

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Intensificação do Processo de Fotocatálise Heterogénea Utilizando o Mili-Fotoreator NETmix para descontaminação de correntes gasosas

Joana Pinto Monteiro

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Desenvolvida no
Laboratório LSRE-LCM, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



Orientador: Doutor Vítor Jorge Pais Vilar
Co-orientador: Mestre Sandra Mendes Miranda

Setembro, 2019

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu coordenador Dr. Vítor Vilar, pela oportunidade que me deu para desenvolver este tema e pela orientação científica dada ao longo destes meses, assim como todas as condições necessárias (recursos e equipamentos laboratoriais) que me foram disponibilizadas no grupo de investigação (LSRE-LCM/FEUP).

Um especial agradecimento à Mestre Sandra Miranda, pelo acompanhamento e ajuda constante que me deu ao longo do trabalho. A experiência e os conhecimentos partilhados foram uma grande mais-valia para o sucesso deste trabalho.

A todos os investigadores do laboratório E404a do Departamento de Engenharia Química da FEUP e da ETAR, com quem partilhei estes meses, e que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

A todos os meus amigos, Mónica, Maria, Inês, Tomás, Flash, pelo suporte e pelos bons momentos partilhados. Um especial agradecimento à minha melhor amiga, Bea, que foi um grande apoio nesta etapa.

Quero também agradecer à minha família, por sempre se preocuparem comigo, pelos valores que me transmitiram e que me fizeram ser quem eu sou hoje, pelo apoio incondicional ao longo do curso e por estarem presentes em todos os momentos.

Em especial, esta tese é dedicada ao meu pai!

A todos um grande obrigada por todo o amor, paciência e incentivo sem fim.

Este trabalho foi suportado por: Laboratório Associado LSRE-LCM - UID/EQU/50020/2019 - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

A intensificação dos processos de fotocatalise heterogénea utilizando um mili-fotoreator inovador, NETmix, para tratamento de ar interior tem sido considerada uma estratégia promissora, tendo em vista a redução de compostos orgânicos voláteis (COVs), óxidos de nitrogénio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2). O mili-fotoreator NETmix consiste numa rede de câmaras cilíndricas interconectadas por canais de transporte prismáticos gravados mecanicamente numa placa posterior de aço inoxidável e selados por uma placa frontal de vidro de borossilicato. O catalisador pode ser uniformemente depositado i) num dos lados da placa de vidro de borossilicato, permitindo o contato direto do filme de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ com a corrente gasosa que flui no interior da rede de canais e câmaras do fotoreator (NETmix-BS) ou ii) nas paredes da rede de canais e câmaras gravadas na placa de aço inoxidável (NETmix-SS). O filme fino de catalisador é iluminado por um sistema de LEDs-UVA colocado sob a janela de borossilicato, permitindo avaliar dois tipos de mecanismos de iluminação: i) iluminação posterior (BSI) usando a configuração NETmix-BS ou ii) iluminação frontal (FSI) usando a configuração NETmix-SS.

A eficiência de iluminação é uma das maiores limitações dos processos fotocatalíticos em aplicações de grande escala. Devido à geometria interna específica do NETmix, verificou-se em trabalhos anteriores, utilizando um NETmix com uma profundidade dos canais e câmaras de 3 mm (NETmix-3), que uma elevada fração da área de superfície de catalisador, quando depositado nos canais e câmaras, não era provavelmente devidamente iluminada. Deste modo, o trabalho da presente dissertação baseou-se na aplicação de estratégias com vista à melhoria da eficiência de iluminação, tendo-se para isso, projetado e construído um reator com uma profundidade dos canais e câmaras de 1 mm (NETmix-1), por forma a que toda a área de catalisador imobilizada nas paredes dos canais e câmaras fosse devidamente iluminada.

A eficiência da fotocatalise heterogénea para ambos os reatores foi avaliada sob os mecanismos de iluminação, BSI e FSI, tendo em conta a fonte de luz (LED_9 ou LED_{18}), o caudal de alimentação (Q_{entrada}), o tempo de residência (τ) e o número de Reynolds (Re).

O fluxo fotónico no meio reacional do NETmix foi determinado para os dois sistemas de LEDs por actinometria com 2-nitrobenzaldeído.

A partir dos ensaios realizados, verificou-se que a nível da fonte de luz, o sistema LED_{18} apresentam resultados mais vantajosos, resultando numa iluminação mais uniforme da superfície do reator, face ao sistema LED_9 .

O mecanismo de iluminação, BSI ou FSI, não apresentou um papel relevante na velocidade da reação fotocatalítica. Usando a configuração FSI, apesar da superfície revestida com catalisador por volume de reator ser superior do que na configuração BSI, o incremento na taxa de reação fotocatalítica foi menor do que o esperado, aumentando no máximo 1,2 vezes do mecanismo FSI para o BSI.

Os ensaios efetuados com o Q_{entrada} igual a $900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ foram os que apresentaram maiores velocidades de reação, sendo que no NETmix-1 atingiu-se uma velocidade de reação de $6,23 \mu\text{mol min}^{-1}$ (FSI) e $6,32 \mu\text{mol min}^{-1}$ (BSI) e no NETmix-3, $7,02 \mu\text{mol min}^{-1}$ (FSI) e $6,03 \mu\text{mol min}^{-1}$ (BSI), sendo que foi possível concluir que o catalisador está a ser usado de forma mais eficiente quando depositado na placa de vidro de borossilicato do que na placa com os canais e câmaras.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a eficiência de iluminação não é o fator limitante no sistema reacional, nas condições operatórias usadas, sendo que possivelmente, o fator que está a limitar o processo fotocatalítico é o regime hidrodinâmico.

Palavras-chave: Fotocatálise Heterogénea; Mili-fotoreator; *n*-decano; LEDs; Eficiência de Iluminação.

Abstract

The intensification of heterogeneous photocatalysis processes using an innovative mili-photoreactor, NETmix, towards indoor air treatment is been considered a promising strategy for the abatement of pollutants as volatile organic compounds (VOCs), nitrogen oxides (NO_x) and sulphur dioxide (SO_2). The NETmix milli-photoreactor consists of a network of cylindrical chambers interconnected by prismatic transport channels mechanically engraved on a stainless steel slab and sealed by a borosilicate glass slab. The catalyst can be uniformly deposited i) on one side of the borosilicate slab allowing direct contact of TiO_2 -P25 films with a gaseous stream flowing within the network of channels and chambers of the photoreactor (NETmix-BS) or ii) channel and chambers walls engraved on the stainless steel slab (NETmix-SS). The thin catalyst film is iluminated by a UVA-LED system placed above the borosilicate window, allowing the use of two types of lighting mechanism: i) back-side ilumination (BSI) using the NETmix-BS configuration or ii) front-side ilumination (FSI) using the NETmix-SS configuration.

The illumination efficiency is one of the biggest limitations of photocatalytic processes in large-scale. Due to the specific internal geometry of the NETmix, it has been found in previous work using a NETmix with a 3 mm depth of channels and chambers (NETmix-3) that a high fraction of the catalyst area, when deposited in the channels and chambers, was probably not properly illuminated. Thus, the work of this dissertation was based on the application of strategies to improve lighting efficiency, having designed and built a reactor with a 1 mm depth of channels and chambers (NETmix-1), in order to be able to illuminate the entire area of catalyst immobilized in the walls of the channels and chambers.

The efficiency of heterogeneous photocatalysis for both reactors was evaluated under FSI and BSI illumination mechanisms, taking into account the light source (LED_9 ou LED_{18}), flow rate (Q_{entrada}), residence time (τ) and Reynolds number (Re).

Photonic flux within the reaction medium of the NETmix was determined for both LED systems by 2-nitrobenzaldehyde actinometry.

Taking into account the experimental data obtained in this work, it was found that at the light source level, the LED_{18} system results in a much more uniform illumination of the reactor surface when compared to the LED_9 system.

The illumination mechanism, BSI or FSI, did not play a relevant role in the photocatalytic reaction rate. Using the FSI configuration, although the catalyst coated surface per reactor volume is larger

than for BSI configuration, the increase in the photocatalytic reaction rate was smaller than expected, regardless of the radiation source, increasing by a maximum of 1.2 times from the FSI mechanism to the BSI.

The tests performed with Q_{feed} equal to $900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ were the ones that resulted in higher reaction rates. Reaction rates of $6.23 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$ (FSI) and $6.32 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$ (BSI) were achieved for the NETmix-1. For the NETmix-3, reaction rates of $7.02 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$ (FSI) and $6.03 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$ (BSI) were obtained. Therefore, it was possible to conclude that the catalyst is being used more efficiently when deposited on the borosilicate slab rather than in the walls of the channels and cameras, as it was theoretical predicted.

Based on the results obtained, it can be concluded that the lighting efficiency is not the limiting factor in the reaction system under the operating conditions used, and possibly the factor that is limiting the photocatalytic process is the hydrodynamic regime.

Key words: Heterogeneous photocatalysis, Mili-Photoreactor, *n*-decane, LEDs, Illumination mechanism.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Joana Monteiro

Porto, _____ de _____ de 2019

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Contributos do trabalho e motivações	3
1.3. Organização da tese.....	3
2. Estado da arte.....	4
2.1. Tecnologias de tratamento do ar	4
2.2. Processos de oxidação avançada	5
2.2.1. Fotocatálise heterogénea	5
2.2.2. Fotocatalisadores.....	7
2.2.2.1. Métodos de imobilização e deposição do fotocatalisador	8
2.2.3. Fatores que afetam o processo fotocatalítico	8
2.3. Reatores Fotocatalíticos	10
2.3.1. Reator NETmix.....	11
2.3.1.1. Mecanismos de iluminação e configurações do NETmix.....	12
3. Materiais e Métodos.....	14
3.1. Reagentes	14
3.2. Actinometria LEDs-UVA	14
3.3. Suspensão do catalisador TiO ₂ -P25	15
3.3.1. Método de deposição de TiO ₂ -P25 na placa de vidro de borossilicato (BSI).....	15
3.3.2. Método de deposição de TiO ₂ -P25 na placa de aço inoxidável (FSI)	16
3.4. Unidade experimental	17
3.4.1. Unidade de geração da corrente gasosa.....	18
3.4.2. Mili-fotoreator.....	19
3.4.2.1. Sistema de LEDs-UVA.....	20
3.4.3. Sistema analítico de cromatografia gasosa	21
3.4.4. Sonda portátil de CO ₂ e COVs	22
3.5. Procedimento experimental.....	22
4. Discussão de Resultados.....	23
4.1. Fluxo fotónico e distribuição de luz no reator NETmix.....	23
4.2. Influência do caudal de alimentação	25
4.3. Efeito do tempo de residência	28

4.4. Efeito do número de Reynolds	29
4.5. Efeito do fluxo fotónico	30
5. Conclusão	31
6. Sugestões para trabalho futuro	31
7. Bibliografia	33
Anexo A – Cromatografia gasosa (CG).....	39
A.1. Curva de calibração para o <i>n</i> -decano.....	39
A.2. Tratamento de dados no CG	41

Índice de figuras

Figura 1 – Esquema representativo do processo de fotocatalise heterogênea, tendo como catalisador o TiO_2 .	5
Figura 2 – (a) representação da rede de células do NETmix; (b) célula unitária [64].	11
Figura 3 – Representação esquemática dos mecanismos de iluminação para as configurações NETmix-BS e NETmix-SS.	12
Figura 4 – Esquema do sistema de deposição por spray do catalisador.	15
Figura 5 – Catalisador depositado na placa de vidro de borossilicato do NETmix.	16
Figura 6 – Catalisador depositado nos canais e câmaras do NETmix com 3 mm e 1 mm de profundidade, respetivamente.	16
Figura 7 – Unidade experimental (ETAR, FEUP).	17
Figura 8 – Representação esquemática da unidade laboratorial de oxidação fotocatalítica: a) unidade para a geração de correntes de ar contendo <i>n</i> -decano e vapor de água; b) mili-fotoreactor NETmix e sistema de iluminação; c) sistema analítico do cromatógrafo gasoso para a análise do <i>n</i> -decano nas correntes de alimentação e saída do fotoreactor; d) sonda portátil de CO_2 e COVs.	17
Figura 9 – Programa do LabVIEW.	18
Figura 10 – Esquema das partes constituintes do mili-fotoreactor NETmix-1 e NETmix-3.	19
Figura 11 – Fotografia dos dois sistemas de LEDs com diferentes potências de emissão UVA.	21
Figura 12 – Representação da iluminação do NETmix usando os dois sistemas de LEDs.	24
Figura 13 – Ilustração do escoamento do reator NETmix.	24
Figura 14 – Efeito da caudal de alimentação para os diferentes fluxos fotónicos na velocidade de reacção (a, d); reatividade fotocatalítica (b, e) e mineralização (c e f), usando diferentes mecanismos de iluminação (símbolo fechado – FSI; símbolo aberto – BSI) nos diferentes reatores: (■; □) NETmix-1 e (●; ○) NETmix-3.	25
Figura 15 – Efeito do tempo de residência ($\tau = 1,1$ s) para diferentes fluxos fotónicos na a) velocidade de reacção; b) reatividade fotocatalítica e c) mineralização, usando diferentes mecanismos de iluminação (símbolo fechado – FSI; símbolo aberto – BSI) nos diferentes reatores: (■; □) NETmix-1 com $Q_{\text{entrada}} = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, Carga orgânica = $2,42 \mu\text{mol min}^{-1}$, $Re = 24$ e (●; ○) NETmix-3 com $Q_{\text{entrada}} = 900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, Carga orgânica = $7,25 \mu\text{mol min}^{-1}$, $Re = 35$.	29
Figura 16 – Estudo do efeito do Reynolds ($Re = 35$) para diferentes fluxos fotónicos na a) velocidade de reacção; b) reatividade fotocatalítica e c) mineralização, usando diferentes mecanismos de iluminação (símbolo fechado – FSI; símbolo aberto – BSI) nos diferentes reatores: (■; □) NETmix-	

1 com $Q_{\text{entrada}} = 450 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, Carga orgânica = $3,62 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$, $\tau = 0,74 \text{ s}$ e (● ; ○), NETmix-3
 com $Q_{\text{entrada}} = 900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, Carga orgânica = $7,25 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$, $\tau = 0,4 \text{ s}$ 30

Índice de tabelas

Tabela 1 – Geometria do NETmix-3 e NETmix-1.	20
Tabela 2 – Caraterísticas dos sistemas de LED ₉ e LED ₁₈	20
Tabela 3 – Fluxo fotónico dod LED ₉ e LED ₁₈	23
Tabela A. 1 – Calibração do método por cromatografia gasosa.....	39
Tabela A. 2 – Análise estatística da curva de calibração do <i>n</i> -decano.	40

