



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO MULTIDISCIPLINAR DE ANGICOS
CURSO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: UMA REVISÃO

ANGICOS

2022

ANNY BEATRIZ BARBOSA DANTAS

PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: UMA REVISÃO

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Profa. Dra. Lidiane Alves de Moraes.

ANGICOS

2022

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Bibliotecas
da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D192p Dantas, Anny Beatriz Barbosa.
Princípios da fotocatalise heterogênea: uma
revisão / Anny Beatriz Barbosa Dantas. - 2022.
29 f. : il.

Orientadora: Lidianne Alves de Moraes .
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-Árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2022.

1. processos oxidativos avançados . 2.
fotocatalise heterogênea . 3. fotocatalisador .
I. Moraes , Lidianne Alves de, orient. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Biblioteca Campus Angicos
Bibliotecário: Helder Romero Maia Duarte
CRB: 15/673

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

ANNY BEATRIZ BARBOSA DANTAS

PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: UMA REVISÃO

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Defendida em: 26 /11/2022.

BANCA EXAMINADORA

Lidiane Alves de Moraes, Profa. Dra. (UFERSA)
Presidente

Francisco Souto de Sousa Júnior, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

Taís Cristine de Moura Dantas, Dra. (CETENE)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, Ana Claudia e Gilvan Dantas, por sempre me motivarem a buscar o meu melhor, me apoiarem em todas as minhas decisões, por não medir esforços para minha formação e por todo apoio financeiro ao longo do curso.

Agradeço a minha tia, Leoneide, por todo carinho, por ser uma das pessoas primordiais na minha vida pessoal, profissional e acadêmica, por não medir esforços para me ajudar.

Agradeço ao meu namorado, Randson, por ter me incentivado sempre a dar o meu melhor, pelos puxões de orelhas para terminar este trabalho, e por segurar minha mão nos momentos mais difíceis.

Agradeço a todos os amigos que conquistei ao longo dessa jornada acadêmica, Almira, Gabriel, Jadson, Lauane, Luiza, Paulo Vitor e Suzana por fazer esses anos serem mais leves e divertidos, pelo acolhimento, companheirismo e amizade.

Agradeço a minha orientadora, Prof. Dr. Lidianne Alves de Moraes, pela infinita dedicação, motivação, paciência, amizade. Enfim, sem a sua ajuda concluir este trabalho não seria possível.

Por fim, agradeço a Deus pelo discernimento e pela força de ter chegado até aqui.

“Na vida, não há nada a temer, mas a
entender”.

Marie Curie

RESUMO

Dentre os diferentes tipos de poluição, os efluentes gerados pelas atividades industriais se tornou uma das grandes preocupações dos últimos anos. Em virtude disso, surgiu o método Processos Oxidativos Avançados (POA's), que tem como objetivo remover os contaminantes provenientes das atividades poluentes. Esse processo apresenta a possibilidade de mineralizar os poluentes, convertendo em dióxido de carbono e água envolvendo espécies altamente oxidantes. Devido às suas reações de oxirredução, a fotocatalise heterogênea é um processo que se destacou entre as POA's, usando um semicondutor irradiado por luz ultravioleta ou visível, tornando possível a decomposição desses contaminantes. Mediante o exposto, notou-se que o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2), tornou-se um dos mais utilizados no processo fotocatalítico por apresentar fotoestabilidade, eficiência, insolubilidade em água, baixo custo. A fim de melhorar a eficiência do processo, utiliza-se os reatores fotocatalíticos, para uma possível degradação parcial ou total dos contaminantes, esses reatores necessitam de uma fonte de luz, tais como: fonte artificial ou fonte natural. O presente trabalho é uma revisão que aborda os princípios da fotocatalise heterogênea

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados; fotocatalise heterogênea; fotocatalisador.

