

## ESTUDO E ANÁLISE DE REATORES FOTOCATALÍTICOS

**Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima (\*)**

**Carlos Antônio Pereira de Lima (\*)**

**Fernando Fernandes Vieira (\*)**

**Zaqueu Ernesto da Silva (\*\*)**

**Carlos Antônio Cabral dos Santos (\*\*)**

(\*) Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química, Caixa Postal 781, 58100-970, Campina Grande, PB, Brasil. E-mail: [gilvania@les.ufpb.br](mailto:gilvania@les.ufpb.br)

(\*\*) Universidade Federal da Paraíba, Laboratório de Energia Solar, CT/CPGEM-DTM, Caixa Postal 5115, 58051-970, João Pessoa, PB, Brasil

### **Resumo.**

Apesar do grande potencial de desinfecção e desintoxicação fotocatalítica solar de ar, água e esgotos, ainda é muito pequeno o uso desta tecnologia tanto comercialmente como industrialmente. Literaturas publicadas mostram que existem duas unidades em escala piloto para tratamento de efluentes uma nos EUA e outra na Espanha. Outras investigações de tratamento de esgotos reais industriais, embora não em escala de engenharia mostraram o potencial do processo solar onde os métodos de tratamento convencionais não tiveram sucesso.

Basicamente existem dois tipos de reatores: Concentrados que utilizam somente a radiação UV direta e os não concentrados que utilizam tanto a radiação difusa quanto direta e tem um potencial de baixo custo quando comparados com os concentrados.

O presente trabalho é uma revisão dos tipos e configurações de reatores existentes, bem como fontes de radiação e metodologia de construção. Finalmente são apresentadas recomendações para o desenvolvimento de novos projetos e implantação de sistemas fotocatalíticos.

**Palavras-chaves:** Fotocatálise, Fotoreatores, Degradação, Energia Solar

### **1 - INTRODUCAO:**

A fotocatalise tem sua origem na década de 70, quando pesquisas em células eletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com os objetivos de produção de combustíveis fosseis a partir de materiais de baixo custo, visando a transformação da energia solar em química (Nogueira, 1995).

Em 1972 Fujishima e Honda relataram a decomposição fotocatalítica da água em eletrodos de  $\text{TiO}_2$  irradiado em uma célula eletroquímica gerando  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ . A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento do processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

A destruição de compostos poluentes por fotocatalise é um assunto bastante discutido na literatura. A degradação fotocatalítica é conseguida com auxílio de um fotocatalisador, no caso um semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ). Alguns semicondutores possuem a capacidade de transformar luz em outro tipo de energia, e neste caso a energia da luz absorvida pelo semicondutor resulta na promoção de um elétron a um nível de energia mais elevado produzindo radicais altamente reativos. Estes radicais são do tipo hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos. As moléculas orgânicas são decompostas e transformadas em água, dióxido de carbono e ácidos minerais. (Alberici, 1992)

A desintoxificação fotocatalítica tem muitas vantagens em relação aos processos convencionais de tratamento, pois evita o uso de outras substâncias químicas, como oxidantes e redutores. O catalisador pode ser reaproveitado do efluente tratado e a energia necessária ao processo pode ser fornecida por uma fonte limpa e inesgotável, como por exemplo o Sol.

## **2 – REATORES FOTOCATALITICOS**

Nas últimas três décadas uma grande variedade de modelos e configurações de reatores fotoquímicos vem sendo estudados e desenvolvidos para aplicações específicas de destruição de poluentes. Estes reatores utilizam o fotocatalisador em suspensão (**slurry**) ou imobilizado em algum suporte, podem operar continuamente ou em batelada, em série ou paralelo, além do que estes sistemas podem ser aplicados tanto a sistema em fase líquida ou gasosa.