Notação

Acrónimos

BC	Banda de condução
BRI	Doença relacionada com edifícios
BV	Banda de valência
BSI	Iluminação posterior - <i>Back side illumination</i>
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
FID	Detetor de ionização de chama
FSI	Iluminação frontal - <i>Front side illumination</i>
GC	Cromatografia gasosa
HR	Humidade relativa
LED	Díodo emissor de luz
LED ₉	Sistema de iluminação com 9 UVA-LEDs
LED ₁₈	Sistema de iluminação com 18 UVA-LEDs
MFC	Controlador de fluxo de massa
PCO	Oxidação Fotocatalítica
POAs	Processos de Oxidação Avançados
TiO ₂ -P25	Dióxido de Titânio P25 (Degussa) da Evonik®
QAI	Qualidade do ar interior
SBS	Síndrome de Edifício Doente
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
WHO	Organização mundial de saúde

Símbolos

A	Área da superfície revestida com filme de catalisador	cm^2
$C_{dec,entrada}$	Concentração de n -decano na corrente de entrada	mol m^{-3}
$C_{dec,saida}$	Concentração de n -decano na corrente de saída	mol m^{-3}
$C_{CO_2,entrada}$	Concentração de CO_2 na corrente de entrada	mol m^{-3}
$C_{CO_2,saida}$	Concentração de CO_2 na corrente de saída	mol m^{-3}
C_i	Concentração do composto i na fase gasosa	ppm
df,cc	Espessura do filme da coluna capilar	μm
di,cc	Diâmetro da coluna capilar	mm
e^-	Elétrão	
h^+	Lacuna	
e^-/h^+	Par elétron-lacuna	
L_{cc}	Comprimento da coluna capilar	m
N_A	Número de Avogadro	
n_{ch}	Número de canais por fila das câmaras do mili-fotoreator	
$OH^\bullet$	Radical hidroxilo	
p	Pressão total da corrente de ar contaminada com COV	atm
$Q_{entrada}$	Caudal total de alimentação	$\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
Re	Número de Reynolds	
r_{dec}	Velocidade da reação fotocatalítica	$\mu\text{mol min}^{-1}$
t	Tempo	s
T	Temperatura	$^\circ\text{C}$ ou K
v	Velocidade da corrente gasosa	m s^{-1}

Letras gregas

λ	Comprimento de onda	nm
μ_{ar}	Viscosidade do ar	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
τ	Tempo de residência	s
ρ_{ar}	Densidade do ar	kg m^{-3}

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A poluição do ar consiste na contaminação do ar que respiramos, em ambientes fechados ou ao ar livre, por qualquer agente biológico que modifica as características naturais da atmosfera. Devido ao aumento da urbanização e da industrialização, a poluição do ar tornou-se um elevado risco ambiental para a saúde [1].

De acordo com a organização mundial da saúde (WHO - *World Health Organization*), a poluição do ar é responsável por 4.2 milhões de mortes no mundo por ano, sendo que 91 % da população vive em locais que excedem os limites impostos nas diretrizes de qualidade do ar [2].

Atualmente, a população humana passa mais de 90 % do tempo em ambientes interiores [2, 3]. Deste modo, a qualidade do ar interior (QAI), que está relacionada com a qualidade do ar dentro e ao redor de edifícios e estruturas, especialmente no que toca à saúde e conforto dos ocupantes do edifício, tornou-se uma questão de elevada relevância devido ao impacto significativo na saúde, conforto e produtividade [4, 5].

Uma exposição a longo prazo aos poluentes pode ser prejudicial para a saúde humana e levar ao síndrome do edifício doente (SBS), à doença relacionada com edifícios (BRI) e, em casos extremos, ao cancro [6, 7, 8]. Os principais poluentes existentes no ar interior são a matéria particulada (PM), óxidos de nitrogénio (NOx), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COVs). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) os níveis de compostos orgânicos voláteis no ar interior são tipicamente 5-10 vezes superiores do que no ar exterior [9].

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são compostos químicos que contêm átomos de carbono e de hidrogénio, e que apresentam pontos de ebulição aproximadamente na gama de 50-260 °C. Todos os edifícios contêm uma grande variedade de fontes de compostos orgânicos voláteis, tais como os plásticos, fumo de cigarro, móveis e materiais de construção (por exemplo, produtos de madeira, adesivos, cera do chão, carpetes, tintas e vernizes), produtos de limpeza, substâncias associadas à combustão, impressoras, tecidos, cosméticos, etc [1, 7, 10, 11].

Num estudo realizado por Teixeira et al. [12] verificou-se a presença de inúmeros COVs no ar interior de uma estação de tratamento de águas residuais fechada, sendo que no geral, os níveis mais altos de contaminantes no ar foram detetados no tratamento primário, sedimentação secundária e na etapa de desidratação das lamas. Os COVs encontrados em maiores quantidades foram o tolueno (0,19 ppm), o tetracloroetileno (0,01 ppm) e o *n*-decano (0,05 ppm). Em estudos anteriores, verificou-se que os

intermediários da degradação do tolueno, tais como o benzaldeído e ácido benzóico, desativam o catalisador, ocorrendo a acumulação destes compostos nos sítios ativos, o que leva à mudança de cor do catalisador de branco para amarelo/castanho [13]. No caso do tetracloroetileno, os intermediários da reação fotocatalítica, butanal, clorofórmio e tetracloreto, apresentam uma elevada toxicidade [14]. Desta forma, o *n*-decano foi selecionado como composto modelo a ser utilizado na presente dissertação, minimizando os problemas associados à desativação do catalisador e formação de subprodutos tóxicos que podiam eventualmente ser libertados para o ambiente de trabalho e até mesmo danificar o sistema reacional [12, 15].

Considerando as preocupações crescentes com a QAI, muitas tecnologias foram desenvolvidas para remover COVs do ar interior. Nas últimas duas décadas, a tecnologia de oxidação fotocatalítica (PCO) tem atraído grande atenção para a remoção de poluentes gasosos em baixas concentrações. A tecnologia PCO baseia-se essencialmente na aplicação de catalisadores semicondutores, como TiO_2 , e luz UV para a purificação de correntes de ar, convertendo poluentes orgânicos em constituintes benignos, como água e dióxido de carbono [7, 16].

Os principais desafios para melhorar a eficiência dos processos fotocatalíticos incluem o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes, assim como o projeto de reatores fotocatalíticos, minimizando as limitações de transferência de massa e de fotões.

O semicondutor TiO_2 -P25 (80% anatase e 20% rutilo) apresenta um hiato energético de $\sim 3,2$ eV, o que corresponde à absorção de fotões na zona do UV (< 380 nm). A mudança do espectro de absorção do semicondutor para a faixa da luz visível, onde a fração explorável do espectro solar está próxima de 42 %, constitui um dos aspetos mais aliciantes da fotocatalise heterogénea [17].

Apesar da grande quantidade de trabalhos publicados descrevendo resultados interessantes, a implementação industrial real desta tecnologia ainda é bastante limitada, devido principalmente à baixa reatividade dos catalisadores em combinação com os fotoreatores, elevados custos e problemas no aumento de escala. Assim se insere a importância do projeto de fotoreatores para processos fotoquímicos e fotocatalíticos, buscando a intensificação de processos (PI), minimizando as limitações de transferência de fotões e massa, diminuindo acentuadamente o seu tamanho e aumentando drasticamente a sua eficiência [18, 19].

Neste trabalho utilizou-se um mili-fotoreator, baseado na tecnologia NETmix. Este consiste numa rede de câmaras cilíndricas interconectadas por canais de transporte prismáticos gravados mecanicamente numa placa de aço inoxidável, maximizando o contato poluente/catalisador e as

transferências de massa e calor. Esta rede encontra-se selada com uma placa de vidro de borossilicato de elevada transparência que permite uma boa penetração da luz UV no meio reacional.

1.2. Contributos do trabalho e motivações

Esta dissertação teve como principal objetivo a intensificação do processo de fotocatalise heterogénea usando o fotoreator NETmix, de forma a reduzir as limitações relacionadas com a iluminação.

Assim sendo, realizou-se a comparação entre dois fotoreatores NETmix com diferentes profundidades dos canais e câmaras, alterando as condições operacionais: concentração de alimentação de *n*-decano; caudal total de alimentação e sistema de iluminação, tendo em conta os tempos de residência e o número de Reynolds.

1.3. Organização da tese

A presente dissertação divide-se em cinco capítulos principais, sendo estes, Introdução, Estado da Arte, Materiais e Métodos, Discussão de Resultados e Conclusões.

No presente capítulo, Capítulo 1, encontra-se uma breve introdução acerca da importância do tema desta dissertação e o seu objetivo principal, assim como a estruturação da mesma.

O capítulo 2, referente ao Estado da Arte, inclui a problemática dos compostos orgânicos voláteis no ar interior, a apresentação das principais tecnologias de tratamento do ar, com maior ênfase na fotocatalise heterogénea e os fotocatalisares utilizados, assim como os reatores intervenientes neste tipo de processo.

No capítulo 3, secção dos Materiais e Métodos, são descritos os materiais e os procedimentos realizados no decorrer do trabalho experimental.

No capítulo 4, apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios realizados e a discussão dos mesmos, avaliando o efeito das diferentes variáveis.

Por fim, o capítulo 5 é dedicado às conclusões, onde são apresentadas as principais inferências retiradas a partir dos resultados obtidos com os ensaios laboratoriais realizados, assim como algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. Estado da arte

2.1. Tecnologias de tratamento do ar

Cada vez mais é possível notar uma crescente preocupação em relação à QAI, sendo que as três estratégias que podem ser usadas para reduzir a poluição do ar interior são [8]:

- Controlo da fonte de poluição, através da sua remoção, confinamento ou substituição. No entanto, isto só é possível quando os poluentes são conhecidos e quando o seu controlo é tecnicamente ou economicamente viável [20, 21];
- Aumentar as taxas de ventilação deixando portas ou janelas abertas, que nem sempre é possível, devido ao clima do ar livre, poluição externa e controlo climático [20, 22]. Outra opção é a instalação de um sistema de ventilação forçada, que está, no entanto, associada a um consumo inerente de energia [23];
- Tecnologia de tratamento/purificação.

Quando as fontes de emissão não podem ser controladas ou reduzidas por razões técnicas ou financeiras, é necessário a utilização de tecnologias de tratamento do ar interior. As tecnologias de purificação do ar podem ser divididas em duas categorias, podendo ser baseadas em processos de transferência de fase (ex: adsorção) ou em processos de destruição.

As tecnologias de separação de fase baseiam-se na transferência de poluentes da fase gasosa para a fase líquida ou sólida, sem ocorrer a destruição do poluente [3, 24].

A adsorção é o método tradicional para remoção de COVs, tendo sido aplicado com sucesso para retenção de contaminantes na superfície de um material adsorvente. Dentro dos materiais adsorventes, os zeólitos hidrofóbicos e o carvão ativado são os mais usados devido à sua grande área de superfície e alta capacidade de adsorção. No entanto, o material adsorvente pode ser apenas viável para alguns contaminantes (baixa afinidade para alguns tipos de moléculas), sendo que altas variações na humidade relativa do ar e na carga de poluente comprometem a eficiência do processo. Para além disso, após a saturação do adsorvente é necessária uma etapa adicional para proceder à regeneração do adsorvente, aumentando os custos de tratamento [3, 8, 25].

Nos métodos destrutivos, a remoção de COVs é feita por reações de oxidação, podendo ser realizada por meio de processos biológicos, tais como oxidação enzimática e biofiltros, ou processos físico-químicos como, por exemplo, a ozonização, oxidação acionada por plasma, etc [8, 26].

Nas últimas décadas, a aplicação de técnicas de oxidação definidas como Processos de Oxidação Avançada (POAs) para tratar poluentes na fase gasosa tem sido uma questão de investigação intensiva

[15]. Os POAs baseiam-se na geração de radicais hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$) para promover reações de oxidação, uma vez que estas espécies reativas reagem com um elevado número de classes de compostos orgânicos com pouca ou nenhuma seletividade, degradando-os em compostos inócuos como o CO_2 , água e ácidos minerais [27]. Os POAs podem ser divididos em processos não fotoquímicos, se não for necessária radiação, ou fotoquímicos se a radiação tiver uma participação no processo, tal como, a fotocatalise heterogénea.

Entre todos os POAs, a fotocatalise heterogénea ou a oxidação fotocatalítica (PCO), é a que tem recebido uma importância crescente na área de tratamento de ar interior como uma das mais promissoras tecnologias destrutivas, tendo em conta as suas características únicas e superiores face aos outros métodos e devido à sua elevada eficiência na degradação de poluentes orgânicos [24, 28].

2.2. Processos de oxidação avançada

2.2.1. Fotocatálise heterogénea

A fotocatalise heterogénea, ou oxidação fotocatalítica, é um processo de oxidação avançada que tem sido amplamente estudada na degradação de COVs. As principais vantagens do processo são o seu baixo consumo de energia, a possibilidade de ser realizado à temperatura ambiente [29], o uso de ar como fonte oxidante [30], é livre de aditivos químicos [31], degrada/mineraliza uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos em produtos finais inofensivos, e é de baixa manutenção.

A fotocatalise heterogénea em fase gasosa, representada na Figura 1, é um processo que utiliza a interação sinérgica da luz, um catalisador semiconductor e um agente oxidante (O_2 ou H_2O) para decompor o poluente orgânico no ar [32].

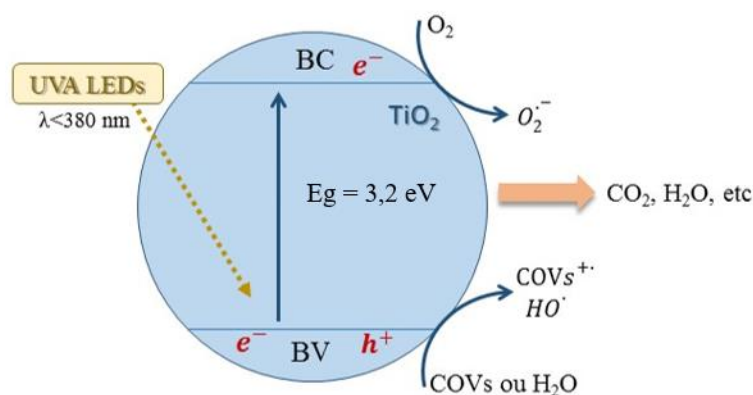


Figura 1 – Esquema representativo do processo de fotocatalise heterogénea, tendo como catalisador o TiO_2 .