ABSTRACT

Among the different types of pollution, effluents generated by industrial activities have become a major concern in recent years. As a result, the Advanced Oxidative Processes (AOP's) method has emerged, which aims to remove contaminants from polluting activities. This process presents the possibility of mineralizing the pollutants, converting them into carbon dioxide and water involving highly oxidizing species. Due to its redox reactions, heterogeneous photocatalysis is a process that stood out among AOP's, using a semiconductor irradiated by ultraviolet or visible light, making possible the decomposition of these contaminants. By the above, it was noted that the semiconductor titanium dioxide (TiO₂) has become one of the most used in the photocatalytic process due to its photostability, efficiency, insolubility in water, and low cost. In order to improve the efficiency of the process, photocatalytic reactors are used, for a possible partial or total degradation of the contaminants, these reactors need a source of light, such as: artificial source or natural source. The present study is a review which addresses the principles of heterogeneous photocatalysis.

Keywords: Advanced Oxidation Processes; heterogeneous photocatalysis; photocatalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes.....	17
Figura 2: Esquema da fotoativação de um semicondutor	18
Figura 3: Algumas características do radical hidroxila.....	19
Figura 4: Estruturas cristalinas do TiO ₂ : Rutilo (A), Anatase (B) e (C) Bruquita	20
Figura 5: Reator anular.....	22
Figura 6: Detalhe do Reator Fotocatalítico de Arraste modelado em 3D	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos principais Processos Oxidativos Avançados	16
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Bandas de Condução
BV	Bandas de Valência
OH ⁻	Hidroxila
POA	Processo Oxidativo Avançado
SC	Semicondutor
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

L	Comprimento do Reator
%	Porcentagem

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	15
3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	16
3.2.1 Vantagens e Desvantagens da Fotocatálise Heterogênea.....	19
3.2.2 Principais Fotocatalisadores.....	20
3.2.3 Reatores Fotocatalíticos.....	21
3.3 APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.....	23
3.3.1 Aplicação da fotocatalise heterogênea à remoção de corantes	24
3.3.2 Aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de borra de petróleo	24
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	26
REFERÊNCIAS	27

1 INTRODUÇÃO

A poluição é denominada como qualquer mutação que possa interferir na característica de um ambiente, por meio de mudanças químicas, físicas, visual ou sonora que por ventura venha prejudicar a saúde e o bem-estar de qualquer ser vivo. Exemplos como poluição atmosférica, poluição do solo e poluição hídrica, são originados dos rejeitos de industriais, esgoto domésticos não tratados, agrotóxicos de lavouras dentre outros. A maior preocupação é o destino final desses resíduos, pois uma grande maioria vai para reservatórios naturais, além de que muitos desses compostos podem apresentar características tóxicas e cancerígenas (LEAL et al., 2004).

Existem diferentes poluentes que são provenientes de atividades industriais, tais como: metalúrgica, refinarias de petróleo, plástica, química, têxtil e outras. (OLIVEIRA, 2011). Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresente uma maior eficiência no tratamento de efluentes os Processos Oxidativos Avançados surgem como uma alternativa por apresentar alta eficiência, pois transformam a grande maioria dos contaminantes inorgânicos e orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxil (MORAIS, 2016). Dentre os POA's a fotocatalise tem se mostrado eficiente na remoção de contaminantes presentes em matrizes aquosas.

A fotocatalise heterogênea tem sido utilizada para degradar várias classes de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos. Na classe dos orgânicos podemos citar os alcanos, haloalcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alcenos, haloalcenos, aromáticos, haloaromáticos, fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas e corantes (MILLS et al., 1993).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal deste trabalho é revisar os princípios da fotocatalise heterogênea e suas aplicações.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Compreender os Processos Oxidativos Avançados,
- Compreender os princípio da fotocatalise heterogênea, bem como suas vantagens e desvantagens.
- Estudos a utilização dos principais fotocatalisadores
- Verificar a utilização dos reatores fotocatalíticos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

A utilização de oxidantes para tratamento e desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfetante foi feito por De Meritens em 1886. Entretanto, somente em 1973, no primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, que foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”. Neste trabalho era utilizada a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. No ano de 1972, outros pesquisadores descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ et al 2001).

