degradação fotocatalítica do ácido fórmico em um reator anular com radiação UV, obtida com lâmpada germicida ($\lambda = 254$ nm) de 15 W, montado em um circuito com recirculação. A reação de fotocátalise ocorre na face interna da parede externa do reator, recoberta com um filme de TiO_2 .

7.1 Modelos adotados

Conforme determinado no Capítulo 2, a estratégia de se testar e validar cada modelo foi aplicada e nos itens a seguir serão listados os sub-modelos adotados no simulador do reator de fotocátalise.

Cabe ressaltar que o simulador do reator fotocatalítico (RAFOTCAT) pode também ser utilizado como simulador do reator de fotólise (RAFOT). As rotinas já estão preparadas para esta situação e com a escolha de um parâmetro elimina-se a reação de fotocátalise no filme de TiO_2 e a difusão na direção r .

7.1.1 Dispersão de luz a partir da fonte

A dispersão de luz a partir da fonte é avaliada por um modelo de feixes paralelos de fótons considerando o centro da lâmpada. A medição externa (ao reator) da lâmpada conforme o procedimento adotado no item 3.2.4.2 utilizando a Equação 3.9 como modelo que relaciona o fluxo radiante (I) com o raio (r). O valor de I_0 é considerado o valor de I na superfície da lâmpada ($r = r_l$).

7.1.2 Absorção de luz pela solução

O modelo adotado para a absorção da luz pela solução, composta de ácido fórmico e água, foi aquele derivado da Teoria de Beer-Lambert, descrito no item 3.3.2, Equação 3.30, com a absortividade (κ) sendo representada por um modelo empírico, na forma de uma parábola, em função da concentração de ácido fórmico, conforme descrito na Equação 3.28.

7.1.3 Adsorção

A adsorção foi representada por uma isoterma do tipo Langmuir, com uma pequena diferença imposta ao se definir a variável q como massa de ácido fórmico adsorvida por área de filme (q_s) de TiO_2 , conforme a Equação 4.25, item 4.6.2. Este modelo está relacionado com a taxa de reação fotocatalítica e com o equilíbrio entre o filme e a solução circulante.

7.1.4 Cinética de fotólise

A cinética de fotólise foi representada pelo modelo que considera a dose de radiação um incidente no sistema em função do fluxo radiante. A expressão utilizada foi descrita no item 5.3.2.4, na Equação 5.9. Apesar do modelo prever a possibilidade de se utilizar expoentes nos fatores correspondentes ao fluxo radiante e à área, optou-se por utilizá-los sendo iguais a 1 (um). A expressão considerada define que a taxa de reação também é de primeira ordem para a concentração de ácido fórmico.

7.1.5 Cinética de fotocatalise

A cinética de fotocatalise foi representada por um modelo tipo Langmuir-Hinshelwood, adaptado para ser relacionado com a superfície de filme, conforme descrito no item 6.3.2, Equação 6.1. Os expoentes do fluxo radiante e da área de filme também foram considerados iguais a 1 (um). A taxa de reação foi considerada diretamente proporcional à quantidade de ácido fórmico adsorvida.

As expressões de taxa tanto de fotólise quanto de fotocatalise consideram apenas o desaparecimento do ácido fórmico. Assim procedendo, todos os demais reagentes foram considerados em franco excesso, de forma que não influenciam na taxa de degradação. Da mesma forma não foi considerada a formação de nenhum intermediário estável e os produtos formados (CO_2 e H_2O) não competem nos sistemas de adsorção e de transporte de massa.

7.1.6 Transporte na interface líquido

O modelo de transporte de massa considerado para a superfície do filme está inserido no modelo do reator anular e aparece na definição da condição de contorno para a superfície do filme ($r = r_c$) e também na equação de balanço de massa da região do filme. Foi utilizado o modelo de filme estagnante, formado sobre a superfície do fotocatalisador, iniciando no raio r_c .

7.1.7 Fluidodinâmica do reator anular

Todo o comportamento fluidodinâmico do reator anular estudado está representado no modelo pela equação diferencial parcial de balanço do fluxo mássico no interior do espaço anular e os principais parâmetros desta equação são: a velocidade média na direção z (v_z); os coeficientes de difusão (D_z e D_r) e a coeficiente global de transferência de massa no filme (K_{film}). Estes parâmetros deveriam absorver todas as variações de comportamento do reator anular. Entretanto o que se percebeu foi que estes parâmetros estão relacionados entre si. Não foi possível com a abordagem utilizada no Capítulo 6 estimar simultaneamente os coeficientes de difusão e a constante de transporte de massa do filme. Outrossim, estimando os coeficientes de difusão na direção r igual ao da direção z , eles estão relacionados à vazão, ou a velocidade média na direção z .

Shiraishi (1997) e **Shiraishi et al. (2006)** propuseram expressões para relacionar o coeficiente de transporte de massa no filme com a velocidade média do fluido na direção z . As expressões utilizadas são variações da Equação 7.1. **Shiraishi et al. (2006)** trabalharam com um modelo estacionário para um reator anular de fotocatalise utilizando com molécula teste o ácido fórmico. Utilizaram dois sistemas de teste: um no qual o fluido fazia uma única passagem no reator e outro no qual o reator estava inserido em um circuito fechado com um vaso de mistura.

$$K_{film}^* = a \cdot (\bar{v}_z)^b + c$$

Equação 7.1

Para o coeficiente global de transferência de massa no filme, definido em $m \cdot h^{-1}$, e a velocidade média na direção z fornecida em $m \cdot h^{-1}$ os valores dos coeficientes da Equação 7.1 são: $a = 2,05 \times 10^{-3}$; $b = 0.694$; e $c = 1.43 \times 10^{-2}$, em unidades compatíveis. Uma crítica pertinente pode ser feita a este trabalho, pois os autores não consideram a fotólise no espaço anular.

7.1.7.1 Grau de mistura – modelos considerados

Para avaliação do grau de mistura pelo menos três arranjos diferentes foram testados:

- sem dispersão na direção z (D_z muito pequeno);
- com dispersão nas direções z e r – coeficientes iguais ($D_z = D_r$);
- com dispersão nas direções z e r – coeficientes diferentes ($D_z \neq D_r$).

O primeiro arranjo foi testado por Bispo Jr. (2005) e apresentou relevantes limitações. Os dois outros dois arranjos foram testados neste trabalho. Inicialmente o mais simples foi utilizado nas etapas de avaliação geral dos modelos. Somente foi lançada mão do terceiro para avaliar a redução do efeito causado pela vazão, como será visto mais adiante neste Capítulo 7. A formulação de um modelo empírico que associe os coeficientes de difusão com a vazão também será cogitada.

7.1.7.2 Modelos para perfil de concentração na direção radial

Três esquemas de representação da concentração na direção r foram concebidos:

- plano – concentração homogênea na direção r dentro de um mesmo elemento ($D_r \rightarrow \infty$);
- uma parábola – plausível de ser utilizada somente na fotocatalise;
- duas parábolas – para utilização na fotólise e na fotocatalise.

O perfil plano foi utilizado nas estimações iniciais dos parâmetros da fotólise no RAFOT (Capítulo 5). O modelo com uma única parábola foi testado para a obtenção dos primeiros parâmetros no RAFOTCAT (Capítulo 6) e o modelo com duas parábolas será testado mais adiante neste capítulo.

7.2 Modelo completo

O modelo completo para o reator de fotocatalise compreende um sistema de equações diferenciais, sendo uma do balanço de fluxos mássicos da fase fluida que ocupa o espaço anular e outra do balanço da fase sólida que representa o filme de fotocatalisador. Uma equação adicional é introduzida devido à característica do sistema experimental. Foi utilizado um circuito com um vaso de mistura, o que resultou em mais uma equação diferencial do balanço de massa neste vaso, que foi considerado um vaso de mistura perfeita.

7.2.1 Tipificação do modelo

Os modelos dos reatores anulares de fotólise ou de fotocatalise consistem de um sistema de equações diferenciais. A equação diferencial que descreve o balanço de fluxos mássicos na

fase fluida do reator anular (espaço livre entre os tubos) é uma equação diferencial parcial em coordenadas cilíndricas, do tipo definido da Equação 7.2.

$$A \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} + B \cdot \frac{\partial Y}{\partial z} = C \cdot \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial Y}{\partial r} \right) \right) + D \cdot Y \quad \text{Equação 7.2}$$

Nela estão representados os termos de advecção (convecção e difusão), o termo de reação, além do termo de acúmulo. Devido ao fato de se tratar de uma equação diferencial parcial, o processo de solução deverá incluir certo grau de discretização de seus termos. A discretização somente das derivadas espaciais transforma a equação parcial numa equação ordinária em relação ao tempo, ou seja, passa-se a resolver um problema de valor inicial.

As demais equações diferenciais ordinárias podem ser resolvidas diretamente por integração numérica (sem a necessidade de discretização). Entretanto, pelo fato das equações diferenciais estarem reunidas em um sistema, sua solução simultânea deve ser realizada. Este aspecto introduz alguns pontos para os quais o método de discretização deve considerar o acoplamento das equações pelas suas variáveis em comum.

7.2.2 Solução do modelo

Optou-se por tornar discretos os termos na direção z (direção axial) aplicando um método de elementos finitos com aproximação parabólica na direção z no interior de cada elemento. A integração passou a ser em relação ao tempo, utilizando um método similar ao método das linhas. Estes métodos têm sido denominados de métodos de semidiscretização (**Maliska, 1995**). O método de linha é uma técnica muito útil, no qual as equações diferenciais parciais envolvendo variáveis espaciais e temporais são discretizadas na derivada espacial, obtendo-se um sistema de equações diferenciais ordinárias no tempo. As condições de contorno são discretizadas na variável espacial enquanto a condição inicial é usada para o problema de valor inicial. Um algoritmo baseado no método das linhas inclui duas partes: discretização espacial e um integrador no tempo (**Davis, 1984**).

O modelo matemático do reator anular foi discretizado na variável radial (direção r), no interior do espaço anular, por uma aproximação polinomial e na variável axial (direção z), por aproximações parabólicas em elementos finitos (**Von Meien et al., 1997**).

As seguintes hipóteses simplificadoras também foram adotadas:

-
- modelos transientes em uma única escala de tempo;
 - efeitos térmicos são negligenciáveis;
 - regime de escoamento unidirecional e incompressível;
 - a solução é um fluido newtoniano;
 - simetria azimutal;
 - coeficiente de difusão constante ao longo do tempo e do percurso;
 - os efeitos independentes da refração são desprezíveis, ou melhor, reforçam a hipótese de feixes paralelos para o campo de fótons;
 - a reflexão nas paredes do reator foi desprezada, embora no simulador exista a estrutura matemática para considerá-la;
 - a radiação foi considerada monocromática, hipótese muito razoável devido a natureza da lâmpada utilizada e ao comentário de **Romero et al.(1983)** que consideram que ao contrário, com o modelo para radiação policromática, a complexidade adicional não contribuiu para o estudo dos efeitos operacionais e paramétricos;
 - as paredes do reator não são permeáveis;
 - o vaso de mistura é um vaso de mistura perfeita (esta hipótese já tinha sido verificada anteriormente em base experimental);
 - a fonte de luz UV não varia seu fluxo radiante ao longo do tempo, ou melhor, o valor médio, da medida realizada antes do experimento e ao final do experimento, representa bem o comportamento da fonte;

7.3 Simulador

O que neste trabalho será tratado como simulador compreende as rotinas de código computacional que reunidas permitem que sejam resolvidos simultaneamente todos os sub-modelos matemáticos envolvidos no modelo conjunto do reator fotocatalítico. Portanto, uma simulação será a resposta da concentração ao longo do tempo de um sistema com as variáveis operacionais e os parâmetros assumindo determinados valores.

7.3.1 Construção e limitações

O simulador foi construído em FORTRAN (versão 90) sendo que os arquivos de entrada e saída estão na forma de texto com codificação ASCII, com os valores separados por vírgula, sendo sua exportação para outros aplicativos bastante simplificada.

Os modelos antes de serem introduzidos no simulador foram verificados, quanto a consistência matemática, em outros programas e, às vezes, em outros aplicativos como o MAPLE[®] e o MathCAD[®].

Toda a estrutura do simulador do reator de fotocatalise também foi inserida no conjunto de sub-rotinas computacionais do ESTIMA (Noronha, 1993) para o processo de estimação de parâmetros.

A rotina utilizada para a integração numérica das equações diferenciais ordinárias, como problemas de valor inicial, foi a DASSL (Petzold, 1994). De primeira vista, isto pode parecer um exagero, mas, em alguns modelos e com o pensamento voltado para possibilidades futuras, existia a alternativa de se utilizar modelos que resultassem em um sistema algébrico diferencial.

Um fluxograma hierárquico geral, com as principais rotinas e arquivos do programa computacional do simulador, pode ser visualizado na Figura 7.1.

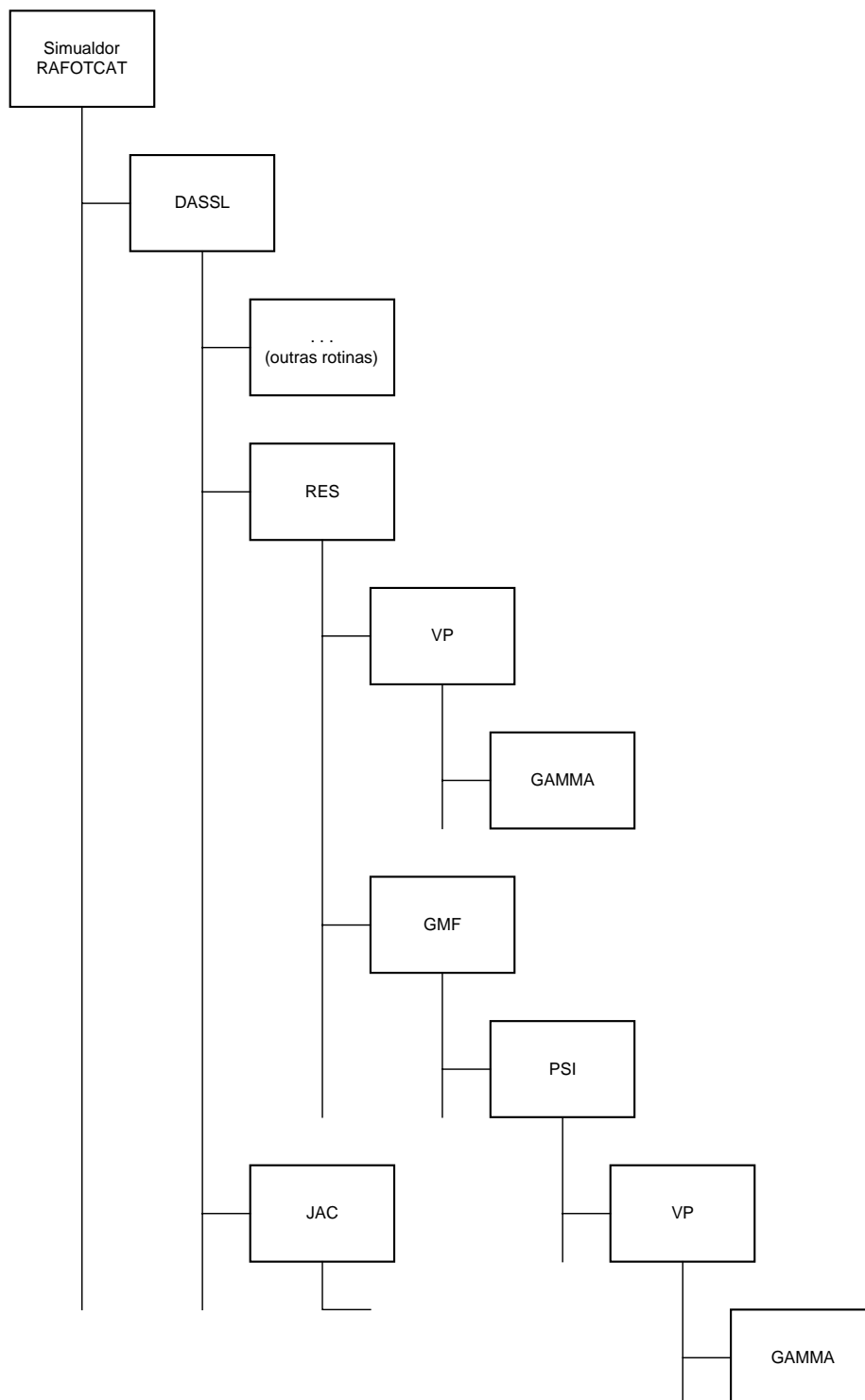


Figura 7.1: Fluxograma com as principais rotinas computacionais do simulador.

Na Figura 7.1 estão representadas apenas as rotinas que foram implementadas para o funcionamento simulador pretendido, pois a sub-rotina DASSL utiliza diversas outras sub-rotinas. As sub-rotinas RES e JAC comportam as equações diferenciais e a matriz Jacobiana destas equações, respectivamente. As sub-rotinas GMF, PSI, VP e GAMMA fazem parte do método de discretização adotado.

Quando o simulador foi inserido no ESTIMA a estrutura de rotinas passou a corresponder a da Figura 7.2. Neste fluxograma estão representadas apenas as sub-rotinas principais. A sub-rotina FUNDR calcula as derivadas da função, que representa o modelo, em relação as variáveis e aos parâmetros. A sub-rotina FUNC verifica o valor atual da função (modelo). Ambas evocam o simulador construído.

O simulador gera vários arquivos de saída de dados que permitem a construção de gráficos para a verificação do seu funcionamento e análise de suas simulações.

Em termos de limitações, a que é estruturalmente mais séria é a que obriga que toda a vez que se deseje variar o número de segmento seja realizada uma nova compilação (transformação dos arquivos de programação em linguagem FORTRAN em um executável, tipo simulador.exe). Não foram envidados esforços para automatização deste aspecto, pois não se tratava da construção de uma versão comercial do simulador.

A precisão utilizada no integrador (sub-rotina DASSL) foi da ordem de $1,0 \times 10^{-6}$ (em termos relativos). Este é o aspecto que causa mais impacto no tempo de integração, ou melhor, no tempo de solução do problema, do tempo inicial ao final. Esta questão do tempo de processamento não foi considerada um problema, pois a simulação de cerca de 100 horas reais não requisita nem mesmo um minuto de computador (Pentium[®] 4 HT com 1 Mb de memória RAM).

O número de segmentos utilizados causa impacto não somente no tempo computacional, assim como na precisão da resposta final. Existe uma solução boa, sempre comprometida pela relação entre a precisão e o tempo computacional necessário. A solução ótima será sempre aquela que corresponda a um número praticamente infinito de segmentos. Este número de segmentos necessários para se atingir a uma solução razoável dependeu da estrutura do problema no que concerne ao fato dele ser predominantemente convectivo ou difusivo. Para que as comparações fossem feitas a despeito deste fato escolheu um número de segmentos igual a 100 (cem), que mesmo no problema puramente convectivo forneceu resultados satisfatórios dentro da precisão pretendida. Com este número de segmento a variação da resposta em função da variação do número de segmentos foi menor que o erro admitido na integração.

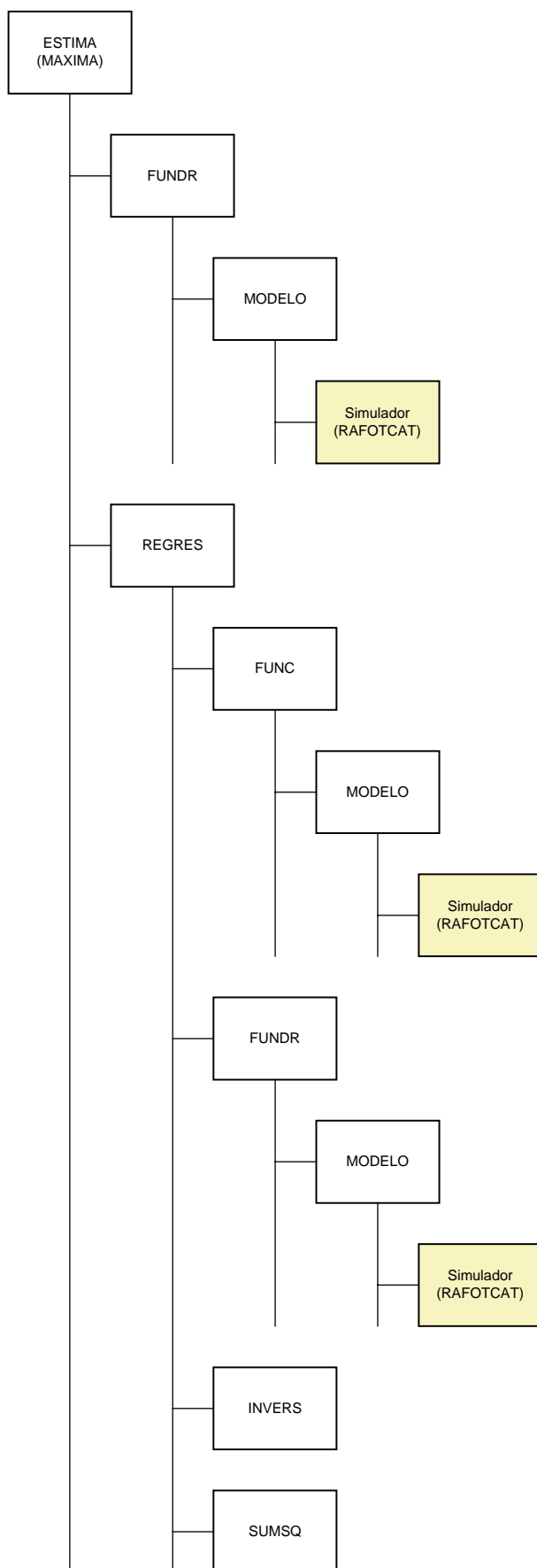


Figura 7.2: Fluxograma do simulador acoplado as rotinas do ESTIMA.

7.3.2 Verificação do simulador

A verificação do simulador tem por objetivo testar a funcionalidade dos modelos e as respostas a estas variáveis e parâmetros.

7.3.2.1 Sensibilidade do simulador em relação às variáveis operacionais

As variáveis operacionais testadas foram: a vazão de circulação (Q); a concentração inicial de ácido fórmico (C^0); a intensidade da fonte de radiação UV (I_0) e o volume total de solução dentro do sistema (V_{sist}). A faixa de cada valor a ser testado foi limitada pela capacidade do sistema experimental, apesar dos resultados terem sido obtidos no simulador. Na Tabela 7.1 estão mostrados os valores dos limites das variáveis operacionais e dos parâmetros utilizados nas simulações.

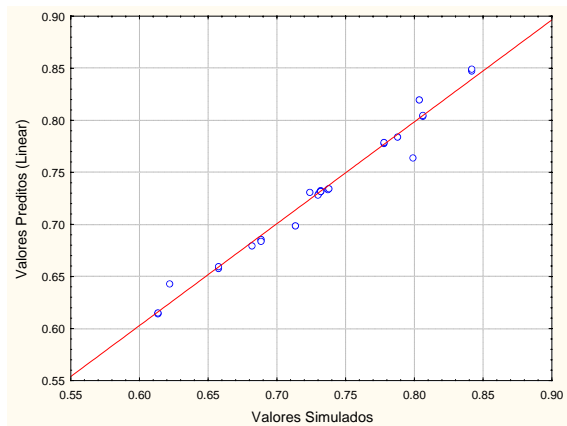
Tabela 7.1: Variáveis operacionais testadas e faixas dos valores utilizados.

Variáveis	Mínimo	Central	Máximo	Unidade
Q	20×10^{-6}	60×10^{-6}	100×10^{-6}	$m^3 \cdot s^{-1}$
C^0	0,250	0,500	0,750	$kg \cdot m^{-3}$
I_0	100	125	150	$W \cdot m^{-2}$
V_{sist}	$4,5 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$	m^3
Parâmetros	Mínimo	Central	Máximo	Unidade
D_z	–	$4,0 \times 10^{-8}$	–	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_r	–	$4,0 \times 10^{-8}$	–	$m^2 \cdot s^{-1}$
K_{film}	–	$1,0 \times 10^{-2}$	–	s^{-1}
k_{fot}	–	$2,76 \times 10^{-5}$	–	$W^{-1} \cdot s^{-1}$
k_{fotcat}	–	$6,20 \times 10^{-3}$	–	$W^{-1} \cdot s^{-1}$
K_A	–	$8,79 \times 10^{-2}$	–	$m^3 \cdot kg^{-1}$

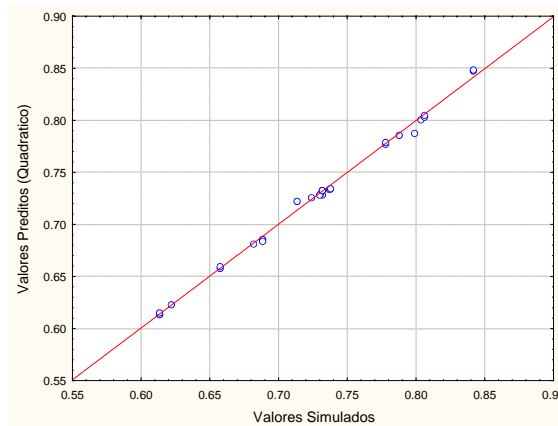
Para a realização desta verificação foi proposto o seguinte: o simulador foi utilizado como “experimento” e a seguir foi obtido um “meta-modelo” empírico para as suas variáveis operacionais (independentes). Como variável resposta (dependente) foi obtida a fração degradada em 24 h (86400 s), com o simulador. A correlação entre os valores calculados pelo simulador e pelo “meta-modelo” empírico pode ser observada na Figura 7.3. Foram apresentadas duas versões do “meta-modelo”: uma linear e outra quadrática. A versão quadrática apresentou uma melhor correlação. A expressão que corresponde a fração degradada está na Equação 7.3.

$$f_d = \frac{C_A^0 - C_A|_{24h}}{C_A^0}$$

Equação 7.3



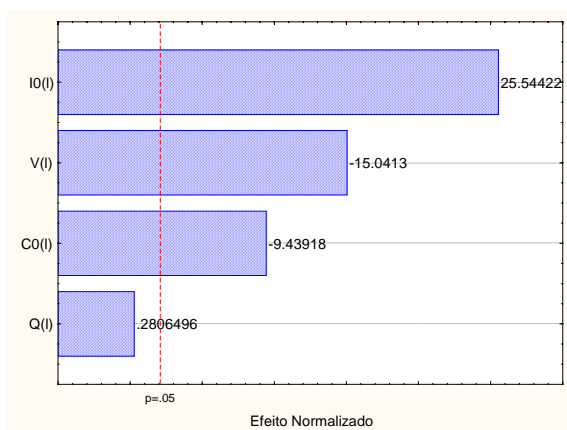
(a)



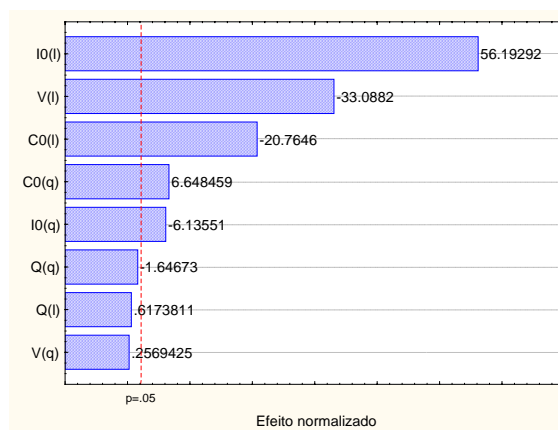
(b)

Figura 7.3: Qualidade do modelo utilizado para o estudo de sensibilidade do simulador em relação às variáveis operacionais: (a) Linear e (b) Quadrático.