A reação fotocatalítica é iniciada a partir da formação de pares elétron-lacuna (e^-/h^+) na superfície do fotocatalisador pela ativação da luz com energia igual ou superior ao hiato energético (E_g). O semicondutor mais estudado é o TiO_2 -P25, sendo que a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) é igual ou superior a 3,2 eV. Quando existe essa transição, gera-se na BV uma lacuna positiva (h^+) e a ocorrência de um elétron livre (e^-) na BC, formando assim um par elétron-lacuna (Equação 1) [29]

Como h^+ e e^- são agentes oxidantes e redutores fortes, respetivamente, eles podem recombinar-se, libertando a energia da luz absorvida como calor, sem reação química (Equação 2) [33]. Por outro lado, a lacuna da banda de valência pode reagir diretamente com a molécula poluente ou pode produzir radicais hidroxilo através da oxidação do par $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\cdot$ (Equação 3 e 4), enquanto o elétron na banda de condução reagirá com o oxigénio presente no ar produzindo os radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (Equação 5) [31, 34].

Após o catalisador ser ativado pela luz incidente, a degradação fotocatalítica dos poluentes na fase gasosa pode ser dividida em cinco etapas [33, 35]:

- Transporte dos poluentes e reagentes (O_2 e H_2O) do meio reacional (*bulk*) para a superfície do catalisador;
- Adsorção dos poluentes/reagentes na superfície do catalisador;
- Reação química na superfície do catalisador;
- Dessorção dos subprodutos da superfície do catalisador, renovando os locais fotocatalíticos;
- Transporte dos subprodutos da superfície do catalisador para o *bulk*.

Desta forma, quando o catalisador é irradiado com radiação UV é capaz de degradar completamente vários COVs, levando à sua completa mineralização, ou seja, CO_2 , H_2O e ácidos minerais (Equação 6) [10, 24, 36].



As espécies oxidantes em predominância na fotocatalise são os radicais hidroxilos e os superóxidos. No entanto, existem outras espécies que podem ser geradas a partir do anião superóxido, como o radical peróxido, que por sua vez, gera o peróxido de hidrogénio (Equações 7 e 8) [37].



2.2.2. Fotocatalisadores

Idealmente, um fotocatalisador deve possuir as seguintes propriedades: fotoatividade, inércia biológica e química, estabilidade face à foto-corrosão, baixo custo e não deve ser tóxico [33].

Os catalisadores mais comuns são principalmente os óxidos metálicos ou sulfetos, tais como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , sendo que as escolhas mais frequentes recaem sob o TiO_2 e o ZnO [7, 38]

Entre os semicondutores, o TiO_2 é o mais utilizado, uma vez que apresenta uma elevada estabilidade, elevada atividade fotocatalítica, é não tóxico, tem a capacidade de ser revestido como um filme fino num substrato, pode ser ativado com luz UV do espectro solar, é ambientalmente amigável, e de baixo custo quando comparado com outros semicondutores [1, 7, 31, 39].

O TiO_2 existe como três diferentes polimorfos: anatase, rutilo e brookita [40, 41]. A fonte primária e a forma mais estável do TiO_2 é o rutilo. Por outro lado, a anatase é uma forma mais ativa em termos de atividade fotocatalítica, enquanto que a brookita é incomum e instável [41].

O dióxido de titânio fabricado pela Degussa, designado por TiO_2 -P25 (80% anatase e 20% rutilo) é o mais utilizado na oxidação de compostos orgânicos, devido à sua elevada atividade fotocatalítica face a outros semicondutores comerciais [42]. Este semicondutor apresenta um hiato energético de 3,2 eV, sendo ativado pela absorção de fotões UV ($< 380 \text{ nm}$), que corresponde a 3–5 % do espectro solar que chega à superfície Terra, impossibilitando o uso de todo o potencial da luz solar [31]. Deste modo, vários autores têm orientado estudos com o objetivo de desenvolver ou preparar novos materiais que possam superar as limitações existentes e permitir a sua ativação com luz visível do espectro solar [33]. A abordagem mais comum de aprimoramento do TiO_2 é o desenvolvimento de nanopartículas de TiO_2 ($< 10 \text{ nm}$), assim como a dopagem do TiO_2 com elementos metálicos (por exemplo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e W) e não metálicos (por exemplo, carbono, nitrogénio, flúor, fósforo e enxofre) [43].

2.2.2.1. Métodos de imobilização e deposição do fotocatalisador

Duas estratégias são aplicadas na imobilização do fotocatalisador em qualquer substrato. A primeira é fabricar o pó de catalisador como um filme e a segunda consiste na síntese *in situ* do fotocatalisador durante o processo de deposição.

As principais técnicas de imobilização do catalisador num suporte são:

- Deposição química de vapor - formação de um filme fino sólido pela deposição atômica ou molecular, em uma superfície aquecida, sendo o sólido oriundo de uma reação química onde os precursores estão na fase de vapor [44];
- Deposição física de vapor - depositar filmes finos pela condensação de uma forma vaporizada do material sobre várias superfícies [45];
- Deposição por pulverização/pirólise - um filme fotocatalítico fino é depositado pulverizando uma solução em uma superfície aquecida [46];
- Método sol-gel em fase líquida, hidrotérmico, etc, neste caso, o suporte do catalisador é mergulhado a uma taxa controlada em uma solução coloidal do fotocatalisador, seguida de calcinações a alta temperatura [47].

O sol-gel e o método hidrotérmico são das técnicas mais usadas não só para a síntese de materiais, mas também para a fixação do catalisador na superfície de um substrato. Deste modo, diferentes métodos são usados para a deposição do catalisador na superfície, tais como [15]:

- *Dip.coating*, no qual o substrato é imerso e emergido em uma solução líquida contendo o precursor do revestimento a uma taxa constante;
- *Spin-coating*, onde uma pequena quantidade do material de revestimento em fase aquosa é adicionada ao centro do substrato enquanto o substrato é girado em alta velocidade para espalhar o material de revestimento por força centrífuga;
- Método de spray, em que o catalisador é pulverizado sobre a superfície do substrato;
- Eletroforese, usada para substratos condutores que atuam como cátodo, sendo usada para revestimentos cerâmicos.

2.2.3. Fatores que afetam o processo fotocatalítico

Em geral, um maior tempo de residência, menor concentração do COV, maior intensidade de luz e menor comprimento de onda da fonte, favorece a remoção eficiente dos poluentes e a mineralização a dióxido de carbono [4, 48].

- Caudal

O caudal de alimentação é um fator chave para a oxidação fotocatalítica de COVs. Por norma, aumentar o caudal de alimentação tem dois efeitos adversos. Por um lado, resulta numa diminuição do tempo de residência das moléculas do COV no reator, o que leva a uma redução na adsorção do poluente e uma redução do contato entre as moléculas do COV e das espécies reativas, diminuindo a eficiência da degradação do poluente. Por outro lado, leva a um aumento da taxa de transferência de massa, o que promove um maior grau de mistura dentro do reator e assim um maior contacto entre o contaminante e a superfície do catalisador, resultando numa maior taxa de reação fotocatalítica [49].

- Concentração do COV

Outro dos parâmetros a ter em conta é a concentração do COV, sendo que o aumento da concentração inicial do composto resulta numa diminuição da eficiência de degradação e/ou mineralização. Isto ocorre, pois o rácio entre as espécie reativas e os locais ativos para a molécula do poluente diminuem, uma vez que os locais ativos têm uma capacidade limitada de adsorção, levando a que mais COVs saiam do reator sem serem degradados [50]. Além disso, uma elevada formação de subprodutos durante as reações fotocatalíticas pode reduzir a mineralização e ocupar parte dos locais ativos, impedindo assim o progresso da oxidação [51, 52].

Numa situação extrema, em que o COV é altamente concentrado, ocorre a saturação da superfície do catalisador, impedindo o contato dos reagentes com os locais ativos do semicondutor, e impedindo a absorção da luz pelo catalisador [52].

- Humidade relativa

A humidade relativa pode também ser tanto benéfica como prejudicial no processo fotocatalítico.

Por um lado, a molécula de água adsorvida é oxidada a radicais hidroxilo o que melhora as reações fotocatalíticas. Por outro lado, os grupos hidroxilos podem atrapalhar na recombinação e impedir a formação do par elétron-lacuna.

Para além disso, as moléculas de água podem ser adsorvidas na superfície do catalisador, formando ligações de hidrogénio, o que impede que os poluentes entrem em contacto com a superfície catalítica ou com espécies reativas na camada limite, diminuindo a taxa de reação o que se traduz na redução da adsorção do contaminante [53]. Para elevadas taxas de humidade relativa, o vapor de água pode diminuir a intensidade da superfície fotocatalítica, bloqueando a radiação UV.

Deste modo, a humidade relativa pode ter um impacto significativo na eficiência fotocatalítica [54].

- Influência da fonte de luz e intensidade

Em geral, o aumento da intensidade da luz traduz-se num aumento do desempenho da oxidação fotocatalítica [55]. O aumento da intensidade da luz para o mesmo comprimento de onda (ou seja, para a mesma distribuição da energia fotónica), leva ao aumento do número de fótons gerados e, consequentemente, maior produção de espécies oxidantes, aumentando a degradação fotocatalítica [4, 55]. No entanto, a perda de energia resultante do reflexo de luz, transmissão de luz ou calor é inevitável na fotocatalise.

É de salientar que apesar do aumento na intensidade da luz trazer maiores eficiências na remoção dos poluentes, uma intensidade excessiva de luz diminui a eficiência quântica e impõe custos energéticos desnecessários [52].

2.3. Reatores Fotocatalíticos

Idealmente, um reator fotocatalítico deve apresentar uma razão de superfície catalítica-volume elevada, uma iluminação uniforme da superfície catalítica e efeitos difusionais desprezáveis [7, 33, 56].

Tipicamente, os COVs são degradados em reatores fotocatalíticos com o catalisador imobilizado na superfície do reator. Os reatores mais usados em laboratórios, com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos são o reator de placa plana e o reator anular, com o catalisador imobilizado na parede do reator. No entanto, estes reatores não foram concebidos para uma alta taxa de tratamento de ar e por isso não são comercializados [32].

Tendo em vista uma possível comercialização e uma melhoria no desempenho, outros reatores foram concebidos, oferecendo uma elevada área superficial de catalisador por volume de reator. Alguns exemplos são [32]:

- Reator de leito fixo (PBR), que apresenta uma geometria tubular ou anular, é de simples construção e apresenta uma elevada área de superfície de catalisador por volume de reator, levando a uma eficiente transferência de massa [32, 57]. No entanto, um elevado gradiente de radiação radial pode ocorrer, e a manutenção da unidade pode ser difícil;
- Reator de leito fluidizado, que permite uma elevada taxa de transferência de massa e uma baixa queda de pressão. Porém este reator é difícil de controlar e tende a sofrer de perdas de catalisador por arraste, sendo necessário haver reposição de catalisador ou a utilização de equipamentos adicionais, tais como, ciclones, para separar e voltar a repor o catalisador no reator.

- Reator monolítico, que apresenta uma elevada taxa de transferência de massa, baixa queda de pressão e elevada área de superfície catalítica por volume de reator, todavia a intensidade da luz decai rapidamente através dos canais dos monólitos.

Nos últimos anos, têm sido desenvolvidos micro e mili-fotoreatores, tendo em vista a melhoria da eficiência das reações fotocatalíticas [18, 48, 58, 59].

Estes reatores apresentam várias vantagens, tais como, elevada área de superfície iluminada por unidade de volume, exibem maior homogeneidade de iluminação espacial e melhor penetração de luz em toda a profundidade do reator em comparação com reatores de grande escala, permitindo uma eficiente exposição do catalisador à luz [60-62]. Para além disso, devido ao pequeno tamanho dos canais, estes reatores contêm elevadas áreas interfaciais específicas, menor distância de difusão molecular, aumentando o contato entre o catalisador ativado e os poluentes/reagentes [58, 60, 63].

Os micro-reatores podem ser classificados em três grupos, de acordo com a carga/suporte do catalisador: micro-reator de leito fixo, micro-reator revestido de parede e reator micro-monolítico [62].

Os métodos de aumento de escala para os micro-reatores não estão totalmente desenvolvidos até ao momento, pois nem sempre é economicamente viável ou pode haver dificuldades em manter as características existentes.

2.3.1. Reator NETmix

O NETmix é um mili-fotoreator desenvolvido no Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Este reator consiste num misturador estático com câmaras de mistura interconectadas por canais de transporte. Cada célula apresenta uma câmara e dois canais de entrada e de saída, com ângulos de 45 graus, sendo que as várias células encontram-se interligadas entre si formando uma rede de câmaras bidimensional (Figura 2) [64].

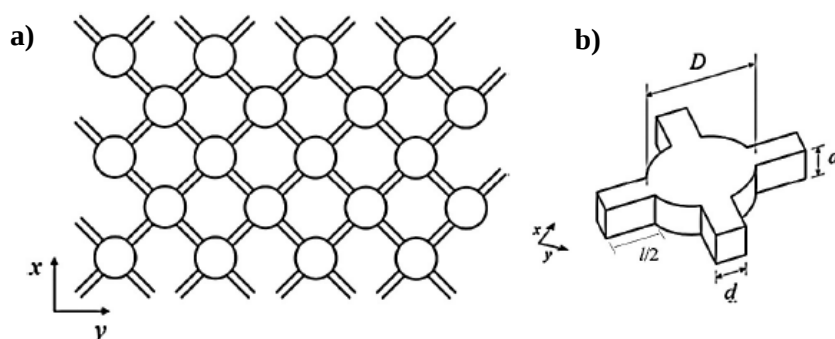


Figura 2 – (a) representação da rede de células do NETmix; (b) célula unitária [64].

As vantagens deste reator são a eficiente transferência de massa, permitindo uma elevada área de contacto entre os reagentes e as paredes do reator, a facilidade de implementação de diferentes sistemas de injeção, a capacidade de controlo do tempo de residência dos reagentes no seu interior e o ajuste da intensidade e proporção de mistura [61, 64].

2.3.1.1. Mecanismos de iluminação e configurações do NETmix

Ao longo deste trabalho, serão utilizados dois mecanismos de iluminação, iluminação frontal (*frontal side illumination* – FSI) e iluminação posterior (*back side illumination* – BSI) associados a duas configurações do reator, NETmix-SS e NETmix-BS, respetivamente (Figura 3).