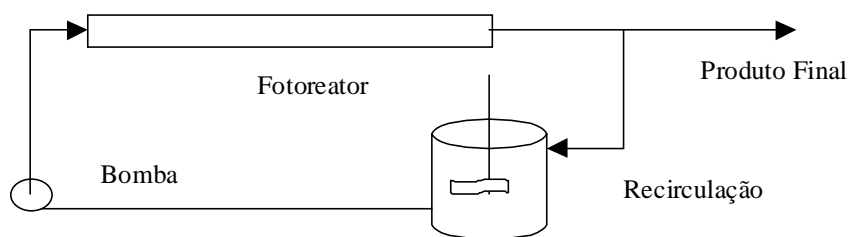
### **2.1 – Modo operacional**

No caso do fotocatalisador em suspensão, o mesmo é misturado com o efluente, no entanto no final do processo as partículas devem ser separadas da solução através de filtração, ou centrifugação o que representa uma etapa adicional ao processo. Este problema não acontece quando utiliza-se o fotocatalisador imobilizado, este é impregnado sobre as paredes do reator (Matthews, 1987) ou em outra matriz, sendo do conhecimento, bolas de vidro (Serpone et al, 1986), areia (Matthews et al, 1992), fibras de vidro (Goswami, et al, 1997).

A oxidação fotocatalítica pode ser operada através dos seguintes modos:

1) Batelada: Neste modo, o efluente é armazenado no tanque e continuamente recirculado para o reator até que a destruição desejada seja alcançada. Operação deste modo requer um ou mais tanques de estocagem. Se o grau de destruição da água contaminada não for alcançado em um dia (operação solar), o sistema é operado no dia seguinte até o grau de destruição ser obtido. Alternativamente pode-se tratar o efluente no próprio tanque aberto a radiação.

2) Única passagem modo contínuo: Neste tipo a área do reator e a velocidade de fluxo são projetadas tais que a destruição desejada seja alcançada numa simples passagem. A velocidade de fluxo neste caso é normalmente baixa. A insolação solar varia durante o dia e portanto, a velocidade de fluxo contínuo deve ser ajustada de acordo com a variação da incidência de radiação solar. Em períodos de alta incidência solar (p.ex: próximo ao meio dia) o fluxo deverá ser aumentado para manter a concentração final desejada.



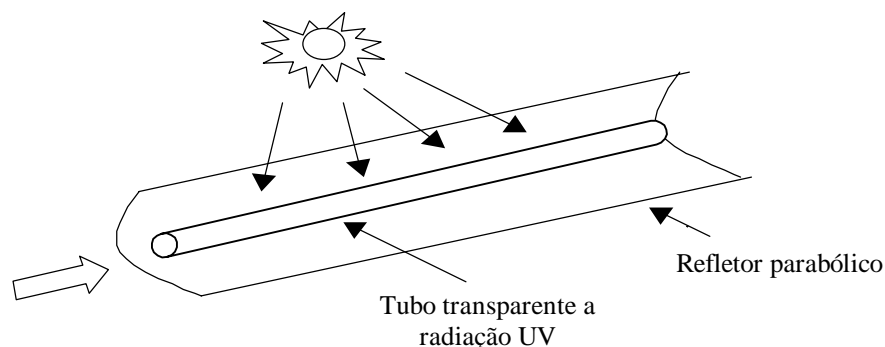
**Figura 1.** Esquema simplificado do sistema de tratamento fotocatalítico

## 2.2 – Configurações

Nos últimos anos muitos reatores fotocatalíticos foram desenvolvidos e testados. Eles se dividem em duas grandes classes principais quanto a absorção de luz: os concentrados que utilizam somente a radiação direta e os não concentrados que utilizam tanto a radiação direta como a difusa