O efeito de cada uma das variáveis pode ser avaliado pelo valor de seus coeficientes nos “meta-modelos” obtidos. Os gráficos de comparação dos valores dos coeficientes, para cada uma das variáveis e suas combinações (quando for o caso), são apresentados na Figura 7.4.



(a)



(b)

Figura 7.4: Efeito das variáveis operacionais do simulador tendo como resposta a degradação da molécula teste, coeficientes dos modelos: (a) Linear e (b) Quadrático.

A ordem de sensibilidade do simulador em relação às variáveis operacionais, resultante da análise da Figura 7.4, é apresentada na Figura 7.5, e corresponde ao valor absoluto dos coeficientes das variáveis no “meta-modelo”, indiferente ao mesmo, no caso em questão.

$$\overrightarrow{Q, C^0, V_{sist}, I_0}$$

Figura 7.5: Ordem de sensibilidade do simulador em relação às variáveis operacionais.

Ou seja, o modelo é mais sensível ao fluxo radiante do que ao volume de solução e assim por diante. O sinal do coeficiente indica a proporcionalidade: positivo – a degradação é diretamente proporcional ao aumento da variável; negativo – a degradação é inversamente proporcional ao aumento da variável.

Nos gráficos da Figura 7.6 uma visão em três dimensões da resposta experimental (pontos) é confrontada com a resposta calculada pelo “meta-modelo” quadrático (superfície).

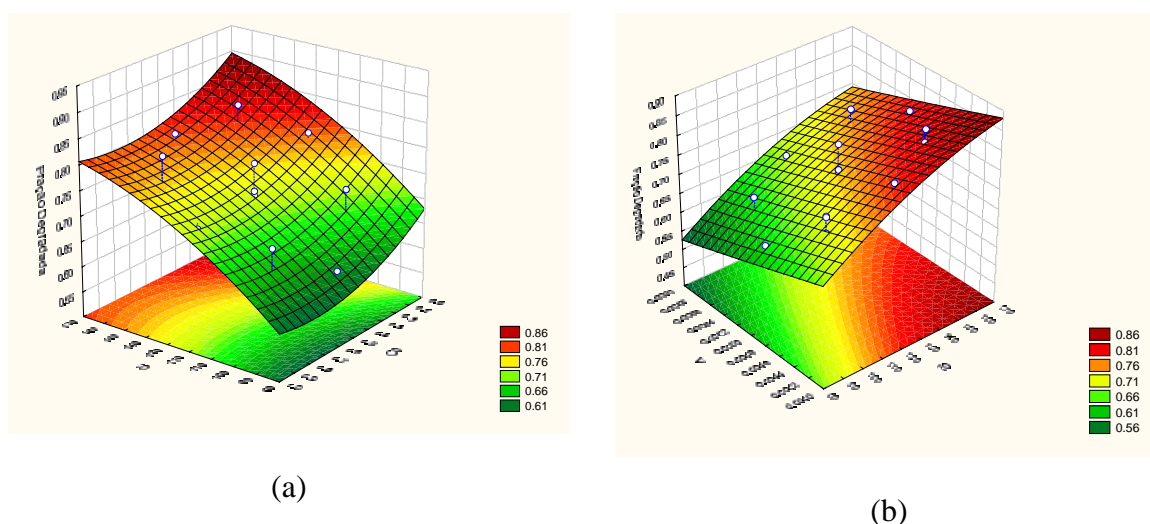


Figura 7.6: Gráfico tridimensional da fração degradada em função das variáveis mais sensíveis, com o ajuste quadrático: (a) $I_0 \times C^0$ e (b) $V \times I_0$.

Os resultados são bons e permitem uma avaliação da direção a ser tomada no sentido de aumentar a degradação do poluente teste. Para dirimir as dúvidas desta abordagem foram simulados os testes de degradação de ácido fórmico com a menos sensível das variáveis, a vazão Q , e com a mais sensível das variáveis, o fluxo radiante I_0 . A variação da vazão foi de uma ordem de grandeza enquanto que a do fluxo radiante foi de $\pm 25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Os gráficos estão nas Figuras 7.7 e 7.8.

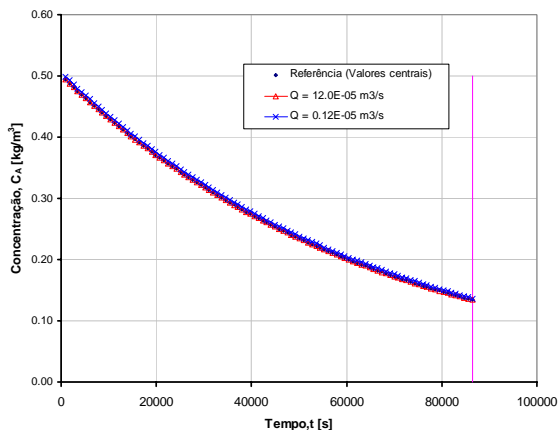


Figura 7.7: Sensibilidade do simulador em relação à vazão.

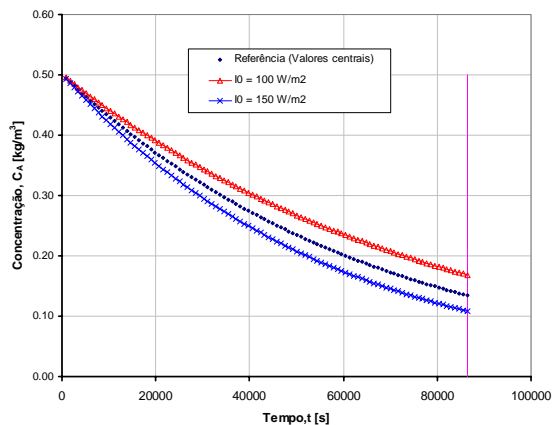


Figura 7.8: Sensibilidade do simulador em relação ao fluxo radiante.

A vazão tem um efeito negativo e o fluxo radiante um efeito positivo, confirmando os efeitos apontados pelo “meta-modelo” quadrático.

7.3.2.2 Sensibilidade do simulador aos parâmetros dos modelos

Uma abordagem semelhante a do item anterior foi utilizada para o estudo da sensibilidade do simulador em relação aos parâmetros dos modelos. As variáveis foram mantidas em seus valores centrais enquanto que os parâmetros foram variados segundo as Tabelas 7.2 e 7.3. Os parâmetros testados foram: os coeficientes de difusão nas direções z e r , D_z e D_r respectivamente; o coeficiente global de transferência de massa do filme, K_{film} ; a constante cinética de fotólise do ácido fórmico, k_{fot} ; a constante cinética de fotocatalise k_{fotcat} ; e a constante de equilíbrio de adsorção do ácido fórmico no filme de TiO_2 , K_A .

Numa primeira etapa a faixa de todos os parâmetros foi estipulada dentro da mesma ordem de grandeza do ponto central, conforme a Tabela 7.2. Na segunda etapa os parâmetros foram variados uma ordem de grandeza para mais e para menos, conforme a Tabela 7.3.

Tabela 7.2: Parâmetros testados e faixas dos valores utilizados – 1ª etapa.

Variáveis	Mínimo	Central	Máximo	Unidade
Q	–	60×10^{-6}	–	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
C^0	–	0,500	–	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
I_0	–	125	–	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
V_{sist}	–	$5,0 \times 10^{-3}$	–	m^3
Parâmetros	Mínimo	Central	Máximo	Unidade
D_z	$1,0 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{-8}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_r	$1,0 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{-8}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
K_{film}	$0,5 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	s^{-1}
k_{fot}	$0,76 \times 10^{-5}$	$2,76 \times 10^{-5}$	$4,76 \times 10^{-5}$	$\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{fotcat}	$2,20 \times 10^{-3}$	$6,20 \times 10^{-3}$	$10,20 \times 10^{-3}$	$\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
K_A	$4,79 \times 10^{-2}$	$8,79 \times 10^{-2}$	$12,79 \times 10^{-2}$	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

Tabela 7.3: Parâmetros testados e faixas dos valores utilizados – 2ª etapa.

Variáveis	Mínimo	Central	Máximo	Unidade
Q	–	60×10^{-6}	–	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
C^0	–	0,500	–	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
I_0	–	125	–	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
V_{sist}	–	$5,0 \times 10^{-3}$	–	m^3
Parâmetros	Mínimo	Central	Máximo	Unidade
D_z	$4,0 \times 10^{-9}$	$4,0 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-7}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_r	$4,0 \times 10^{-9}$	$4,0 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-7}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
K_{film}	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	s^{-1}
k_{fot}	$2,76 \times 10^{-6}$	$2,76 \times 10^{-5}$	$2,76 \times 10^{-4}$	$\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{fotcat}	$6,20 \times 10^{-4}$	$6,20 \times 10^{-3}$	$6,20 \times 10^{-2}$	$\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
K_A	$8,79 \times 10^{-3}$	$8,79 \times 10^{-2}$	$8,79 \times 10^{-1}$	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

Foram somente utilizados os “meta-modelos” quadráticos para a avaliação da sensibilidade do simulador aos parâmetros dos modelos. Os resultados de correlação estão na Figura 7.9, para ambas as etapas. Estes resultados mostram que para a 1ª etapa a correlação é muito superior a obtida na 2ª etapa, pois o modelo quadrático não consegue descrever bem a resposta do simulador.

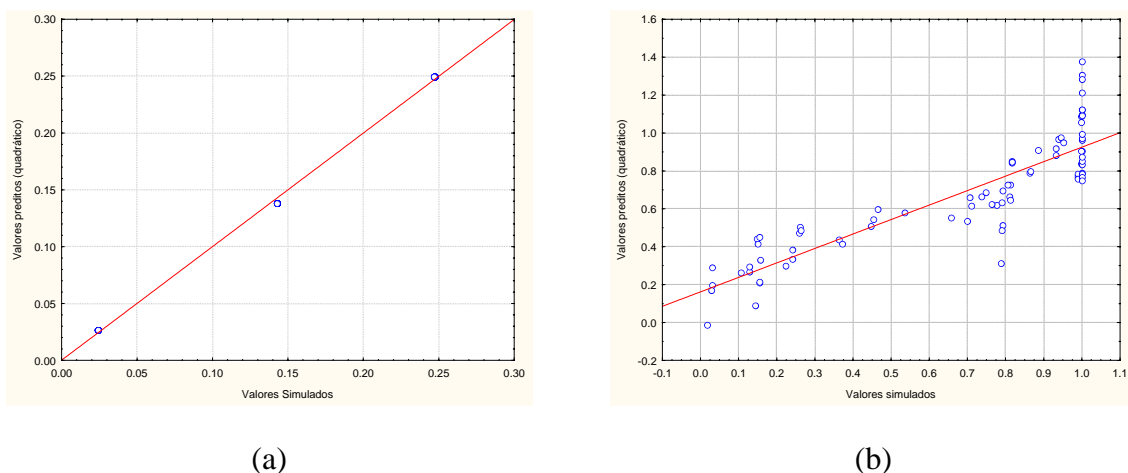


Figura 7.9: Gráficos de correlação para o “meta-modelo” quadrático do estudo da sensibilidade do simulador em relação aos parâmetros dos modelos: (a) 1ª etapa e (b) 2ª etapa.

Para melhor entender a complexidade da resposta do simulador é importante examinar a relevância dos efeitos dos parâmetros nas duas etapas. Os efeitos são comparados nos gráficos da Figura 7.10 para as duas etapas propostas neste procedimento.

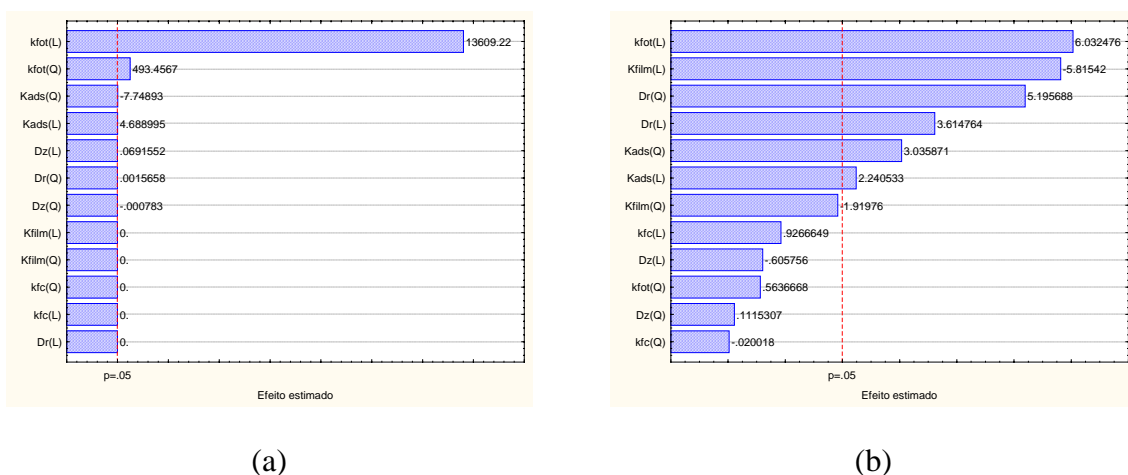


Figura 7.10: Gráficos dos efeitos para o “meta-modelo” quadrático do estudo da sensibilidade do simulador aos parâmetros dos modelos: (a) 1ª etapa e (b) 2ª etapa.

Facilmente se percebe que quando a variação é pequena (da mesma ordem de grandeza) a constante cinética de fotólise (k_{fot}) é o único parâmetro significativamente sensível. Quando se aplica uma grande variação (de ± 1 ordem de grandeza, ou seja, no expoente da potência de 10), mais três parâmetros se tornam significativamente sensíveis: o coeficiente global de transporte de massa no filme (K_{film}); a difusividade na direção r (D_r) e a constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}). Nas duas etapas a constante cinética de fotólise (k_{fot}) se manteve como parâmetro mais sensível.

Com o intuito de verificar o comportamento do simulador quanto à sensibilidade, foram realizadas simulações variando a constante de fotólise nas duas etapas. Os resultados podem ser vistos na Figura 7.11.

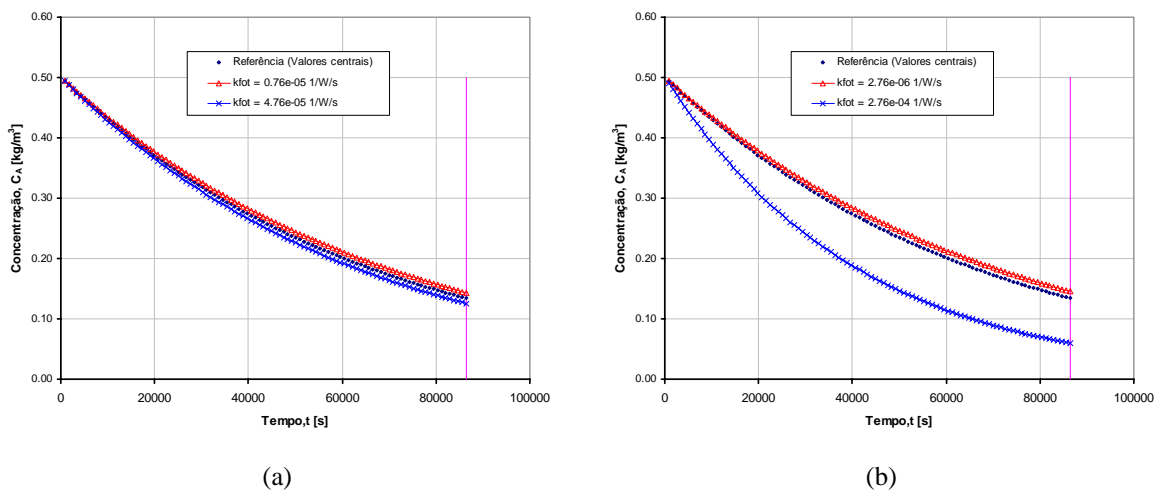


Figura 7.11: Simulação para verificação da sensibilidade do simulador em relação à constante cinética de fotólise: (a) 1ª etapa e (b) 2ª etapa.

Na 2ª etapa é interessante assinalar o aspecto assimétrico do efeito da constante cinética de fotólise na conversão após 24 h (86400 s).

Um outro aspecto que valeu a pena evidenciar foi a diferença de sensibilidade do simulador em relação aos coeficientes de difusão particularizados para as direções radial (r) e axial (z). Na Figura 7.12 são apresentados os resultados para as simulações variando D_z e D_r , uma ordem de grandeza a partir do valor de referência. Os resultados confirmam a grande diferença de sensibilidade em relação a estes parâmetros.

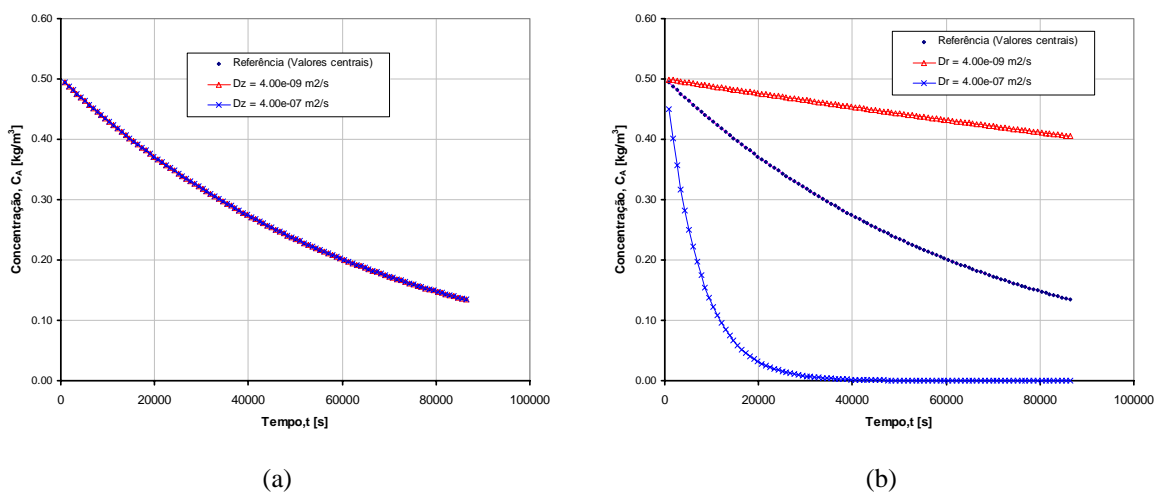


Figura 7.12: Simulação para verificação da sensibilidade do simulador em relação aos coeficientes de difusão: (a) direção z e (b) direção r.

Para finalizar o estudo de sensibilidade, estão representados na Figura 7.13 os gráficos referentes ao coeficiente global de transferência de massa no filme adjacente ao TiO_2 , K_{film} .

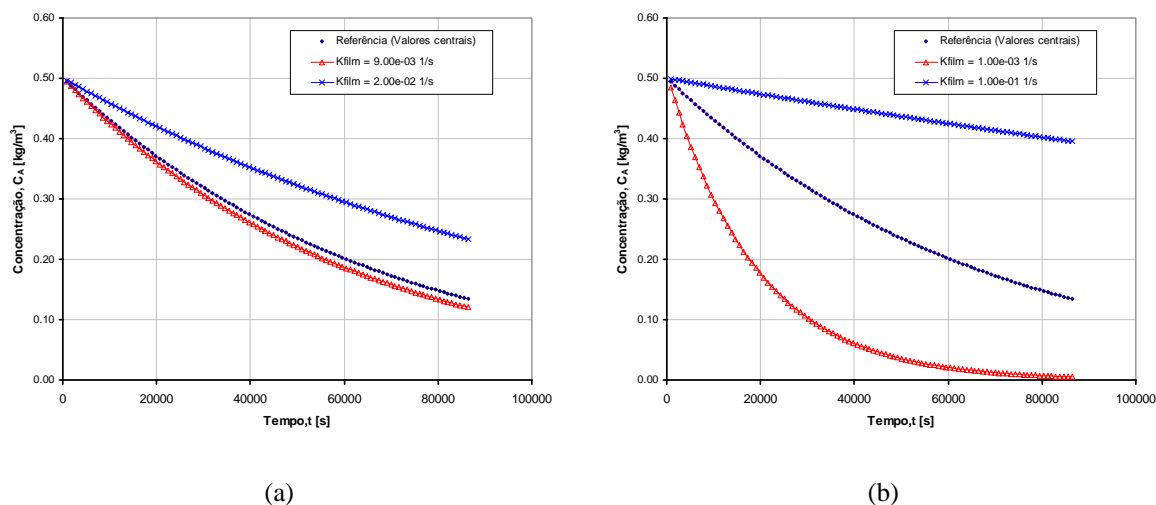


Figura 7.13: Simulação para verificação da sensibilidade do simulador em relação ao coeficiente de transferência de massa: (a) 1ª etapa e (b) 2ª etapa.

Confirmando o sinal do efeito (sinal negativo na Figura 7.10) observado no “meta-modelo”, a simulação, referente à verificação da sensibilidade do coeficiente de transferência de massa, indica que conforme se aumenta o valor de K_{film} a conversão diminui.

O que a esta altura deve ficar evidenciado é que K_{film} está intimamente ligado (ou correlacionado) com D_r , no sistema de equações utilizadas no modelo do RAFOTCAT.

7.4 Estudos de DTR

Com o objetivo de diminuir as dúvidas, quanto ao comportamento do grau de mistura dentro do RAFOTCAT em relação a variação da vazão de circulação, foram realizado ensaios de determinação do tempo de residência (DTR). Na verdade o nome do ensaio não expressa toda a informação que pode ser obtida do experimento para um determinado sistema. Não se deseja obter somente o tempo médio de residência, mas um retrato da dispersão de componentes dentro do sistema estudado. A dispersão ou grau de mistura é comumente associado à vazão (ou velocidade média) com a qual o fluido atravessa o sistema. Obviamente este comportamento está intimamente associado com o tipo de escoamento desenvolvido no interior do sistema: laminar, turbulento ou na faixa de transição. Na construção do reator não foram levados em conta os critério para que em seu interior o escoamento estivesse plenamente desenvolvido, entretanto a introdução de uma câmara de

mistura (recheada de anéis de Pall), na entrada do reator, pretendia minimizar os efeitos de escoamento dentro da faixa de vazões utilizada.

7.4.1 Metodologia

Os ensaios de DTR foram realizados com um corante alimentício vermelho, a eritrosina (RED3) que tem seu máximo de absorção em 526 nm. O sistema para o ensaio de DTR foi descrito no Capítulo 2, item 2.5.1, assim como alguns detalhes da metodologia. A realização do ensaio com perturbação tipo degrau foi feita com as vazões de 5, 15, 20, 27, 40 e 75 mL·s⁻¹ que estão dentro da faixa de realização dos experimentos de fotólise e fotocatalise.

Para cada experimento foram retiradas cerca de 60 alíquotas na saída do sistema, com o registro simultâneo do tempo decorrido. As amostras foram lidas no espectrofotômetro e as concentrações anotadas. As concentrações foram normalizadas em relação à concentração de corante no tanque. Os dados foram alimentados em um estimador que tinha por modelo um sistema de reatores de mistura perfeita em série. O número de reatores (n_r) em série foi ajustado, enquanto o volume interno do sistema ($V_{\text{reator anular}}$) foi estimado, sendo o tempo e a vazão de circulação as variáveis independentes, e a concentração na saída a variável dependente. Como estimador foi utilizada a função de máxima verossimilhança do pacote ESTIMA (Noronha, 1993). O volume de cada reator de mistura perfeita em série correspondeu a fração proporcional ao número de reatores em série, conforme a Equação 7.4.

$$V_{\text{reator},i} = \frac{V_{\text{reator anular}}}{n_r} \quad \text{Equação 7.4}$$

O número de reatores em série representa o grau de mistura do sistema, tendo em mente os dois modelo limites: o reator de mistura perfeita e o reator empistonado sem mistura axial. Ou seja, em um sistema no qual n_r seja próximo de 1 o reator é bem misturado, enquanto para um sistema no qual o n_r seja muito grande ele está com seu fluxo empistonado.

O grau de mistura está associado ao tipo de escoamento que ocorre dentro do reator. O tipo de escoamento pode ser relacionado ao número de Reynolds que é definido para um tubo como na Equação 7.5. O diâmetro do tubo corresponde a variável D , a velocidade média de escoamento é \bar{v} e a massa específica e a viscosidade dinâmica do fluido são respectivamente representadas por ρ e μ (Streeter e Wylie, 1982).

$$\text{Re} = \frac{D \cdot \rho \cdot \bar{v}}{\mu} \quad \text{Equação 7.5}$$

Para o espaço anular como o do reator estudado o diâmetro deve ser substituído pelo diâmetro hidráulico, conforme a Equação 7.6.

$$D_h = \frac{A_t}{P_m} \quad \text{Equação 7.6}$$

A área transversal A_t e o perímetro molhado P_m , para o reator anular considerado, são respectivamente representados pelas Equações 7.7 e 7.8.

$$A_t = \pi \cdot (r_c^2 - r_l^2) \quad \text{Equação 7.7}$$

$$P_m = 2 \cdot \pi \cdot (r_c + r_l) \quad \text{Equação 7.8}$$

Que substituídas as Equações 7.7 e 7.8 na Equação 7.6 resulta na Equação 7.9.

$$D_h = \frac{r_c^2 - r_l^2}{2 \cdot (r_c + r_l)} \quad \text{Equação 7.9}$$

A Equação 7.9 foi utilizada apenas para avaliar a faixa do número de Reynolds, mesmo sabendo que o escoamento não estava desenvolvido no espaço interno do reator.

7.4.2 Resultados e Discussão

Um panorama de todos os resultados obtidos pode ser visto na Figura 7.14. O tempo adimensional utilizado para o eixo das abscissas foi calculado dividindo o tempo experimental pelo tempo de detenção médio (t_d) para um volume de reator de 3500 mL ($3,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$), calculado segundo a Equação 7.10.

$$t_d = \frac{V_{\text{reator anular}}}{Q} \quad \text{Equação 7.10}$$

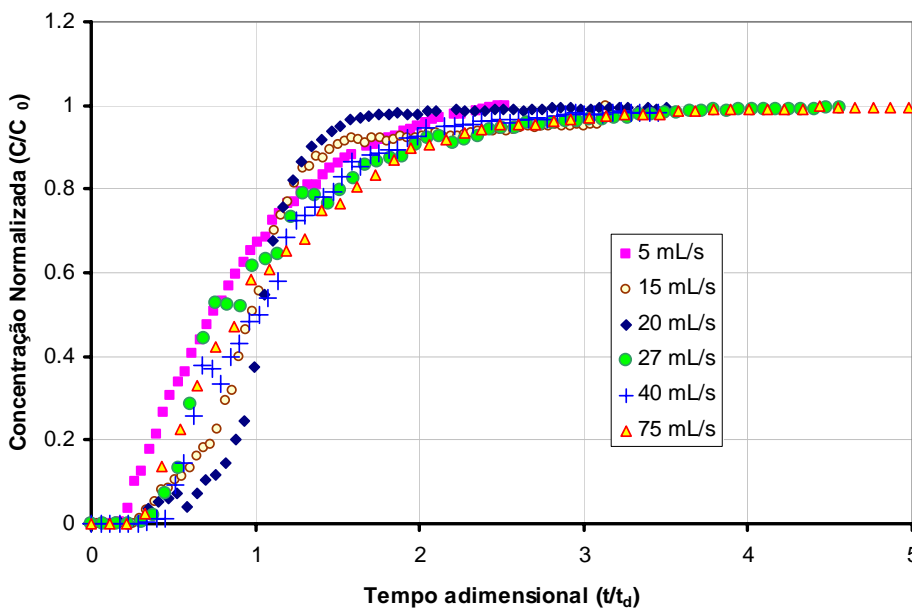


Figura 7.14: Todos os ensaios de DTR nas diferentes vazões.

O que se percebe é a mudança do comportamento de mistura do reator com os diferentes valores de vazão de circulação utilizados.