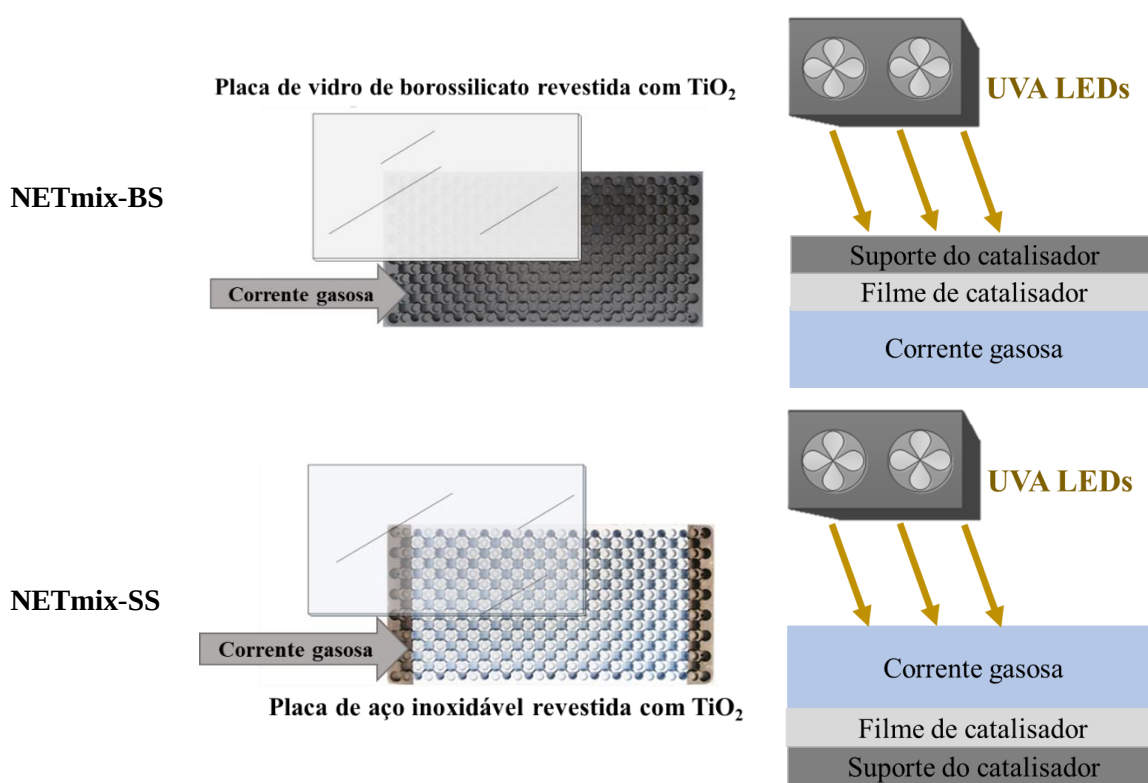


Figura 3 – Representação esquemática dos mecanismos de iluminação para as configurações NETmix-BS e NETmix-SS.

No mecanismo de FSI, o catalisador é imobilizado nas paredes dos canais e câmaras do reator. Nos mecanismos de BSI, a luz incidente e o fluxo da corrente gasosa ocorrem em lados opostos do filme de catalisador, pois nesta configuração o catalisador encontra-se imobilizado na placa de vidro de borossilicato.

Em trabalhos anteriores [48, 65], concluiu-se que devido à geometria interna específica do NETmix, uma elevada fração da área de catalisador depositado nos canais e câmaras (profundidade de 3 mm),

provavelmente não era devidamente iluminada. Deste modo, o trabalho da presente dissertação baseou-se na aplicação de estratégias com vista à melhoria da eficiência de iluminação, tendo-se para isso, projetado e construído um reator com uma profundidade dos canais e câmaras de 1 mm (NETmix-1), por forma a que toda a área de catalisador imobilizada nos canais e câmaras fosse devidamente iluminada.

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes

O COV utilizado foi o *n*-decano, $C_{10}H_{22}$, (Merck), cujo grau de pureza é $\geq 95\%$, tendo sido usado na geração da corrente de ar contaminada.

Água desmineralizada, produzida por um sistema de osmose reversa (Panice®), foi utilizada para a geração da corrente de ar húmido.

As nanopartículas de TiO_2 -P25, fornecidas pela Evonik Degussa Corporation, são constituídas por uma fase cristalina de 80 % anatase e 20 % rutilo, e apresentam um tamanho médio de partícula de 21 nm, uma área de superfície específica de $55\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, densidade de $3,9\text{ g cm}^{-3}$, e um hiato energético entre 3,0 e 3,2 eV [66].

Triton™ X-100 ($t\text{-Oct-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n = 9\text{-}10$, Sigma-Aldrich Co. LLC.) foi usado na preparação da suspensão de TiO_2 -P25.

2-Nitrobenzaldeído (2-NB, $C_7H_5NO_3$, Labbox Labware, 99% de pureza) foi utilizado como actinómetro para determinar o fluxo fotónico no meio reacional.

Etanol (C_2H_6O , AGA-Álcool e Genéricos Alimentares S.A., pureza $\geq 99,8\%$) foi usado para a preparação da solução 2-NB.

Para limpeza das superfícies de suporte de catalisador, utilizou-se uma solução detergente alcalina (Derquim LM 01, Panreac Química, S.A.U.).

Relativamente à cromatografia gasosa, todos os gases foram fornecidos pela Linde: hélio N50, azoto N50, ar sintético N50 (O_2 : $20 \pm 1\%$; H_2O : $< 3\text{ ppm}$; C_nH_m : $< 0.1\text{ ppm}$; CO_2 : $< 1\text{ ppm}$; CO : $< 1\text{ ppm}$), e apresentam graus de pureza superiores a 99,995 %.

3.2. Actinometria LEDs-UVA

A determinação do fluxo fotónico para as fontes de luz UVA foi efetuada por actinometria com 2-nitrobenzaldeído [65, 67]

Para a preparação da solução do actinómetro de 25 mM utilizou-se uma solução de água/etanol 90:10 (v/v) como solvente. De seguida, adicionou-se um volume de 1,5 L de solução de 2-NB ao reservatório do sistema e recirculou-se através do reator NETmix durante 15 minutos na ausência de luz. Posteriormente, a fonte de luz foi ligada, e as amostras foram retiradas a cada 5 minutos por 2 horas, de forma a acompanhar o decaimento da concentração do actinómetro.

A concentração de 2-NB foi determinada por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC, VWR Hitachi ELITE LaChrom LC), equipado com uma coluna Merck LiChrosorb® RP-18 (5 µm) LiChroCART® 125-4, que foi mantida a 25 °C, e um detetor de matriz de diodos (DAD). Como fase móvel utilizou-se uma mistura de acetonitrila/ácido oxálico 0,014 M (40:60 v / v) com um caudal de 0,6 mL min⁻¹. O volume injetado foi de 5 µL e o DAD foi ajustado a 258 nm. Nestas condições, o tempo de retenção do 2-NB foi de 6,9 min. Antes da injeção, as amostras foram filtradas através de filtros de membrana de nylon de 0,45 µm.

Um modelo cinético de ordem zero foi ajustado aos dados experimentais (tempo de irradiação (s) versus concentração de 2-NB (M)), permitindo obter a constante cinética de ordem zero ($d[2\text{-NB}]/dt$, em mol L⁻¹ s⁻¹)

3.3. Suspensão do catalisador TiO₂-P25

A suspensão de 2 % em massa de catalisador preparou-se pela adição de 10 g de TiO₂-P25 a 500 mL de água ultrapura. Posteriormente, acrescentou-se 5 gotas do surfactante Triton™ X-100 e agitou-se magneticamente por 30 minutos. A fim de obter uma melhor dispersão das partículas, sonicou-se por mais 30 minutos a 50 kHz. Como suporte catalítico utilizou-se a placa de vidro de borossilicato ou a placa de aço inoxidável do NETmix.

3.3.1. Método de deposição de TiO₂-P25 na placa de vidro de borossilicato (BSI)

Para melhor a aderência do catalisador à placa de vidro de borossilicato esta foi embebida numa solução de ácido fluorídrico (HF) de 0,1 M durante 1 hora. Posteriormente, a placa foi lavada com água destilada e detergente alcalino, e de seguida com água ultrapura e seca a 50 °C por 30 minutos na estufa. Por fim, a placa de vidro de borossilicato foi revestida, de forma homogênea, com um filme fino de TiO₂-P25 usando o método spray (Figura 4).

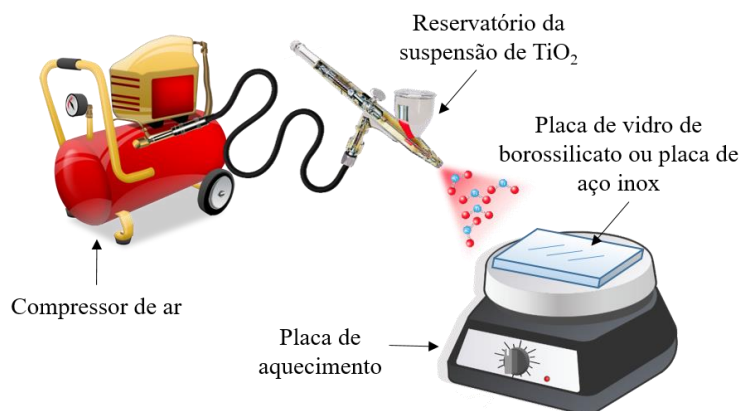


Figura 4 – Esquema do sistema de deposição por spray do catalisador.

A placa de vidro de borossilicato foi colocada sob uma placa de aquecimento a 150 °C e foi pulverizada sobre um dos lados com a suspensão de catalisador (2 % em massa). Após cada aplicação, a placa foi colocada no exsiccador à temperatura ambiente, antes de ser pesada. Este procedimento foi repetido até que a quantidade requerida de catalisador aderida ao vidro fosse alcançada (Figura 5).



Figura 5 – Catalisador depositado na placa de vidro de borossilicato do NETmix.

3.3.2. Método de deposição de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ na placa de aço inoxidável (FSI)

A placa de aço inoxidável do NETmix (Figura 6) foi revestida uniformemente com um filme fino de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ usando o mesmo sistema de spray. A suspensão fotocatalítica foi pulverizada sobre a rede de canais e câmaras da placa. Devido ao peso do NETmix, não foi possível pesar a massa depositada, tendo-se estimado a massa de catalisador num volume de 20 mL de solução de 2 % de TiO_2 .



Figura 6 – Catalisador depositado nos canais e câmaras do NETmix com 3 mm e 1 mm de profundidade, respetivamente.

3.4. Unidade experimental

A instalação experimental, ilustrada nas Figuras 7 e 8, é dividida em quatro partes: unidade de geração da corrente de alimentação (Figura 8(a)), o mili-fotoreator NETmix e o sistema de iluminação (Figura 8(b)), o sistema analítico de cromatografia gasosa, (Figura 8(c)), e uma sonda (VelociCalc® Air Velocity Meter 9565 TSI, Inc.) para medição de CO₂ e COVs (Figura 8(d)).



Figura 7 – Unidade experimental (ETAR, FEUP).

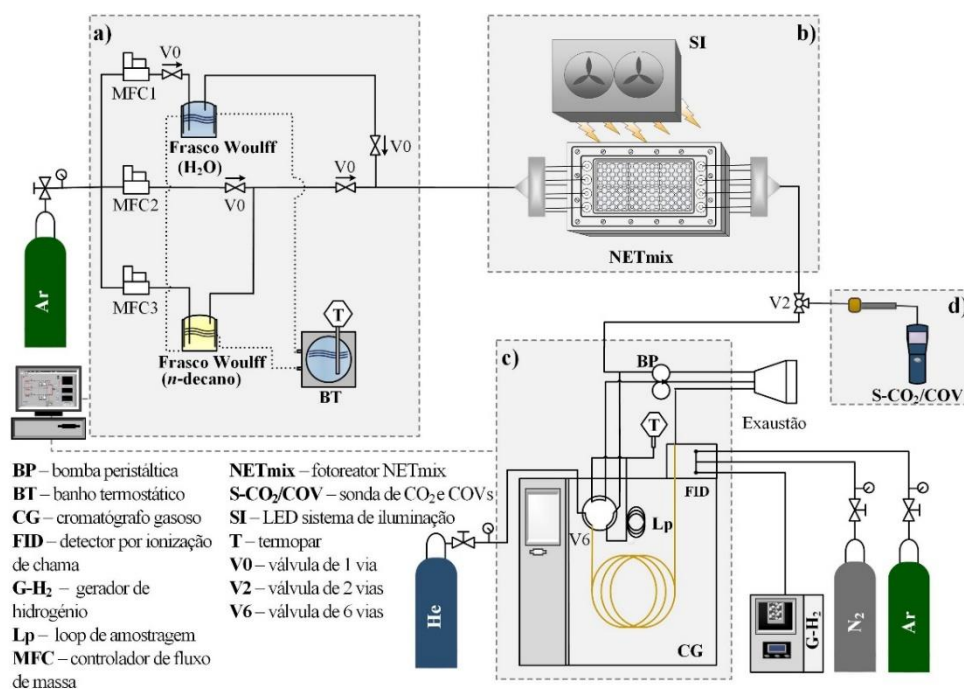


Figura 8 – Representação esquemática da unidade laboratorial de oxidação fotocatalítica: a) unidade para a geração de correntes de ar contendo *n*-decano e vapor de água; b) mili-fotoreator

NETmix e sistema de iluminação; c) sistema analítico do cromatógrafo gasoso para a análise do *n*-decano nas correntes de alimentação e saída do fotoreator; d) sonda portátil de CO₂ e COVs.

3.4.1. Unidade de geração da corrente gasosa

A unidade de geração da corrente de alimentação tem como função a geração e o controlo do fluxo de ar húmido, seco e do fluxo de ar contaminado com COV, neste caso, *n*-decano.

Esta é constituída por três controladores de caudais mássicos (MFC, El-FLOW, Bronkhorst, High-Tech BV), que se encontram conectados a uma linha de ar comprimido. O MFC1 e o MFC3 são responsáveis pelo controlo do fluxo de ar através de dois frascos de Woulff (Normax, Lda.), um contendo *n*-decano e outro contendo água desmineralizada, produzindo a corrente de ar contaminada com *n*-decano e a corrente de ar húmido, respetivamente. A temperatura dos frascos de Woulff foi mantida constante a 8 °C através de um sistema de controlo de temperatura (banho termostático GD100 R2, Grant Instruments).

Por outro lado, o MFC2 permite o controlo da corrente de ar seco.

Posteriormente, as três correntes de ar (ar húmido, ar seco e corrente de ar contaminada com *n*-decano) juntam-se numa corrente única de ar, que constitui a alimentação do reator.

A partir do programa LabVIEW (NI Corporation) foi possível monitorizar os caudais mássicos e a temperatura ao longo da experiência (Figura 9).