Diante disso, pesquisas sobre os processos dessa tecnologia avançada de descontaminação ganhou destaque por apresentar como principal vantagem a capacidade de degradar a substância tóxica (BOLTON et al., 1995), devido à geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) e por causa do processo não adicionar toxicidade aos efluentes durante seu tratamento (MORAIS, 2013). Entretanto, a metodologia apresenta algumas desvantagens, como: custo alto de operação devido ao uso de reagentes e/ou energia elétrica. Outro exemplo é a tecnologia emergente do processo em larga escala, porém ainda são necessárias muitas pesquisas para que de fato este processo possa ocorrer em alta escala.

Nos processos de oxidação, o oxidante mais utilizado é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que é o reagente responsável pela geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), esse radical apresenta um diferencial principalmente em relação a questões ambientais, devido ao seu subproduto ser água (SPINACÉ, 1995).

Os POA'S podem ser classificados em dois grupos: os que envolvem reações homogêneas, usando H_2O_2 , O_3 e/ou luz UV, e os que envolvem reações heterogêneas, usando catalisadores. Os catalisadores heterogêneos usados na oxidação catalítica em meio aquoso podem ser classificados em: óxidos de metais de transição, metais nobres suportados e, sais de metais e seus compostos. Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semicondutores, geralmente na forma sólida, formando um sistema de mais de uma fase. (TERAN, 2014). Na tabela 1, é apresentado uma designação dos principais Processos Oxidativos Avançados.

Tabela 1: Classificação dos principais Processos Oxidativos Avançados

POAs sem irradiação		POAs com irradiação	
Processo	Faz uso de:	Processo	Faz uso de:
Ozonólise	O ₃	Fotólise	H ₂ O ₂ e UV
Fenton	H ₂ O ₂ e FeSO ₄	Fotocatálise	Catalisador e $\text{h}\nu$
Eletrólise	eletrodo e corrente elétrica	Foto-Fenton	H ₂ O ₂ e FeSO ₄ e $\text{h}\nu$
Sonólise	aparelho de ultrassom		

Fonte: Pinto et al. (2014)

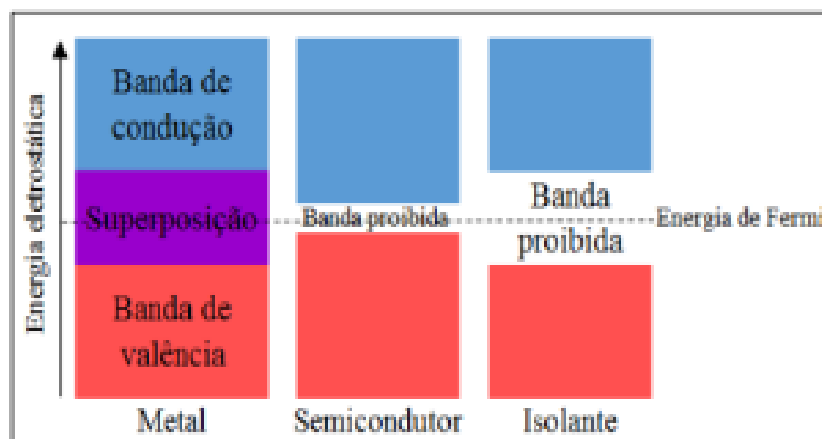
Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatalise tem sido alvo de vários estudos aplicados à degradação de efluentes e tem mostrado bons resultados na remoção de contaminantes presentes em matrizes aquosas.

3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise pode ser classificada em dois grupos, onde cada um depende da fase do catalisador. Quando o catalisador está na mesma fase que o substrato, em geral em solução, o processo é nomeado de processo homogêneo; quando estão em fases diferentes, na maioria das vezes catalisador sólido e substrato líquido ou gasoso, a fotocatalise é chamada de heterogênea (MANDUCA, 2018).