A Tabela 7.4 reúne os principais resultados obtidos no estudo de DTR no reator anular. Os valores do Número de Reynolds (Re), calculados segundo a Equação 7.5 combinada com a Equação 7.9, também estão nesta tabela. O número de reatores perfeitamente misturados em série, n_r , é o principal resultado apresentado.

Tabela 7.4: Resultados de estimação para os ensaios de DTR sem considerar em separado a dinâmica da bomba.

Q mL/s	Q m ³ /s	pontos exp.	v_z m/s	Re	n_r	$V_{reator\ anular}$ ($\times 10^3$) m ³	t_d s	SDQ
5	5.00E-06	57	5.68E-04	11	2	3.25	596	0.775
15	1.50E-05	72	1.71E-03	34	8	3.53	235	6.98
20	2.00E-05	60	2.27E-03	45	23	3.68	180	2.02
27	2.70E-05	59	3.07E-03	61	3	3.50	132	4.74
40	4.00E-05	60	4.55E-03	91	4	3.73	94.0	2.64
75	7.50E-05	48	8.53E-03	170	2	3.65	49.8	1.14

Até esta etapa não foi considerada a dinâmica da bomba do sistema, mas, a partir de uma análise criteriosa esta deveria ser incluída. Para que fosse possível conhecer a sua dinâmica um ensaio de DTR foi feito somente com a bomba do sistema. Os resultados deste estudo

podem ser vistos na Figura 7.15. O ensaio foi realizado com uma vazão de 6.7 mL/s ($6,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), que corresponde a faixa mais baixa de vazão utilizada.

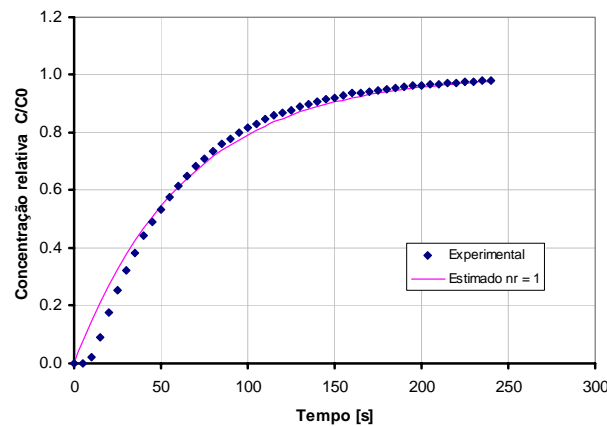


Figura 7.15: Resultados do DTR da bomba.

A estimação com somente 1 (um) reator foi o melhor resultado e originou um volume estimado para o interior do corpo da bomba até a sua saída de 425 mL ($4,25 \times 10^{-4} \text{ m}^3$) e um tempo de detenção médio de 63,5 s. Não foi necessário realizar ensaios em outros valores de vazão, pois com o aumento da vazão o sistema de *by-pass*, para o ajuste da mesma, opera mais aberto melhorando assim mistura (se isso for possível).

Foi introduzido no modelo para estimação um único reator, com as características acima, que passou a representar a bomba e toda a etapa de estimação dos parâmetros foi refeita e seus resultados estão na Tabela 7.5.

Tabela 7.5: Resultados de estimação para os ensaios de DTR considerando em separado a dinâmica da bomba.

Q mL/s	n_r	$V_{\text{reator anular}}$ ($\times 10^3$) m^3	t_d s	SDQ
5	2	2.65	539	0.804
15	6	3.14	209	6.94
20	24	3.28	160	2.02
27	2	3.16	119	4.28
40	3	3.34	84.3	2.58
75	2	3.35	44.2	0.636

Na maioria dos casos houve uma diminuição do SDQ de forma que a introdução da dinâmica da bomba teve um efeito positivo na avaliação geral do reator anular. Uma comparação dos resultados, ordenados pela vazão de circulação pode ser vista na Figura 7.16.

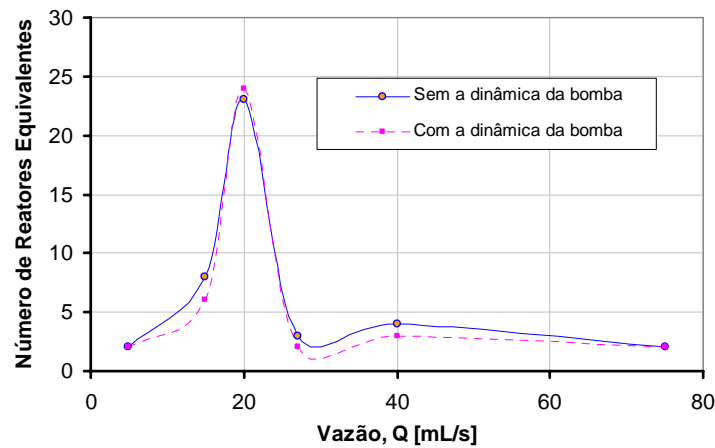


Figura 7.16: Número de reatores de mistura perfeita, equivalentes em série, em função da vazão de circulação.

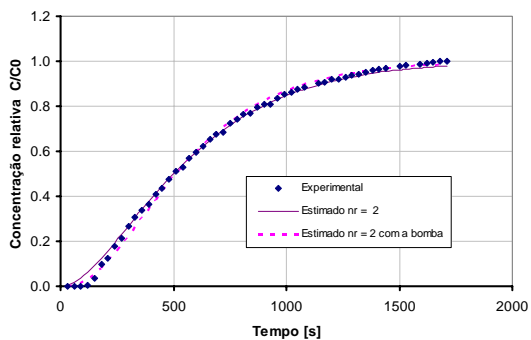
Para uma avaliação geral da qualidade dos resultados os gráficos de todos os valores de vazão foram reunidos na Figura 7.17. Os coeficientes de correlação (CC) obtidos, entre os valores experimentais e os estimados, em todos os casos foram melhores que 0,98.

7.4.3 Conclusões Parciais

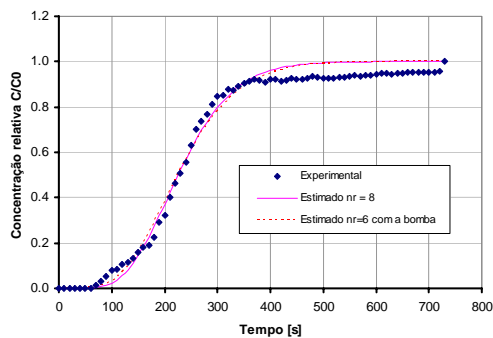
Os resultados dos ensaios de DTR foram muito importantes para a compreensão do comportamento do reator. Os resultados apresentados na Figura 7.16 mostram, sem deixar dúvidas, que o comportamento do reator anular construído muda em função da vazão de circulação, no que diz respeito ao grau de mistura. Este resultado está em harmonia com os obtidos para os coeficientes de difusão, no Capítulo 6 (ver Figura 6.14), que indicou que existia uma modificação na dispersão dos componentes conforme se variou a vazão de circulação. A defasagem entre os dois conjuntos de resultados pode ser atribuída a dois aspectos:

- o ensaio de DTR representa melhor a dispersão axial, pois a saída de fluidos do reator é única e os coeficientes de difusão (D_z e D_r) podem ser considerados diferentes nas direções axial e radial;
- o coeficiente global de transporte de massa no filme (K_{film}) foi ajustado para um valor que está relacionado ao coeficiente de difusão na direção r (D_r), futuras estimativas deste parâmetro podem modificar aqueles resultados pois a variação de vazão deve alterar consideravelmente o comportamento no filme quanto ao transporte de massa.

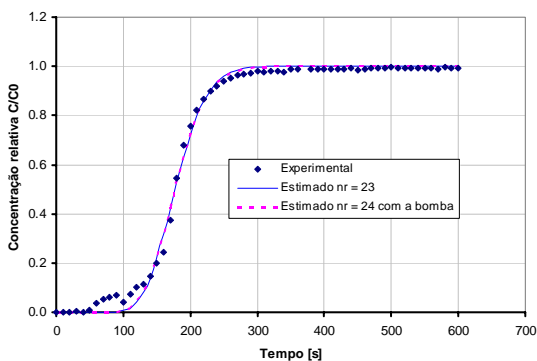
O número de Reynolds não se apresenta como um bom indicador de comportamento para sistemas nos quais o escoamento não está plenamente desenvolvido.



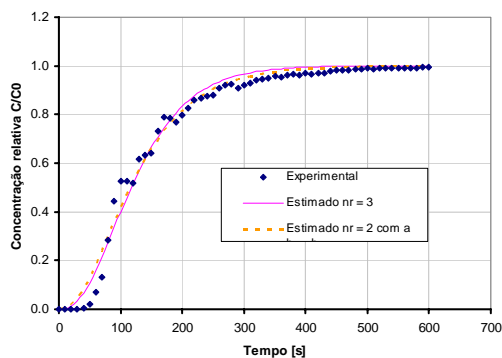
(a) 5 mL/s



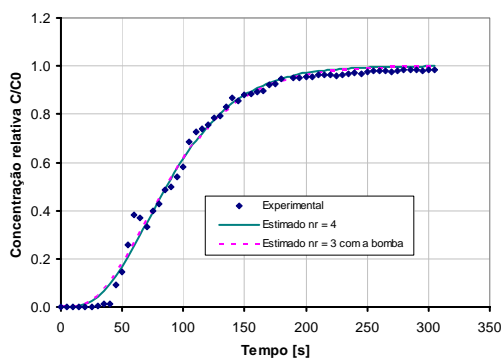
(b) 15 mL/s



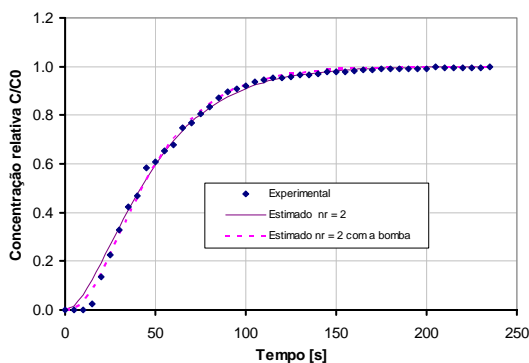
(c) 20 mL/s



(d) 27 mL/s



(e) 40 mL/s



(f) 75 mL/s

Figura 7.17: Resultados dos ensaios de DTR no reator anular e os valores estimados pelo modelo de reatores de mistura perfeita em série.

7.5 Estimação final dos parâmetros

Esta etapa constitui a reunião de todas as informações relevantes para se estabelecer o melhor conjunto de parâmetros para o conjunto de modelos e simulador que foi construído ao longo do presente trabalho.

Os parâmetros, ligados aos fenômenos de dispersão e transporte de massa, ainda serão alvo de esforços de estimação, enquanto que os demais parâmetros foram, a esta altura, considerados satisfatórios e devidamente validados.

7.5.1 Metodologia de estimação dos parâmetros

A metodologia adotada para a estimação dos parâmetros restantes será a de agrupamento por valores de vazão de forma a contemplar as informações já obtidas de dependência com essa variável. Esta abordagem impede que os dados experimentais sejam reunidos e que seja feita uma estimação em conjunto dos parâmetros.

Serão considerados nesta etapa os modelos de perfil de concentração na direção r , que poderão ser o perfil plano, o com uma única parábola e com duas parábolas.

Para os experimentos de fotólise no RAFOT serão utilizados três grupos, conforme a Tabela 7.6. Para a fotólise não existe a influência do K_{film} por razões óbvias, entretanto as direções z e r foram consideradas para a difusão.

Tabela 7.6: Grupos de experimentos de fotólise (RAFOT).

Grupo	Experimentos	Faixa de Vazão	Pontos experimentais
AF	Fotólise 01, 02, 03, 04 e 05	5 a 6 mL/s	41
BF	Bispo Jr. (2005)	46 mL/s	12
CF	Fotólise 06 e 07	73 mL/s	10

Para os experimentos de fotocatalise no RAFOTCAT serão utilizados quatros grupos, conforme a Tabela 7.7.

Tabela 7.7: Grupos de experimentos de fotocatalise (RAFOTCAT).

Grupo	Experimentos	Faixa de Vazão	Pontos experimentais
AFC	Fotocatalise 04, 05 e 06	2 a 5 mL/s	24
BFC	Fotocatalise 08	20 mL/s	8
CFC	Fotocatalise 03	47 mL/s	6
DFC	Fotocatalise 01, 02 e 07	75 mL/s	21

No caso dos experimentos de fotocatalise no RAFOTCAT, os parâmetros de difusão foram utilizados como valor inicial do processo de estimação os valores obtidos para a fotólise e o K_{film} foi estimado em separado.

7.5.2 Resultados para o RAFOT

Para a realização das estimações o valor de referência para a constante de fotólise, k_{fot} , foi o obtido no experimento independente, ou seja, $2,76 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Em uma primeira abordagem foi utilizado o perfil plano de concentração na direção r (concentração homogênea dentro de cada elemento da direção z). Os resultados estão na Tabela 7.8 e correspondem a estimação de D_z somente.

Tabela 7.8: Resultados da estimação de D_z com perfil plano na direção r para os experimentos de fotólise no RAFOT.

Grupo	Q $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	k_{fot} $\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	D_z $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\sigma(D_z)$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	SDQ	CC
AF	5.5×10^{-6}		1.14×10^{-4}	2.97×10^{-2}	$1.99 \times 10^{+1}$	0.9944
BF	46×10^{-6}	2.76×10^{-5}	$2.40 \times 10^{+1}$	$1.12 \times 10^{+6}$	3.55×10^{-2}	0.9896
CF	73×10^{-6}		$9.52 \times 10^{+2}$	$1.33 \times 10^{+7}$	2.37×10^{-1}	0.9943

Os resultados estimados de D_z foram lançados em um gráfico em função da vazão, sendo mostrado na Figura 7.18.

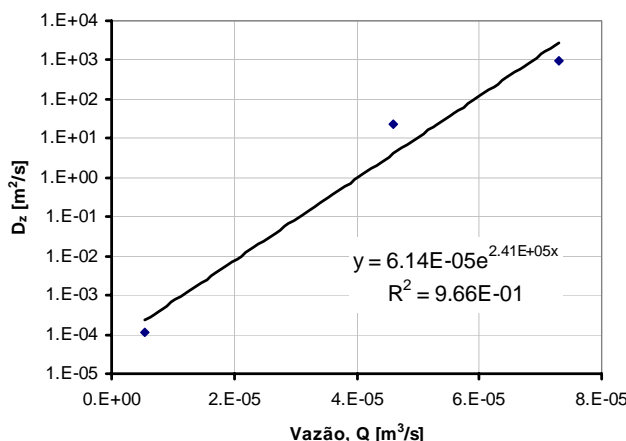


Figura 7.18: Valores de D_z em relação à vazão para o perfil plano na direção r .

7.5.3 Resultados para o RAFOTCAT

Foram mantidos todos os valores das constantes cinéticas de fotólise (k_{fol}) e fotocatalise (k_{fotcat}), além do valor da constante de equilíbrio de adsorção (K_A). Os parâmetros que foram estimados respondem pela dispersão e pelo transporte de massa: os coeficientes de difusão nas direções r e z (D_r e D_z) e o coeficiente global de transporte de massa no filme (K_{film}).

Primeiramente foram confirmados, em novas estimações, os valores quando se considera $D_r = D_z$ e o valor de K_{film} está fixo em $1,00 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ para os grupos estabelecidos no item 7.5.1, Tabela 7.7. Os resultados estão na Tabela 7.9 para o perfil de concentração na direção r descrito por uma única parábola.

Tabela 7.9: Resultados para o perfil com uma única parábola e $D_r = D_z$.

Grupo	Vazão, Q	$D_z = D_r$	σ		
	m^3/s	m^2/s	m^2/s	SDQ	CC
AFC	3.50E-06	1.43E-08	1.09E-09	1.50E+01	0.9974
BFC	2.00E-05	2.81E-08	1.19E-09	1.02E+00	0.9937
CFC	4.70E-05	8.59E-08	5.93E-09	7.11E-02	0.9956
DFC	7.50E-05	3.12E-08	7.58E-10	1.18E+00	0.9990

A mesma abordagem de estimação foi utilizada com o modelo / simulador com duas parábolas para o perfil de concentração na direção r , os resultados são apresentados na Tabela 7.10.

Tabela 7.10: Resultados para o perfil com duas parábolas e $D_r=D_z$.

Grupo	Vazão, Q	$D_z = D_r$	σ	SDQ	CC
	m^3/s	m^2/s	m^2/s		
AFC	3.50E-06	1.07E-08	8.18E-10	1.51E+01	0.9974
BFC	2.00E-05	2.09E-08	8.95E-10	1.03E+00	0.9937
CFC	4.70E-05	6.39E-08	4.47E-09	7.19E-02	0.9955
DFC	7.50E-05	2.31E-08	5.63E-10	1.18E+00	0.9990
Todos		1.53E-08	9.23E-10	6.14E+01	0.9838

Os valores dos parâmetros obtidos, nas duas abordagens anteriores, foram lançados em função da vazão no gráfico da Figura 7.19 (semelhante à Figura 6.14).

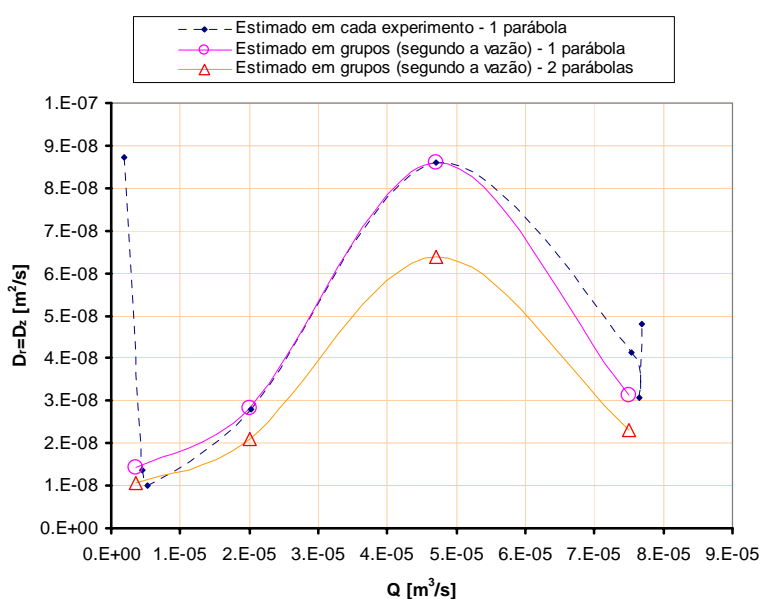


Figura 7.19: Coeficiente de difusão do ácido fórmico no reator anular em função da vazão.

Em seguida o valor de D_r foi fixado no valor médio, $4,00 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, e os parâmetros D_z e K_{film} foram estimados simultaneamente, com o modelo / simulador utilizando uma única parábola para representar a concentração de ácido fórmico ao longo da direção r . Dentro deste grupo uma única exceção do procedimento de estimação ocorreu para o grupo BFC para o qual o valor de D_z foi atribuído por observação da tendência durante o procedimento de estimação.

Os resultados do procedimento de estimação dos parâmetros são apresentados na Tabela 7.11. De uma forma geral, a qualidade dos resultados é boa se estes forem julgados pelos coeficientes de correlação obtidos entre os valores simulados e os valores experimentais. Os valores obtidos para o coeficiente de difusão na direção z , D_z , variaram em uma extensa faixa, enquanto que os valores obtidos para o coeficiente global de transferência de massa, K_{film} ,

variaram em uma faixa bem próxima a do valor que havia sido utilizado anteriormente ($0,01 \text{ s}^{-1}$). Os erros ou desvios padrão obtidos para D_z comprometem a coerência física do parâmetro em alguns grupos, mas não deixaram de acompanhar os resultados obtidos nos ensaios de DTR. Na faixa de $2,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ o procedimento chegou a um valor de D_z característico de um sistema empistonado.

Tabela 7.11: Resultados da estimação simultânea de D_z e K_{film} para o perfil em r com uma parábola.

	Vazão, Q	D_r	D_z	σD_z	K_{film}	σK_{film}		
Grupo	m^3/s	m^2/s	m^2/s	m^2/s	$1/\text{s}$	$1/\text{s}$	SDQ	CC
AFC	3.50E-06		4.36E-07	3.71E-07	3.11E-02	2.55E-03	1.49E+01	0.9971
BFC	2.00E-05	4.00E-08	1.00E-20	–	1.52E-02	7.40E-04	1.02E+00	0.9937
CFC	4.70E-05		4.20E+05	8.62E+05	3.29E-03	4.72E-04	7.08E-02	0.9959
DFC	7.50E-05		2.61E+05	5.80E+04	1.29E-02	1.73E-05	1.30E+00	0.9989

7.5.4 Conclusões Parciais

A divisão dos resultados em grupos segundo a faixa de vazão apresentou bons resultados e constitui-se como uma boa estratégia de estimação de parâmetros uma vez que os resultados de uma forma geral passaram a ter uma qualidade maior quando comparados com o resultado obtido com o grupo todo de experimentos. O mesmo comportamento foi observado no RAFOT e RAFOTCAT.

Quanto à utilização de uma ou de duas parábolas para representar o perfil de concentração na direção r , os resultados não apresentaram muitas diferenças. Uma melhora no erro de estimação do parâmetro de difusão foi observada quando se utilizam duas parábolas. Um fato relevante foi que o tempo computacional na simulação aumentou consideravelmente no caso de se utilizar duas parábolas no simulador. Para o número de segmentos utilizado o tempo de simulação ficou um pouco maior que o dobro, em relação à utilização de somente uma parábola.

O procedimento de se estimar D_z e K_{film} , com um valor fixo e médio de D_r , apesar de apresentar alguns problemas de significado estatístico e coerência física, corrobora a hipótese de haver um comportamento fluidodinâmico intimamente ligado à vazão de circulação aplicada ao reator.

7.6 Validação Final do Simulador

Para uma última validação do conjunto de parâmetros foram utilizados os dados experimentais de **Bispo Jr. (2005)** obtidos para o estudo da melhor condição de operação dentro da faixa de vazão de circulação utilizada naquele trabalho. Este conjunto de dados não foi utilizado nos procedimentos de estimação dos parâmetros testados no presente trabalho. O conjunto de dados é constituído por 14 experimentos com vazões de $4,4 \times 10^{-6}$ até $4,6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (4,4 até 46 $\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$). Os experimentos foram realizados no RAFOTCAT com duração de 24 h (86400 s). Este foi o plano experimental, com possibilidade de rotação, constituído por **Bispo Jr. (2005)**, considerando três níveis para os dois parâmetros Q e C_A^0 com cinco repetições do ponto central. Um ponto extra foi realizado para uma vazão bem mais alta ($Q = 46 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$) e concentração mais baixa ($C_A^0 = 0,195 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Para esta validação foram utilizados os valores obtidos com o simulador utilizando uma parábola para representar o perfil de concentração na direção r .

7.6.1 Resultados e discussão

A simulação foi realizada com uma única parábola, representando o perfil de concentração na direção r , e com os valores de $D_z = D_r$ selecionado segundo a faixa de vazão do experimento. O coeficiente global de transporte de massa, K_{film} , foi considerado igual a $0,01 \text{ s}^{-1}$.

Os resultados obtidos na simulação destes 14 experimentos assim como os valores experimentais originais estão na Tabela 7.12. São também apresentados os coeficientes de correlação e o somatório dos desvios ao quadrado.

Um fato relevante é que a variação do fluxo radiante na fonte (I_0) não foi realizada por **Bispo Jr. (2005)** de maneira voluntária. A seqüência aleatória de experimentos e o desgaste natural da lâmpada UV de Hg originaram os valores utilizados, que foram obtidos por medidas antes e depois de cada experimento com a utilização do radiômetro.

Tabela 7.12: Resultados de simulação para validação final.

<i>experimental</i>			<i>simulado</i>	
C_A^0	Q	I_0	C_A (24h)	C_A (24h)
kg/m ³	m ³ /s	W/m ²	kg/m ³	kg/m ³
0.195	4.61E-05	104.8	0.0168	0.0162
0.285	1.08E-05	116.0	0.0904	0.1458
0.358	1.64E-05	123.6	0.1283	0.1564
0.368	5.20E-06	110.6	0.2235	0.2176
0.587	1.08E-05	88.9	0.4192	0.3702
0.589	1.08E-05	94.7	0.4175	0.3618
0.593	1.08E-05	107.9	0.3784	0.3435
0.605	4.44E-06	112.4	0.4225	0.3753
0.609	1.86E-05	123.5	0.3413	0.2838
0.651	1.08E-05	101.5	0.3925	0.3903
0.669	1.08E-05	98.0	0.3963	0.4091
0.797	1.64E-05	116.1	0.4967	0.3975
0.835	5.20E-06	107.6	0.6064	0.5393
0.927	1.08E-05	122.8	0.6603	0.5247

$CC =$	0.9798
$SDQ =$	0.0491

O gráfico de correlação da Figura 7.20 mostra a dispersão dos resultados obtidos.

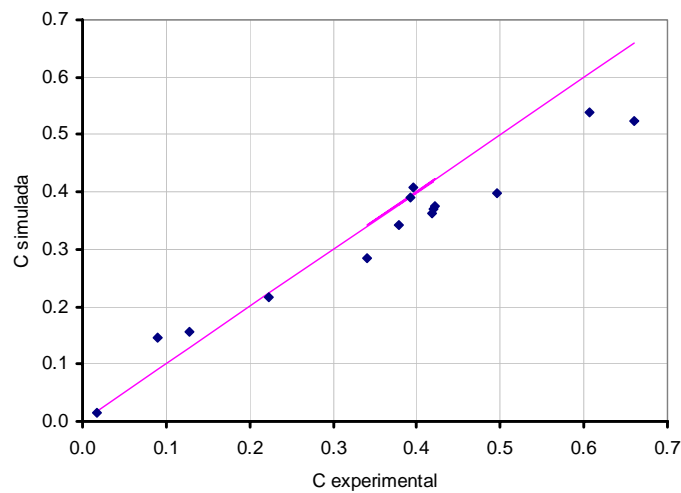


Figura 7.20: Gráfico de correlação dos valores experimentais com os valores simulados para o plano de experimentos de Bispo Jr. (2005).

7.6.2 Conclusões Parciais

A finalidade do plano de experimentos realizados por **Bispo Jr. (2005)** era encontrar um valor ótimo de vazão e concentração para a degradação do ácido fórmico. As dificuldades encontradas por aquele autor foram relativamente resolvidas, pois os valores de $D_z = D_r$ foram escolhidos segundo a faixa de vazão do experimento no plano. O valor de K_{film} foi de $0,01 \text{ s}^{-1}$ para todas as simulações. A correlação dos dados foi boa e a dispersão apresentou-se aceitável. Como foi utilizado o mesmo reator, com a mesma película (filme) depositada, qualquer efeito da perda de atividade fotocatalítica poderia ser percebido. Entretanto não se observou alguma tendência quanto a este aspecto. Também é importante ressaltar que o método de avaliação da concentração residual utilizado por **Bispo Jr. (2005)** foi o de carbono orgânico total (COT) enquanto que o utilizado no presente trabalho foi de titulação volumétrica.

Desta forma, considera-se que o conjunto “*modelo + simulador + parâmetros*” está suficientemente verificado e validado a esta altura do trabalho.

7.7 Conclusões Parciais do Capítulo 7

Os resultados de **Bispo Jr. (2005)** para os ensaios de DTR estão resumidos na Tabela 7.13. Os resultados foram coletados em uma faixa estreita de vazão e considerados homogêneos em toda a faixa experimental.

Tabela 7.13: Resumo dos resultados de DTR de Bispo Jr. (2005).