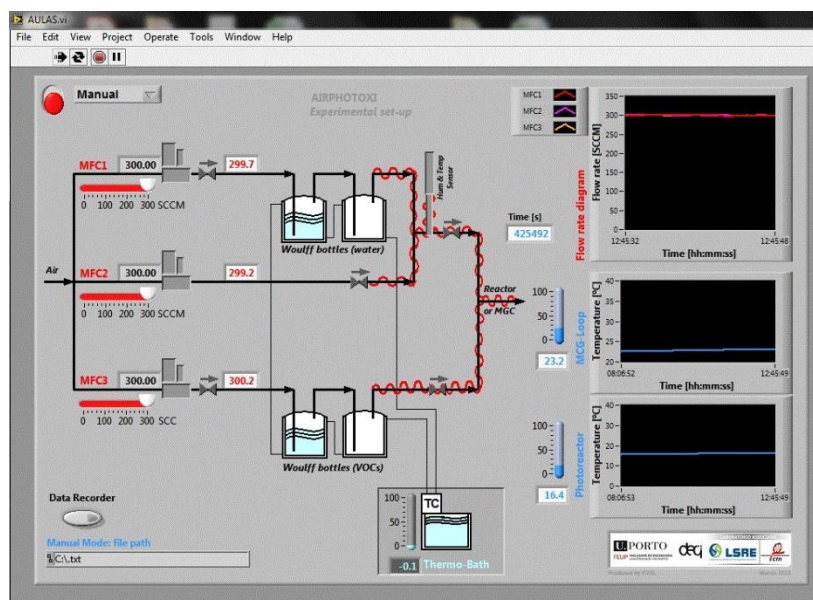


Figura 9 – Programa do LabVIEW.

3.4.2. Mili-fotoreator

As experiências foram realizadas num mili-fotoreator, que se baseia na tecnologia do NETmix, a qual já foi descrita por Laranjeira et al. [68]. O NETmix apresenta-se como um misturador estático com câmaras de mistura interconectadas por canais de transporte. Cada célula unitária apresenta uma câmara, dois canais de entrada e dois de saída com ângulos de 45° e as inúmeras células interligadas entre si forma uma rede de câmaras bidimensional. O fotoreator consiste em: i) uma placa de aço inoxidável onde está gravada uma rede de câmaras cilíndricas interligadas por canais de transporte prismáticos; ii) uma placa de vidro de borossilicato (*cut-off* a 280 nm, espessura de 4 mm) com uma área iluminada de 103 cm², permitindo a penetração da radiação UVA-Visível no meio reacional; iii) sistema de LEDs-UVA colocado por cima da janela de vidro de borossilicato. A vedação entre as placas é feita através de compressão mecânica e O-rings. O mili-fotoreator apresenta oito pontos de injeção, que garantem uma distribuição correta do fluxo de alimentação através da rede de câmaras, e oito pontos de saída colocados na extremidade da rede (Figura 10).

Neste trabalho foram utilizados dois NETmix com diferentes profundidades (Figura 10, Tabela 1).

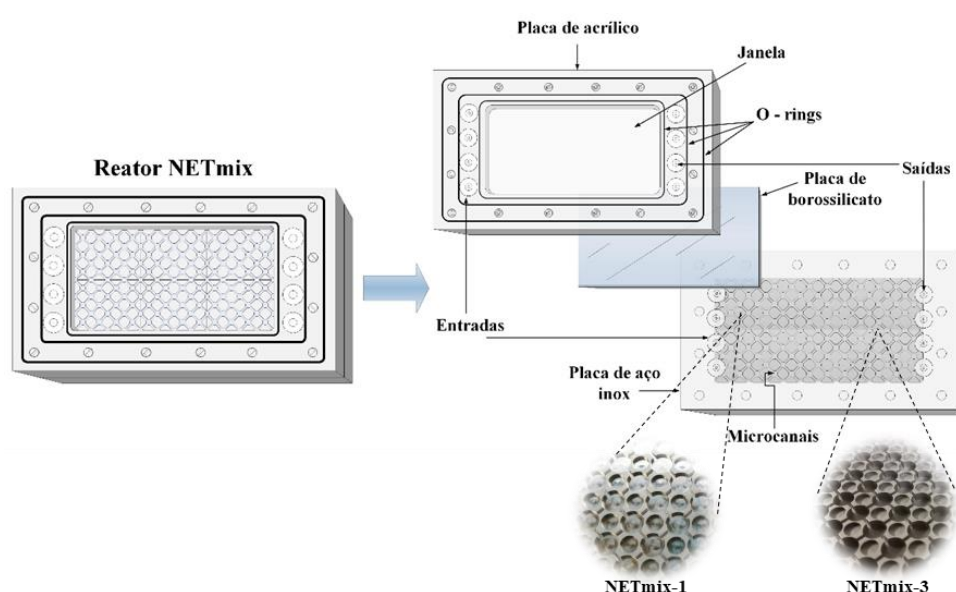


Figura 10 – Esquema das partes constituintes do mili-fotoreator NETmix-1 e NETmix-3.

Tabela 1 – Geometria do NETmix-3 e NETmix-1.

	NETmix-3	NETmix-1
Janela		
Comprimento (mm)	136,0	
Largura (mm)	76,0	
Câmaras		
Diâmetro (mm)	6,5	
Canais		
Comprimento (mm)	2,0	
Largura (mm)	1,0	
Espessura da placa de vidro (mm)		
	4,0	
Profundidade (mm)	3,0	1,0
Volume iluminado (cm ³)	16,7	5,6
Área/Volume ^a (m ² m ⁻³) BSI	334	1000
Área/Volume ^a (m ² m ⁻³) FSI	990	1656

^a Área total de superfície revestida por catalisador por volume de reator

3.4.2.1. Sistema de LEDs-UVA

Dois sistemas diferentes de LEDs-UVA (Figura 11) foram usados durante este trabalho: (i) LED₉, consiste em 3 linhas de 3 LEDs UVA (Roithner Laser Technik GmbH - APG2C1-365-r4) e (ii) LED₁₈, consiste em 3 linhas de 6 LEDs UVA (Seul Viosys, Z5 - CUN66A1B) conectados ao regulador de potência, fornecendo energia radiante ajustável. Ajustando a potência do sistema de iluminação LED₁₈ foi possível obter diferentes intensidades de luz incidente. Na Tabela 2 estão apresentadas as características dos dois sistemas de LEDs.

Tabela 2 – Características dos sistemas de LED₉ e LED₁₈.

	LED ₉	LED ₁₈
Número de LEDs	9	18
Potência de LED (individual) (mW)	270	900
Pico de comprimento de onda (nm)	365	365
Ângulo de emissão (graus)	75	120

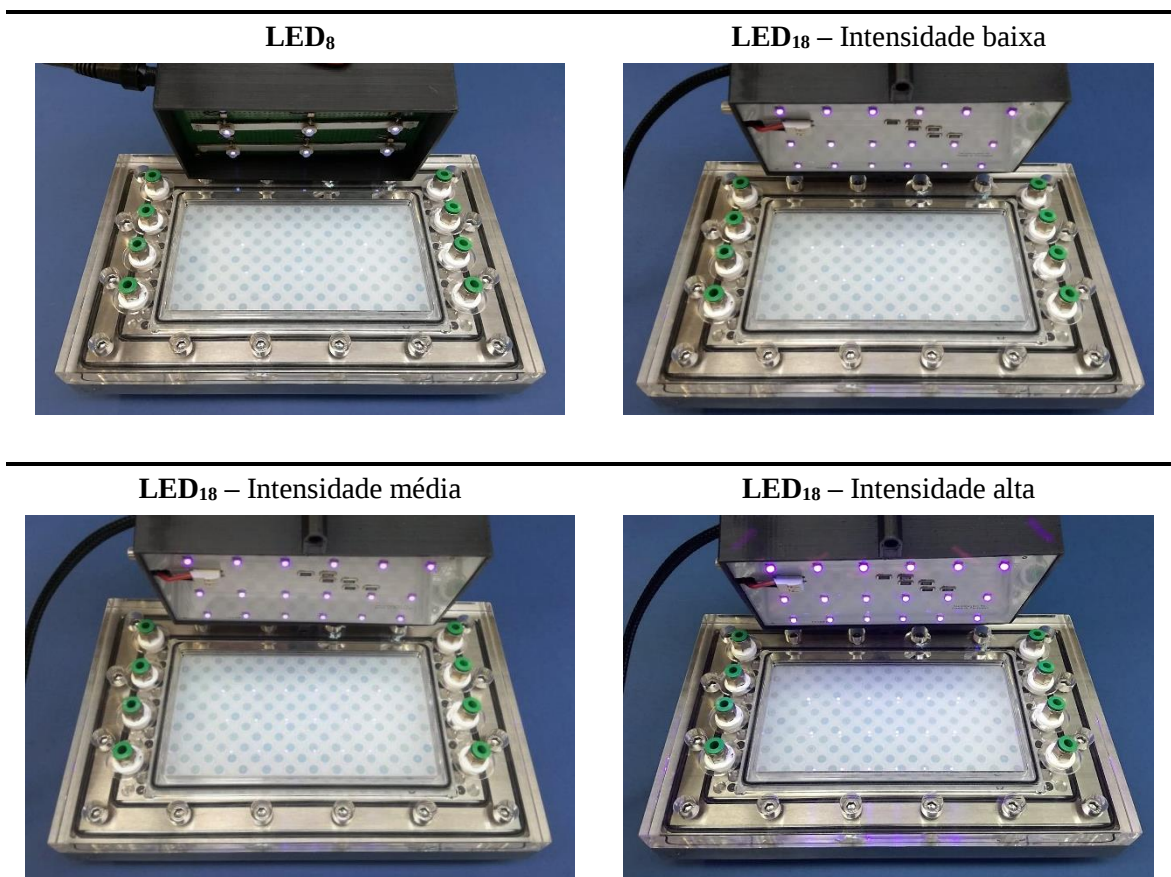


Figura 11 – Fotografia dos dois sistemas de LEDs com diferentes potências de emissão UVA.

3.4.3. Sistema analítico de cromatografia gasosa

As correntes gasosas de entrada e saída do NETmix foram analisadas em termos de concentração de *n*-decano no sistema analítico de cromatografia em fase gasosa (MGC, Dani Instruments S.p.A.). O equipamento está equipado com uma coluna capilar de sílica (VOCOL: $L_{cc} = 20$ m; $d_{i,cc} = 0,18$ mm, $d_{f,cc} = 1,00$ μ m; Supelco, Sigma-Aldrich Co. LLC.) e um detetor de ionização de chama (FID).

O cromatógrafo gasoso opera com fluxos constantes de hélio (gás de arraste), hidrogénio (combustível), ar (oxidante) e azoto (gás auxiliar), de 2, 40, 280 e 25 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ (a 25 °C e 1 atm), respetivamente.

Para a análise do *n*-decano a temperatura do forno iniciou nos 50 °C, seguida de uma rampa de aquecimento de 20 °C min^{-1} até atingir os 160 °C. De modo a garantir que o *loop* é totalmente preenchido com a amostra utilizou-se uma bomba peristáltica (313F, Watson-Marlow Pumps Group). O volume de injeção foi de 405 μ L (volume do *loop*).

3.4.4. Sonda portátil de CO₂ e COVs

Nos ensaios experimentais, a concentração de CO₂ foi analisada através de um analisador portátil multifunções, VelociCalc® Air Velocity Meter 9565 TSI, Inc, (CO₂ ≤ 5000 ppm), assim como a humidade relativa e temperatura.

3.5. Procedimento experimental

De modo a determinar a velocidade de reação, r (μmol min⁻¹), reatividade fotocatalítica (μmol m²_{catalisador} min⁻¹), conversão (%) e mineralização (%) utilizaram-se as seguintes equações (Eq. 9 – 12):

$$r_{\text{dec}} = (C_{\text{dec,entrada}} - C_{\text{dec,saída}}) \times Q_{\text{entrada}} \quad \text{Eq. 9}$$

$$\text{Reatividade} = \frac{(C_{\text{dec,entrada}} - C_{\text{dec,saída}}) \times Q_{\text{entrada}}}{A_{\text{catalisador}}} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\text{Conversão} = \left(1 - \frac{C_{\text{dec,saída}}}{C_{\text{dec,entrada}}}\right) \times 100 \quad \text{Eq. 11}$$

$$\text{Mineralização} = \frac{C_{\text{CO}_2,\text{saída}} - C_{\text{CO}_2,\text{entrada}}}{C_{\text{dec,entrada}}} \frac{1}{m} \times 100 \quad \text{Eq. 12}$$

onde $C_{\text{dec,entrada}}$ e $C_{\text{dec,saída}}$ é a concentração de *n*-decano à entrada e à saída do reator, respetivamente, $C_{\text{CO}_2,\text{saída}}$ e $C_{\text{CO}_2,\text{entrada}}$ é a concentração de CO₂ na corrente de saída e de entrada do reator, Q_{entrada} é o caudal de alimentação total, m corresponde ao número de átomos de carbono na molécula de *n*-decano, e $A_{\text{catalisador}}$ é a área de catalisador.

4. Discussão de Resultados

4.1. Fluxo fotônico e distribuição de luz no reator NETmix

O fluxo fotônico (J s^{-1}) foi calculado utilizando a equação 13:

$$F_0 = \frac{dn_{AC}}{dt} \times \frac{N_A \times E_{ph,\lambda}}{(1 - 10^{-A_\lambda})\phi_\lambda} \quad \text{Eq. 13}$$

onde dn_{AC}/dt representa a taxa de remoção do actinómetro químico (mol s^{-1}), N_A é o número de avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), $E_{ph,\lambda}$ é a energia de um fóton de comprimento de onda λ (J), A_λ é a absorvância média da solução actinométrica no comprimento de onda λ durante a irradiação, e ϕ_λ é o rendimento quântico do actinómetro na faixa de comprimento de onda da fonte de luz. Na tabela 3 encontram-se os fluxos fotónicos dos diferentes LEDs nas diferentes intensidades.