A fotocatalise heterogênea surgiu na década de 1970, a partir de pesquisas com células Fotoeletroquímicas, com o objetivo de produção de combustíveis visando a transformação da energia solar em química (NOGUEIRA; JARDIM, 1997). Seu princípio se baseia na utilização de um semicondutor (SC) capaz de ser excitado por meio de luz artificial ou solar, por exemplo, lâmpadas UVA, e fluorescente. A absorção do fóton com energia superior à energia de “band gap”, resulta em elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e isso gera elétrons na banda de condução e uma lacuna na banda de valência. (NOGUEIRA; JARDIM, 1997, MORAIS, 2016). Em outras palavras, a “band gap” é a região onde as reações químicas acontecem e a região de energia entre as bandas na qual não há estados eletrônicos considerado “permitido”, onde por sua vez, o intervalo entre elas é chamado de banda de energia proibida. Além disso, existe uma de maior energia (BC) e uma de menor (BV) energia entre elas. A Figura 1 está representado um esquema com a diferença das bandas de energia dos condutores, semicondutores e isolantes.

Figura 1: Representação das bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes

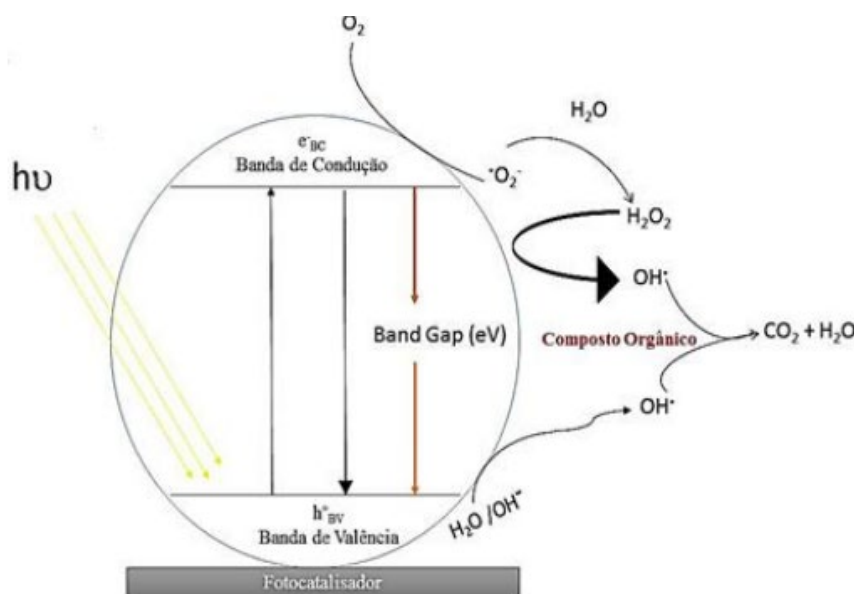


Fonte: CORREIA, DANTAS e ANDRADE (2017)

A forma de gerar o par lacuna/elétron é via irradiação por luz com comprimento de onda. A maioria dos semicondutores são constituídos por sólidos, assim suas cargas do par elétron/ lacuna podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores (MARQUES, STUMBO, CANELA, 2017).

Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo saturado, porém vai depender do semicondutor. O potencial gerado pelas lacunas entre a banda de valência e a banda de condução é o responsável pela geração dos radicais hidroxil a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (SILVA, 2012). No entanto, a eficiência do processo fotocatalítico depende da concorrência entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinar o par elétron/lacuna (NOGUEIRA; JARDIM, 1998) como apresentado na figura 2.

Figura 2: Esquema da fotoativação de um semicondutor



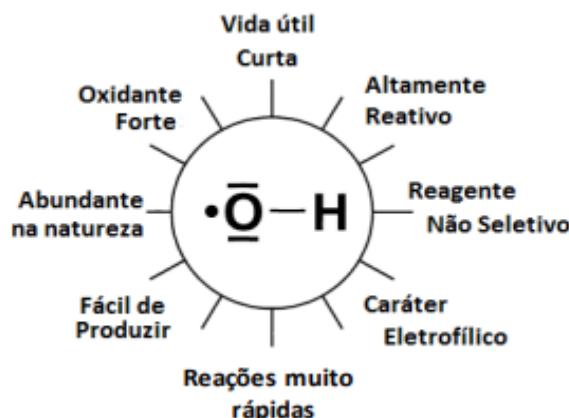
Fonte: Adaptado de Zheng (2013)