### 2.2.1 - Reator de Calha Parabólica ( Parabolic Trough Reactor-PTR)

O Reator Concentrado de Calha Parabólica (Fig. 2), concentra os raios diretos da parte UV do espectro solar e pode ser caracterizado como um reator de fluxo de interno. Na faixa de comprimento de onda 300-400 nm ocorre a excitação do  $\text{TiO}_2$ . A intensidade de radiação direta e difusa que alcançam a superfície da terra neste comprimento de onda são quase iguais, isto significa dizer que o sistema concentrado só emprega metade da radiação disponível na região espectral especificada. Este tipo de reator foi construído e usado com bastante sucesso para desintoxicação solar nos USA em Albuquerque ( Laboratório Nacional da Sandia ) e na Califórnia ( Laboratório Livermore Lawrence ) (Pacheco et al, 1993) e na Espanha em Almería ( Plataforma Solar de Almería, PSA) (Curcó et al, 1996).

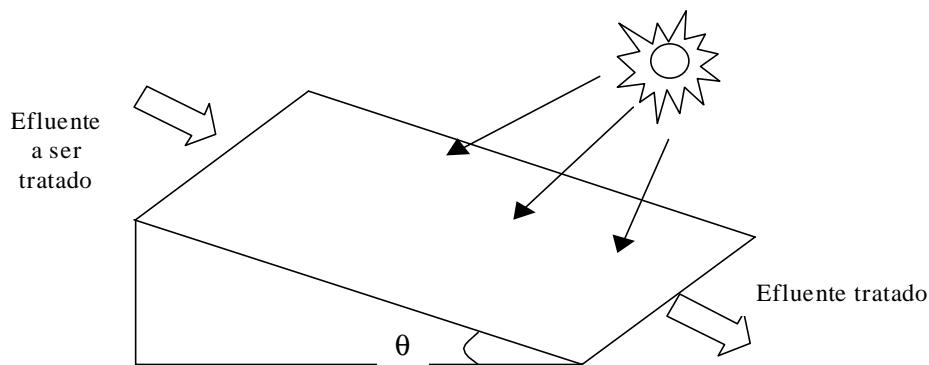


**Figura 2.** Reator de calha parabólica

### 2.2.2 - Reator de leito fixo de filme fino - (Thin-Film-Fixed-Bed-Reactor TFFBR)

A etapa de filtração para separação do fotocatalisador após a fotodegradação da solução de poluentes pode ser uma etapa difícil, considerando que o fotocatalisador é geralmente um pó bastante fino. A imobilização do fotocatalisador em um suporte estacionário apresenta-se como uma solução para este problema, onde a etapa de filtração é suprimida, simplificando o processo. O reator de leito fixo de filme fino (Fig. 3) é do tipo não concentrado, formado por uma placa impregnada com o fotocatalisador. Este tipo de configuração apresenta varias vantagens como: alta eficiência ótica, transferencia efetiva de

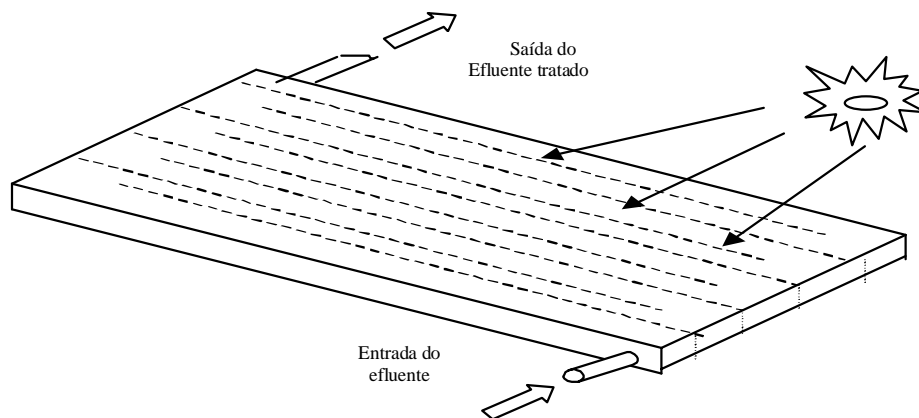
oxigênio dentro do filme líquido, não existe separação do fotocatalisador da água purificada, é de simples construção e apresenta baixo custo de investimento (Van Well et al 1997)