Vazão, Q mL/s	n_r	
	Método 1	Método 2
10.4	25	101
13.4	12	74

Os resultados apresentados neste Capítulo 7 mostram que cuidados maiores devem ser tomados mesmo para reatores experimentais utilizados em faixas de vazão que podem ser consideradas estreitas. O ensaio de DTR ao longo de toda a faixa de vazão contribuiu para que fosse dada mais atenção à dependência dos parâmetros de transporte em relação à vazão.

A estratégia de se utilizar uma ou duas parábolas na representação do perfil na direção r foi implementada com êxito apesar de não ter contribuído relevantemente na qualidade da representação do reator anular fotocatalítico.

A estratégia de estimação e validação em módulo ou como sub-modelos funcionou a contento. Os resultados finais de validação mostraram que todos os esforços foram válidos no sentido de capacitar o conjunto “*modelo + simulador + parâmetros*” na previsão do comportamento reator anular fotocatalítico nas faixas de vazão e de concentração testadas.

As informações obtidas pela variação da concentração média no vaso de mistura do sistema reacional não conseguem isolar os efeitos de dispersão e transporte de massa de uma forma clara. Experimentos mais específicos devem ser elaborados com esta finalidade.

8 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

8.1 Conclusões gerais

Foi aplicada uma metodologia para a realização de experimentos e a obtenção independente de diversos parâmetros. Os experimentos foram planejados e realizados e seus resultados utilizados para a estimação de parâmetros de um conjunto de modelos anteriormente propostos. Os modelos constituíram módulos que foram testados e validados separadamente. Com o simulador final restaram somente 3 (três) parâmetros para serem avaliados e estimados dos 11 (onze) parâmetros principais envolvidos no modelo. Em todas as etapas os resultados obtidos de correlação foram bons e alguns parâmetros variaram o significado estatístico (avaliado pelo desvio padrão na estimação) segundo algumas variações realizadas no processo de estimação. De uma forma geral os dados utilizados para a estimação não foram considerados para a validação. Os resultados da validação se apresentaram adequados para as pretensões do conjunto “*modelo + simulador + parâmetros*”. Desta forma o conjunto de modelos (sub-modelos) adotados conseguem descrever adequadamente o comportamento do reator anular fotocatalítico.

O simulador obtido é útil em estudos transientes e o método matemático empregado apresentou robustez adequada para a solução do conjunto de equações diferenciais nos casos limites (caso convectivo e difusivo). O método utilizado para a discretização das variáveis espaciais funcionou muito bem, sendo apenas necessário estabelecer o número de segmentos adequados para a precisão numérica desejada.

Foi obtida uma metodologia para avaliação do fluxo radiante de lâmpadas UV cilíndricas com comprimento de onda centrado em um único pico. Nesta metodologia empregou-se um conjunto de equipamento (radiômetro) e método de regressão para que o fluxo da lâmpada pudesse ser caracterizado e introduzido, de forma bem sucedida, no modelo cinético de degradação da substância em questão.

A absorção da luz ao longo de sua trajetória no interior de uma solução homogênea também pode ser determinada utilizando um modelo clássico, o de Beer-Lambert, associado a um modelo empírico (uma parábola) para a absorvidade volumétrica segundo a concentração.

Os modelos cinéticos propostos são bastante simples e conseguiram incorporar a contento a influência das principais variáveis envolvidas. A contribuição e a importância relativa das duas principais reações de degradação estudadas (fotólise fotocatalise) podem ser avaliadas com a utilização destes modelos.

A adsorção no filme fotocatalítico de TiO_2 foi a etapa mais crítica do trabalho. Seus experimentos tiveram problemas de reprodutibilidade. Este fato deve ser encarado como determinante da qualidade dos resultados, pois o simulador é razoavelmente sensível a ele. Entretanto, os resultados finais do simulador foram validados mesmo com a dispersão elevada para os experimentos de adsorção. A metodologia desenvolvida para a estimação dos parâmetros da adsorção, na qual se utiliza as variáveis realmente medidas e seus erros, pode ter agravado os erros em relação aos trabalhos anteriormente publicados.

O ácido fórmico se comportou como uma boa molécula teste. Sendo de fácil detecção e quantificação analítica, dando resultados coerentes mesmo em experimentos que utilizaram métodos de determinação da concentração diferentes.

8.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para completar o universo de aplicações em fotocatalise, um programa sistemático de pesquisa envolvendo as suspensões de TiO_2 poderá ser concebido e realizado dentro da metodologia sugerida nesta tese. Um passo inicial seria adaptar a metodologia do ensaio de absorção de luz por soluções para absorção e dispersão de luz em suspensões. Novas considerações sobre o transporte de massa, neste caso em relação à concentração de partículas, deveram ser testadas.

Quanto à metodologia numérica poderá ser feita uma comparação mais completa com a metodologia de volumes finitos para a solução do modelo matemático. Apenas testes preliminares foram realizados considerando a geometria retangular.

Um projeto de pesquisa que contemple a aquisição de um espectroradiômetro é uma conseqüência natural desta linha de pesquisa por dois motivos: permitirá a inclusão no modelo do termo da equação de transferência de energia radiante, que avalia radiação de natureza policromática, e poderá ser utilizado na avaliação de reatores com luz solar.

A utilização de luz solar de forma eficiente constitui-se o avanço mais significativo e esperado da área de fotocatalise.

Estudo de adsorção de moléculas complexas em fase líquida poderão ser realizados considerando as interações inter e intramoleculares. Neste estudo será importante desenvolver a ferramenta de modelagem termodinâmica de forma a considerar as interações químicas e de equilíbrio de fase em uma única estrutura de equações. Também, durante estudos preliminares desta tese, foi considerada a utilização do modelo UNIQUAC, para a representação do equilíbrio de adsorção, com bons resultados.

Um estudo de otimização poderá ser realizado, a partir do simulador construído e do conjunto de parâmetros obtidos, utilizando a combinação de métodos tradicionais (que incluem o cálculo de derivadas da função) e métodos meta-heurísticos (que não utilizam o cômputo de derivadas). Esta sugestão está fundamentada na ampla faixa de valores de cada parâmetro e no seu elevado número que combinado com as variáveis operacionais e dimensionais aumentam as direções de busca.

Uma seqüência natural seria a utilização do formaldeído como molécula teste, na qual as etapas de avaliação da interação com a luz UV, a adsorção, a fotólise e a fotocatalise em um reator de mistura perfeita seria as etapas preliminares de experimentação independente. A utilização de um modelo cinético mais complexo que incluiria as equações e contribuições do ácido fórmico seria nesta etapa viável. Esta linha prosseguiria com o metanol e com os compostos com dois carbonos, assim por diante, com a seqüência: ácido, aldeído e álcool. Esta abordagem serviria também para validar diversos esforços experimentais e de modelagem que consideraram o agrupamento em famílias para a modelagem de degradação oxidativa.

A associação com outros POA's poderia também ser testada dentro da mesma abordagem. A introdução de coadjuvantes, íons e a modelagem da variação do pH também poderiam ser testados.

Um esforço maior é necessário na realização de experimentos independentes para a avaliação dos parâmetros ligados ao transporte de massa. Algumas sugestões já existem na literatura e serão necessárias algumas adaptações para os estudos de fotocatalise em filme ou em suspensão. Algum tipo de micro-sonda poderia ser utilizada para a obtenção do perfil nas direções z e r dentro do reator anular. Estas informações em conjunto poderiam ser utilizadas para a obtenção de valores mais confiáveis para D_z , D_r e K_{film} .

Anexo A – Desenhos do reator anular

Flanges do Reator Anular

Os flanges representados na Figura 1 foram confeccionados em alumínio por desbaste em torno mecânico. Os flanges de entrada e saída são idênticos dimensionalmente.

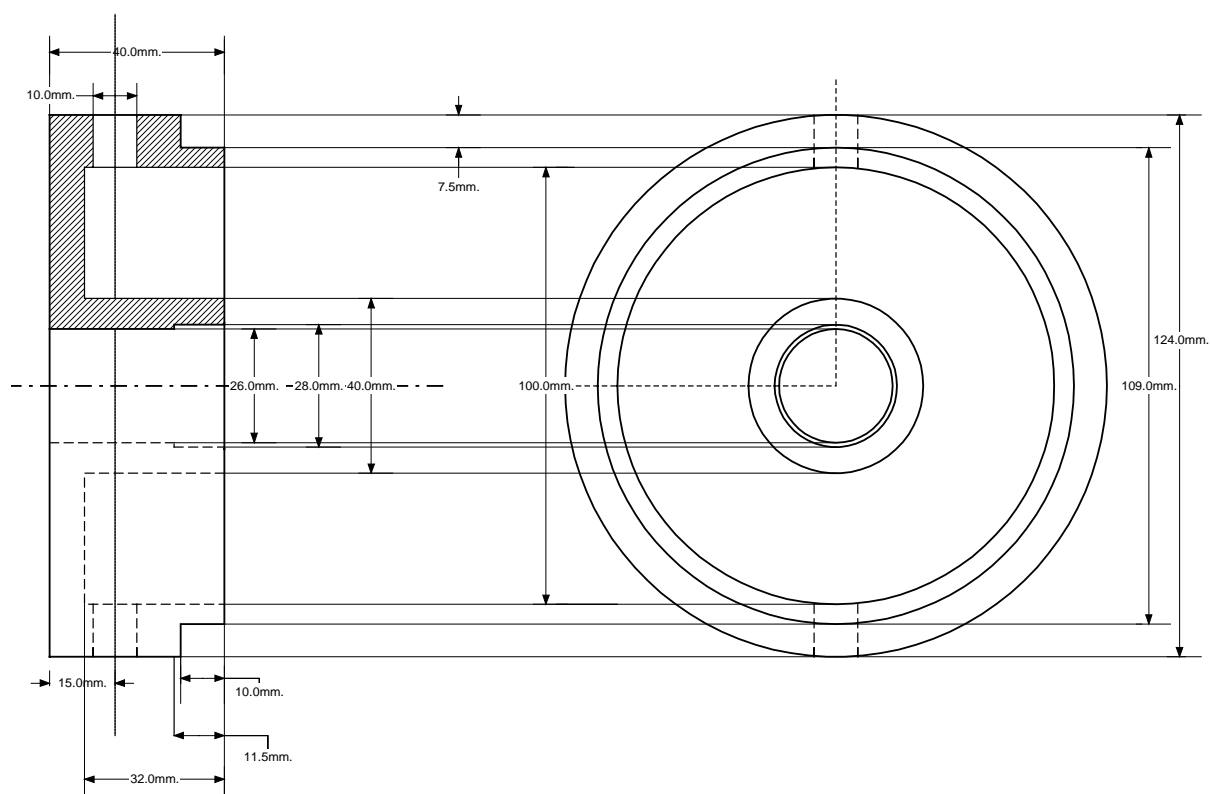


Figura 1: Flange do reator anular

Espigas para as mangueiras

As espigas, mostradas na Figura 2 foram confeccionadas em alumínio e coladas, com cola epoxídica (Araldite[®]), aos flanges, sendo duas por flange, em posições diametralmente opostas.

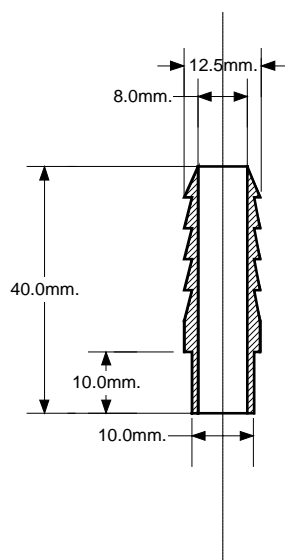


Figura 2: Espigas para as mangueiras.

Montagem do reator anular

Detalhes do posicionamento do tubo externo de vidro e do tubo central de quartzo são mostrados na Figura 3. Os flanges de fechamento foram colados com cola epoxídica (Araldite[®]). Em relação ao alinhamento das entradas (flange inferior) e saídas (flange superior), as espigas foram defasadas 90°.

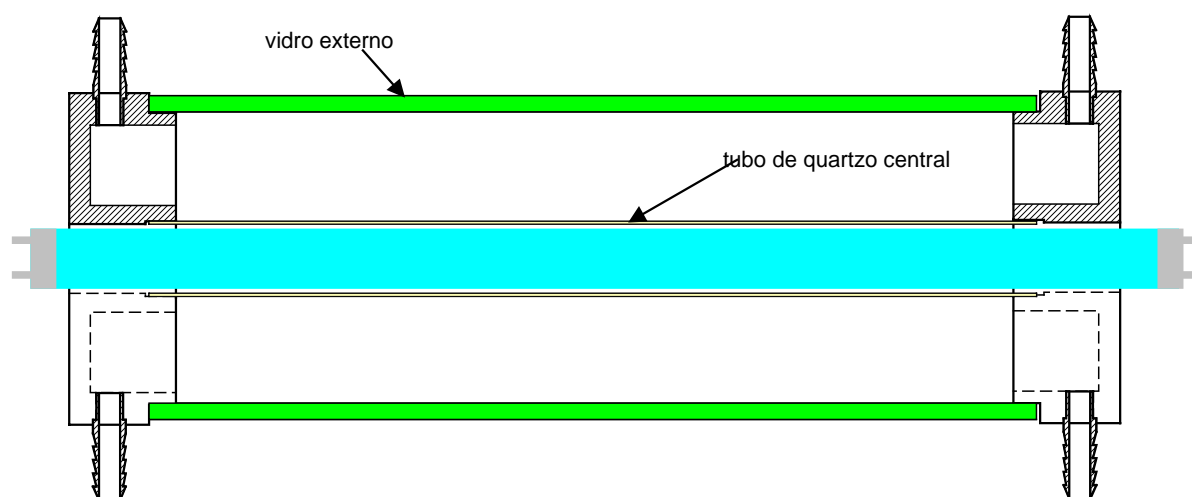


Figura 3: Corte esquemático do reator anular.

Anexo B - Modelo da taxa de fotólise

Reator independente

O termo que corresponde à taxa de dose, ou seja, a taxa com a qual a solução absorve energia por unidade de área, que está representada na Equação 1, tem unidade de potência, W (Watt) que é igual a $J \cdot s^{-1}$.

$$\frac{dE}{dt} = I \cdot S \quad \text{Equação 1}$$

A taxa de reação de fotólise foi considerada proporcional à taxa de energia absorvida pela solução, conforme a Equação 2, e também de primeira ordem em relação à concentração de ácido fórmico.

$$r_{\text{fot}} = k_{\text{fot}} \cdot I \cdot S \cdot C_A \quad \text{Equação 2}$$

A equação diferencial corresponde à taxa volumétrica de reação, deve-se então estabelecer o elemento de volume conforme a Equação 3.

$$dV = S \cdot dh \quad \text{Equação 3}$$

A Equação 4 responderá pela taxa ao longo da altura do volume reacional, h_{sol} , considerando que a solução está sendo iluminada pela superfície superior.

$$r_{\text{fot}} \cdot dV = k_{\text{fot}} \cdot I \cdot S^2 \cdot C_A \cdot dh \quad \text{Equação 4}$$

A solução da Equação 4 pode ser encaminhada conforme a Equação 5.

$$\int_0^{V_{\text{sist}}} r_{\text{fot}} \cdot dV = \int_0^{h_{\text{sol}}} k_{\text{fot}} \cdot I \cdot S^2 \cdot C_A \cdot dh \quad \text{Equação 5}$$

A solução da Equação 5 conduz a Equação 6, onde se consideram o fluxo radiante e a concentração como funções (dependentes) da altura da solução.

$$r = \frac{k_{\text{fot}} \cdot \mathcal{S} \cdot S}{h_{\text{sol}} \cdot \mathcal{S}} \cdot \int_0^{h_{\text{sol}}} I(h) \cdot C_A(h) \cdot dh$$

Equação 6

Se o sistema reacional puder ser considerado como um sistema de mistura perfeita, a concentração de ácido fórmico será a mesma em cada ponto do volume reacional. Rearranjando a Equação 6, identificando o termo de fluxo radiante médio conforme a Equação 7, obtém-se a Equação 8.

$$\bar{I} = \frac{\int_0^{h_{\text{sol}}} I(h) \cdot dh}{\int_0^{h_{\text{sol}}} h \cdot dh} = \frac{1}{h_{\text{sol}}} \cdot \int_0^{h_{\text{sol}}} I(h) \cdot dh$$

Equação 7

$$r = k_{\text{fot}} \cdot S \cdot \bar{I} \cdot C_A$$

Equação 8

A Equação 8, deste Anexo B, é equivalente a Equação 5.1 (Capítulo 5) do modelo utilizado, com os expoentes l e n iguais a 1 (um).

Fotólise no RAFOT

Partindo da Equação 2, fazendo a transposição para a geometria cilíndrica, obtém-se a Equação 9. Nesta última Equação 9, também foi feita uma consideração adicional de que a taxa de reação de fotólise é proporcional à área média em relação ao raio (r) (hipótese simplificadora). A verificação do impacto desta hipótese foi feita no Capítulo 7, com mais detalhes.

$$\int_0^{V_{\text{sist}}} r_{\text{fot}} \cdot dV = \int_{r_i}^{r_c} k_{\text{fot}} \cdot I(r) \cdot S(r) \cdot \bar{S} \cdot C_A(r) \cdot dr$$

Equação 9

Considerando as Equações 10, 11 e 12 para o elemento de volume em geometria cilíndrica, para a função $S(r)$ e para o volume em função de r , respectivamente.

$$dV = S(r) \cdot dr$$

Equação 10

$$S(r) = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dz$$

Equação 11

$$V_{sist} = \pi \cdot (r_c^2 - r_l^2) \cdot dz \quad \text{Equação 12}$$

Considerando que a concentração é constante ao longo de r , é possível resolver parcialmente a Equação 9, resultando na Equação 13.

$$r_{fot} = \frac{k_{fot}}{V_{sist}} \cdot C_A \cdot \bar{S} \cdot \int_{r_l}^{r_c} I(r) \cdot S(r) dr \quad \text{Equação 13}$$

Substituindo o valor de $S(r)$ (Equação 11) e de V_{sist} (Equação 12) na Equação 13, tem-se como resultado a Equação 14.

$$r_{fot} = \frac{k_{fot} \cdot 2 \cdot \pi \cdot dz \cdot \bar{S}}{\pi \cdot (r_c^2 - r_l^2) \cdot dz} \cdot C_A \cdot \int_{r_l}^{r_c} r \cdot I(r) dr \quad \text{Equação 14}$$

Identificando na Equação 14 os termos correspondentes ao fluxo radiante médio em geometria cilíndrica, \bar{I} , obtido na Equação 3.34 (Capítulo 3), e os eliminando, tem-se a Equação 15 para a taxa de fotólise no espaço anular entre os raios r_l e r_c .

$$r_{fot} = k_{fot} \cdot \bar{I} \cdot \bar{S} \cdot C_A \quad \text{Equação 15}$$

Esta Equação 15 corresponde à Equação 5.9 (Capítulo 5) com os expoentes n e l iguais a 1 (um).

Anexo C - Modelos utilizados

Elaboração do modelo do reator anular

A concentração no interior do reator anular será concebida como na Equação 1.

$$C_i = C_i(z, r, \theta, t) \quad \text{Equação 1}$$

A variável z corresponderá ao comprimento do reator, o r ao raio do mesmo, θ ao ângulo radial e t corresponderá ao tempo decorrido. Se for considerada, a princípio, a equação de balanço de massa para um sistema reagente, para o componente i , a partir da teoria do transporte tem-se a Equação 2.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i + R_i \quad \text{Equação 2}$$

Onde foram definidos os seguintes termos:

C_i – concentração molar da espécie i , para $C_i = C_i(z, r, \theta, t)$;

t – tempo decorrido;

N_i – fluxo molar da espécie i ;

R_i – taxa de reação em relação ao componente i .

Considerando que o fluxo molar pode ser representado como na Equação 3, incluindo nela os termos advectivo e difusivo.

$$N_i = -\mathbf{D} \cdot \nabla C_i + C_i \cdot v_m \quad \text{Equação 3}$$

Na Equação 3 são utilizados os termos definidos como:

\mathbf{D} – coeficiente de difusão mútua;

v_m – velocidade média volumétrica, que é um vetor nas direções do sistema de coordenadas.

Substituindo a Equação 3 na Equação 2, tem-se a Equação 4.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (-\mathbf{D} \cdot \nabla C_i + C_i \cdot \mathbf{v}_m) + \mathbf{R}_i \quad \text{Equação 4}$$

Aplicando o teorema da divergência na Equação 4 resulta na Equação 5, que se desdobra na Equação 6.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (-\mathbf{D} \cdot \nabla C_i) - \nabla \cdot (C_i \cdot \mathbf{v}_m) + \mathbf{R}_i \quad \text{Equação 5}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\mathbf{D} \cdot \nabla^2 C_i - C_i \cdot \nabla \cdot \mathbf{v}_m - \mathbf{v}_m \cdot \nabla C_i + \mathbf{R}_i \quad \text{Equação 6}$$

Da equação da continuidade, considerando a massa específica constante, pode-se definir o que se apresenta na Equação 7.

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_m = 0 \quad \text{Equação 7}$$

Considerando o disposto pela Equação 6 na Equação 7, tem-se a Equação 8 (Bird *et al.* (1960), p.555, Froment *et al.* (1990), p.295):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \mathbf{v}_m \cdot \nabla C_i = \mathbf{D} \cdot \nabla^2 C_i + \mathbf{R}_i \quad \text{Equação 8}$$

Selecionando-se a geometria adequada na descrição do sistema reacional, que para o caso do reator anular é o sistema cilíndrico de coordenadas. A partir dessa definição é possível substituir os gradientes presentes na Equação 8, conforme a Tabela 18.2-2 da página 559 de Bird *et al.* (1960).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(v_r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} + v_\theta \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial \theta} + v_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = \mathbf{D} \cdot \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + \mathbf{R}_i \quad \text{Equação 9}$$

Considerando que o sistema tem simetria radial angular (independe de θ) e que somente apresenta fluxo advectivo na direção z , a Equação 9 reduz-se a Equação 10.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} = \mathbf{D} \cdot \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + \mathbf{R}_i \quad \text{Equação 10}$$

Para que seja possível estabelecer o domínio das variáveis consideradas, um esquema do reator anular é mostrado na Figura 1. Assim a concentração no interior do reator será considerada como na Equação 11.

$$C_i = C_i(z, r, t) \quad \text{Equação 11}$$

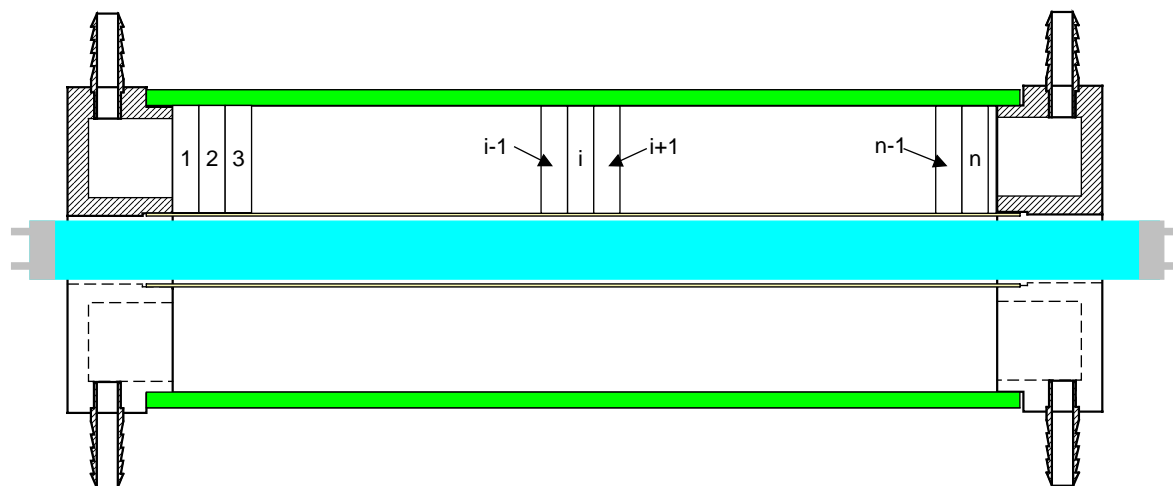


Figura 1: Esquema do reator fotocatalítico anular – RAFOTCAT.

Tomada uma concentração média na direção r , que pode ser obtida Equação 12.

$$\overline{C}_{r,i} = \frac{\int_{r_i}^{r_c} r \cdot C_i(z, r, t) dr}{\int_{r_i}^{r_c} r dr} \quad \text{Equação 12}$$

Resultando em uma função somente de z e t , segundo a Equação 13.

$$\overline{C}_{r,i} = \overline{C}_{r,i}(z, t) \quad \text{Equação 13}$$

Se for tomada a taxa de acúmulo no reator em estudo, é possível considerar que:

$$\frac{\partial \overline{C}_{r,i}(z, t)}{\partial t} = \frac{\int_{r_i}^{r_c} r \cdot \frac{\partial C_i(z, r, t)}{\partial t} dr}{\int_{r_i}^{r_c} r dr} \quad \text{Equação 14}$$

O denominador da Equação 14 pode ser analiticamente determinado como igual a:

$$\frac{1}{A_r} = \int_{r_1}^{r_c} r \, dr = \frac{r_c^2 - r_1^2}{2} \Rightarrow A_r = \frac{2}{r_c^2 - r_1^2} \quad \text{Equação 15}$$

Assim é possível relacionar C com C_r utilizando a expressão:

$$\overline{C_{r,i}}(z, t) = A_r \cdot \int_{r_1}^{r_c} r \cdot C_i(z, r, t) \, dr \quad \text{Equação 16}$$

Ou ainda:

$$\frac{\partial \overline{C_{r,i}}(z, t)}{\partial t} = A_r \cdot \int_{r_1}^{r_c} r \cdot \frac{\partial C_i(z, r, t)}{\partial t} \, dr \quad \text{Equação 17}$$

Este procedimento pode então ser generalizado para todos os termos da Equação 10, multiplicando ambos os lados por $r \cdot A$, tem-se como resultado a Equação 18.

$$r \cdot A_r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} = -r \cdot A_r \cdot v_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + r \cdot A_r \cdot \mathbf{D} \cdot \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + r \cdot A_r \cdot \mathbf{R}_i \quad \text{Equação 18}$$

Considerando ainda a existência de coeficientes de difusão distintos nas direções axial e radial, obtém-se a Equação 19.

$$r \cdot A_r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} = -r \cdot A_r \cdot v_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + r \cdot A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + r \cdot A_r \cdot \mathbf{D}_z \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + r \cdot A_r \cdot \mathbf{R}_i \quad \text{Equação 19}$$

Substituindo a Equação 19 no termo correspondente da Equação 17 é possível obter a Equação 20.

$$\frac{\partial \overline{C_{r,i}}(z, t)}{\partial t} = \int_{r_1}^{r_c} r \cdot A_r \cdot \frac{\partial C_i(z, r, t)}{\partial t} \, dr = \int_{r_1}^{r_c} \left(-r \cdot A_r \cdot v_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + r \cdot A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + r \cdot A_r \cdot \mathbf{D}_z \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + r \cdot A_r \cdot \mathbf{R}_i \right) dr \quad \text{Equação 20}$$

Aplicando a propriedade de distributividade no integrando do termo da direita da Equação 20, resulta na Equação 21.

$$\frac{\partial \overline{C_{r,i}}(z, t)}{\partial t} = \int_{r_1}^{r_c} \left(-r \cdot A_r \cdot v_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) dr + \int_{r_1}^{r_c} \left(r \cdot A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right) dr + \int_{r_1}^{r_c} \left(r \cdot A_r \cdot \mathbf{D}_z \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) dr + \int_{r_1}^{r_c} \left(r \cdot A_r \cdot \mathbf{R}_i \right) dr \quad \text{Equação 21}$$

Identificando, segundo a Equação 16, cada um dos termos da Equação 21; é então possível escrever a Equação 22.

$$\frac{\partial \overline{C_{r,i}}(z,t)}{\partial t} = -v_z \cdot \frac{\partial \overline{C_{r,i}}}{\partial z} + \int_{r_1}^{r_c} \left(r \cdot A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right) dr + \mathbf{D}_z \cdot \frac{\partial^2 \overline{C_{r,i}}}{\partial z^2} + \overline{\mathbf{R}}_r \quad \text{Equação 22}$$

Para o termo correspondente ao transporte difusivo na direção r tomado em separado tem-se a Equação 23.