O comportamento fotocatalítico pode ser compreendido por dois possíveis mecanismos de fotodegradação, o mecanismo direto ou indireto ambos capazes de oxidar substâncias nocivas até sua completa ou parcial degradação. No processo direto ocorre a transferência de carga diretamente do fotocatalisador para a molécula do poluente, em virtude de sua adsorção na superfície através do aprisionamento do buraco. Enquanto, no processo indireto, as cargas são transferidas para o meio, gerando espécies, como ($\bullet\text{O}_2^-$, H_2O_2 e $\bullet\text{OH}$) que reagem posteriormente com a molécula de interesse (HONORIO, 2018).

O radical hidroxila apresenta o segundo maior potencial redox (2,80 V) conhecido, vale ressaltar que esse potencial seria a temperatura de 25 °C. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Na fotocatalise heterogênea, o oxigênio apresenta-se como importante constituinte para a reação. Os radicais hidroxil e radicais superóxidos são as espécies oxidantes primárias no processo de oxidação fotocatalítica (SAUER, 2002).

Esses radicais peroxila iniciam reações de degradação oxidativas produzindo compostos intermediários e finais, podendo chegar a CO_2 e água (RIBEIRO, 2009). Na figura 3 são apresentadas algumas vantagens do radical hidroxil.

Figura 3: Algumas características do radical hidroxila



Fonte: Oppenländer (2003)

De acordo com Nogueira e Jardim (1998), algumas classes de compostos passíveis de degradação por fotocatalise são alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes. Além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como HCN e H₂S também são passíveis de fotooxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais.

Ahmed e colaboradores (2011) destacam que a fotoatividade de um catalisador depende de alguns parâmetros como: radiação, massa do catalisador, área específica, band gap, porosidade, distribuição do tamanho de partículas e outros.

3.2.1 Vantagens e Desvantagens da Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais que incluem (RODRIGUES, 2007):

- I. Ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados;
- II. Possibilidade da não utilização de receptores adicionais de elétrons;
- III. Reuso do catalisador ou uso do mesmo imobilizado;
- IV. Emprego da radiação solar como fonte de luz para ativar o catalisador.

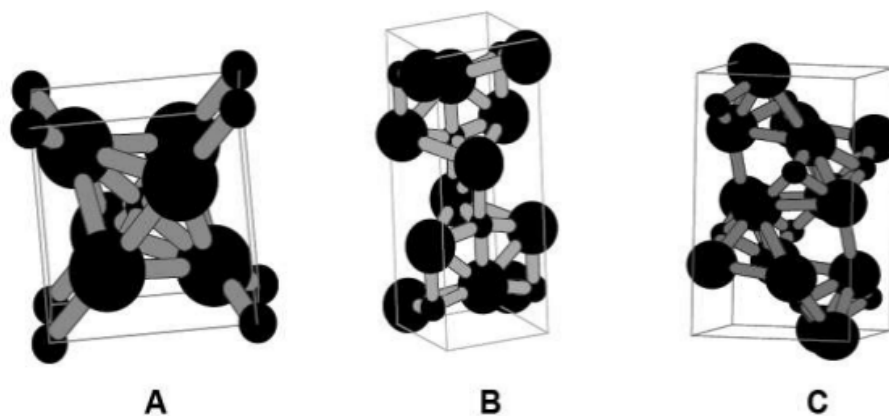
O principal problema para a implantação industrial dos processos fotocatalíticos para tratamento de efluentes é a necessidade de otimização de reatores em escala industrial por causa da separação do fotocatalisador do meio reacional. (DAVIS e HUANG 1999; ZANROSSO, 2020)

3.2.2 Principais Fotocatalisadores

De acordo com Nogueira, Jardim (1998) existe diversos semicondutores capazes de gerar $\text{OH}\cdot$, porém o dióxido de titânio na fase anatase (TiO_2) é o mais utilizado e ativo, por apresentar fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo, fácil disponibilidade em ser reproduzida, valor de band gap (3,2 eV), alta capacidade oxidação, não toxicidade, resistência a corrosão, elevada estabilidade biológica e química (DUNLOP et al., 2002; ZHENG et al., 2013).