**Figura 3.** Reator filme fino fixo

### 2.2.3 - Reator de Dupla Chapa – (Double Skin Sheet Reator – DSSR)

Um novo tipo de reator não concentrado é o reator de dupla folha (fig. 4). Ele consiste de uma caixa estruturada transparente a radiação UV, na qual o catalisador juntamente com o efluente, formando uma suspensão circula através de bombeamento. Este tipo de reator emprega ambas as porções de radiação solar direta e difusa, mas após o processo de degradação o fotocatalisador precisa ser removido do líquido.

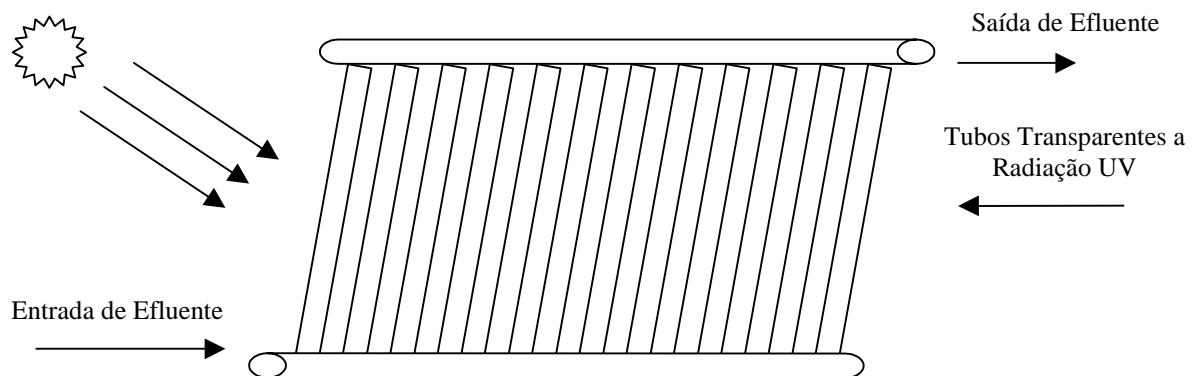


**Figura 4.** Reator de Dupla Chapa

### 2.2.4 - Reator de Fluxo Tubular - (Tubular Flow Reactor -TFR)

Outro tipo de reator não concentrado é o Reator de Fluxo Tubular (fig. 5), este reator consiste de tubos paralelos transparentes a radiação UV, conectados a cabeçotes por onde entra o efluente a ser tratado. No projeto deste tipo de reator, um fator importante deve ser levado em conta que é a relação entre o diâmetro do cabeçote e o diâmetro do tubo transparente para evitar recirculação do efluente dentro do reator, o que aumentaria

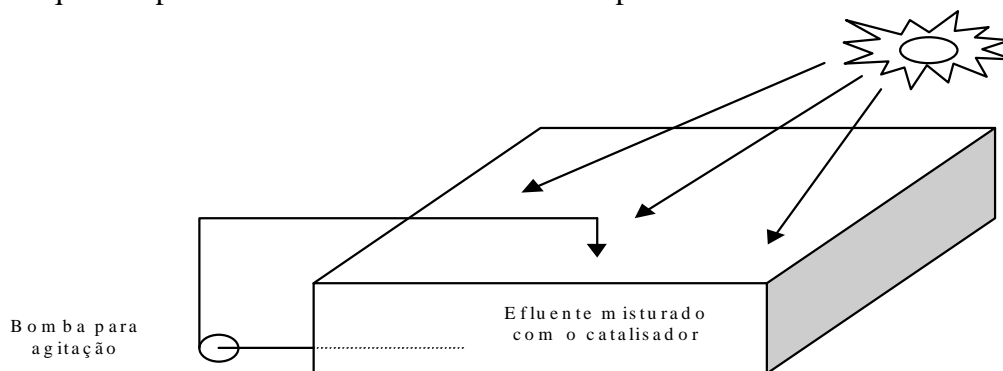
consideravelmente o tempo de exposição do efluente. O modo mais indicado de operação é o modo **slurry**.