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{r_c} \left(r \cdot A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right) dr &= A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \left(\int_{r_1}^{r_c} \left(r' \cdot \frac{1}{r'} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right) dr \right) = \\ &= A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \left(\int_{r_1}^{r_c} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right) dr \right) = A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \left[r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right]_{r_1}^{r_c} \end{aligned} \quad \text{Equação 23}$$

Considerando que a concentração do componente i dada por C_i poderá ser aproximada no intervalo de z por $C_{p,i}$, é então possível estabelecer o que é apresentado na Equação 24. A expressão de $C_{p,i}$, por um polinômio corresponde a aproximação pretendida na direção r .

$$A \cdot \mathbf{D}_r \cdot \left[r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right]_{r_1}^{r_c} = A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \left[r \cdot \frac{\partial C_{p,i}}{\partial r} \right]_{r_1}^{r_c} \quad \text{Equação 24}$$

Assim a Equação 22 torna-se igual a:

$$\frac{\partial \overline{C_{r,i}}(z,t)}{\partial t} = -v_z \cdot \frac{\partial \overline{C_{r,i}}}{\partial z} + A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \left[r \cdot \frac{\partial C_{p,i}}{\partial r} \right]_{r_1}^{r_c} + \mathbf{D}_z \cdot \frac{\partial^2 \overline{C_{r,i}}}{\partial z^2} + \overline{\mathbf{R}}_r \quad \text{Equação 25}$$

Onde;

- $\overline{C_{r,i}}$ é a concentração média do componente i em relação à direção r na coordenada z no tempo t ;
- $\overline{\mathbf{R}}_r$ é a taxa média de reação, integrada em relação à direção r .

Modelo considerando uma aproximação parabólica na direção r

Se for utilizada uma aproximação parabólica de $C(z,r,t)$ a equação correspondente será:

$$C_p(z,r,t) = a(z,t) \cdot r^2 + b(z,t) \cdot r + c(z,t) \quad \text{Equação 26}$$

Para simplificar o manuseio os coeficientes a , b e c foram representados para uma determinada posição z e tempo t (como dentro de intervalo de z correspondente ao de integração), assim sendo:

$$C_p(z, r, t) = a \cdot r^2 + b \cdot r + c$$

Equação 27

Desta forma para cada par de valores z (ou Δz) e t deverão ser determinados os coeficientes (a , b e c) da parábola que representa a concentração no ponto. Considerando que a solução obtida para $C(z, r, t)$ utiliza um procedimento de discretização na direção z , método de elementos finitos, com uma aproximação parabólica para a concentração no interior de cada intervalo (na direção z), garantindo a continuidade da função e da sua derivada entre cada um dos intervalos, é razoável impor que a concentração média representada pela solução de $C(z, r, t)$ seja igual a média de $C_p(z, r, t)$ em cada intervalo. Também deverão ser examinadas as condições limites dentro de cada intervalo da coordenada z , em relação ao raio r . Observando a Figura 2 é possível verificar os limites r_l , junto à lâmpada, e r_c , junto ao catalisador depositado pelo lado interno da parede externa do reator anular. Cabe ainda ressaltar que após a adimensionamento este intervalo de raio deverá corresponder a uma faixa de 0 até 1.

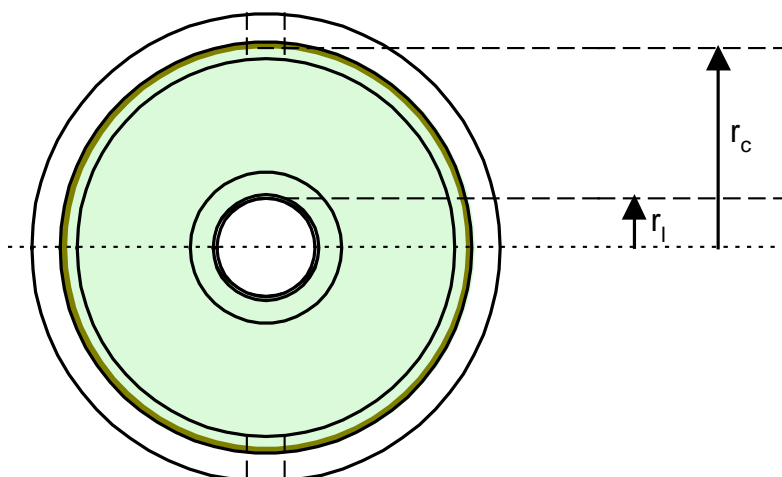


Figura 2: Corte transversal do reator fotocatalítico anular.

Com a configuração estabelecida acima serão necessárias três “informações” distintas (independentes) para a determinação dos três coeficientes da parábola correspondente.

As informações disponíveis são:

- a correspondência do valor médio da função;
- no limite $r=r_l$ a função será máxima, pois a derivada deveser nula, indicando que não há fluxo nesse contorno;
- no limite $r=r_c$ as taxas de transporte no filme devem ser iguais.

Sendo assim, para a primeira informação, o valor médio da concentração na direção \mathbf{r} , segundo a Equação 12, deverá ser igual ao valor considerado no intervalo de \mathbf{z} , de forma que para um componente \mathbf{i} :

$$\overline{C}_{r,i} = C_i(t) \Big|_{z_j \leq \Delta z \leq z_{j+1}} \quad \text{Equação 28}$$

Tomando a expressão da parábola segundo a Equação 28 e substituindo na Equação 12, tem-se a Equação 29.

$$\overline{C}_{r,i} = \frac{\int_{r_1}^{r_c} r \cdot (a \cdot r^2 + b \cdot r + c) \, dr}{\int_{r_1}^{r_c} r \, dr} \quad \text{Equação 29}$$

O desenvolvimento da Equação 29 resulta na Equação 30.

$$\overline{C}_{r,i} = \frac{\frac{1}{2} \cdot a \cdot (r_c^4 - r_1^4) + \frac{2}{3} \cdot b \cdot (r_c^3 - r_1^3) + c \cdot (r_c^2 - r_1^2)}{r_c^2 - r_1^2} = C_i(t) \Big|_{z_j \leq \Delta z \leq z_{j+1}} \quad \text{Equação 30}$$

Para a segunda informação é possível considerar que:

$$\left. \frac{dC_p}{dr} \right|_{r=r_1} = 0 \quad \text{Equação 31}$$

A partir da Equação 27 pode ser obtida a Equação 32.

$$\frac{dC_p}{dr} = 2 \cdot a \cdot r + b \quad \text{Equação 32}$$

Que tomada no limite em que $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ e na condição da Equação 32, se torna:

$$\left. \frac{dC_p}{dr} \right|_{r=r_1} = 2 \cdot a \cdot r_1 + b = 0 \quad \text{Equação 33}$$

Para a terceira informação em $\mathbf{r} = \mathbf{r}_c$ deve ser considerado o modelo de transferência de massa através de um filme estático com pequena espessura, δ (película). Esta película se forma sobre o filme de fotocatalisador, interpondo-se entre ele e a solução. A sua relação com o coeficiente global (ou efetivo do filme) de transporte é dada na Equação 34.

$$K_{eff} = \frac{D}{\delta \cdot L} \quad \text{Equação 34}$$

Nesta etapa é importante perceber que a espessura da película não está sendo determinada fisicamente. Parte desta película imaginária avança na solução e parte no filme fotocatalítico, sendo que a idéia principal é que sua dimensão, em face da escala do problema, é desprezível. A expressão que representa a igualdade do fluxo difusivo e da taxa de transporte pela película é:

$$-D_r \cdot \frac{\partial C_i(z, r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_c} = -K_{eff} \cdot (C_i(z, r, t) \Big|_{r=r_c} - C(z, t)_i \Big|_{r=r_c}^{ff}) \quad \text{Equação 35}$$

Onde:

- K_{eff} - é o coeficiente global de transporte na película;
- $C(t)_i \Big|_{r=r_c}^{ff}$ - é a concentração do componente **i** no filme fotocatalítico, que é fornecida pelo método de integração para cada tempo **t**.

Como a concentração do componente **i** em relação à direção **r** passou a ser representada pela parábola selecionada, é possível escrever a Equação 36 da seguinte forma:

$$-D_r \cdot \frac{\partial C_{p,i}}{\partial r} \Big|_{r=r_c} = -K_{eff} \cdot (C_{p,i} \Big|_{r=r_c} - C(z, t)_i \Big|_{r=r_c}^{ff}) \quad \text{Equação 36}$$

$$\frac{\partial C_{p,i}}{\partial r} \Big|_{r=r_c} = \frac{K_{eff}}{D_r} \cdot (C_{p,i} \Big|_{r=r_c} - C(z, t)_i \Big|_{r=r_c}^{ff})$$

Utilizando a definição da Equação 27 na Equação 36, e realizando algumas manipulações algébricas, tem-se a Equação 37.

$$C_{p,i} \Big|_{r=r_c} = a \cdot r_c^2 + b \cdot r_c + c \quad \text{Equação 37}$$

$$2 \cdot a \cdot r_c + b = B \cdot \left[(a \cdot r_c^2 + b \cdot r_c + c) - C(z, t)_i \Big|_{r=r_c}^{ff} \right]$$

Identificando B com a Equação 38.

$$B = \frac{K_{eff}}{D_r} \quad \text{Equação 38}$$

Considerando simultaneamente as Equações 30, 33 e 37 os coeficientes **a**, **b** e **c** podem ser determinados pela solução do sistema representado na Equação 39.

$$\begin{cases} \frac{1/2 \cdot a \cdot (r_c^4 - r_1^4) + 2/3 \cdot b \cdot (r_c^3 - r_1^3) + c \cdot (r_c^2 - r_1^2)}{r_c^2 - r_1^2} - C_i(t) \Big|_{z_j \leq \Delta z \leq z_{j+1}} = 0 \\ 2 \cdot a \cdot r_1 + b = 0 \\ 2 \cdot a \cdot r_c + b - B \cdot \left[(a \cdot r_c^2 + b \cdot r_c + c) - C(z, t) \Big|_{r=r_c}^{ff} \right] = 0 \end{cases} \quad \text{Equação 39}$$

Para o termo em r da Equação 25 é possível também estabelecer uma relação a partir das Equações 31 e 35, obtendo-se a Equação 40.

$$A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot r \cdot \frac{\partial C_{p,i}}{\partial r} \Big|_{r=r_c} = A_r \cdot r \cdot \mathbf{K}_{eff} \cdot (C_i(z, r, t) \Big|_{r=r_c} - C(z, t) \Big|_{r=r_c}^{ff}) \quad \text{Equação 40}$$

E a Equação 22 seria então reescrita como:

$$\frac{\partial \overline{C_{r,i}}(z, t)}{\partial t} = -v_z \cdot \frac{\partial \overline{C_{r,i}}}{\partial z} + A_r \cdot r \cdot \mathbf{K}_{eff} \cdot (C_i(z, r, t) \Big|_{r=r_c} - C(z, t) \Big|_{r=r_c}^{ff}) + \mathbf{D}_z \cdot \frac{\partial^2 \overline{C_{r,i}}}{\partial z^2} + \overline{\mathbf{R}}_r \quad \text{Equação 41}$$

O sistema referente à Equação 39 pode ser resolvido simbolicamente, resultando nas Equações 42, 43 e 44.

$$a = -6 \cdot \frac{B \cdot (C_i(t) \Big|_{z_j \leq \Delta z \leq z_{j+1}} - C(z, t) \Big|_{r=r_c}^{ff}) \cdot (r_c + r_1)}{B \cdot (3 \cdot r_c^3 - r_c^2 \cdot r_1 - 7 \cdot r_1^2 \cdot r_c + 5 \cdot r_1^3) + 12 \cdot (r_1^2 - r_c^2)} \quad \text{Equação 42}$$

$$b = 12 \cdot \frac{B \cdot (C_i(t) \Big|_{z_j \leq \Delta z \leq z_{j+1}} - C(z, t) \Big|_{r=r_c}^{ff}) \cdot (r_c + r_1) \cdot r_1}{B \cdot (3 \cdot r_c^3 - r_c^2 \cdot r_1 - 7 \cdot r_1^2 \cdot r_c + 5 \cdot r_1^3) + 12 \cdot (r_1^2 - r_c^2)} \quad \text{Equação 43}$$

$$c = \frac{B \cdot (t_1^{(44)} + t_2^{(44)}) + t_3^{(44)}}{t_4^{(44)}}$$

$$t_1^{(44)} = C_i(t) \Big|_{z_j \leq \Delta z \leq z_{j+1}} \cdot (-12 \cdot r_1^2 \cdot r_c + 6 \cdot r_c^3 - 6 \cdot r_1 \cdot r_c^2)$$

$$t_2^{(44)} = C(z, t) \Big|_{r=r_c}^{ff} \cdot (5 \cdot r_1^2 \cdot r_c - 3 \cdot r_c^3 + 5 \cdot r_1^3 + 5 \cdot r_1 \cdot r_c^2)$$

$$t_3^{(44)} = 12 \cdot (r_1^2 - r_c^2) \cdot C_i(t) \Big|_{z_j \leq \Delta z \leq z_{j+1}}$$

$$t_4^{(44)} = B \cdot (3 \cdot r_c^3 - r_c^2 \cdot r_1 - 7 \cdot r_1^2 \cdot r_c + 5 \cdot r_1^3) + 12 \cdot (r_1^2 - r_c^2)$$

Equação 44

Para avaliação da aproximação obtida, a superfície de concentração será dada por:

$$C_p = C_p \left(C_i(t) \Big|_{z_j \leq \Delta z \leq z_{j+1}}, C(z, t) \Big|_{r=r_c}^{ff}, r_1, r_c, B, r \right) \quad \text{Equação 45}$$

A resposta desta função pode ser visualizada no gráfico da Figura 3 que foi construído considerando uma concentração média na fase líquida de 0.95 e uma concentração junto ao sólido de $0.90 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, o intervalo de r foi de 0 até 60 mm ($6,0\times 10^{-2}\cdot\text{m}$).

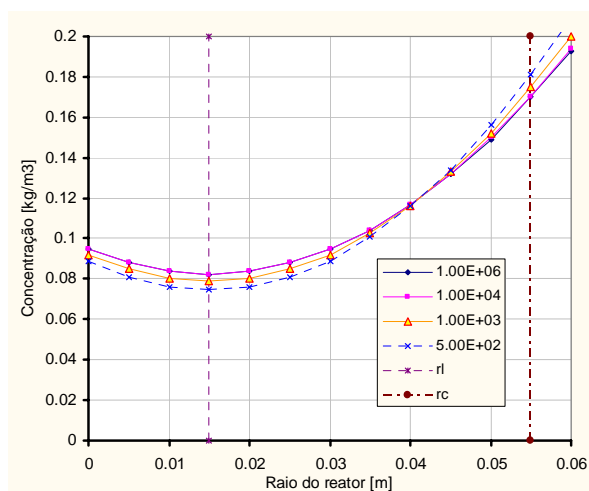


Figura 3: Gráfico teste da aproximação da concentração por C_p .

Lembrando que B está definido pela relação da Equação 38, é possível verificar no gráfico apresentado o que está definido na Equação 46, quando o valor de B cresce, a concentração nos extremos da interface é a mesma.

$$B \uparrow \Rightarrow C_p \Big|_{r=r_c} = C(z, t) \Big|_{r=r_c}^{\text{ff}} \quad \text{Equação 46}$$

O que é esperado para valores elevados de K_{eff} , ou para valores baixos de δ . Desta forma é possível considerar que C_p representa bem a concentração em todo o domínio de r . A aproximação em $r = r_c$ será também considerada segundo a seguinte equação:

$$C_i(z, r, t) \Big|_{r=r_c} = C_p \left(C_i(t) \Big|_{z_j \leq \Delta z \leq z_{j+1}}, C(z, t) \Big|_{r=r_c}^{\text{ff}}, r_1, r_c, B, r \right) \Big|_{r=r_c} \quad \text{Equação 47}$$

O que transforma a Equação 41 em:

$$\frac{\partial \overline{C_{r,i}}(z, t)}{\partial t} = -v_z \cdot \frac{\partial \overline{C_{r,i}}}{\partial z} + A_r \cdot r \cdot K_{\text{eff}} \cdot (C_{p,i} \Big|_{r=r_c} - C(z, t) \Big|_{r=r_c}^{\text{ff}}) + D_z \cdot \frac{\partial^2 \overline{C_{r,i}}}{\partial z^2} + \overline{R}_r \quad \text{Equação 48}$$

Uma análise superficial da Equação 48 parece indicar que não existirá no modelo uma dependência em relação à D_r , o que não é verdade. O termo C_p é função de B e, portanto, segundo a Equação 38, função de D_r . Ou ainda, basta verificar a Equação 25 onde esta dependência está explícita. Para a implementação da solução numérica será adotada a Equação 25, considerando o que está na Equação 47, resultando na Equação 49.

$$\mathbf{D}_r \cdot \frac{\partial C_{p,i}}{\partial r} \Big|_{r=r_c} = \mathbf{K}_{eff} \cdot (C_{p,i} \Big|_{r=r_c} - C(z,t) \Big|_{r=r_c}^{ff}) \text{ com } C_p = C_p(z,r,t) \quad \text{Equação 49}$$

Particularizando a Equação 48 para somente um componente, o ácido fórmico, denotado por A, e considerando que no espaço anular a taxa de reação corresponde a fotólise resulta na Equação 50.

$$\frac{\partial \overline{C_{r,A}}(z,t)}{\partial t} = -v_z \cdot \frac{\partial \overline{C_{r,A}}}{\partial z} + A_r \cdot r \cdot \mathbf{K}_{eff} \cdot (C_{p,A} \Big|_{r=r_c} - C(z,t) \Big|_{r=r_c}^{ff}) + \mathbf{D}_z \cdot \frac{\partial^2 \overline{C_{r,A}}}{\partial z^2} + \overline{r_{fot,r}} \quad \text{Equação 50}$$

Em termos de implementação numérica a Equação 50 não é a forma mais adequada, pois o termo relativo à difusão na direção r ainda está explícito em função de r . Desenvolvendo o termo de r da Equação 25, já escrito para a espécie A, tem-se a Equação 51.

$$\begin{aligned} A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \left[r \cdot \frac{\partial C_{p,A}}{\partial r} \right]_{r_1}^{r_c} &= A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \left(r_c \cdot \frac{\partial C_{p,A}}{\partial r} \Big|_{r=r_c} - \cancel{r_1 \cdot \frac{\partial C_{p,A}}{\partial r} \Big|_{r=r_1}}^{=0} \right) = \\ &= A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot r_c \cdot \frac{\partial C_{p,A}}{\partial r} \Big|_{r=r_c} \end{aligned} \quad \text{Equação 51}$$

Como o polinômio de $C_{p,A}$ é descrito pela Equação 26, a sua derivada é a Equação 52.

$$\frac{\partial C_{p,A}}{\partial r} = 2 \cdot a \cdot r + b \Rightarrow \frac{\partial C_{p,A}}{\partial r} \Big|_{r=r_c} = 2 \cdot a \cdot r_c + b \quad \text{Equação 52}$$

Substituindo a Equação 52 na Equação 51, obtém-se a Equação 53 para o termo de difusão da direção r .

$$A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot \left[r \cdot \frac{\partial C_{p,A}}{\partial r} \right]_{r_1}^{r_c} = A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot r_c \cdot (2 \cdot a \cdot r_c + b) = 2 \cdot a \cdot A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot r_c^2 + b \cdot A_r \cdot \mathbf{D}_r \cdot r_c \quad \text{Equação 53}$$

Substituindo o termo apropriado na Equação 50 tem-se a Equação 54, para representar os fenômenos no espaço anular do reator de fotocatalise. A Equação 54 é explícita em relação ao coeficiente de difusão na direção r (\mathbf{D}_r).

$$\frac{\partial \overline{C_{r,A}}(z,t)}{\partial t} = -v_z \cdot \frac{\partial \overline{C_{r,A}}}{\partial z} + \mathbf{D}_r \cdot (A_r \cdot (2 \cdot a \cdot r_c^2 + b \cdot r_c)) + \mathbf{D}_z \cdot \frac{\partial^2 \overline{C_{r,A}}}{\partial z^2} + \overline{r_{fot,r}} \quad \text{Equação 54}$$

Para a reação de fotocatalise tomou-se como referência a película, de espessura δ , junto ao filme de TiO_2 . Fazendo o balanço de massa nessa película e considerando a concentração na

interface entre o sólido e o líquido, desprezando a difusão dentro do sólido na direção z , obtém-se a Equação 55, para uma área de filme praticamente igual a área de fotocatalisador.

$$\frac{\partial C_{s,A}^*(t)}{\partial t} = K_{eff} \cdot (C_{p,A} \Big|_{r=r_c} - C(z,t)_A \Big|_{r=r_c}^{ff}) + r_{fotcat,r} \quad \text{Equação 55}$$

Se for considerado que a concentração de soluto no filme fotocatalítico e na película, mais propriamente na interface, são iguais, como na Equação 56.

$$C_{s,A}^*(z,t) = C(z,t)_A \Big|_{r=r_c}^{ff} \quad \text{Equação 56}$$

Então é possível reescrever a Equação 55, resultando na Equação 57.

$$\frac{\partial C_{s,A}^*(z,t)}{\partial t} = K_{eff} \cdot \left[C_{p,A} \Big|_{r=r_c} - C_{s,A}^*(z,t) \right] + r_{fotcat,r} \quad \text{Equação 57}$$

Como o reator está inserido em um sistema fechado, com um vaso de mistura que é considerado uniforme em termos de concentração (perfeitamente misturado), ao sistema de equações diferenciais, se deve acrescentar a Equação 58 que é obtida a partir do balanço de massa no vaso de mistura.

$$\frac{dC_A^{vm}(t)}{dt} = \frac{Q}{V^{vm}} \cdot (C_A^{saída} - C_A^{vm}) \quad \text{Equação 58}$$

Como L foi definido como o comprimento do reator fotocatalítico, a concentração na saída do reator fotocatalítico $C_A^{saída}$, pode ser definida como na Equação 59.

$$C_A^{saída} = \overline{C_{r,A}} \Big|_{z=L} \quad \text{Equação 59}$$

Substituindo a Equação 59 na Equação 58, obtém-se a Equação 60, que foi reunida as Equações 54 e 57 para representar o modelo fluidodinâmico do reator fotocatalítico.

$$\frac{dC_A^{vm}(t)}{dt} = \frac{Q}{V^{vm}} \cdot \left(\overline{C_{r,A}} \Big|_{z=L} - C_A^{vm} \right) \quad \text{Equação 60}$$

Nas Equações 58 até 64 são fornecidas as condições iniciais e condições de contorno para as Equações 54, 57 e 60.

$$\overline{C_{r,A}} \Big|_{t=0} = C_A^0 \forall z \Rightarrow C_A(z,r,t) = C_A^0 \forall z,r \quad \text{Equação 61}$$

$$\overline{C_{r,A}} \Big|_{z=0} = C_A^{vm} \forall t \Rightarrow C_A(z, r, t) \Big|_{z=0} = C_A^{vm} \forall r, t \quad \text{Equação 62}$$

$$\frac{\partial \overline{C_{r,A}}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \forall t \Rightarrow \frac{\partial C_A(z, r, t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \forall r, t \quad \text{Equação 63}$$

$$\frac{\partial C_A(z, r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_i} = 0 \forall z, t \quad \text{Equação 64}$$

$$\frac{\partial C_A(z, r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_c} = B \cdot \left[C_{p,A} \Big|_{r=r_c} - C_{s,A}^*(t) \right] \forall z, t \quad \text{Equação 65}$$

$$C_{s,A}^* \Big|_{t=0} = C_A^0 \forall z, t \quad \text{Equação 66}$$

$$C_A^{vm} \Big|_{t=0} = C_A^0 \quad \text{Equação 67}$$

Adimensionamento das equações da aproximação parabólica

O procedimento de adimensionamento teve início pela definição do tempo adimensional que será denominado θ (tetha). A constante de tempo de referência (θ_{ref}), cuja dimensão é s^{-1} , pode ser escolhido segundo um critério da solução do problema em questão. A relação entre o tempo real e o tempo adimensionado é dada pela Equação 68.

$$\theta = \theta_{ref} \cdot t \quad \text{Equação 68}$$

No simulador construído a constante de tempo de referência adotada foi o inverso do tempo médio de residência (t_D) no interior do reator anular de fotocatalise, definido de acordo com a Equação 69.

$$t_D = \frac{V_{RAFOTCAT}}{Q} = \frac{L}{\bar{v}_z} \quad \text{Equação 69}$$

Assim a relação diferencial entre o tempo e o tempo adimensional é dada pela Equação 70.

$$dt = \frac{1}{\theta_{ref}} d\theta \quad \text{Equação 70}$$

A partir deste ponto podem então ser definidas as novas variáveis adimensionadas e suas correspondências com as variáveis originais de forma que o processo está sumarizado na Equação 71.

$$C = C(z, r, t) \xrightarrow{\text{adimensionamento}} Y = Y(\zeta, \rho, \theta) \quad \text{Equação 71}$$

A variável Y corresponde a concentração adimensionada da mesma forma que a variável ζ (zeta) corresponde a dimensão z e a variável ρ (rho) a dimensão r .

Para o adequado adimensionamento da variável concentração será utilizado o valor da concentração inicial, conforme a Equação 72.

$$Y = \frac{C_A}{C_A^0} \quad \text{Equação 72}$$

A variável z será adimensionada em relação ao comprimento do reator (L), segundo o que está proposto na Equação 73.

$$\zeta = \frac{z}{L} \quad \text{Equação 73}$$

O adimensionamento de r é um pouco mais complexo inicialmente. Para que a variável adimensionada ρ assuma valores entre 0 e 1 dentro do espaço anular, o adimensionamento será relativo aos raios da lâmpada r_l e ao raio da camada de fotocatalisador, r_c . Este comportamento é obtido quando se define ρ como na Equação 74.

$$\rho = \frac{r - r_l}{r_c - r_l} = \frac{r}{r_c - r_l} - \frac{r_l}{r_c - r_l} \begin{cases} r = r_l \Rightarrow \rho = 0 \\ r = r_c \Rightarrow \rho = 1 \end{cases} \quad \text{Equação 74}$$

As diferenciais correspondentes as variáveis Y , ζ e ρ podem ser vistas nas Equações 75, 76 e 77 respectivamente.

$$dY = \frac{1}{C_A^0} dC_A \quad \text{Equação 75}$$

$$d\zeta = \frac{1}{L} dz \quad \text{Equação 76}$$

$$d\rho = \frac{1}{r_c - r_i} dr \quad \text{Equação 77}$$

Entretanto o adimensionamento com relação à variável r foi feito de forma diferente quando se decidiu aproximar a concentração na direção r com um polinômio.