Do ponto de vista estrutural, o dióxido de titânio pode existir nas formas cristalinas anatase, rutilo e bruquita (WANG et al., 2007), e aproximadamente 95 % de sua extração é distribuída na forma de óxidos. Dentre as fases conhecidas, a fase anatase é considerada a fase mais ativa (KABRA et al., 2004); o rutilo é classificado como a mais estável termodinamicamente e mais comumente encontrada na forma mineral. Quanto ao sistema cristalino, rutilo e anatase são fases classificadas como tetragonais, enquanto a fase bruquita é classificada como ortorrômbica (ARMOA, 2007). A Figura 4 mostra a célula unitária dos cristais do TiO_2 nas estruturas anatase, rutilo e bruquita.

Figura 4: Estruturas cristalinas do TiO_2 : Rutilo (A), Anatase (B) e (C) Bruquita



Fonte: Collazzo (2009)

O dióxido de titânio apresenta propriedades como alta resistência mecânica e baixa temperatura de sinterização, propriedades ópticas, mostrando-se industrial e tecnologicamente importante. Acredita-se que estas características são devidas ao efeito causado pelo elevado valor da razão superfície/volume, o que pressupõe um excesso de átomos na superfície do material em relação a seu volume estendido, diminuindo a quantidade de energia necessária à superfície para participar de transformações físico-químicas (ARMOA, 2007; MORAIS, 2010).

De acordo com Mourão e Mendonça (2009), existem dois problemas principais para a aplicação em larga escala do TiO_2 como fotocatalisador:

- I. O TiO_2 somente é ativado sob irradiação UV, não podendo ser excitado utilizando-se radiação na região do visível. Sendo o uso da radiação solar pouco eficiente no processo, visto que ela possui somente uma pequena fração (5%) de radiação UV.
- II. A recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco) que diminui a eficiência do processo fotocatalítico. Assim como a incorporação de alguns metais (Ag, Pt, Pd e outros) à estrutura do semicondutor que tem se mostrado eficiente no aumento da sua fotoatividade.

Apesar do dióxido de titânio (TiO_2) ser o fotocatalisador mais utilizado na degradação de poluentes (OCHUMA et al., 2007; AHMED et al., 2011), diversos estudos têm avaliado o desempenho de outros semicondutores na reação fotocatalítica, tais como: Fe_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , Nb_2O_5 , etc. (HAYAT et al., 2011; SEGURA et al., 2012; McMANAMON et al., 2011; IGLESIAS et al., 2010; FERNANDEZ et al., 2005; ESTEVES et al., 2008; MORAIS, 2016).

3.2.3 Reatores Fotocatalíticos

De acordo com Ribeiro (2009) os processos fotoquímicos necessitam de uma fonte de luz, que pode ser gerada de duas maneiras principais:

1. Por fontes artificiais (por exemplo, lâmpadas UV).
2. Por fonte natural (luz solar).

A geometria de um reator é de fundamental importância nas reações fotocatalíticas, em função da distribuição da radiação. Existe alguns fatores que influenciam diretamente na atividade de um reator fotocatalíticos, como: distância entre a fonte de radiação e a superfície onde ocorre a absorção; material do reator e a fonte de energia.

Existem diversos tipos de fontes de luz que podem ser utilizadas nos reatores fotoquímicos com irradiação artificial. Essas fontes apresentam diferentes tipos de emissão e potência. Foi adotada então, as principais fontes artificiais geradoras de luminosidade que são: lâmpadas arco, lâmpadas incandescentes, lâmpadas e tubos fluorescentes e lasers (RIBEIRO, 2009).