**Figura 5.** Reator de Fluxo Tubular

### 2.2.5 - Reator Tanque (Shallow Pond Reactor - SPR)

Este tipo de reator não concentrado (fig. 6) consiste de um tanque aberto, onde o esgoto é misturado ao catalisador. Neste tipo de configuração o ar é borbulhado continuamente na água para promover a aeração e mistura. Esta configuração por ser de construção barata é indicado para indústrias, principalmente as que produzem milhões de  $m^3$  de esgoto por dia e já tem uma grande lagoa que são usadas para tratamento biológico da água. Portanto, um processo de pré ou pós tratamento pode ser empregado fazendo uso da radiação solar UV e contendo lagoas para oxidação fotocatalítica de muitos compostos orgânicos que não podem ser consumidos diretamente pelas bactérias.



**Figura 6.** Reator Tanque

## 2.3 – Fontes de Iluminação

A energia necessária para ativar o fotocatalisador ( $TiO_2$ ) é superior a 3,2 e.V, isto corresponde a radiação ultravioleta, cujo comprimento de onda é menor do que 388 nm. Basicamente qualquer fonte de luz que emita radiação neste comprimento de onda pode ser usada para promoção das reações fotocatalíticas.

Um grande numero de pesquisas tem sido desenvolvidas com o uso de luz artificial, que podem ser classificadas de três formas: Tipo irradiação interna – onde a(s) lâmpada(s) são imersa(s) dentro do fotoreator (Tinucci et al 1993; Bahnemann et al 1993; Li & Zhang, 1996). Tipo irradiação externa – onde as lâmpadas são colocadas fora do fotoreator (Anheden

et al 1996; Preis et al 1997). Tipo irradiação distribuída – onde a luz é distribuída da fonte para o reator através de defletores e outros meios (Reeves et al, 1992).

A geração artificial de fótons necessária para desintoxificação de efluentes é a mais importante fonte de custos durante a operação fotocatalítica. Com um fluxo UV próximo à superfície da terra de 20 a 30 W/m<sup>2</sup>, o Sol dispõe de 0,2 a 0,3 mol de fótons/m<sup>2</sup>.h em 300 a 400 nm disponível para o processo (Welll et al, 1997). Isto sugere usar o Sol como uma sensível fonte de luz, econômica e ecológica. Um dos primeiros grupos a utilizarem a componente UV do espectro solar para a promoção de reações fotocatalíticas foi Ahmed & Ollis (1984), vários estudos desenvolvidos por (Matthews & McEvoy, 1992; Goswami et al 1993, Giménez et al, 1997) mostraram que é possível utilizar a luz solar como fonte de radiação ultravioleta, para o processo de fotodegradação tendo em vista que de 4 a 6% da radiação solar que atinge a terra, possui este comprimento de onda. Devido a estes fatores, a utilização da radiação ultravioleta (UV) do espectro solar para dirigir a oxidação fotocatalítica ganhou popularidade nos últimos anos

### 3 – DESENVOLVIMENTO DE PROJETOS

Ao contrario do que possa parecer, o procedimento para projetar um sistema de desintoxificação fotocatalítico solar é bastante complexo, pois muitas variáveis interferem diretamente no processo como: seleção do reator, configuração (série ou paralelo), modo operacional (slurry ou matriz fixa), intensidade de radiação, carga de catalisador, velocidade de fluxo, controle de pH.

Basicamente o projeto de um sistema de desintoxificação solar segue os seguintes passos:

1 - Determinação experimental em laboratório do valor de  $k_0$  que é a constante de velocidade de reação ( $s^{-1}$ ) para cada um dos componentes presentes no efluente. Utiliza-se no projeto o menor valor encontrado.