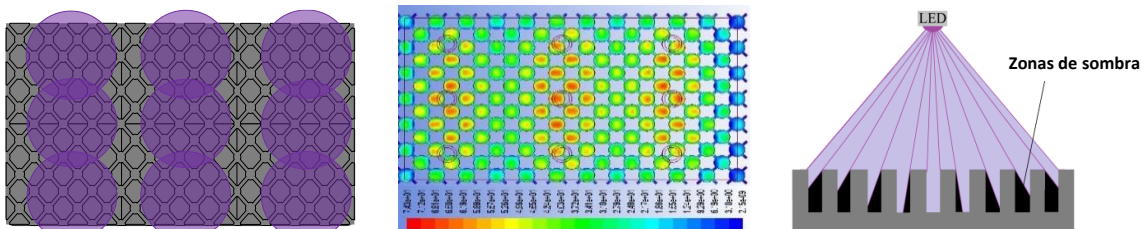
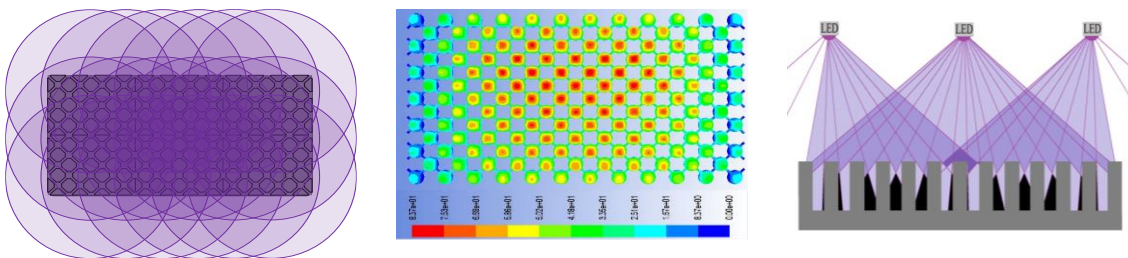
Tabela 3 – Fluxo fotónico dos LEDs₉ e LEDs₁₈.

	LED ₉	LED ₁₈
Fluxo fotónico UVA ^a (J s^{-1})	0,61±0,09	0,76±0,04 2,2±0,1 5,3±0,1

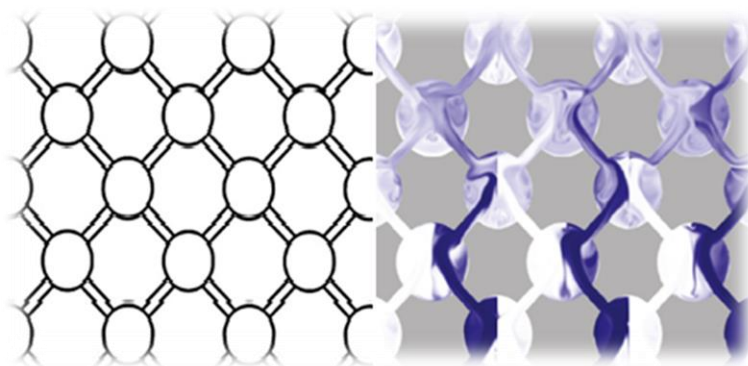
^a determinado para o NETmix por actinometria com 2-nitrobenzaldeído [65, 67]

O sistema LEDs₁₈ apresenta um maior fluxo fotónico que o sistema LEDs₉, visto que contém um maior número de LEDs e de intensidade superior (Tabela 3).

A Figura 12 ilustra a distribuição do fluxo de radiação no NETmix, sendo que a cor vermelha indica regiões irradiadas com maior intensidade de luz UVA e a cor azul assinala as zonas irradiadas com menor intensidade de luz UVA. Como pode ser observado, o sistema de LEDs₁₈ permite uma distribuição de luz mais uniforme e de maior intensidade sobre o reator, em virtude do maior número de LEDs, maior potência individual e maior ângulo de emissão. É de realçar que a intensidade da luz absorvida pelo catalisador não é igual ao fluxo fotónico, pois a radiação pode ser refletida, refratada ou mesmo absorvida pelo meio reacional (COVs). De acordo com a Figura 12, podemos concluir que o sistema de LEDs₁₈ permite iluminar de uma forma mais uniforme toda a área de catalisador depositada na placa de vidro de borossilicato.

LED₉**LED₁₈****Figura 12** – Representação da iluminação do NETmix usando os dois sistemas de LEDs.

No entanto, face às dimensões dos canais e câmaras, uma fração elevada de catalisador depositado nas paredes laterais e na base dos canais e câmaras pode não ser devidamente iluminado devido a efeitos do sombreamento. Para o efeito, foi construído um NETmix com uma profundidade dos canais e câmaras de 1 mm, de forma a tentar diminuir as zonas do sombreamento e aumentar a área de catalisador iluminada. A largura dos canais também constitui um fator limitante na iluminação do catalisador depositado nas paredes laterais e base dos canais. De forma a não alterar o tipo de escoamento característico do NETmix (Figura 13), a largura dos canais não foi alterada.

**Figura 13** – Ilustração do escoamento do reator NETmix.

4.2. Influência do caudal de alimentação

O estudo do caudal de alimentação foi realizado em função do fluxo fotônico para ambos os reatores (Figura 14).

A velocidade de reação (Figura 14(a)) foi superior usando o sistema LED₁₈, sendo tanto melhor quanto maior o fluxo fotônico proporcionado com o sistema LED₁₈. O sistema LED₁₈ (na maior potência) permitiu uma velocidade de reação, usando o NETmix-1, 1,9 e 2,5 vezes superior ao sistema LED₉, usando o mecanismo de iluminação FSI e BSI, respectivamente. No NETmix-3 não foi possível determinar os resultados para os LED₁₈ no fluxo fotônico mais elevado pois a concentração do *n*-decano à saída do reator estava abaixo do LD e LQ (ver anexo A.1). Assim, para o fluxo fotônico de 2,2 J s⁻¹ usando o sistema LED₁₈, a velocidade de reação foi 1,5 e 2,1 vezes superior do que para o sistema LED₉, usando o mecanismo de iluminação FSI e BSI, respectivamente.

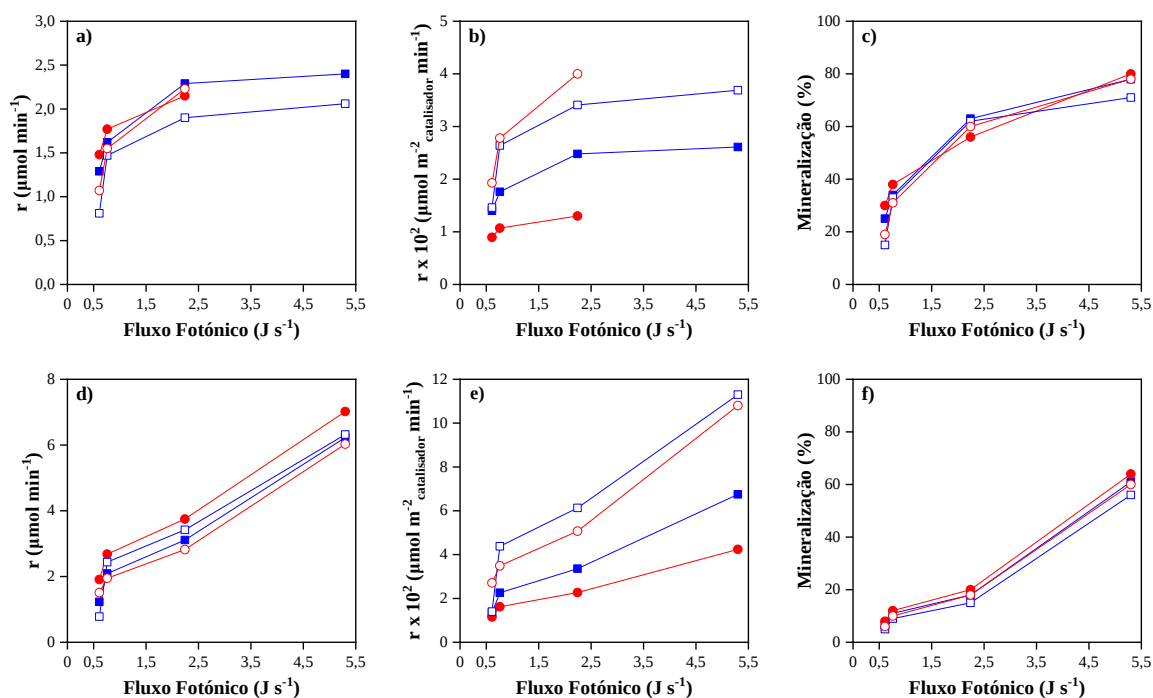


Figura 14 – Efeito da caudal de alimentação para os diferentes fluxos fotônicos na velocidade de reação (a, d); reatividade fotocatalítica (b, e) e mineralização (c e f), usando diferentes mecanismos de iluminação (símbolo fechado – FSI; símbolo aberto – BSI) nos diferentes reatores: (■; □) NETmix-1 e (●; ○) NETmix-3.

a-c: $Q_{\text{entrada}} = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, Carga orgânica = 2,42 $\mu\text{mol min}^{-1}$, $C_{\text{dec, entrada}} = 196 \text{ ppm}$.

d-f: $Q_{\text{entrada}} = 900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, Carga orgânica = 7,25 $\mu\text{mol min}^{-1}$, $C_{\text{dec, entrada}} = 196 \text{ ppm}$.

Comparando ambos os reatores, observou-se que estes apresentam resultados semelhantes, no entanto, é perceptível que nos ensaios usando o NETmix-1, a velocidade de reação é maior quando o catalisador é depositado nos canais e câmaras do que na placa de vidro de borossilicato, havendo um incremento de 1,2 vezes (aumento de $0,34 \mu\text{mol min}^{-1}$) uma vez que a área de catalisador é superior.

Relativamente à reatividade fotocatalítica (Figura 14(b)), que foi analisada em $\mu\text{mol m}^2_{\text{catalisador}} \text{min}^{-1}$, é possível verificar que os resultados do NETmix-3 no mecanismo BSI são melhores do que no NETmix-1, havendo um aumento de 1,1 vezes. Estes resultados podem estar associados ao menor tempo de residência no NETmix-1, devido ao seu menor volume. Por outro lado, o oposto foi observado para o mecanismo FSI, em que a reatividade do NETmix-1 é duas vezes superior do que no NETmix-3. Para além disso, tanto no NETmix-3 como no NETmix-1 obteve-se melhores resultados quando o catalisador está depositado na placa de vidro de borossilicato do que nos canais e câmaras. Estes resultados indicam que o NETmix-3 apresenta uma maior fração de área de catalisador, quando depositado nos canais e câmaras, que não é devidamente utilizada, quando comparado com o NETmix-1.

No que toca à mineralização (Figura 14(c)) verificou-se que os resultados obtidos são muito similares tanto no NETmix-1 como no NETmix-3, tendo-se obtido uma taxa de mineralização na ordem dos 78 % nos LEDs com maior potência. A nível da taxa de conversão obtiveram-se eficiências na ordem dos 90 %.

O número de Reynolds pode afectar de forma significativa a eficiência do reator. As equações 14 e 15 foram usados para o cálculo no número de Reynolds.

$$\text{Re} = \frac{\rho_{\text{ar}} \times D_h \times v}{\mu_{\text{ar}}} \quad \text{Eq. 14}$$

$$v = \frac{Q_{\text{total}}}{n_{\text{ch}} \times A} \quad \text{Eq. 15}$$

onde ρ_{ar} é a densidade do ar a 20°C e 1 bar ($1,204 \text{ kg m}^{-3}$), μ_{ar} é a viscosidade do ar a 20°C e 1 bar ($1,82 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$), D_h é o diâmetro hidráulico dos canais do fotoreator (m), v é a velocidade do ar dentro dos canais (m s^{-1}), n_{ch} é o número de canais por cada fila de câmaras e A é a área da secção transversal do canal (m^2).

O número de Reynolds para o caudal de $900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ é 35 para o NETmix-3 e 71 para o NETmix-1, e o tempo de residência é 1,1 s no NETmix-3 e 0,4 s no NETmix-1. Para o caudal de $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, o número de Reynolds é 12 para o NETmix-3 e 24 para o NETmix-1, e o tempo de residência é 3,3 s

no NETmix-3 e 1,1 s no NETmix-1. Em ambos os caudais temos um regime laminar no meio reacional.

O aumento do caudal de $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para $900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ resultou num aumento da velocidade de reação e na reatividade fotocatalítica, de aproximadamente 3 vezes, em ambos os casos. A carga orgânica (número de moléculas de *n*-decano por unidade de tempo) que entra no reator aumenta com o caudal, resultando num incremento da força motriz para a superfície do catalisador, favorecendo a adsorção do *n*-decano na superfície do filme fino de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e consequente reação fotocatalítica. Nesta gama de caudais de alimentação, o fator limitante de reação é o tempo de difusão das moléculas do meio reacional (*bulk*) para a superfície do catalisador. Por outro lado, o aumento no caudal resulta num incremento do grau de mistura no interior do fotoreator, melhorando a transferência de massa na interface. Também favorece a difusão dos radicais da superfície do catalisador para a fina camada de gás à volta da partícula, e consequentemente, mais radicais podem ser gerados de forma contínua, o que facilita a mudança de reação heterogênea para homogênea, que apresenta velocidades de reação muito mais elevadas [69].

No caudal de $900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ é possível verificar que a velocidade de reação foi melhor quando o catalisador foi depositado nas paredes dos canais e câmaras, sendo que o reator com 3 mm de profundidade apresentou melhores resultados face ao reator com 1 mm de profundidade. Neste caso, a diferença obtida na velocidade de reação quando comparando os dois reatores não pode ser atribuída ao escoamento do fluido nos canais e câmaras, visto que os valores do número de Reynolds são bastante baixos.

Por outro lado, se analisarmos os resultados pela reatividade fotocatalítica, tendo em conta a área de catalisador, conclui-se que o NETmix-1 é ligeiramente melhor que o NETmix-3 tanto para BSI como para FSI. Estes resultados indicam que mesmo para um caudal de $900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, o NETmix-3 continua a apresentar uma maior fração de área de catalisador, quando depositado nas paredes dos canais e câmaras, que não é devidamente utilizada, quando comparado com o NETmix-1.

O aumento do caudal de $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para $900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ traduziu-se num decréscimo na percentagem de mineralização, de aproximadamente 16 %, sendo que a taxa de conversão de *n*-decano também sofreu uma ligeira diminuição. Isto deve-se ao fato de a quantidade de moléculas de *n*-decano que chegam à superfície catalítica por unidade de tempo ser três vezes superior para o caudal de $900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, como também devido à redução no tempo de residência.

4.3. Efeito do tempo de residência

A eficiência da oxidação fotocatalítica foi avaliada tendo em conta os ensaios realizados para o mesmo tempo de residência, 1,1 s (Figura 15). Nesta configuração, o NETmix-3 apresenta um caudal total de $900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e o NETmix-1 um caudal de $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Na Figura 15(a) observa-se que a velocidade de reação aumenta em três vezes do NETmix-3 para o NETmix-1, considerando o sistema LED₁₈ com o fluxo fotónico de $5,3 \text{ J s}^{-1}$. A carga orgânica (número de moléculas de *n*-decano por unidade de tempo) que entra no reator aumenta com o caudal, resultando num incremento da força motriz para a superfície do catalisador, favorecendo a adsorção do *n*-decano na superfície do filme fino de TiO₂-P25 e consequente reação fotocatalítica. Por outro lado, um aumento no caudal traduz-se num aumento do número de Reynolds, conduzindo a uma melhor mistura dentro do reator, favorecendo o processo de fotocatalise. Em ambos os reatores o mecanismo de iluminação FSI é mais vantajoso, uma vez que apresenta velocidades de reação 1,1 vezes superior face ao mecanismo de BSI.