De acordo com Lima et al (2000), nas últimas décadas vêm sendo estudados e desenvolvidos vários modelos e configurações de reatores fotocatalíticos para fins específicos de destruição de poluentes. Os reatores utilizam um fotocatalisador em suspensão que é

chamado *slurry* ou imobilizado em algum suporte, e podem operar em batelada ou de forma contínua, em paralelo ou em série. Outra característica importante é que esse sistema pode ser aplicado tanto em fase gasosa ou líquida.

Nesse processo, o fotocatalisador em suspensão é misturado com o efluente, porém no final do processo as partículas devem ser separadas através de filtração. Esse processo possui os seguintes modos de operação:

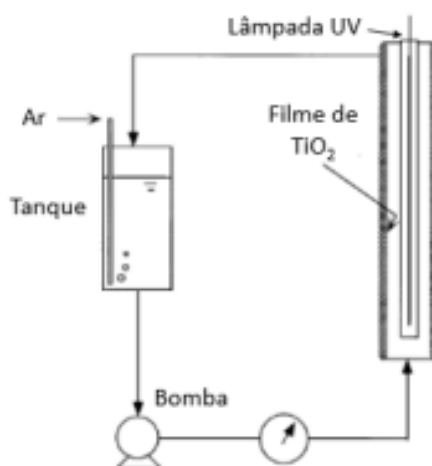
I. Batelada: Onde o efluente é armazenado no tanque e reprocessado constantemente para o reator até que a destruição do poluente seja alcançada. A operação deste modo requer um ou mais tanques de estocagem. Se o grau de destruição da água contaminada não for alcançado em um dia, o sistema é operado no dia seguinte até o grau de destruição seja obtido.

II. Única passagem modo contínuo: Neste tipo a velocidade do fluxo e área do reator foram projetadas para que a destruição desejada seja almejada em uma passagem simples. A velocidade de fluxo neste caso é normalmente baixa.

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 tendo como exemplo próximo ao meio dia o fluxo deverá ser aumentado para manter a concentração final desejada.

Segundo Balestrin (2021), nas últimas décadas alguns reatores foram mais estudados para o tratamento de água. Dentre eles pode-se citar o reator anular apresentado na figura 5, que foi o mais retratado devido ao seu aproveitamento da radiação UV e se tornou o mais utilizado. O reator anular é definido basicamente por dois tubos concêntricos que formam uma região anular de escoamento. O tubo interno é de quartzo e acomoda a lâmpada, e o externo é a carcaça do equipamento. A entrada e a saída podem ser tanto axial quanto tangencial.

Figura 5: Reator anular



Fonte: Balestrin (2021)

Matsumoto (2019), em seu estudo de reator fotocatalítico para tratamento de gases contaminados com compostos orgânicos voláteis, utilizou em seu experimento um reator composto externamente por um tubo de vidro borossilicato, chamado de reator de arraste. Esse reator possui 860 mm de comprimento (L) e diâmetro interno (ϕi) de 50 mm. Internamente, contém um invólucro interno construído em quartzo de alta pureza com diâmetro externo (ϕe) de 30 mm, onde a lâmpada UV-C monocromática posicionada no centro. O gás contendo o contaminante será alimentado pela parte inferior, onde está instalado um distribuidor de gás, constituído por uma placa porosa de vidro sinterizado. A parte superior está conectada a tubos que direcionam o fluxo gasoso ao ciclone e ao retorno de sólidos. A figura 6 apresenta o reator Fotocatalítico de Arraste.

Figura 6: Detalhe do Reator Fotocatalítico de Arraste modelado em 3D



Fonte: MATSUMOTO (2019)

A condição de regime permanente é definida a partir das análises de amostras consecutivas da saída do reator, três medidas na entrada e três medidas na saída eram obtidas de forma a obter uma conversão média em um estado estacionário e assegurando uma reprodutibilidade do experimento (MATSUMOTO, 2019).