2 - Correção do valor da constante de velocidade de reação, uma vez que a intensidade de radiação UV não é constante durante o dia e não pode ser controlada. Goswami (1995) mostra que a constante de velocidade deve ser corrigida para os vários tipos de configurações através de correlações apropriadas,

$$\frac{k}{k_0} = a \cdot \left[ \frac{I}{I_0} \right]^x, \quad (1)$$

a eq.1 vale para reatores concentrados do tipo PTR, e não concentrados TFR e DSSR, onde 'a' é uma constante dada pela razão entre a área exposta a radiação (m<sup>2</sup>) e o volume do reator (m<sup>3</sup>) e 'x' é um expoente de intensidade de radiação corrigido,  $k$  é a constante de velocidade ( $s^{-1}$ ) corrigida,  $I$  é a intensidade de radiação local (W/m<sup>2</sup>) e  $I_0$  a intensidade de radiação experimental (W/m<sup>2</sup>).

$$\frac{k}{k_0} = a \left( \frac{I}{I_0} \right) \left( \frac{\delta}{\delta_0} \right), \quad (2)$$

a eq. 2 acima é valida para reatores não concentrados do tipo TFFBR, onde  $\delta$  representa a espessura do filme (mm),

$$\frac{k}{k_0} = m \left[ \frac{I(A/V)}{I_0(A/V)_0} \right]^n \quad (3)$$

a eq. 3 é válida para reatores do tipo SPR, onde  $m$  e  $n$  são determinados experimentalmente.

3 - O próximo passo é determinar o tempo de residência necessário para exposição, este parâmetro é bastante influenciado pela ordem da cinética a considerando como modelo de primeira ordem temos

$$t = \frac{\ln\left(\frac{C_i}{C_f}\right)}{k} \quad (4)$$

onde:  $C_f$  é a concentração final do contaminante (mg/l),  $C_i$  é a concentração inicial (mg/l).

4 - Com base em todas estas informações, deve-se calcular a área de exposição necessária para que se alcance um determinado nível de degradação estabelecido no início do projeto

#### 4 – CONCLUSÕES

O uso da desinfecção e desintoxicação fotocatalítico solar é um método muito promissor para o tratamento de efluentes industriais e domésticos, principalmente pelo Sol ser uma fonte de energia barata e ecologicamente correta. A implantação de processos fotocatalíticos de efluentes em escala industrial ainda é um grande problema, visto que a engenharia do processo ainda encontra-se pouco explorada. O desenvolvimento e validação de modelos matemáticos que permitam simular fotoreatores, será uma importante contribuição no projeto destas unidades no grande desafio a ser vencido que é a mudança de escala de laboratório para a escala industrial.

A viabilidade econômica para implantação de um sistema fotocatalítico solar esta relacionado diretamente ao rigor da legislação ambiental vigente.

#### 8 - BIBLIOGRAFIA

- Ahmed, S., and Ollis, D. F., 1984, " Solar Photoassisted Catalytic Decom Positive of the Chlorinated Hydrocarbons Trichloroethylene and Trichloromethane," Solar Energy, Vol. 32, No. 5 , pp. 597-601.
- Alberici, R. M., 1992, " Fotodegradação de Fenol e Fenóis Clorados Catalizada por Dióxido de Titânio" Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil, 91p.
- Anheden, M., Goswami, D. Y., and Svedberg, G., 1996, " Photocatalytic Treatment of Wastewater From 5-Fluorouracil Manufacturing," Journal of Solar Energy Engineering, Vol. 118, pp. 2 -8.
- Bahnemann, D. W., Bockelmann, D., Goslich, R., Hilgendorff, M., and Weichgrebe, D., 1993, " Photocatalytic Detoxification: Novel Catalysts, Mechanisms and Solar Applications," In: Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H. (eds), Elsevier, Amsterdam, pp. 301 - 319.