Aplicando-se as definições acima descritas e agrupando alguns parâmetros e variáveis foi possível obter, após algum trabalho, a Equação 78.

$$\theta_{ref} \cdot \frac{\partial Y}{\partial \theta} = -\theta_c \cdot \frac{\partial Y}{\partial \zeta} + \theta_{Dz} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \zeta^2} + \theta_{Dr} \cdot \left(\frac{2 \cdot a \cdot r_c^2 + b \cdot r_c}{C_A^0} \right) + \frac{1}{C_A^0} \cdot \overline{r_{tot}} \quad \text{Equação 78}$$

As definições de θ_c , θ_{Dr} e θ_{Dz} estão nas Equações 79, 80 e 81 respectivamente.

$$\theta_c = \frac{\overline{v_z}}{L} \quad \text{Equação 79}$$

$$\theta_{Dz} = \frac{D_z}{L^2} \quad \text{Equação 80}$$

$$\theta_{Dr} = D_r \cdot A_r \quad \text{Equação 81}$$

Todas as três com dimensão de s^{-1} . Logo, para encerrar o adimensionamento da equação de balanço de fluxo mássico do interior do espaço anular, foi necessário dividir todos os termos por θ_{ref} , resultando na Equação 82.

$$\frac{\partial Y}{\partial \theta} = -\lambda_c \cdot \frac{\partial Y}{\partial \zeta} + \lambda_{Dz} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \zeta^2} + \lambda_{Dr} \cdot \left(\frac{2 \cdot a \cdot r_c^2 + b \cdot r_c}{C_A^0} \right) + \phi_{tot} \cdot \overline{r_{tot}} \quad \text{Equação 82}$$

Onde os coeficientes de cada parcela são definidos pelas Equações 83, 84, 85 e 86.

$$\lambda_c = \frac{\theta_c}{\theta_{ref}} = 1 \quad \text{Equação 83}$$

$$\lambda_{Dz} = \frac{\theta_{Dz}}{\theta_{ref}} \quad \text{Equação 84}$$

$$\lambda_{Dr} = \frac{\theta_{Dr}}{\theta_{ref}} \quad \text{Equação 85}$$

$$\phi_{fot} = \frac{1}{C_A^0 \cdot \theta_{ref}} \quad \text{Equação 86}$$

Definido a concentração na camada do fotocatalisador como Y^* e aplicando o mesmo procedimento foi possível obter a Equação 87 que corresponde à equação adimensionada para a camada do fotocatalisador.

$$\frac{\partial Y^*}{\partial \theta} = \lambda_{eff} \cdot \left[Y_p \Big|_{r=r_c} - Y^* \right] + \phi_{fotcat} \cdot \overline{r_{fotcat}} \quad \text{Equação 87}$$

Onde os coeficientes foram definidos pelas Equações 88 e 89.

$$\lambda_{eff} = \frac{K_{eff}}{\theta_{ref}} \quad \text{Equação 88}$$

$$\phi_{fotcat} = \frac{1}{C_A^0 \cdot \theta_{ref}} \quad \text{Equação 89}$$

Para o vaso de mistura foi adotado procedimento semelhante, cujos resultados estão nas Equações 90 e 91.

$$\frac{\partial Y^{vm}}{\partial \theta} = \lambda_{vm} \cdot \left[Y_p \Big|_{\zeta=1} - Y^{vm} \right] \quad \text{Equação 90}$$

$$\lambda_{vm} = \frac{\theta_{vm}}{\theta_{ref}}; \quad \theta_{vm} = \frac{Q}{V_{vm}} \quad \text{Equação 91}$$

O mesmo procedimento pode ser aplicado às equações que representam as condições iniciais e no contorno.

Modelo considerando uma aproximação cúbica na direção r

Utilizando a mesma abordagem que foi utilizada para a obtenção de uma parábola na direção r , a partir da Equação 26, podem ser descrita uma equação cúbica (polinômio de terceiro grau) com os coeficientes a , b , c , e d , conforme a Equação 92.

$$C_p(z, r, t) = a \cdot r^3 + b \cdot r^2 + c \cdot r + d$$

Equação 92

As informações necessárias para a obtenção dos coeficientes do polinômio são quatro, dentro de cada elemento na direção z . As informações disponíveis são apenas três e tornam a ser citadas a seguir:

- a correspondência do valor médio da função;
- no limite $r=r_1$ a função será máxima, pois a derivada deveria ser nula, indicando que não há fluxo nesse contorno;
- no limite $r=r_c$ as taxas de transporte no filme devem ser iguais.

Portanto não é possível utilizar uma cúbica como função de interpolação na direção r .

Modelo considerando duas parábolas na direção r

Para se considerar duas parábolas na direção r inicialmente foi necessário definir os intervalos, ou segmentos, nos quais cada parábola será utilizada. A abordagem utilizada considerou que o espaço anular foi dividido em dois anéis de igual volume. A Figura 4 ilustra a geometria considerada.

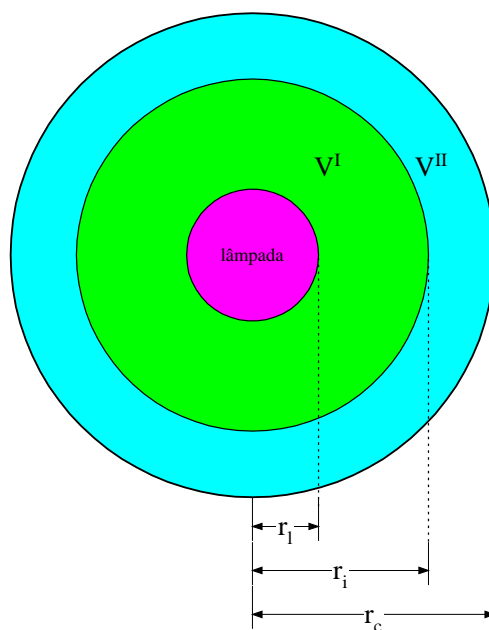


Figura 4: Geometria na abordagem com dois segmentos e duas parábolas.

O volume de cada um dos segmentos, V^I e V^{II} , podem ser calculados pelas Equações 93 e 94, respectivamente.

$$V^I = \frac{\pi \cdot L}{2} \cdot (r_i^2 - r_l^2) \quad \text{Equação 93}$$

$$V^{II} = \frac{\pi \cdot L}{2} \cdot (r_c^2 - r_i^2) \quad \text{Equação 94}$$

Para a obtenção do valor de r_i em função de r_l e r_c foi necessário igualar as Equações 93 e 94 e resolver a equação resultante para r_i , o que é apresentado na Equação 95.

$$r_i = \sqrt{\frac{r_l^2 + r_c^2}{2}} \quad \text{Equação 95}$$

Então, seis informações foram necessárias para resgatar os coeficientes das duas parábolas. No segmento I (de r_l até r_i) as informações disponíveis são:

- a correspondência do valor médio da função no segmento I;
- no limite $r=r_l$ a função será máxima, pois a derivada deveria ser nula, indicando que não há fluxo nesse contorno;

No segmento II (de r_i até r_c) as informações são:

- a correspondência do valor médio da função no segmento II;
- no limite $r=r_c$ as taxas de transporte no filme devem ser iguais.

Para suprir as duas informações faltantes serão utilizadas as condições de continuidade das parábolas, ou sejam:

- em $r=r_i$ as funções devem ter o mesmo valor;
- em $r=r_i$ as derivadas das funções devem ter o mesmo valor.

Foram então definidas duas equações polinomiais uma para o segmento I, Equação 96, e outra para o segmento II, Equação 97.

$$C_p^I(z, r, t) = a_I \cdot r^2 + b_I \cdot r + c_I \quad \text{Equação 96}$$

$$C_p^{II}(z, r, t) = a_{II} \cdot r^2 + b_{II} \cdot r + c_{II} \quad \text{Equação 97}$$

As seis equações que devem ser resolvidas simultaneamente, para a obtenção dos coeficientes dos dois polinômios, são as Equações 98 até 103.

$$\overline{C}_{r,i}^I = \frac{\frac{1}{2} \cdot a_I \cdot (r_i^4 - r_1^4) + \frac{2}{3} \cdot b_I \cdot (r_i^3 - r_1^3) + c_I \cdot (r_i^2 - r_1^2)}{r_i^2 - r_1^2} = C_i(t) \Big|_{z_j \leq \Delta z \leq z_{j+1}}^I \quad \text{Equação 98}$$

$$\left. \frac{dC_p^I}{dr} \right|_{r=r_i} = 2 \cdot a_I \cdot r_i + b_I = 0 \quad \text{Equação 9911}$$

$$\overline{C}_{r,i}^{II} = \frac{\frac{1}{2} \cdot a_{II} \cdot (r_c^4 - r_i^4) + \frac{2}{3} \cdot b_{II} \cdot (r_c^3 - r_i^3) + c_{II} \cdot (r_c^2 - r_i^2)}{r_c^2 - r_i^2} = C_i(t) \Big|_{z_j \leq \Delta z \leq z_{j+1}}^{II} \quad \text{Equação 100}$$

$$2 \cdot a_{II} \cdot r_c + b_{II} = B \cdot \left[(a_{II} \cdot r_c^2 + b_{II} \cdot r_c + c_{II}) - C(z, t) \Big|_{r=r_c}^{ff} \right] \quad \text{Equação 101}$$

$$a_I \cdot r_i^2 + b_I \cdot r_i + c_I = a_{II} \cdot r_i^2 + b_{II} \cdot r_i + c_{II} \quad \text{Equação 102}$$

$$2 \cdot a_I \cdot r_i + b_I = 2 \cdot a_{II} \cdot r_i + b_{II} \quad \text{Equação 103}$$

O sistema foi resolvido com um processador simbólico (Maple[®]) e o código em FORTRAN, para o cálculo dos coeficientes, foi gerado automaticamente. Dois gráficos foram construídos para ilustrar a capacidade de representação desta aproximação na direção r . O primeiro, Figura 5, mostra um caso que a concentração no segmento I é maior que a concentração no segmento II.

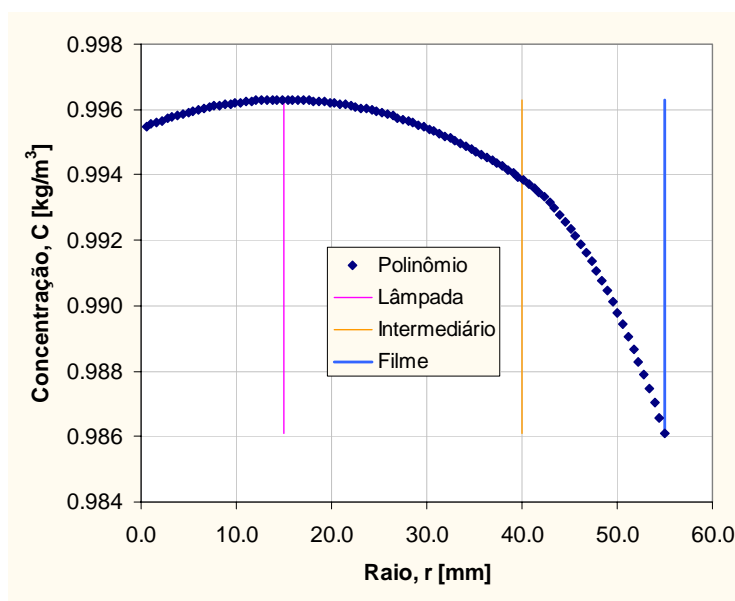


Figura 5: Aproximação da concentração na direção r com duas parábolas, exemplo1.

Na Figura 6 é apresentado o caso oposto, ou seja, a concentração no segmento I é menor que a concentração no segmento II.

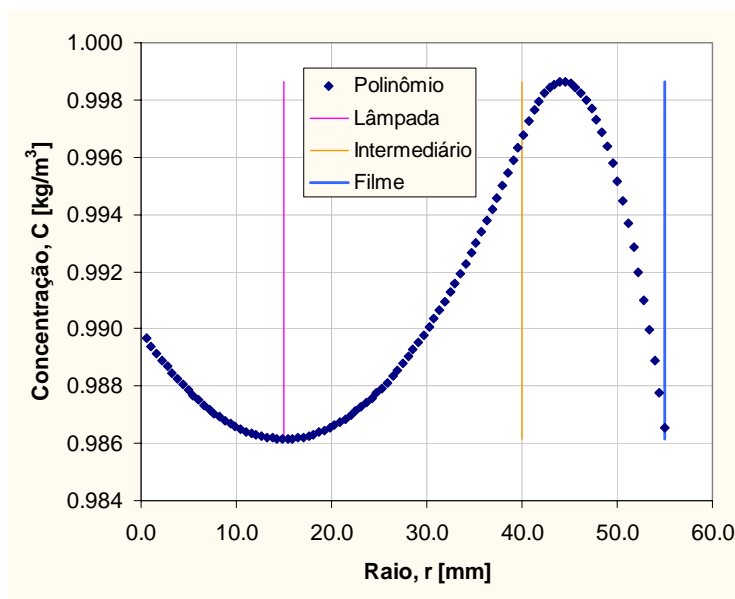


Figura 6: Aproximação da concentração na direção r com duas parábolas, exemplo1.

Cabe lembrar que para a determinação dos coeficientes é necessário fornecer os valores de r_l e r_c , além das concentrações médias nos dois segmentos mais a concentração nas imediações da camada de fotocatalisador e o valor de B (Equação 38).

Referências Bibliográficas

- Abe,I.; Hirashima,T.; Hayashi,K.; (1982), Relationship between the Freundlich Adsorption Constants K and $1/n$ for hydrophobic adsorption, **Journal of American Chemical Society**, V.104, p.6452-6453.
- Adams,G.E.; Hart,E.J.; (1962), Radiolysis and Photolysis of Aqueous Formic Acid. Carbon Monoxide Formation, **Journal of American Chemical Society**, V.84(5), p.3994-3999.
- Ajona,J.I.; Vidal,A.; (2000), The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results, **Solar Energy**, V.68(1), p.109-120.
- Akehata,T.; Takashi,S.; (1972), Effect of light-source characteristics on the performance of circular annular photochemical reactor, **Journal of Chemical Engineering os Japan**, V.5(4), p..
- Alberici,R.M.; Jardim,W.F.; Eberlin,M.N.; Canela,M.C.; (2001), Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using $TiO_2/UV-VIS$, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.30 , p.389-397.
- Al-Ekabi,H.; Drapper,R.B.; Minero,C.; Pelizzetti,E.; Serpone,N.; Fox,M.A.; (1989), Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 2. TiO_2 -Mediated Degradation of 4-Chlorophenol alone and in a Three-Component Mixture of 4-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol, and 2,4,5-Trichlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media, **Langmuir**, V.5(1), p.250-255.
- Al-Ekabi,H.; Serpone,N.; (1988), Kinetic Studies In Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO_2 , Supported on a Glass Matrix, **The Journal of Physical Chemistry**, V.92(20), p.5726-5731.
- Alemaný,L.J.; Galán-Fereres,M.; Martín,F.; Bañares,M.A.; Pardo,E.; Blasco,J.M.; (1997), Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.13(3-4), p.289-297.
- Alexiadis,A.; Mazzarino,I.; Baldi,G.; (2001), Modelling of a photocatalytic reactor with a fixed bed of supported catalyst, **Catalysis Today**, V.66 , p.467-474.
- Alfano,O.M.; Cassano,A.E.; Cabrera,M.I.; (1997), Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack I. Reaction Kinetics Formulation with Explicit Photon Absorption Effects, **Journal of Catalysis**, V.172 , p.370-379.
- Alfano,O.M.; Cassano,A.E.; Cabrera,M.I.; (1994), Modeling of light scattering in photochemical reactors, **Chemical Engineering Science**, V.49(24), p.5327-5346.
- Alfano,O.M.; Cassano,A.E.; Romero,R.L.; Negro,A.C.; (1986), A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom - III. Measurement of absolute values of the local volumetric rate of energy absorption.

- Experiments with polychromatic radiation, **Chemical Engineering Science**, V.41(5), p.1163-1169.
- Alfano, O.M.; Cassano, A.E.; Romero, R.L.; (1986), A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom - II. Models for the local volumetric rate of energy absorption with polychromatic radiation and their valuation, **Chemical Engineering Science**, V.41(5), p.1155-1161.
- Alfano, O.M.; Cassano, A.E.; Romero, R.L.; (1986), Radiation field modelling in photoreactors-- I. heterogeneous media, **Chemical Engineering Science**, V.41(5), p.1137-1153.
- Alfano, O.M.; Cassano, A.E.; Romero, R.L.; (1986), Radiation field modeling in photoreactors - I. Homogeneous media, **Chemical Engineering Science**, V.41(3), p.421-444.
- Alfano, O.M.; Goslich, R.; Dillert, R.; Cassano, A.E.; Bahnemann, D.; (2000), Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, **Catalysis Today**, V.58 , p.199-230.
- Alfano, O.M.; Romero, R.L.; Cassano, A.E.; (1985), A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom-i. radiation flux density generated by a tubular source and a parabolic reflector, **Chemical Engineering Science**, V.40(11), p.2119-2127.
- Alves, J.J.N.; Mori, M.; (1998), Fluid dynamic modelling and simulation of circulating fluidized bed reactors: analyses of particle phase stress models, **Computers and Chemical Engineering**, V.22 , p.5763-5766.
- An, T.; Zha, C.; Li, G.; Xiong, Y.; Zhu, X.; (2002), Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, V.152 , p.155-165.
- Andreozzi, R.; Marota, R.; Insola, A.; Caprio, V.; Sanchirico, R.; (2000), Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters, **Water Research**, V.34(2), p.620-628.
- Anpo, M.; (2004), Preparation, Characterization, and Reactivities of Highly Functional Titanium Oxide-Based Photocatalysts Able to Operate under UV-Visible Light Irradiation: Approaches in Realizing High Efficiency in the Use of Visible Light, **Bulletin of Chemical Society of Japan**, V.77 , p.1427-1442.
- Anpo, M.; Takeuchi, M.; (2003), The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, **Journal of Catalysis**, V.216 , p.505-516.
- Anpo, M.; Zhang, S.G.; Yamashita, H.; (1996), Photoinduced surface chemistry, **Surface Science**, V. , p.630-635.
- Ao, C.H.; Xu, J.H.; Yu, J.Z.; Lee, S.C.; (2004), Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.54 , p.41-50.
- Arakawa, H.; Dinjus, E.; Tumas, W.; Gibson, D.H.; Barteau, M.A.; Fujita, E.; Eckert, J.; DuBois, D.L.; Goodman, D.W.; Dixon, D.A.; Goddard, W.A.; Creutz, C.; Bercaw, J.E.; Bell, A.T.; Bekman, E.J.; Armor, J.N.; Aresta, M.; Domen, K.; Sachtler, W.M.H.; Stults, B.R.; Stair, P.C.; Somorjai, G.A.;

- Shimidt,L.D.; Keller,J.; Rostrup-Nielson,J.; Que,L.; King,H.H.; Sen,A.; Kubas,G.J.; Periana,R.; Lyons,J.E.; Manzer,L.E.; Marks,T.J.; Morokuma,K.; Nicholas,K.M.; (2001), Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities, **Chemical Reviews**, V.101 , p.953-996.
- Araña,J.; Bergasa,O.; Herrera-Melián,J.A.; Martínez Nieto,J.L.; Méndez,J.; González-Díaz,O.; Doña-Rodríguez,J.M.; Alvarez,C.; Pérez-Peña,J.; (2004), Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories, **Chemosphere**, V.55 , p.893-904.
- Araña,J.; Doña-Rodríguez,J.M.; Garriga i Cabo,C.; Pérez-Peña,J.; Herrera-Melián,J.A.; González-Díaz,O.; (2004), FTIR study of gas-phase alcohols photocatalytic degradation with TiO₂ and AC-TiO₂, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.53 , p.221-232.
- Araña,J.; Doña-Rodríguez,J.M.; Pérez-Peña,J.; González-Díaz,O.; Herrera-Melián,J.A.; (2005), Comparative study on the photocatalytic mineralization of homologous aliphatic acids and alcohols, **Applied Surface Science**, V.(In press), p..
- Araña,J.; Pérez-Peña,J.; Colón,G.; Navío-Santos,J.A.; Tello Rendón,E.; González-Díaz,O.; Herrera-Melián,J.A.; Doña-Rodríguez,J.M.; (2004), Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, V.215(1 - 2), p.153-160.
- Araña,J.; Pérez-Peña,J.; Herrera-Melián,J.A.; Doña-Rodríguez,J.M.; Miranda-Saracho,M.; González-Díaz,O.; (2001), Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/TiO₂ catalysts: the role of Fe³⁺/Fe²⁺ ions in the degradation mechanism, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.32 , p.49-61.
- Araña,J.; Pérez-Peña,J.; Herrera-Melián,J.A.; Garriga i Cabo,C.; Doña-Rodríguez,J.M.; González-Díaz,O.; (2004), FTIR study of formic acid interaction with TiO₂ and TiO₂ doped with Pd and Cu in photocatalytic processes, **Applied Surface Science**, V.239 , p.60-71.
- Arancibia-Bulnes,C.A.; Bandala,E.R.; Estrada,C.A.; (2002), Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector, **Catalysis Today**, V.76 , p.149-159.
- Arce,P.E.; Irazoqui,H.A.; Cassano,A.E.; (1988), The tubular reactor with laminar flow regime: an integral equation approach-i. homogeneous reaction with arbitrary kinetics, **Computers and Chemical Engineering**, V.12(11), p.1103-1113.
- Augugliaro,V.; Palmisano,L.; Davi,E.; Sclafani,A.; Schiavello,M.; (1990), Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion, **Applied Catalysis A: General**, V.65(1), p.101-116.
- Azevedo,E.B.; (2003), Identificação e toxicidade de intermediários formados na degradação fotocatalítica e na ozonização de fenol em meio salino, **TESE DE DOUTORADO**, V.1 , p..
- Bakker,R.A.; van den Akker,H.E.A.; (1996), A Lagrangian description of micromixing in a stirred tank

- reactor using 1D-micromixing models in a CFD flow field, **Chemical Engineering Science**, V.51(11), p.2643-2648.
- Bandala,E.R.; Arancibia-Bulnes,C.A.; Orozco,S.L.; Estrada,C.A.; (2004), Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation, **Solar Energy**, V.77 , p.503-512.
- Barreto Jr.,A.G.; (2005), Projeto de Sistemas Cromatográficos para a Separação de Lapachol, **TESE DE DOUTORADO**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/PEQ, Rio de Janeiro.
- Bekbölet,M.; Bahnemann,D.; Lindner,M.; Weichgrebe,D.; (1996), Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (tffbr): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst, **Solar Energy**, V.56(5), p.455-469.
- Beltrán,F.J; Encinar,J.M.; González,J.F.; (1997b), Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. ozone combined with hydrogen peroxide or uv radiation, **Water Research**, V.31(10), p.2415-2428.
- Beltrán,F.J; González,M.; González,J.F.; (1997a), Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. uv radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide, **Water Research**, V.31(10), p.2405-2414.
- Bertelli,M.; Selli,E.; (2004), Kinetic analysis on the combined use of photocatalysis, H₂O₂ photolysis, and sonolysis in the degradation of methyl tert-butyl ether, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.52, p.205-212.
- Bettoni,M.; Del Giacco,T.; Rol,C.; Sebastiani,G.V.; (2004), True quantum yields and adsorption constants as tools for a mechanistic study of the TiO₂-sensitized photooxidation of benzylic derivatives, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.163(3) , p.481-487.
- Bhatkhande,D.S.; Beenackers,A.A.C.M.; Pangarkar,V.G.; (2001), Phtocatalytic degradation for environmental applications - a review, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, V.77(1), p.102-116.
- Bickley,R.I.; Munuera,G.; Stone,F.S.; (1973), Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces. 2. Phtocatalytic oxidation of isopropanol., **Journal of Catalysis**, V.31(3), p.398-407.
- Bideau,M.; Claudel,B.; Faure,L.; Assemian,Y.; (1988), Photo-oxidation of dissolved formic acid by gaseous oxygen in the presence of iron ions, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, V.43 , p.267-279.
- Bideau,M.; Otterbein,M.; Claudel,B.; (1980), Photocatalysis of formic acid oxidation by oxygen in an aqueous media, **Journal of Photochemistry**, V.14, p.291-302.
- Bindjouli,A.B.; Dehouche,Z.; Bernauer,B.; Lieto,J.; (1994), Numerical simulation of catalytic inert membrane reactor, **Computers and Chemical Engineering**, V.18(Suppl.), p.S337-S341.
- Bird,R.B.; Stewart,W.E.; Lightfoot,E.N.; (1960), **Transport Phenomena**, John Wiley & Sons, Singapore.
- Bispo Jr.,N.J.O.; (2005), Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂

- imobilizado, **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**, PEQ / COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro.
- Bispo Jr.,N.J.O.; Tôrres,A.R.; Biscaia Jr.,E.C.; Dezotti,M.; (2005), Modeling of a photocatalytic reactor with immobilized TiO₂, **ENPROMER - Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL**, Rio de Janeiro.
- Blake,D.M.; (1995a), Photocatalytic and Chemical Oxidation of Organic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide, **National Renewable Energy Laboratory**, Project ID:54847 , p.318-321.
- Blake,D.M.; (1995b), Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air - Update Number 1 to June 1995, **NanoStructured Materials**, TP-473-20300.
- Blake,D.M.; (1995c), Solar photochemistry - twenty yaers of progress, what's been accomplished, and where does it lead?, **National Renewable Energy Laboratory - NREL**, V.(TP-433-7209), p..
- Blake,D.M.; (1997), Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air - Update Number 4 to October 1996, **National Renewable Energy Laboratory - NREL**, NREL/TP-430-22197.
- Blake,D.M.; (1999), Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air - Update Number 3 to January 1999, **National Renewable Energy Laboratory - NREL**, NREL/TP-570-26797.
- Blake,D.M.; (2001), Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air - Update Number 4 to October 2001, **National Renewable Energy Laboratory - NREL**, NREL/TP-510-31319.
- Blake,D.M.; Maness,P.C.; Wolfrum,E.J.; Huang,Z.; Jacoby,W.A.; Huang,J.; (1999), Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells, **Separation and Purification Methods**, V.28(1), p.1-50.
- Blake,D.M.; Showalter,S.; Prairie,M.; Stange,B.; Leslie,P.; Wolfrum,E.; Rodacy,P.; Boulter,J.; (1996), Photocatalytic oxidation and redustion chemistry and a new process for treatment of pink water and related contaminated water, **National Renewable Energy Laboratory - NREL**, V.(NREL/TP-430-21580), p..
- Blatchley III,E.R.; (1997), Numerical modelling of uv intensity: application to collimated-beam reactors and continuous-flow systems, **Water Research**, V.31(9), p.2205-2218.
- Bohren, C.F., and D.R. Huffman, (1983): **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**, Ed Wiley-Interscience, New York.
- Bolton,J.R.; (1996), Solar photoproduction of hydrogen: a review, **Solar Energy**, V.57(1), p.37-50.
- Bolton,J.R.; (2000), Calculation of ultraviolet fluence rate distributions in an annular reactor: significance of refraction and reflection, **Water Research**, V.34(13), p.3315-3324.