Segundo a Figura 15(b), o reator com 3 mm de profundidade também apresenta uma maior reatividade fotocatalítica do que no reator com 1 mm de profundidade, sendo que quando o catalisador está depositado na placa de vidro de borossilicato, os resultados são melhores, ou seja, o catalisador é usado de forma mais eficiente na placa de vidro de borossilicato do que quando se encontra depositado nos canais e câmaras do NETmix.

No caso da Figura 15(c), a taxa de mineralização e conversão de *n*-decano foi melhor para o NETmix- 1, pois apesar do tempo de residência do composto dentro do reator ser o mesmo em ambos os casos, os caudais variam, sendo que o NETmix-3 apresenta uma carga poluente três vezes superior, fazendo com que os radicais produzidos sejam consumidos de forma preferencial pelas moléculas de *n*-decano, em detrimento dos subprodutos de degradação. Em ambos os reatores, a razão mineralização/conversão manteve-se aproximadamente constante, entre 0,70 e 0,86.

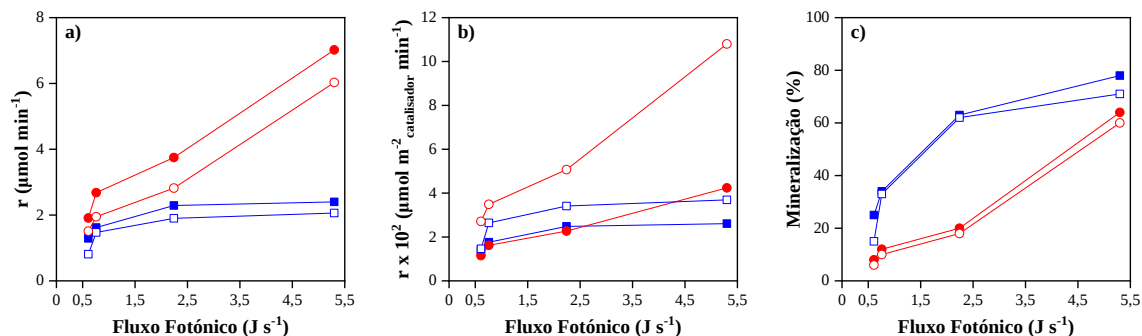


Figura 15 – Efeito do tempo de residência ($\tau = 1,1$ s) para diferentes fluxos fotônicos na a) velocidade de reação; b) reatividade fotocatalítica e c) mineralização, usando diferentes mecanismos de iluminação (símbolo fechado – FSI; símbolo aberto – BSI) nos diferentes reatores: (■; □) NETmix-1 com $Q_{\text{entrada}} = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, Carga orgânica = $2,42 \mu\text{mol min}^{-1}$, $Re = 24$ e (●; ○) NETmix-3 com $Q_{\text{entrada}} = 900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, Carga orgânica = $7,25 \mu\text{mol min}^{-1}$, $Re = 35$.

4.4. Efeito do número de Reynolds

A PCO do *n*-decano também foi avaliada em função do número de Reynolds (Figura 16), sendo que a tendência dos resultados foi a mesma da obtida quando se avaliou os ensaios com o mesmo tempo de residência (Figura 15). Nesta configuração, o NETmix-3 apresenta um caudal total de $900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e o NETmix-1 um caudal de $450 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

A Figura 16 (a) mostra que se conseguiu atingir melhores resultados em termos da velocidade de reação no NETmix-3 chegando aos $7,02 \mu\text{mol min}^{-1}$ (FSI), que pode ser justificado pela maior carga orgânica na alimentação e um maior tempo de residência.

No que toca à reatividade fotocatalítica (Figura 16(b)), o mecanismo BSI apresentou melhores resultados, indicando que uma maior fração de área de superfície de catalisador é devidamente utilizada na reação fotocatalítica quando depositada na placa de vidro de borossilicato.

A taxa de mineralização (Figura 16 (c)) é mais elevada para a configuração FSI, atingindo os 74 % para o caudal de $450 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e os 64 % para o caudal de $900 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A nível das taxas de conversão do *n*-decano, foi possível chegar aos 92 % para o caudal de $450 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Estes resultados estão associados à menor carga orgânica alimentada ao reator NETmix-1.

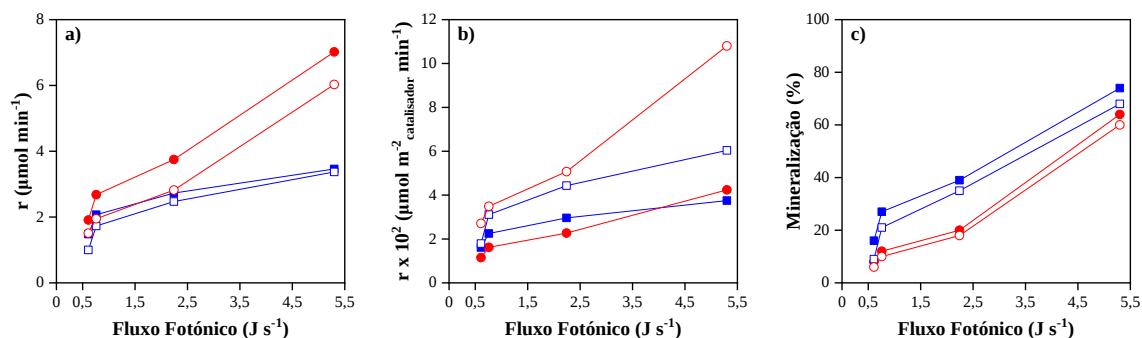


Figura 16 – Estudo do efeito do Reynolds ($Re = 35$) para diferentes fluxos fotônicos na a) velocidade de reação; b) reatividade fotocatalítica e c) mineralização, usando diferentes mecanismos de iluminação (símbolo fechado – FSI; símbolo aberto – BSI) nos diferentes reatores: (■; □) NETmix-1 com $Q_{entrada} = 450 cm^3 min^{-1}$, Carga orgânica = $3,62 \mu mol min^{-1}$, $\tau = 0,74 s$ e (●; ○), NETmix-3 com $Q_{entrada} = 900 cm^3 min^{-1}$, Carga orgânica = $7,25 \mu mol min^{-1}$, $\tau = 0,4 s$.

Apesar da área de superfície de catalisador por volume de reator usando o mecanismo de FSI ser 1,7 e 3 vezes superior do que no mecanismo BSI, para os reatores NETmix-1 e NETmix-3, respetivamente, o incremento na velocidade de reação é de apenas 1,3/1,2 (LED_9/LED_{18}) e 1,6/1,0 (LED_9/LED_{18}) vezes para o NETmix-1 e NETmix-3, respetivamente. Apesar de a diminuição da profundidade do reator ter resultado numa melhor iluminação do catalisador imobilizado nas paredes dos canais e câmaras, a velocidade de reação para a configuração FSI deveria de ser no mínimo 1,7 vezes superior do que usando a configuração BSI.

Assim sendo, com os ensaios realizados conclui-se que o número de Reynolds não é suficientemente elevado para obtermos uma boa mistura dentro do reator, sendo que talvez seja este o fator que está a limitar o processo fotocatalítico.

4.5. Efeito do fluxo fotónico

De forma geral, para o sistema de LED_{18} , o qual permite uma distribuição mais uniforme de luz na janela do reator NETmix, pode-se observar um incremento quase linear da velocidade da reação com o fluxo fotónico. Este aumento está relacionado com o incremento na quantidade de fótons incidentes na superfície catalítica, levando à formação de uma maior quantidade de cargas e^-/h^+ , e consequente geração de espécies oxidantes.

Esse comportamento indica que a geração de cargas, na superfície do catalisador, ainda não atingiu seu máximo, mesmo para a maior intensidade de luz testada. Assim, para obter um aumento da excitação da superfície catalítica, é necessário implementar um fluxo fotónico mais elevado.

5. Conclusão

O principal objetivo desta dissertação foi tentar ultrapassar as barreiras do processo de fotocatalise heterogênea, mais propriamente, a nível da eficiência de iluminação, utilizando o mili-fotoreator NETmix.

Em trabalhos anteriores, conclui-se que devido à geometria interna específica do NETmix, existem regiões de sombra, diminuindo a superfície de catalisador que é iluminada. Deste modo, desenvolveu-se um reator com menos 2 mm de profundidade, NETmix-1, o qual foi comparado com o reator usado em trabalhos anteriores (NETmix-3).

A partir dos ensaios realizados, verificou-se que a nível da fonte de luz, os LED₁₈ apresentam resultado muito mais vantajosos, resultando numa iluminação muito mais uniforme da superfície do reator, face aos LED₉, contribuindo para o aumento das taxas de mineralização e conversão do *n*-decano em torno de 50-70 % usando o fluxo fotónico de $5,3 \text{ J s}^{-1}$ para os LED₁₈.

O mecanismo de iluminação, BSI ou FSI, não apresentou um papel relevante na velocidade de reação da degradação do *n*-decano.

Na configuração FSI, a superfície revestida com catalisador por volume de reator face à configuração BSI é 1,7 vezes maior para o NETmix-1 e 3 vezes maior para o NETmix-3. Apesar do incremento na taxa de reação fotocatalítica ser menor do que o esperado quando comparando FSI e BSI, verificou-se que no NETmix-1 as velocidades de reação são mais concordantes com a área de catalisador por volume de reator.

Deste modo, com os ensaios comparativos entre os reatores, concluiu-se que não é apenas a luz que está a limitar o processo fotocatalítico, mas também o regime hidrodinâmico.

6. Sugestões para trabalho futuro

Face ao trabalho realizado ao longo da presente dissertação, sugere-se os seguintes tópicos para trabalhos futuros:

- 1) Avaliar o efeito do regime hidrodinâmico na velocidade da reação. Resultados preliminares, os quais não foram a tempo de ser incluídos nesta dissertação, indicam um incremento linear na velocidade de reação até um valor de número de Reynolds de 433 (regime difusional). Espera-se que para valores superiores a um número de Reynolds crítico, os efeitos difusionais sejam desprezáveis, e a velocidade da reação seja constante (regime cinético);

- 2) Utilização de ferramentas computacionais para modelar o reator NETmix, permitindo otimizar as dimensões do reator, de forma a minimizar limitações difusionais e de transferência de fotões.

7. Bibliografia

1. WHO, *Health risk assessment of air pollution - General principles*. **2016**, World Health Organization. p. 1-40.
2. WHO. *Ambient (outdoor) air quality and health*. Fact sheets 2018 [cited 2019; Available from: [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)].
3. Huang, Y., et al., "Removal of Indoor Volatile Organic Compounds via Photocatalytic Oxidation: A Short Review and Prospect.". *Molecules*, **2016**. 21: p. 56.
4. Mamaghani, A.H., F. Haghighat, and C.-S. Lee, "Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art.". *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**. 203: p. 247-269.
5. Agency, E.-U.S.E.P. *Indoor Air Quality (IAQ)*. 2018 [cited 2019; Available from: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/introduction-indoor-air-quality>].
6. Agency, E.-U.S.E.P., *Indoor Air Facts No. 4 - Sick Building Syndrome*, in *Research and Development*. **1991**; Bachmann, M.O. and J.E. Myers, "Influences on sick building syndrome symptoms in three buildings.". *Social Science & Medicine*, **1995**. 40(2): p. 245-251; Gallego, E., et al., "Determining indoor air quality and identifying the origin of odour episodes in indoor environments.". *Journal of Environmental Sciences*, **2009**. 21(3): p. 333-339.
7. Mo, J., et al., "Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review.". *Atmospheric Environment*, **2009**. 43(14): p. 2229-2246.
8. Luengas, A., et al., "A review of indoor air treatment technologies.". *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **2015**. 14(3): p. 499-522.
9. Organization, W.-W.H., *Air Quality Guidelines for Europe*. 2 ed, ed. WHO. **2000**.
10. Wang, S., H.M. Ang, and M.O. Tade, "Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art.". *Environment International*, **2007**. 33(5): p. 694-705.
11. Ambiente, A.P.d., *Qualidade do Ar em Espaços Interiores - Um Guia Técnico.*, A.P.d.A.-L.R.d. Ambiente, Editor. **2009**.
12. Teixeira, J.V., et al., "Assessment of indoor airborne contamination in a wastewater treatment plant.". *Environmental Monitoring and Assessment*, **2013**. 185(1): p. 59-72.
13. Cao, L., et al., "Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: studies of deactivation and regeneration.". **2000**. 196(2): p. 253-261.

14. Monteiro, R.A.R., et al., "*Photocatalytic oxidation of gaseous perchloroethylene over TiO₂ based paint.*". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2015**. 311: p. 41-52.
15. Monteiro, R.A.R., "*Solar Photocatalysis for Gas-Phase Air Cleaning: from lab to pilot plant studies.*". **2014**.
16. Chen, H., C.E. Nanayakkara, and V.H. Grassian, "*Titanium Dioxide Photocatalysis in Atmospheric Chemistry*". Chemical Reviews, **2012**. 112(11): p. 5919-5948.
17. Serpone, N., "*Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts?*". The Journal of Physical Chemistry B, **2006**. 110(48): p. 24287-24293.
18. Van Gerven, T., et al., "*A review of intensification of photocatalytic processes.*". Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, **2007**. 46(9): p. 781-789.
19. Lakerveld, R., et al., "*Integrated design of microwave and photocatalytic reactors. Where are we now?*". Current Opinion in Chemical Engineering, **2014**. 5: p. 37-41.
20. Muir, D.C.G. and P.H. Howard, "*Are There Other Persistent Organic Pollutants? A Challenge for Environmental Chemists.*". Environmental Science & Technology, **2006**. 40(23): p. 7157-7166.
21. Mazzeo, N., "*Chemistry, emission control, radioactive pollution and indoor air quality.*". **2011**: BoD—Books on Demand.
22. Jann, O. and O. Wilke, "*Organic Indoor Air Pollutants: Occurrence - Measurement - Evaluation.*". **2007**. p. 31-43; Zaatari, M., et al., "*Ventilation and indoor air quality in retail stores: A critical review (RP-1596)*". HVAC&R Research, **2014**. 20.
23. Wargocki, P., et al., "*Ventilation and Health in Non-industrial Indoor Environments: Report from a European Multidisciplinary Scientific Consensus Meeting (EUROVEN)*". Indoor air, **2002**. 12: p. 113-28.
24. Zhao, J. and X. Yang, "*Photocatalytic Oxidation for Indoor Air Purification: A Literature Review.*". Building and Environment, **2003**. 38: p. 645-654.
25. Raso, R.A., M. Zeltner, and W.J. Stark, "*Indoor Air Purification Using Activated Carbon Adsorbers: Regeneration Using Catalytic Combustion of Intermediately Stored VOC.*". Industrial & Engineering Chemistry Research, **2014**. 53(49): p. 19304-19312.
26. Guieysse, B., et al., "*Biological treatment of indoor air for VOC removal: Potential and challenges.*". Biotechnology Advances, **2008**. 26(5): p. 398-410.