- Curc6, D., Malato, S., Blanco, J., and Gim6nez, J., 1996, "Photocatalysis and Radiation Absorption in a Solar Plant," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 44, pp. 199-217
- Fujishima, A., Honda, K., 1972, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, Vol. 238, pp. 37-38.
- Gim6nez, J., Curc6, D., and Marco, P., 1997, "Reactor Modeling In the Photocatalytic Oxidation of Wastewater," *Water Science and Technology*, Vol. 35, No. 4, pp. 207-213.
- Goswami, D. Y., 1995, "Engineering o Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes," *Advances in Solar Energy*, K. W. Bo6r, Ed., Vol. 10, American Solar Energy Society, Boulder, CO, pp. 165-209.
- Goswami, D. Y., Klausner, J., Mathur, D. G., Martin, A., Schanze, K., Wyness, P., Turchi, C., and Marchand, E., 1993, " Solar photocatalytic Treatment of Groundwater at Tyndall AFB: Field Test Results," proceedings of the 1993 Annual Conference American solar Energy Society, washington, D.C. April, pp. 235-239.
- Goswami, D. Y., Trivedi, D. M., and Block, S. S., 1997, "Photocatalytic Desinfection of Indoor Air," *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 119, pp. 92 -96.
- Li, X. Z., and Zhang, M., 1996, " Decolorization and Biodegradability of Dyeing Wastewater Treated by a TiO<sub>2</sub>-Sensitized Photo-oxidation Process," *Water Science and Technology*, Vol. 34, No. 9, pp. 49-55.
- Matthews, R. W., 1987, " Solar-lectric water purification using photocatalytic oxidation with TiO<sub>2</sub> as a stationary phase," *Solar Energy*, Vol. 39, pp. 405-413.
- Matthews, R. W., and McEvoy, S. R., 1992, " Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand and Photocatalysis," *Solar Energy*, Vol. 49, No. 6, pp. 507 - 513.
- Nogueira, R. F. P., 1995, " Fotodestrui76o de compostos Potencialmente T6xicos Utilizando TiO<sub>2</sub> e Luz Solar, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, campinas, S6o Paulo, Brasil, 87p.
- Pacheco, J. E., Mehos, M., Turchi, C., and Link, H., 1993, "Operation of a Solar Photocatalytic Water Treatment System at a Superfund Site," In: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H. (eds), Elsevier, Amsterdam, pp. 547-556.
- Preis, S., Krichevskaya, M., and Kharchenko, A., 1997, "Photocatalytic Oxidation of Aromatic Aminocompounds in Aqueous Solutions and Groundwater From Abandoned Military Bases," *Water Science and Technology*, Vol. 35, No. 4, pp. 265-272.
- Reeves, R., Ohlhausen, R., Sloan, D., Pamplin, K., Scoggins, T., Clark, C., Hutchinson, B., and Green, D., 1992, " Photocatalytic Destruction of Organic Dyes in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions Using Concentrated Simulated and Natural Solar Energy," *Solar Energy*, Vol. 48, No. 6, pp. 413-420.
- Serpone, N., Borgarello, E., Harris, R., Cahill, P., and Bargarello, M., 1986, " Photocatalysis over TiO<sub>2</sub> supported on a glass substrate," *Solar Energy Materials*, Vol. 14, pp. 121-127.
- Tinucci, L., Borgarello, C, Minero, C., and Pelizzetti, E., 1993, " Treatment of Industrial Wastewaters by Photocatalytic Oxidation on TiO<sub>2</sub>," In: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H. (eds), Elsevier, Amsterdam, pp. 585-594.
- Van Well, M., Dillert, R. H. G., Bahnemann, D. W., Benz, V. W., and Mueller, M. A., 1997, " A Novel Nonconcentrating Reactor for Solar Water Detoxification," *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 116, pp. 2 - 7.