- Bowker,M; Bennet,R.; Stone,P.; Perkins,N.; (2002), Formic acid adsorption and decomposition on TiO₂(110) and on Pd/TiO₂(110) model catalysts, **Surface Science**, V.511 , p.435-448.
- Brandi,R.J.; Cassano,A.E.; Alfano,O.M.; (1996), Modeling of radiation absorption in a flat plate photocatalytic reactor, **Chemical Engineering Science**, V.51(11), p.3169-3174.
- Brandi,R.J.; Cassano,A.E.; Alfano,O.M.; (1999), Rigorous model and experimental verification of the radiation field in a flat plate solar collector simulator employed for photocatalytic reactions, **Chemical Engineering Science**, V.54 , p.2817-2827.
- Brandi,R.J.; Cassano,A.E.; Alfano,O.M.; Citroni,M.A.; (2003), Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactors, **Chemical Engineering Science**, V.58 , p.979-985.
- Brealey,G.J.; Uri,N.; (1952), Photochemical Oxidation-Reduction and Photocatalysis. The photochemical activity of FeCl₄⁻ in alcohol as oxidizing agent and as catalyst, **Journal of Chemical Physics**, V.20(2), p.257-262.
- Budavari,S.; O`Neil,M.J.; Heckleman,P.E.; Smith,A.; (1989), , **The Merck Index**, Centennial Edition, Merck & CO., Inc, Rahway, N.J..
- Buechler,K.J.; Koval,C.A.; Noble,R.D.; Jacoby,W.A.; (1999), Investigation of the Effects of Controlled Periodic Illumination on the Oxidation of Gaseous Trichloroethylene Using a Thin Film of TiO₂, **I. & E. C. Res. (Ind. Eng.Chem. Res.)**, V.38 , p.892-896.
- Burton,M.; (1936), Studies in the Mechanism of Decomposition. II. Note on the Photolysis of Formic Acid, **Journal of American Chemical Society**, V.58(9), p.1655-1657.
- Butterfield,I.M.; Curtis,T.P.; Gunlazuardi,J.; Christensen,P.A.; (1997), Water disinfection using an immobilised titanium dioxide film in a photochemical reactor with electric field enhancement, **Water Research**, V.31(3), p.675-677.
- Cabrera,M.I.; Alfano,O.M.; Cassano,A.E.; (1990), Product yield and selectivity studies in photoreactor design.theory and experiments for the chlorination of methane., **Chemical Engineering Science**, V.45(8), p.2439-2446.
- Cabrera,M.I.; Alfano,O.M.; Negro,A.C.; Cassano,A.E.; (1997), Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack II. Kinetics of the Decomposition of Trichloroethylene Using Titanium Dioxide, **Journal of Catalysis**, V.172 , p.380-390.
- Cabrera,M.I.; Cassano,A.E.; Alfano,O.M.; (1994), Novel Reactor for Photocatalytic Kinetic Studied, **I. & E. C. Res. (Ind. Eng.Chem. Res.)**, V.33 , p.3031-3042.
- Cao,Y.; WANG,Y.; Huang,L.; Lu,Y.; Chen,J.; Hou,Y.; (2005), Photocatalytic degradation of chlorfenapyr in aqueous suspension of TiO₂, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, V.233(1), p.61-66.
- Cassano,A.E.; Alfano,O.M.; (2000), Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, **Catalysis Today**, V.58, p.167-197.

- Cassano,A.E.; Alfano,O.M.; Brandi,R.J.; Martin,C.A.; (1995), Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications, **I. & E. C. Res. (Ind. Eng.Chem. Res.)**, V.34 , p.2155-2201.
- Chan,A.H.C.; Chan,C.K.; Barford,J.P.; Porter,J.F.; (2001), Photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of organic compounds in wastewater, **Water Science and Technology**, V.44(5), p.187-195.
- Chang,Z.; Thornton,G.; (2000), Effect of Pd on the interaction of formic acid with TiO₂(110), **Surface Science**, V.459, p.303-309.
- Chee,G.J.; Ikebukuro,K.; Karube,I.; Nomura,Y.; (2004), Development of photocatalytic biosensor for the evaluation of biochemical oxygen demand, **Biosensors and Bioelectronics**, V.21(1), p.67-73.
- Chen,A.; Lu,G.; Dai,Z.; Gu,H.; Tao,Y.; (2001), Novel photocatalyst immobilized on springs and packed photoreactor, **Mater.Phys.Mech.**, V.4, p.121-124.
- Chen,D.; Ray,A.K.; (1998), Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, **Water Research**, V.32(11), p.3223-3234.
- Chen,J.; Ollis,D.F.; Rulkens,W.H.; Bruning,H.; (1999), Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence, **Water Research**, V.33(3), p.661-668.
- Chen,P.H.; Jenq,C.H.; (1998), Kinetics of photocatalytic oxidation of trace organic compounds over titanium dioxide, **Environment International**, V.24(8), p.871-879.
- Chester,G.; Read,H.; Anderson,M.A.; Esplugas,S.; (1993), A jacketed annular membrane photocatalytic reactor for wastewater treatment: degradation of formic acid and atrazine, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.71, p.291-297.
- Childs,L.P.; Ollis,D.F.; (1980), Is photocatalysis catalytic?, **Journal of Catalysis**, V.68, p.383-390.
- Chiovetta,M.G.; Cassano,A.E.; Romero,R.L.; (2001), Modeling of a fluidized-bed photocatalytic reactor for water pollution abatement, **Chemical Engineering Science**, V.56, p.1631-1638.
- Clariá,M.A.; Cassano,A.E.; Irazoqui,H.A.; (1986), Modelling and experimental validation of the radiation field inside an elliptical photoreactor, **The Chemical Engineering Journal**, V.33, p.119-131.
- Colón,G.; Hidalgo,M.C.; Navío-Santos,J.A.; (2002), A novel preparation of high surface area TiO₂ nanoparticles from alkoxide precursor and using active carbon as additive, **Catalysis Today**, V.76, p.91-101.
- Cornu,C.J.G.; Colussi,A.J.; Hoffmann,M.R.; (2001), Quantum Yields of the Photocatalytic Oxidation of Formate in Aqueous TiO₂ Suspensions under Continuous and Periodic Illumination, **Journal of Phys. Chem.**, V.105(B), p.1351-1354.
- Coronado,J.M.; Kataoka,S.; Anderson,M.A.; Tejedor-Tejedor,I.; (2003), Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO₂: simultaneous FTIR

- analysis of gas and surface species, **Journal of Catalysis**, V.219 , p.219-230.
- Costa,J.; Vicente,M.; Barz,A.; Esplugas,S.; Prat,C.; (1981), The Annular Photoreactor, **Journal of Photochemistry**, V.17(1), p.29.
- Cotton,F.A.; Wilkinson,G.; **Advanced Inorganic Chemistry**, 5th edition, Wiley Interscience, New York.
- Danion,A.; Jaffrezic-Renault,N.; Abdelmalek,F.; Disdier,J.; Guillard,C.; (2004), Characterization and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.52 , p.213-223.
- Davis, E. M.; (1984) Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers. John Wiley & Sons, New York.
- Davis,M.E.; Watson,L.T.; (1986), Mathematical Modeling of Annular Reactors, **Chemical Engineering Journal**, V.33(3 (CS84003-R)), p.133-142.
- Davydov,L.; Smirniotis,P.G.; (2000), Quantification of the primary processes in aqueous heterogeneous photocatalysis using single stage oxidation reactions, **Journal of Catalysis**, V.191 , p.105-115.
- de Bernardez, E.R.; Cassano,A.E.; (1985), *A priori* design of a continuous annular photochemical reactor: experimental validation for simple reactions, **Journal of Photochemistry**, V.30 , p.285-301.
- Devipriya,S.; Yesodharam,S.; (2005), Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, V.86 , p.309-348.
- Dey,G.R.; Kishore,K.; Belapurkar,A.D.; (2004), Photo-catalytic reduction of carbon dioxide to methane using TiO₂ as suspension in water, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.163(3), p.503-508.
- Diebold,U.; (2003), The surface science of titanium dioxide, **Surface Science Reports**, V.48 , p.52-229.
- Dieckmann,M.S.; Gray,K.A.; (1996), A comparison of the degradation of 4-nitrophenol via direct and sensitized; **Water Research**, V.30(5), p.1169-1183.
- Diffey,B.L.; (2002), Sources and measurement of ultraviolet radiation, **Methods**, V.28 , p.4-13.
- Dijkstra,M.F.J.; Beenackers,A.A.C.M.; Kelly,J.J.; Winkelman,J.G.M.; Panneman,H.J.; (2002), Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst, **Chemical Engineering Science**, V.57, p.4895-4907.
- Dijkstra,M.F.J.; De Jong,A.W.F.; Buwalda,H.; Michorius,A.; Winkelman,J.G.M.; Beenackers,A.A.C.M.; (2001), Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification, **Chemical Engineering Science**, V.56, p.547-555.
- Dijkstra,M.F.J.; Winkelman,J.G.M.; De Jong,A.W.F.; Michorius,A.; Beenackers,A.A.C.M.; Buwalda,H.; (2001), Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification, **Chemical Engineering Science**, V.56, p.547-555.
- Dijkstra,M.F.J.; Winkelman,J.G.M.; Panneman,H.J.; Buwalda,H.; Michorius,A.; Beenackers,A.A.C.M.;

- (2001), Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation, **Catalysis Today**, V.66, p.487-494.
- Dionysiou,D.D.; Baudin,I.; Laîné,J.M.; Khodadoust,A.P.; Suidan,M.T.; Balasubramanian,G.; (2000), Rotating disk photocatalytic reactor:development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water, **Water Research**, V.34(11), p.2927-2940.
- Dionysiou,D.D.; Laîné,J.M.; Burbano,A.A.; Suidan,M.T.; Baudin,I.; (2002), Effect of Oxygen in a Thin-Film Rotating Disk Photocatalytic Reactor, **Environ. Sci. Technol.**, V.36, p.3834-3843.
- Dionysiou,D.D.; Laîné,J.M.; Suidan,M.T.; Kern,A.M.; Khodadoust,A.P.; (2000), Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.24, p.139-155.
- Dionysiou,D.D.; Suidan,M.T.; Baudin,I.; Laîné,J.M.; (2002), Oxidation of organic contaminants in a rotating disk photocatalytic reactor: reaction kinetics in the liquid phase and the role of mass transfer based on the dimensionless Damköhler number, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.38, p.1-16.
- Doll,T.E.; Frimmel,F.H.; (2005), Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues—evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂, **Water Research**, V.39, p.847-854.
- Domen,K.; Takata,T.; Hara,M.; Kondo,J.N.; (2000), Photo- and Mechano-Catalytic overall water splitting reactions to form hydrogen and oxygen on heterogeneous catalysts, **Bulletin of Chemical Society of Japan**, V.73, p.1307-1331.
- Du,Y.; Rabani,J.; (2003), The Measure of TiO₂ Photocatalytic Efficiency and the Comparison of Different Photocatalytic Titania, **Journal of Phys. Chem.**, V.107(B), p.11970-11978.
- Duderstadt, J.J.; Martin; W.R. (1979), **Transport Theory**, Ed. John Wiley & Sons, New York.
- Ebata,T.; Fujii,A.; Amano,T.; Ito,M.; (1987), Photodissociation of Formic Acid: Internal State Distribution of OH Fragment, **Journal of Phys. Chem.**, V.91 , p.6095-6097.
- Esplugas,S.; Ibarz,A.; Vicente,M.; Prat,C.; Costa,J.; (1987), Influence of lamp position on available radiation flux in an annular photoreactor, **The Chemical Engineering Journal**, V.34(3), p.111-115.
- Esplugas,S.; Rodríguez,M.; Pascual,E.; Gimenez,J.; Contreras,J.; (2002), Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation, **Water Research**, V.36(4), p.1034-1042.
- Esplugas,S.; Vicente,M.; Ibarz,A.; (1983), Influence of lamp position on the performance of the annular photoreactor, **The Chemical Engineering Journal**, V.27 , p.107-111.
- Ettinger,M.; (1995), Highly dispersed metallic oxides produced by the AEROSIL process, **Technical Bulletin Pigments, DEGUSSA AG**, V.(56).
- Fabiyi,M.E.; Skelton,R.L.; (1999), The application of oscillatory flow mixing to photocatalytic wet

- oxidation, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.129, p.17-24.
- Farooq,S.; Karimi,I.A.; (2003), Dispersed plug flow model for steady-state laminar flow in a tube with a first order sink at the wall, **Chemical Engineering Science**, V.58, p.71-80.
- Fei,Q.D.; Adesina,A.A.; Hudaya,T.; (2005), Visible-light activated titania perovskite photocatalysts: Characterisation and initial activity studies, **Catalysis Communications**, V.6(4), p.253-258.
- Fernández-Ibáñez,P.; de las Nieves,F.J.; Malato-Rodriguez,S.; (1999), Relationship between TiO₂ particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency, **Catalysis Today**, V.54, p.195-204.
- Foumeny,E.A.; Chowdhury,M.A.; (1994), Dynamics of fixed-bed reactors in terms of mass dispersion, **Catalysis Today**, V.20, p.501-514.
- Fox,M.A.; Dulay,M.T.; (1993), Heterogeneous Photocatalysis, **Chemical Reviews**, V.93 , p.341-357.
- Franch,M.I.; Ayllón,J.A.; Peral,J.; Doménech,X.; (2004), Fe(III) photocatalyzed degradation of low chain carboxylic acids implications of the iron salt, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.50(2), p.89-99.
- Franch,M.I.; Ayllón,J.A.; Peral,J.; Doménech,X.; Howe,R.F.; (2005), Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by adsorbed aluminium(III), **Applied Catalysis B: Environmental**, V.55 , p.105-113.
- Franke,R.; Franke,C.; (1999), Model reactor for photocatalytic degradation of persistent chemicals in ponds and waste water, **Chemosphere**, V.39(15), p.2651-2659.
- Froment,G.F.; Bischoff,K.B.; (1990); **Chemical reactor analysis and design**; 2nd edition, John Wiley & Sons, New York.
- Fujishima,A.; Honda,K.; (1972), , **Nature**, V.238(7), p.37-38.
- Fujishima,A.; Rao,T.N.; Tryk,D.A.; (2000), Titanium dioxide photocatalysis, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, V.1 , p.1-21.
- Fujishima,A.; Zhang,X.; (2006), Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, **Comptes Rendus Chimie**, V.9 , p.750-760.
- Galinska,A.; Walendziewski,J.; (2005), Photocatalytic Water Splitting over Pt-TiO₂ in the Presence of Sacrificial Reagents, **Energy & Fuels**, V.19 , p.1143-1147.
- Gao,P.; Ching,W.H.; Herrmann,M.; Chan,C.K.; Yue,P.L.; (2003), Photooxidation of a model pollutant in an oscillatory flow reactor with baffles, **Chemical Engineering Science**, V.58 , p.1013-1020.
- Gautam,S.; Sawant,S.B.; Pangarkar,V.G.; Kamble,S.P.; (2005), Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation, **Chemical Engineering Journal**, V.110 , p.129-137.
- Gerischer,H.; (1966), , **Journal of Electrochemical Society**, V.113 , p.1774.

- Giménez,J.; Curcó,D.; Queral,M.A.; (1999), Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up, **Catalysis Today**, V.54 , p.229-243.
- Gogate,P.R.; Mujumdar,S.; Pandit,A.B.; (2002), A Sonophotochemical Reactor for the Removal of Formic Acid from Wastewater, **I. & E. C. Res. (Ind. Eng.Chem. Res.)**, V.41 , p.3370-3378.
- Gogate,P.R.; Pandit,A.B.; (2004a), A review of imperative technologies for wastewater treatment I:oxidation technologies at ambient conditions, **Advances in Environmental Research**, V.8, p.201-551.
- Gogate,P.R.; Pandit,A.B.; (2004b), A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, **Advances in Environmental Research**, V.8, p.553-597.
- Gonzalez,M.A.; Wörner,M.; Oliveros,E.; Braun,A.M.; (2004), Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, V.5 , p.225-246.
- Gonzalez-Garcia,N.; Doménech,X.; Peral,J.; Ayllón,J.A.; (2004), TiO₂ deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.52(1), p.69-77.
- Gorges,R.; Meyer,S.; Kreisel,G.; (2004), Photocatalysis in microreactors, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.167 , p.95-99.
- Grimes,S.M.; Ngwang,H.C.; (2000), Methodology for Studying Oxidation of Organic Species in Solution, **J AOAC Int.**, V.83(3), p.584-587.
- Guillard,C.; Malato-Rodriguez,S.; Herrmann,J.M.; Blanco,J.; Dussaud,J.; Monnet,C.; Disdier,J.; Maldonado,M.I.; (2003), Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.46(2), p.319-320.
- Guimarães,J.R.; Barretto,A.S.; (2003), Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* and coliphages in water, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, V.20(4), p.403-411.
- Gunlazuardi,J.; Lindu,W.A.; (2005), Photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution employing immobilized TiO₂ supported on titanium metal, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.173(1), p.51-55.
- Haarstrick,A.; Kut,O.M.; Heinzle,E.; (1996), TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor, **Environ. Sci. Technol.**, V.30 , p.817-824.
- Hamill,N.A.; Weatherley,L.R.; Hardacre,C.; (2001), Use of a batch rotating photocatalytic contactor for the degradation of organic pollutants in wastewater, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.30, p.49-60.
- Hansen.R.S.; Mai,U.H.; (1957), Idealized models for adsorption from solution. I. Van der Waals adsorption from regular solutions, **Transport Theory**, V.61, p.573-577.

- Harris,C.K.; Buitendijk,F.G.J.; Wang,H.; Daskopoulos,P.; Rosendal,F.J.J.; Roekaerts,D.; Vreenegeoor,A.J.N.; (1996), Computational Fluid Dynamics for Chemical Reactor Engineering, **Chemical Engineering Science**, V.51(10), p.1569-1594.
- Harris,P.R.; Dranoff,J.S.; (1965), A study of perfectly mixed photochemical reactors, **AIChE Journal**, V.11(3), p.497-.
- He,C.; Li,X.; LIU,S.; Xiong,Y.; Zhu,X.; (2005), The enhanced PC and PEC oxidation of formic acid in aqueous solution using a Cu–TiO₂/ITO film, **Chemosphere**, V.58 , p.381-389.
- He,C.; Li,X.; Xiong,Y.; Zhu,X.; (2004), A platinised TiO₂ film with both photocatalytic and non-photocatalytic activities towards the oxidation of formic acid, **Applied Catalysis A: General**, V.275 , p.55-60.
- Herrera,F.; Lopez,A.; Kiwi,J.; (2000), Photochemically activated degradation of reactive dyes Statistical modeling of the reactor performance, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.135 , p.45-51.
- Herrmann,J.M.; (1999), Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, **Catalysis Today**, V.53 , p.115-129.
- Herrmann,J.M.; Fernández,A.; Lassaletta,G.; Ait-Ichou,Y.; Tahiri,H.; González-Elipe,A.R.; (1997), Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on quartz, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.13 , p.219-228.
- Herrmann,J.M.; Pichat,P.; Guillard,C.; (1993), Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment, **Catalysis Today**, V.17 , p.7-20.
- Hoffmann,M.R.; Bahnemann,D.W.; Matin,S.T.; Choi,W.; (1995), Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, **Chemical Reviews**, V.95 , p.69-96.
- Hofstadler,K.; Novallc,S.; Heisler,G.; Bauer,R.; (1994), New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol, **Environ. Sci. Technol.**, V.28 , p.670-674.
- Hossain,M.M.; Raupp,G.B.; (1998), Radiation field modeling in a photocatalytic monolith reactor, **Chemical Engineering Science**, V.53(22), p.3771-3780.
- Hossain,M.M.; Raupp,G.B.; Obee,T.M.; Hay,S.O.; (1999), Three-Dimensional Developing Flow Model for Photocatalytic Monolith Reactors, **AIChE Journal**, V.45(6), p.1309-1321.
- Ibrahim,H.; de Lasa,H.; (1999), Novel Photocatalytic Reactor for the Destruction of Airborne Pollutants Reaction Kinetics and Quantum Yields, **I. & E. C. Res. (Ind. Eng.Chem. Res.)**, V.38 , p.3211-3217.
- Irazoqui,H.A.; Cerdá,J.; Cassano,A.E.; (1973), Radiarion profiles im an empty annular photoreactor with a source of finite spatial dimensions, **AIChE Journal**, V.19(3), p.460-467.

- Ito,S.; Inoue,S.; Kawada,H.; Hara,M.; Tada,H.; Iwasaki,M.; (1999), Low temperatures synthesis of nanometer sized crystalline TiO₂ particules and their photoinduced decomposition of formic acid, **Journal of Colloid and Interface Science**, V.216 , p.59-64.
- Jacob,S.M.; Dranoff,J.S.; (1970), Light intensity profiles in a perfectly mixed photoreactor, **AIChE Journal**, V.16(6), p.359-363.
- Jardim,W.F.; Moraes,S.G.; Takiyama,M.M.K.; (1997), Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: toxicity of intermediates, **Water Research**, V.31(7), p.1728-1732.
- Jo,W.K.; Park,K.H.; (2004), Heterogeneous photocatalysis of aromatic and chlorinated volatile organic compounds (VOCs) for non-occupational indoor air application, **Chemosphere**, V.57 , p.555-556.
- Käckell,P.; Terakura,K.; (2000a), First-principle analysis of the dissociative adsorption of formic acid on rutile TiO₂ (110), **Applied Surface Science**, V.166, p.370-375.
- Käckell,P.; Terakura,K.; (2000b), Dissociative adsorption of formic acid and diffusion of formate on the TiO₂(110) surface: the role of hydrogen, **Surface Science**, V.461, p.191-198.
- Kamble,S.P.; Sawant,S.B.; Pangarkar,V.G.; (2003), Batch and Continuous Photocatalytic Degradation of Benzenesulfonic Acid Using Concentrated Solar Radiation, **I. & E. C. Res. (Ind. Eng.Chem. Res.)**, V.42, p.6705-6713.
- Karkmaz,M.; Herrmann,J.M.; Guillard,C.; Puzenat,E.; (2004), Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth mineralization of the azo group to nitrogen, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.51(3), p.183-194.
- Kieu,L.; Boyd,P.; Idriss,H.; (2001), Modelling of the adsorption of formic acid and formaldehyde over rutile TiO₂(110) and TiO₂(011) clusters, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, V.176, p.117-125.
- Kim,D.H.; Anderson,M.A.; (1996), Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid usinf supported TiO₂ thin films, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.94 , p.221-229.
- Kiwi,J.; Grätzel,M.; (1984), Optimization of Conditions for Photochemical Water Cleavage. Aqueous Pt/TiO₂ (Anatase) Dispersions under Ultraviolet Light, **Journal of Phys. Chem.**, V.88, p.1302-1307.
- Klug,M.; Sanches,M.N.M.; Laranjeira,M.C.M.; Fávere,V.T.; Rodrigues,C.A.; (1998), Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela n-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear, **Química Nova**, V.21(4) , p.410-413.
- Kondo,M.M.; (1990), Fotodegradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea, **Tese de Doutorado, UNICAMP**, Campinas
- Konstantinou,I.K.; Albanis,T.A.; (2003), Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light:intermediates and degradation pathways,

- Applied Catalysis B: Environmental**, V.42 , p.319-335.
- Ku,Y.; Wang,W.; Shen,Y.S.; (2000), Reaction behaviors of decomposition of monocrotophos in aqueous solution by UV and UV/O₃ processes, **Journal of Hazardous Materials**, V.72(B), p.25-37.
- Kulkarni,A.A.; (1998), Solar assisted photocatalytic oxidation of distillery waste, **Ind. Chem. Eng.**, V.40(2), p.169.
- Kumar,K.V.; Sivanesan,S.; (2005), Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method, **Journal of Hazardous Materials**, V.126(B) , p.198-201.
- Kumazawa,H.; Kasuya,T.; Inoue,M.; (2003), Photocatalytic Degradation of Volatile and Nonvolatile Organic Compounds on Titanium Dioxide Particles Using Fluidized Beds, **I. & E. C. Res. (Ind. Eng.Chem. Res.)**, V.42 , p.3237-3244.
- Labas,M.D.; Martin,C.A.; Brandi,R.J.; Cassano,A.E.; Zalazar,C.S.; (2002), Scaling up of a photoreactor for formic acid degradation employing hydrogen peroxide and UV radiation, **Helv. Chem. Acta**, V.85(1), p.82-95.
- Larson,S.A.; Falconer,J.L.; (1994), Characterization of TiO₂ photocatalysts used in trichloroethene oxidation, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.4 , p.325-342.
- Lee,D.J.; Krutz,L.J.; Jung,S.C.; Senseman,S.A.; Sciumbato,A.S.; (2003), The Effect of Titanium Dioxide Alumina Beads on Photocatalytic Degradation of Picloram in Water, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, V.51 , p.2659-2664.
- Legrini,O.; Oliveros,E.; Braun,A.M.; (1993), Photochemical Processes for Water Treatment, **Chemical Reviews**, V.93 , p.671-698.
- Leite,M.S.; Tôrres,A.R.; Tôrres,E.F., (2005); Modelos termodinâmicos aplicados à catálise: Modelagem de adsorção de fenol em carvão ativo – Ambiente salino, **XIII Congresso Brasileiro de Catálise**, Foz do Iguaçu.
- Lewandowski,M.; Ollis,D.F.; (2003), A Two-Site kinetic model simulating apparent deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics on titanium dioxide (TiO₂), **Applied Catalysis B: Environmental**, V.43 , p.309-327.
- Lewandowski,M.; Ollis,D.F.; (2003), Extension of a Two-Site transient kinetic model of TiO₂ deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: concentration variations and catalyst regeneration studies, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.45 , p.223-238.
- Li,D.; Wang,E.; Hu,C.; Mao,L.; Guo,Y.; (2002), Photocatalytic degradation of aqueous formic acid over the silica composite films based on lacunary Keggin-type polyoxometalates, **Applied Catalysis A: General**, V.235 , p.11-20.
- Li,Y.; Lu,G.; Li,S.; (2003), Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy, **Chemosphere**, V.52 , p.843-850.

- Liao,L.F.; Lin,J.L.; Wu,W.C.; Chen,C.Y.; (2001), Photooxidation of Formic Acid vs Formate and Ethanol vs Ethoxy on TiO₂ and Effect of Adsorbed Water on the Rates of Formate and Formic Acid Photooxidation, **Journal of Phys. Chem.**, V.105(B), p.7678-7685.
- Liapis,A.I.; Rippin,D.W.T.; (1977), A general model for the simulation of multi-component adsorption from a finite bath, **Chemical Engineering Science**, V.32 , p.619-627.
- Lim,T.H.; Kim,S.D.; (2004), Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors, **Chemosphere**, V.54 , p.305-312.
- Lin,H.F.; Valsaraj,K.T.; (2003), A titania thin film annular photocatalytic reactor for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in dilute water streams, **Journal of Hazardous Materials**, V.99(B), p.203-219.
- Linsebigler,A.L.; Lu,G.; Yates Jr.,J.T.; (1995), Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, **Chemical Reviews**, V.95 , p.735-758.
- Ljubas,D.; (2005), Solar photocatalysis - a possible step in drinking water treatment, **Energy**, V.30 , p.1699-1710.
- Loddo,V.; Rives,V.; Scalfani,A.; Martin,C.; Marci,G.; Palmisano,L.; (1999), Preparation and characterization of TiO₂ (anatase) supported on TiO₂ (rutile) catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium and comparison with TiO₂ (anatase) supported on **Applied Catalysis B: Environmental**, V.20, p.29-45.
- Luo,Y.; Ollis,D.F.; (1996), Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity, **Journal of Catalysis**, V.163, p.1-11.
- Lurie,J.; (1978), **Handbook of Analytical Chemistry**, 2nd edition Mir Publisher, Moscow.
- Malato-Rodriguez,S.; Gernjak,W.; Blanco,J.; Maldonado,M.I.; Cáceres Vázquez,J.; Vidal,A.; Alarcón,D.; (2003), Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview, **Solar Energy**, V.75 , p.329-336.
- Marci,G.; Augugliaro,V.; Palmisano,L.; Schiavello,M.; Scalfani,A.; (1995), Influence of some aromatic and aliphatic compounds on the rate of photodegradation of phenol in aqueous suspensions of TiO₂, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.89(1), p.69-74.
- Martin,C.A.; Santarelli,F.; Camera-Roda,G.; (1999), Effective design of photocatalytic reactors: influence of radiative transfer on their performance, **Catalysis Today**, V.48 , p.307-313.
- Martínez-Plaza,D.; Malato-Rodriguez,S.; (1999), Introduction by the EU Project co-ordinators, **Catalysis Today**, V.54 , p.193-194.
- Matsuura,T.; Smith,J.M.; (1970), Photodecomposition kinetics of formic acid in aqueous solutions, **AIChE Journal**, V.16(6), p.1064-1071.