27. Simonsen, M., "*Heterogeneous Photocatalysis*". **2014**. p. 135-170.
28. P, N. and W. Jardim, "*A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental*". Química Nova, **1998**. 21; Kowalski, W., "*Ultraviolet germicidal irradiation handbook: UVGI for air and surface disinfection*". **2010**: Springer science & business media.
29. Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates Jr, "*Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results*". Chemical reviews, **1995**. 95(3): p. 735-758.
30. Hernández-Alonso, M.D., et al., "*Sol–gel preparation of TiO₂–ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity*". Thin Solid Films, **2006**. 502(1): p. 125-131.
31. Benedix, R., et al., "*Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials*". Lacer, **2000**. 5.
32. Boyjoo, Y., et al., "*A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design*". Chemical Engineering Journal, **2017**. 310: p. 537-559.
33. Ibbadon, A. and P. Fitzpatrick, "*Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications*". Catalysts, **2013**. 3: p. 189-218.
34. Schiavello, M., "*Some working principles of heterogeneous photocatalysis by semiconductors*". Electrochimica Acta, **1993**. 38(1): p. 11-14.
35. Fukami, N., et al., "*Photocatalytic Degradation of Gaseous Perchloroethylene: Products and Pathway*". Chemosphere, **2001**. 42: p. 345-50.
36. Kim, S.B., H.T. Hwang, and S.C. Hong, "*Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas–solid interface of a TiO₂ photocatalyst*". Chemosphere, **2002**. 48(4): p. 437-444.
37. Cermenati, L., et al., "*Probing the TiO₂ Photocatalytic Mechanisms in Water Purification by Use of Quinoline, Photo-Fenton Generated OH[•] Radicals and Superoxide Dismutase*". The Journal of Physical Chemistry B, **1997**. 101(14): p. 2650-2658.
38. Fresno, F., "*The New Promising Semiconductors: Metallates and Other Mixed Compounds*". **2013**. p. 123-156.
39. Hoffmann, M.R., et al., "*Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*". Chemical Reviews, **1995**. 95(1): p. 69-96; Su, C., et al., "*Sol–hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide*". Thin Solid Films, **2006**. 498(1): p. 259-265; Wang, Y., et al., "*Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation*". Journal of Hazardous Materials, **2009**. 169(1): p. 77-87.

40. Nolan, N.T., M.K. Seery, and S.C. Pillai, "Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol–Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**. 113(36): p. 16151-16157.
41. Fischer, K., et al., "Low-temperature synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis.". *Catalysts*, **2017**. 7(7): p. 209.
42. Blake, D.M., "Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air.". **1994**, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (United States); Mills, A. and S. Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis.". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**. 108(1): p. 1-35; Hussain, M., et al., "Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles". *Chemical Engineering Journal*, **2010**. 157(1): p. 45-51.
43. Tsang, C.H.A., et al., "Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast.". *Environment International*, **2019**. 125: p. 200-228.
44. Dobkin, D. and M.K. Zuraw, "Principles of chemical vapor deposition.". **2003**: Springer Science & Business Media.
45. Ting, C.-C., S.-Y. Chen, and D.-M.J.J.o.A.P. Liu, "Structural evolution and optical properties of TiO₂ thin films prepared by thermal oxidation of sputtered Ti films.". **2000**. 88(8): p. 4628-4633.
46. Oja, I., et al., "Structural and electrical characterization of TiO₂ films grown by spray pyrolysis.". **2006**. 515(2): p. 674-677.
47. Boyjoo, Y., et al., "A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design.". **2017**. 310: p. 537-559.
48. da Costa Filho, B.M., et al., "Effect of catalyst coated surface, illumination mechanism and light source in heterogeneous TiO₂ photocatalysis using a mili-photoreactor for n-decane oxidation at gas phase.". *Chemical Engineering Journal*, **2019**. 366: p. 560-568.
49. Jafarikojour, M., et al., "Evaluation and optimization of a novel immobilized photoreactor for the degradation of gaseous toluene.". *CLEAN–Soil, Air, Water*, **2015**. 43(5): p. 662-670; Monteiro, R.A., et al., "Photocatalytic oxidation of gaseous perchloroethylene over TiO₂ based paint.". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2015**. 311: p. 41-52.
50. Lopes, F.V.S., et al., "Insights into UV-TiO₂ photocatalytic degradation of PCE for air decontamination systems.". *Chemical Engineering Journal*, **2012**. 204-206: p. 244-257.

51. Zhong, L., et al., "Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air applications: Systematic experimental evaluation.". *Journal of Hazardous Materials*, **2013**. 261: p. 130-138.
52. Shayegan, Z., C.-S. Lee, and F. Haghighat, "TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review.". *Chemical Engineering Journal*, **2018**. 334: p. 2408-2439.
53. Obee, T.N. and S.O. Hay, "Effects of Moisture and Temperature on the Photooxidation of Ethylene on Titania.". *Environmental Science & Technology*, **1997**. 31(7): p. 2034-2038.
54. Sharmin, R. and M.B. Ray, "Application of ultraviolet light-emitting diode photocatalysis to remove volatile organic compounds from indoor air.". *Journal of the Air & Waste Management Association*, **2012**. 62(9): p. 1032-1039; Aghighi, A. and F. Haghighat, "Using physical–chemical properties of reactants to estimate the performance of photocatalytic oxidation air cleaners.". *Building and Environment*, **2015**. 85: p. 114-122.
55. Zhu, X., et al., "Inherent rate constants and humidity impact factors of anatase TiO₂ film in photocatalytic removal of formaldehyde from air.". *Chemical Engineering Journal*, **2015**. 279: p. 897-903.
56. Wolkoff, P. and G.D. Nielsen, "Organic compounds in indoor air—their relevance for perceived indoor air quality?". *Atmospheric Environment*, **2001**. 35(26): p. 4407-4417.
57. Kamaei, M., et al., "Comparing photocatalytic degradation of gaseous ethylbenzene using N-doped and pure TiO₂ nano-catalysts coated on glass beads under both UV and visible light irradiation.". *Catalysts*, **2018**. 8(10): p. 466.
58. Matsushita, Y., et al., "Recent progress on photoreactions in microreactors.". *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM*, **2007**. 79: p. 1959-1968; Heggo, D. and S. Ookawara, "Multiphase photocatalytic microreactors.". *Chemical Engineering Science*, **2017**. 169: p. 67-77.
59. Vesborg, P., et al., "Gas-phase photocatalysis in μ -reactors.". *Chemical Engineering Journal*, **2010**. 160: p. 738-741; Krivec, M., et al., "Highly Efficient TiO₂-Based Microreactor for Photocatalytic Applications.". *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2013**. 5(18): p. 9088-9094.
60. Jähnisch, K., et al., "Chemistry in Microstructured Reactors.". *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2004**. 43: p. 406-46.
61. Laranjeira, P., et al., "NETmix (R), A New Type of Static Mixer: Modeling, Simulation, Macromixing, and Micromixing Characterization.". *AIChE Journal*, **2009**. 55: p. 2226-2243.
62. Munirathinam, R., J. Huskens, and W. Verboom, "ChemInform Abstract: Supported Catalysis in Continuous-Flow Microreactors.". *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2015**. 357.

63. Gorges, R., S. Meyer, and G. Kreisel, "*Photocatalysis in microreactors.*". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2004**. 167(2): p. 95-99; Corbel, S., et al., "*Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor.*". Chemical Engineering Research and Design, **2014**. 92(4): p. 657-662.
64. Fonte, C.M., et al., "*The NETmix reactor: Pressure drop measurements and 3D CFD modeling.*". **2013**. 91(11): p. 2250-2258.
65. da Costa Filho, B.M., et al., "*Ozonation and ozone-enhanced photocatalysis for VOC removal from air streams: Process optimization, synergy and mechanism assessment.*". Science of The Total Environment, **2019**. 687: p. 1357-1368.
66. EVONIK, A.-. *Products.* [cited 2019; Available from: <https://www.aerosil.com/product/aerosil/en/>].
67. Galbavy, E.S., K. Ram, and C. Anastasio, "*2-Nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry.*". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2010**. 209(2): p. 186-192.
68. Laranjeira, P., et al., "*NETmix®, a new type of static mixer: Experimental characterization and model validation.*". AIChE Journal, **2011**. 57: p. 1020-1032.
69. Yu, H., K. Zhang, and C. Rossi, "*Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO₂ photocatalyst.*". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2007**. 188(1): p. 65-73.
70. Miller, J.N., "*Basic statistical methods for analytical chemistry. Part 2. Calibration and regression methods. A review.*". Analyst, **1991**. 116(1): p. 3-14.

Anexo A – Cromatografia gasosa (CG)

A.1. Curva de calibração para o *n*-decano

A curva de calibração resulta na representação gráfica dos resultados obtidos em termos do número de moles do COV injetado (n_{dec} em mol) versus a área abaixo do pico (A_{pico} in V s). Esta área pode ser determinada através da equação A.1.

$$A_{\text{pico}} = \int \Delta U_{\text{pico}} dt \quad \text{Eq. A.1}$$

onde ΔU_{pico} (mV) é a diferença de potencial elétrico, e t (s) é o tempo. A área de pico apresenta uma relação linear com o número de moles de *n*-decano, que pode ser representada pela equação A.2.

$$A_{\text{pico}} = m \times n_{\text{COV}} + b \quad \text{Eq. A.2}$$

onde m (mV s mol⁻¹) é o declive da reta e b (mV s) é a ordenada na origem.

Os dados de calibração obtidos para o *n*-decano são apresentados na Tabela A.1. e a curva de calibração está representada na Figura A.1.

Tabela A. 1 – Calibração do método por cromatografia gasosa.

$n \times 10^{-11}$ (mol)	A_{pico} (media) (mV.s)	$n \times 10^{-11}$ (mol)	A_{pico} (media) (mV.s)
97,6	927,63	9,76	104,28
68,2	636,51	4,88	54,346
48,8	452,92	2,44	30,296
34,1	320,42	0,975	15,116
19,5	189,36		

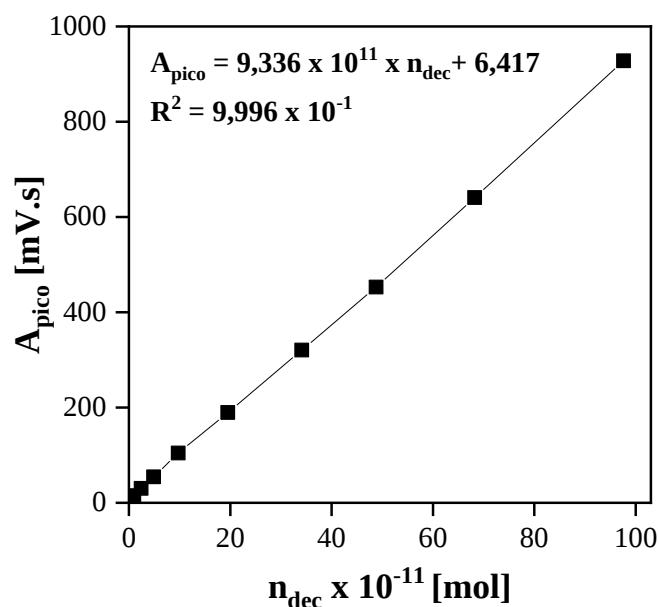


Figura A. 1 – Curva de calibração para o *n*-decano obtida por cromatografia gasosa.

O Limite de Quantificação (LQ) e o Limite de Detecção (LD) foram calculados a partir das equações A.3 e A.4.

$$\text{LQ: } y_{\text{LQ}} = a \times \chi_{\text{LQ}} + b, \text{ onde } y_{\text{LQ}} = b + 10 \times s_b \quad \text{A.3}$$

$$\text{LD: } y_{\text{LD}} = a \times \chi_{\text{LD}} + b, \text{ onde } y_{\text{LD}} = b + 3 \times s_b \quad \text{A.4}$$

em que a é o declive da reta de calibração, b é a ordenada na origem s_a é o desvio padrão do declive e s_b é o desvio padrão referente à ordenada na origem.

Na Tabela A.2 encontram-se os parâmetros analíticos da curva de calibração do *n*-decano [70].

Tabela A. 2 – Análise estatística da curva de calibração do *n*-decano.

S_a (mol)	$6,91 \times 10^9$	S_b (mV.s)	3,11
S_a/a (%)	0,741	$S_{y/x}^1$	6,61
y_{LQ} (mV.s)	37,54	χ_{LQ} (mol)	$3,33 \times 10^{-11}$
y_{LD} (mV.s)	15,75	χ_{LD} (mol)	$1,00 \times 10^{-11}$

*1- desvio padrão residual

A.2. Tratamento de dados no CG

A concentração experimental de COV do fluxo de alimentação ou de saída do fotoreator (C_{COV} , alimentação e C_{COV} , saída em mol m⁻³, respectivamente) pode ser determinada pela equação A.5.

$$C_{\text{COV}} = \frac{n_{\text{COV}}}{v_{\text{loop}}} \times \frac{T_{\text{loop}}}{T_{\text{Reator}}} \times \frac{p_{\text{Reator}}}{p_{\text{loop}}} \quad \text{Eq. A.5}$$

onde n_{COV} (mol) é o número de moles de COV na corrente de alimentação / saída, v_{loop} (m³) é o volume do *loop* de amostragem, T_{loop} e $T_{\text{alimentação / saída}}$ (K) e p_{loop} e $p_{\text{alimentação / saída}}$ (atm) são as temperaturas e pressões de alimentação / saída do reator, respectivamente.

Ambas as temperaturas são monitoradas através de diferentes termopares instalados na unidade experimental, considerando que $T_{\text{alimentação}}$ e $T_{\text{saída}}$ são iguais à temperatura dentro do fotoreator (T_R em K). Assume-se que $p_{\text{alimentação}} = p_R = p_{\text{saída}} = 1$ atm, onde p_R é a pressão no interior do fotoreator e, com base no vácuo empregado, devido ao uso de uma bomba peristáltica, a p_{loop} varia de 0,11 até 0,60 atm.