- Mathews, R.W.; McEvoy, S.R.; (1992), A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, V.66(3), p.355-366.
- Mazzarino, I.; Piccinini, P.; (1999), Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst, **Chemical Engineering Science**, V.54 , p.3107-3111.
- Mazzarino, I.; Piccinini, P.; Spinelli, L.; (1999), Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors, **Catalysis Today**, V.48 , p.315-321.
- McMurray, T.A.; Byrne, J.A.; Winkelman, J.G.M.; McAdams, E.T.; Eggins, B.R.; Dunlop, P.S.M.; (2004), Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂ films, **Applied Catalysis A: General**, V.262 , p.105-110.
- Mehrotra, K.; Yablonsky, G.S.; Ray, A.K.; (2005), Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems, **Chemosphere**, V.60 , p.1427-1436.
- Melo, P.A.; Pinto, J.C.; Biscaia Jr., E.C.; (2001), Characterization of the residence time distribution in loop reactors, **Chemical Engineering Science**, V.56 , p.2703-2713.
- Miller, L.W.; Anderson, M.A.; Tejedor-Tejedor, M.I.; (1999), Titanium Dioxide-Coated Silica Waveguides for the Photocatalytic Oxidation of Formic Acid in Water, **Environ. Sci. Technol.**, V.33 , p.2070-2075.
- Mills, A.; Le Hunte, S.; (1997), An overview of semiconductor photocatalysis, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, V.108 , p.1-35.
- Mills, A.; Lee, S.K.; (2002), A web-based overview of semiconductor photochemistry based current commercial applications, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, V.152 , p.233-247.
- Mills, A.; Worsley, D.; Davies, R.H.; (1993), , **Chem. Soc. Rev.**, V.22(6), p.417-425.
- Minero, C.; (1999), Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface, **Catalysis Today**, V.54(2-3), p.205-216.
- Miyagi, T.; Ishigaki, T.; Yamazaki, A.; Mitsuhashi, T.; Kamei, M.; (2004), Charge separation at the rutile/anatase interface: a dominant factor of photocatalytic activity, **Chemical Physics Letters**, V.390(4-6), p.399-402.
- Molinari, R.; Mungari, M.; Drioli, E.; Di Paola, A.; Loddo, V.; Schiavello, M.; Palmisano, L.; (2000), Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification, **Catalysis Today**, V.55 , p.71-78.
- Molinari, R.; Palmisano, L.; Grande, C.; Schiavello, M.; Drioli, E.; (2001), Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water, **Catalysis Today**, V.67 , p.273-279.
- Molinari, R.; Schiavello, M.; Drioli, E.; Palmisano, L.; (2002), Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification, **Journal of Membrane**

- Science**, V.206 , p.399-415.
- Morrison,S.R.; Freund,T.; (1967), Chemical roles of holes and electrons in ZnO photocatalysis, **The Journal of Physical Chemistry**, V.47(4), p.1543-1551.
- Mosheni,M.; (2005), Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis, **Chemosphere**, V.59 , p.335-342.
- Mozia,S.; Morawski,A.W.; Tomaszewska,M.; (2005a), A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.59 , p.133-139.
- Mozia,S.; Morawski,A.W.; Tomaszewska,M.; (2005b), Decomposition of nonionic surfactant in a labyrinth flow photoreactor with immobilized TiO₂ bed, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.59 , p.159-164.
- Muggli,D.S.; Backes,M.J.; (2002), Two active sites for photocatalytic oxidation of formic acid on TiO₂: Effects of H₂O and temperature, **Journal of Catalysis**, V.209 , p.105-113.
- Muggli,D.S.; Falconer,J.L.; (2000), Role of Lattice Oxygen in Photocatalytic Oxidation on TiO₂, **Journal of Catalysis**, V.191 , p.318-325.
- Nicole,I.; De Laat,J.; Dore,M.; Duguet,J.P.; Bonnel,C.; (1990), Use of U.V. radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometer, **Water Research**, V.24(2), p.157-168.
- Nicolella,C.; Rovatti,M.; (1998), Mathematical modeling of monolith reactors for photocatalytic oxidation of air contaminants, **Chemical Engineering Journal**, V.69 , p.119-126.
- Nogueira,R.F.P.; Jardim,W.F.; (1996), TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light, **Solar Energy**, V.56(5), p.471-477.
- Noronha,F.B.; Lobão,M.W.; Monteiro,J.L.; Pinto,J.C.; Santos,T.J.; (1993), ESTIMA - Um Pacote Computacional para Estimacão de Parâmetros e Projeto de Experimentos, **PEQ / COPPE / UFRJ – RELATORIO INTERNO**, Rio de Janeiro.
- Obee,T.N.; (1996), Photooxidation of Sub-Parts-per-Million Toluene and Formaldehyde Levels on Titania Using a Glass-Plate Reactor, **Environ. Sci. Technol.**, V.30 , p.3578-3584.
- Obee,T.N.; Satyapal,S.; (1998), Photocatalytic decomposition of DMMP on titania, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.118 , p.45-91.
- Obee,T.N.; Satyapal,S.; (1998), Photocatalytic decomposition of DMMP on titania, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.118 , p.45-91.
- Obuchi,E.; Shiraishi,F.; Nakano,K.; Sakamoto,T.; (1999), Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO₂/SiO₂ catalyst, **Chemical Engineering Science**, V.54 , p.1525-1530.
- Okamoto,K.; Tanaka,K.; Tanaka,M.; YAMAMOTO,Y.; Itaya,A.; (1985), , **Bulletin of Chemical Society**

- of Japan, V.58(7), p.2015-2022.
- Okamoto,K.; YAMAMOTO,Y.; Tanaka,M.; Itaya,A.; (1985), , **Bulletin of Chemical Society of Japan**, V.58(7), p.2023-2028.
- Ollis,D.F.; (1985), Contaminant degradation in water - Heterogeneous photocatalysis degrades halogenated hydrocarbon contaminants, **Environ. Sci. Technol.**, V.19(6), p.480-484.
- Ollis,D.F.; Pelizzetti,E.; Serpone,N.; (1991), Destruction of water contaminants, **Environ. Sci. Technol.**, V.25(9), p.1523-1529.
- Ollis,D.F.; Turchi,C.S.; (1990), Heterogeneous photocatalysis for water purification: Contaminant Mineralization Kinetics and elementary reactor analysis, **Environmental Progress**, V.9(4), p.229-234.
- Onishi,H.; Iwasawa,Y.; Aruga,T.; (1994), Switchover of reaction paths in the catalytic decomposition of formic acid on TiO₂ (110) surface, **Journal of Catalysis**, V.146 , p.557-567.
- Oppelt,E.T.; (1998), Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes, **EPA - Publications**, V.(EPA/625/R-98/004), p..
- Osizik, M.N., (1973), **Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection**, Wiley-Interscience, New York..
- Palmisano,L.; Martra,G.; Borello,E.; Coluccia,S.; Schiavello,M.; Sclafani,A.; (1994), Photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ powders. A Fourier transform infrared study., **Applied Catalysis B: Environmental**, V.3(2-3), p.117-132.
- Pareek,V.K.; Adesina,A.A.; Cox,J.; (2003), Light intensity distributuin in photocatalytic reactors using a finite volume method, **Conference on CFD in the Minerals and Process Industries**, V. , p..
- Pareek,V.K.; Adesina,A.A.; Young,B.; Brungs,M.P.; Cox,S.J.; (2003), Computational fluid dynamic (CFD) simulation of a pilot-scale annular bubble column photocatalytic reactor, **Chemical Engineering Science**, V.58 , p.859-865.
- Parsons,S.A.; (2004), , **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**, ed. IWA Publishing: Londres.
- Pasquali,M.; Porter,J.F.; Santarelli,F.; Yue,P.L.; (1996), Radiative Transfer in Photocatalytic Systems, **AIChE Journal**, V.42(2), p.532-537.
- Pechoc,V.; (1983), The residence time distributon for laminar flow in an annulus with negligible diffusion, **Chemical Engineering Science**, V.38(8), p.1341-1342.
- Peill,N.J.; Hoffmann,M.R.; (1995), Development and Optimization of a TiO₂-Coated FiberiOptic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol, **Environ. Sci. Technol.**, V.29 , p.2974-2981.
- Pera-Titus,M.; Baños,M.A.; Gimenez,J.; Esplugas,S.; Garcia-Molina,V.; (2004), Degradation of

- chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.47 , p.219-256.
- Perry,R.H.; Maloney,J.O.; Green,D.W.; (1984), , **Perry`s Chemical Engineers` Handbook**, 50th, Mc Graw Hill International, Singapore.
- Piera,E.; Doménech,X.; Ayllón,J.A.; Peral,J.; (2002), TiO₂ deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol, **Catalysis Today**, V.76 , p.259-270.
- Pillai,U.R.; Sahle-Demessie,E.; (2002), Selective Oxidation of Alcohols in Gas Phase Using Light-Activated Titanium Dioxide, **Journal of Catalysis**, V.211 , p.434-444.
- Plácido,J.; (2000), Modelagem e simulação do processo de polimerização de metacrilato de metila (MMA) por iniciação fotoquímica, **TESE DE DOUTORADO**, V. , p..
- Pozzo,R.L.; Baltanás,M.A.; Cassano,A.E.; (1997), Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art, **Catalysis Today**, V.39 , p.219-231.
- Prat,C.; Esplugas,S.; Vicente,M.; (1988), Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, **Water Research**, V.22(6), p.663-668.
- Puma,G.L.; Khor,J.N.; Brucato,A.; (2004), Modeling of an Annular Photocatalytic Reactor for Water Purification: Oxidation of Pesticides, **Environ. Sci. Technol.**, V.38 , p.3737-3745.
- Puma,G.L.; Yue,P.L.; (1998), A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I: model development, **Chemical Engineering Science**, V.53(16), p.2993-3006.
- Puma,G.L.; Yue,P.L.; (1998), A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part II: experimental validation of the model, **Chemical Engineering Science**, V.53(16), p.3007-3021.
- Puma,G.L.; Yue,P.L.; (2001), A novel fountain photocatalytic reactor: model development and experimental validation, **Chemical Engineering Science**, V.56 , p.2733-2744.
- Puma,G.L.; Yue,P.L.; (2001), A Novel Fountain Photocatalytic Reactor for Water Treatment and Purification: Modeling and Design, **I. & E. C. Res. (Ind. Eng.Chem. Res.)**, V.40 , p.5162-5169.
- Puma,G.L.; Yue,P.L.; (2001), The modeling of a fountain photocatalytic reactor with a parabolic profile, **Chemical Engineering Science**, V.56 , p.721-726.
- Puma,G.L.; Yue,P.L.; (2003), Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification, **Chemical Engineering Science**, V.58 , p.2269-2281.
- Raimondeau,S.; Vlachos,D.G.; (2002), Recent developments on multiscale, hierarchical modeling of chemical reactors, **Chemical Engineering Journal**, V.90 , p.3-23.
- Rajeshwar,K.; (1995), Photoelectrochemistry and the environment, **Journal of Applied Electrochemistry**, V.25 , p.1067-1082.
- Rao,K.V.S.; Boule,P.; Subrahmanyam,M.; (2004), Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.49 , p.239-249.

- Rao,K.V.S.; Rachel,A.; Subrahmanyam,M.; Boule,P.; (2003), Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.46 , p.77-85.
- Raupp,G.B.; Changrani,R.; Alexiadis,A.; Hossain,M.M.; (2001), First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification, **Catalysis Today**, V.69 , p.41-49.
- Ray,A.K.; (1998), A new photocatalytic reactor for destruction of toxic water pollutants by advanced oxidation process, **Catalysis Today**, V.44 , p.357-368.
- Ray,A.K.; (1999), Design, modelling and experimentation of a new large-scale photocatalytic reactor for water treatment, **Chemical Engineering Science**, V.54 , p.3113-3125.
- Ray,A.K.; Beenackers,A.A.C.M.; (1997), Novel swirl-flow reactor for kinetic studies of semiconductor photocatalysis, **AIChE Journal**, V.43(10), p.2571-2578.
- Ray,A.K.; Beenackers,A.A.C.M.; (1998), Development of a new photocatalytic reactor for water purification, **Catalysis Today**, V.40 , p.73-83.
- Ray,A.K.; Beenackers,A.A.C.M.; (1998), Novel Photocatalytic Reactor for Water Purification, **AIChE Journal**, V.44(2), p.477-483.
- Renzi,C.; Baldi,G.; Pichat,P.; Herrmann,J.M.; Guillard,C.; (1997), Effects of methanol, formamide, acetone and acetate ions on phenol disappearance rate and aromatic products in uv-irradiated TiO₂ aqueous suspensions., **Chemosphere**, V.35(4), p.819-826.
- Rideh,L.; Wehrer,A.; Ronze,D.; Zoulalian,A.; (1999), Modelling of the kinetic of 2-chlorophenol catalytic photooxidation, **Catalysis Today**, V.48 , p.357-362.
- Romero,R.L.; Marchetti,J.L.; Cassano,A.E.; Alfano,O.M.; (1983), Modelling and parametric sensitivity of an annular photoreactor with complex kinetics, **Chemical Engineering Science**, V.38(9), p.1593-1605.
- Saadoun,L.; Rodríguez-Clemente,R.; Jiménez-Becerril,J.; Ayllón,J.A.; Peral,J.; Doménech,X.; (2000), Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous anatase prepared from tetrabutylammonium-titania composites, **Materials Research Bulletin**, V.35 , p.193-202.
- Sagawe,G.; Brandi,R.J.; Bahnemann,D.; Cassano,A.E.; (2003), Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. I: A simplified analysis for batch reactors, **Chemical Engineering Science**, V.58 , p.2587-2599.
- Sagawe,G.; Brandi,R.J.; Bahnemann,D.; Cassano,A.E.; (2003), Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. II: A simplified analysis for flow reactors, **Chemical Engineering Science**, V.58 , p.2601-2615.
- Sahle-Demessie,E.; Pillai,U.R.; Bekele,S.; (2003), Residence time distribution of fluids in stirred annular photoreactor, **Catalysis Today**, V.88 , p.61-72.

- Saladin,F.; Kamber,I.; Meier,A.; (1996), A miniaturized reactor for photocatalysis and for simultaneous in situ spectroscopy, **Rev. Sci. Instrum.**, V.67(6), p.2406-2409.
- Salah,N.H.; Bekkouche,S.; Bouhelassa,M.; Boultif,A.; (2004), Study of photocatalytic degradation of phenol, **Desalination**, V.166 , p.347-354.
- Salaices,M.; de Lasa,H.I.; Serrano,B.; (2004), Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors, **Chemical Engineering Science**, V.59 , p.3-15.
- Salaices,M.; Serrano,B.; de Lasa,H.I.; (2002), Experimental evaluation of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor, **Chemical Engineering Journal**, V.90 , p.219-229.
- Sauer,M.L.; Ollis,D.F.; (1996), Note : Catalyst Deactivation in Gas–Solid Photocatalysis, **Journal of Catalysis**, V.163 , p.215-217.
- Sczechowski,J.G.; Koval,C.A.; Noble,R.D.; (1993), Evidence of critical illumination and dark recovery times for increasing the photoefficiency of aqueous heterogeneous photocatalysis, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.74 , p.273-278.
- Sczechowski,J.G.; Koval,C.A.; Noble,R.D.; (1995), A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis, **Chemical Engineering Science**, V.50(20), p.3163-3173.
- Sczechowski,J.G.; Noble,R.D.; Koval,C.A.; (1993), Evidence of critical illumination and dark recovery times for increasing the photoefficiency of aqueous heterogeneous photocatalysis, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.74 , p.273-278.
- Serpone,N.; Emeline,A.V.; (2002), Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis, **International Journal of Photoenergy**, V.4(3), p.91-131.
- Serpone,N.; Hidaka,H.; Martin,J.; Horikoshi,S.; (2005), Photocatalyzed oxidation and mineralization of C1–C5 linear aliphatic acids in UV-irradiated aqueous titania dispersions—kinetics, identification of intermediates and quantum yields, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.169 , p.235-251.
- Serpone,N.; Pelizzetti,E.; (1989), Photocatalysis - Fundamentals and applications, **Photocatalysis - Fundamentals and Applications**, V. , p..
- Serpone,N.; Piccinini,P.; Pelizzetti,E.; Sauvé,G.; Pichat,P.; Tahiri,H.; Koch,R.; Hidaka,H.; (1996), Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, V.94 , p.191-203.
- Shama,G.; Peppiatt,C.; Biguzzi,M.; (1996), A novel thin film photoreactor, **Journal Chem. Biotechnol.**, V.65(1), p.56-64.
- Shchukin,D.G.; Sviridov,D.V.; Kulak,A.I.; Ustinovich,E.A.; (2004), Heterogeneous photocatalysis in titania containing liquid foam, **Photochem. Photobiol. Sci.**, V.3 , p.157-159.

- Shephard,G.S.; de Villiers,D.; Stockenström,S.; Sydenham,E.W.; Wessels,G.F.S.; Engelbrecht,W.J.; (1998), Photocatalytic degradation of cyanobacterial microcystin toxin in water, **Toxicon**, V.36(12), p.1895-1901.
- Shephard,G.S.; Stockenström,S.; de Villiers,D.; Engelbrecht,W.J.; Wessels,G.F.S.; (2002), Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst, **Water Research**, V.36(1), p.140-146.
- Shifu,C.; Gengyu,C.; (2005), Study on the photocatalytic reduction of dichromate and photocatalytic oxidation of dichlorvos, **Chemosphere**, V.60(9), p.1010-1017.
- Shiraishi,F.; Nagano,M.; Wang,S.; (2006), Characterization of a photocatalytic reaction in a continuous flow recirculation reactor system, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, V.81(6), p.1039-1048.
- Shiraishi,F.; Toyoda,K.; Fukinbara,S.; (1999), Photolytic and photocatalytic treatment: of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor, **Chemical Engineering Science**, V.54 , p.1547-1552.
- Sobczynski,A.; Zmudzinski,W.; Duczmal,L.; (2004), Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, V.213, p.225-230.
- Son,H.S.; Cho,I.H.; Zoh,K.D.; Lee,S.J.; (2004), Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalysis, **Chemosphere**, V.57 , p.309-317.
- Spadoni,G.; Stamigioli,C.; Santarelli,F.; (1980), Rigorous and simplified approach to the modelling of continuous photoreactors, **Chemical Engineering Science**, V.35, p.925-931.
- Stafford,U.; Kamat,P.V.; GRAY,K.A.; (1996), Photocatalytic degradation of organic contaminants: halophenols and related model compounds, **Heterogeneous Chemistry Reviews**, V.3, p.77-104.
- Steffani,K.; Platzer,B.; (2002), Influence of velocity profile and diffusion on residence time distributions: mesoscopic modeling and application to Poiseuille flow, **Chemical Engineering and Processing**, V.41, p.143-155.
- Streeter,V.L., Wylie,E.B.; (1982), Mecânica dos Fluidos, Tradução, 7ª Edição, Ed. McGraw Hill, São Paulo.
- Suidan,M.T.; Severin,B.F.; (1986), Light Intensity Models for Annular UV Disinfection Reactors, **AIChE Journal**, V.32(11), p.1902-1909.
- Sun,B.; Reddy,E.P.; Smirniotis,P.G.; (2005), Visible Light Cr(VI) Reduction and Organic Chemical Oxidation by TiO₂ Photocatalyst, **Environ. Sci. Technol.**, V.39(16), p.6251-6259.
- Sun,B.; Smirniotis,P.G.; (2003), Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation, **Catalysis Today**, V.88, p.49-59.

- Szacilowski,K.; Stocel,G.; Brindell,M.; Drzewiecka-Matuszek,A.; Macyk,W.; (2005), Bioinorganic Photochemistry: Frontiers and Mechanisms, **Chemical Reviews**, V.105, p.2647-2694.
- Tanaka,K.; Hisanaga,T.; Padermpole,K.; (2000), Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, **Water Research**, V.34(1), p.327-333.
- Tanaka,K.; Reddy,K.S.N.; (2002), Photodegradation of phenoxyacetic acid and carbamate pesticides on TiO₂, **Applied Catalysis B: Environmental**, V.39, p.305-310.
- Tanner,R.E.; Altman,E.I.; Liang,Y.; (2002), Structure and chemical reactivity of adsorbed carboxylic acids on anatase TiO₂(001), **Surface Science**, V.506, p.251-271.
- Teixeira,C.P.A.B.; (2002), Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados, **Tese de Doutorado, UNICAMP**, Campinas.
- Tiihonen,J.; Paatero,E.; Äänismaa,P; Laatikainen,M; Markkanen,I; Kärki,A.; (2002), Modelling the sorption of water-ethanol mixtures in cross-linked ionic and neutral polymers, **Chemical Engineering Science**, V.57, p.1885-1897.
- Torres,A.P.; Fortuna,S.P.; Oliveira,F.A.R.; (1998), Residence Time Distribution of Liquids in a Continuous Tubular Thermal Processing System Part I: Relating RTD to Processing Conditions, **Journal of Food Engineering**, V.35, p.147-163.
- Tôrres,A.R.; Bispo Jr.,N.J.O.; Biscaia Jr.,E.C.; Dezotti,M.; (2006), Estudo particularizado da fotólise do ácido fórmico em reator anular com reciclo, como contribuição ao estudo do processo de tratamento de efluentes industriais, **Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ**, Santos.
- Tôrres,A.R.; Resende,N.S.; Azevedo,E.B.; Dezotti,M.; (2004a), Estudo da utilização de fotocatalisadores de TiO₂ suportados na decomposição fotocatalítica de ácido fórmico, **Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ**, Curitiba.
- Tôrres,A.R.; Pinto,J.C.; Biscaia Jr.,E.C.; (2004a), Estudo da sensibilidade de parâmetros em modelos de reatores fotocatalíticos: Orientação para o planejamento de experimentos, **Relatório Interno PEQ/COPPE/UFRJ**, Rio de Janeiro.
- Tournier,A.; Niclaude,M.; Andre,J.C.; Deglise,X.; (2004), Experimental determination of the light distribution in a photochemical reactor: Influence of the concentration of an absorbing substance on this profile, **AIChE Journal**, V.28(1), p.156-166.
- Trillas,M.; Doménech,X.; Pujol,M.; (1992), Phenol degradation over titanium dioxide, **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, V.55(1), p.85-90.
- Turchi,C.S.; Ollis,D.F.; (1989), Mixed reactant photocatalysis: intermediates and mutual rate inhibition, **Journal of Catalysis**, V.119(2), p.483-496.
- Turchi,C.S.; Ollis,D.F.; (1990), Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, **Journal of Catalysis**, V.122(1), p.178-192.

- Turner, J.C.R.; (1983), Perspectives in residence-time distributions, **Chemical Engineering Science**, V.38(1), p.1-4.
- Unluturk, S.K.; Arastoopour, H.; Koutchmaour, T.; (2004), Modeling of UV dose distribution in a thin-film UV reactor for processing of apple cider, **Journal of Food Engineering**, V.65 , p.125-136.
- Upadhyaya, S.; Ollis, D.F.; (1997), Simple photocatalysis model for photoefficiency enhancement via controlled, periodic illumination, **Journal of Phys. Chem.**, V.101((B)), p.2625-2631.
- Vankelecom, I.F.J.; (2002), Polymeric Membranes in Catalytic Reactors, **Chemical Reviews**, V.102 , p.3779-3810.
- Vohra, M.S.; Davis, A.P.; (2000), TiO₂ - Assisted photocatalysis of lead - EDTA, **Water Research**, V.34(3), p.952-964.
- Von Meien, O. F.; Biscaia Jr., E. C.; Nobrega R.; (1997) "Polymer-solute diffusion and equilibrium parameters by inverse gas chromatography", *The American Institute of Chemical Engineering Journal*, 43 (11), 2932-2943
- Vorontsov, A.V.; Smirniotis, P.G.; Savinov, E.N.; (2000), Vibrofluidized and fixed-bed photocatalytic reactors: case of gaseous acetone photooxidation, **Chemical Engineering Science**, V.55 , p.5089-5098.
- Wang, S.; Nakano, K.; Shiraishi, F.; (2002), A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution, **Chemical Engineering Journal**, V.87, p.261-271.
- Wang, Y.N.; Xu, Y.Y.; Zhao, Y.L.; Li, Y.W.; Zhang, B.J.; (2003), Heterogeneous modeling for Fixed-bed Fischer-Tropsch synthesis: Reactor model and its applications, **Chemical Engineering Science**, V.58, p.867-875.
- Wang, L.Q.; Ferris, K.F.; Shultz, A.N.; Baer, D.R.; Engelhard, M.H.; (1997), Interactions of HCOOH with stoichiometric and defective TiO₂(110) surfaces, **Surface Science**, V.380, p.352-364.
- Watson, S.S.; Beydoun, D.; Scott, J.A.; Amal, R.; (2003), The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles, **Chemical Engineering Journal**, V.95 , p.213-220.
- Wei, T.Y.; Wan, C.C.; (1991), Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders, **I. & E. C. Res. (Ind. Eng. Chem. Res.)**, V.30(6), p.1293-1300.
- Xu, N.; Hu, M.Z.C.; Shi, J.; Dong, J.; Shi, Z.; Fan, Y.; (1999), Effects of Particle Size of TiO₂ on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions, **I. & E. C. Res. (Ind. Eng. Chem. Res.)**, V.38 , p.373-379.
- Xu, W.; Raftery, D.; (2001), In Situ Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Studies of Acetone Photocatalytic Oxidation on Titanium Oxide Surfaces, **Journal of Catalysis**, V.204 , p.110-117.

- Yakhnin,V.Z.; Menzinger,M.; Rovinsky,A.B.; (1995), Convective instability induced by differential transport in the tubular packed-bed reactor, **Chemical Engineering Science**, V.50(18), p.2853-2859.
- Yang,Y.; Wang,E.; Hu,C.; Wu,Q.; Guo,Y.; (2005), Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate–anatase composite under visible-light irradiation, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, V.225 , p.203-212.
- Yatmaz,H.C.; Howarth,C.R.; Wallis,C.; (2001), The spinning disc reactor - studies on a novel TiO₂ photocatalytic reactor, **Chemosphere**, V.42 , p.397-403.
- Yokota,T.; Maita,K.; (1981), Light Intensity Distribution In A Heterogeneous Photochemical Reactor, **Rep. Ashai Glass Found. Ind. Technol.**, V.38 , p.9-18.
- Yue,P.L.; (1993), Modelling of kinetics and reactor for water purification by photo-oxidation, **Chemical Engineering Science**, V.48(1), p.1-11.
- Zahraa,O.; Sauvanaud,L.; Hamard,G.; Bouchy,M.; (2003), Kinetics of atrazine degradation by photocatalytic process in aqueous solution, **International Journal of Photoenergy**, V.5 , p..
- Zhang,J.Y.; Boyd,I.W.; Esrom,H.; (1999), UV intensity measurement of 308 nm excimer lamp using chemical actinometer, **Applied Surface Science**, V.138 , p.315-319.
- Zhang,L.; Sano,N.; Toyoda,A.; Kanki,T.; (2003), Development of TiO₂ photocatalyst reaction for water purification, **Separation and Purification Technology**, V.31 , p.105-110.
- Zhang,L.; Toyoda,A.; Sano,N.; Kanki,T.; (2001), Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous solution by a TiO₂ -coated rotating-drum reactor using solar light, **Solar Energy**, V.70(4), p.331-337.
- Zhang,Z.; Anderson,W.A.; Moo-Young,M.; (2003), Modeling of corrugated plate photocatalytic reactors and experimental validation, **Chemical Engineering Science**, V.58 , p.911-914.
- Zhang,Z.; Moo-Young,M.; Anderson,W.A.; (2004), Experimental analysis of a corrugated plate photocatalytic reactor, **Chemical Engineering Journal**, V.99(2), p.145-152.
- Ziólkowska,I.; Ziólkowski,D.; (1993), Modelling of gas interstitial velocity radialdistribution over a cross-section of a tube packed with a granular catalyst bed, **Chemical Engineering Science**, V.48(18), p.3283-3292.