3.3 APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

A fotocatalise heterogênea pode ser aplicada em diversas áreas na degradação de contaminantes. Nesse trabalho de revisão será citado algumas áreas de aplicação desse processo fotocatalítico.

3.3.1 Aplicação da fotocatalise heterogênea à remoção de corantes

Os efluentes industriais que contêm corantes, quando é colocado na presença de água, não permitem que a luz solar entre em contato com suas partículas e com isso diminui a fotossíntese, além de que muitos deles apresentam características tóxicas e cancerígenas. (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006).

Sousa (2016), em sua pesquisa sobre degradação de corante Tartrazina utilizou um reator constituído por um tubo PVC fechado em suas extremidades, com duas lâmpadas tubulares de 15W de potência como fonte de radiação ultravioleta, utilizando TiO_2 como fotocatalisador e peróxido de hidrogênio como oxidante. Os experimentos foram conduzidos mantendo-se a temperatura ambiente em 25 °C. Foi realizado inicialmente os testes de fotólise, na qual observou-se um descolorimento de 72% da solução em duas horas de reação. Nos testes na presença do $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ obteve um aumento de eficiência em 11 % no processo.

Saquib et al. (2008), em suas pesquisas para a degradação dos corantes Fast Green FCF (também chamado FD&C Green 3) e Patent Blue VF, nas concentrações de 0,031 mmol L⁻¹ e 0,125 mmol L⁻¹, respectivamente; foi utilizada fotocatalise heterogênea com o TiO_2 como fotocatalisador (concentração 1,0 g L⁻¹). Obteve-se 87–93% de degradação dos corantes em 80 minutos de irradiação, enquanto que com a utilização apenas do TiO_2 , sem irradiação ultravioleta, não se obteve descolorimento. Esse fato mostra que o semicondutor tem participação essencial na fotocatalise.

3.3.2 Aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de borra de petróleo

No trabalho de Rocha et al. (2007) foi usado um reator de luz branca para o processo de descontaminação da borra de petróleo, utilizando uma amostra de 300 mg. A borra foi quantificada por meio do pH e metais, e a determinação de COT consiste em oxidar o carbono orgânico do solo pelo dicromato de potássio em meio.

Para avaliar a eficiência do processo, o planejamento experimental foi elaborado e as variáveis: tempo, concentração da H_2O_2 e quantidades de dióxido de titânio foram estudadas, utilizando como “resposta” a degradação de contaminantes na borra de petróleo. As comparações das determinações de Carbono Orgânico Total (COT), antes e após a fotodegradação, permitiram obter-se a eficiência do processo. Ao longo do estudo foi observado que o percentual do contaminante variou entre 70,13% e 85,70%. Dessa forma, o método de

fotocatálise heterogênea é uma técnica viável para o tratamento da borra de petróleo. (ROCHA, O., SILVA, R, et al 2007).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em suma, os trabalhos expostos nesta revisão, apresenta os Processos Oxidativos Avançados (POA) como um processo que traz resultados eficientes e de alto limpeza, pois tem como principal vantagem a degradação de substâncias tóxica. Assim, dentre as POA's a fotocatalise heterogênea utilizando o semicondutor dióxido de titânio se mostrou eficaz na degradação de contaminantes provenientes das atividades poluente a partir do uso de reatores fotocatalíticos, apresentando diversas vantagens como: radiação solar como fonte de luz para ativar o catalisador, reutilização do mesmo catalisador e outros. Embora exista vários fotocatalisadores, tais como: Fe_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , o TiO_2 é o mais utilizado.

REFERÊNCIAS

- AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB; M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 311-330, 2011.
- ARMOA, M. H. Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO₂, de nanocompósitos metal/TiO₂ e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membrana fotocatalítico. 2007. 153f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara – SP, 2007.
- BALESTRIN, E. Projeto de reator fotocatalítico para degradação de poluentes hídricos assistido por cfd e experimentação. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia. 2021.
- BOLTON, J. R., BIRCHER, K. J., TUMAS, W., TOLMAN, C. A. Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes. **J. Advan. Oxidat. Technol**, v. 2, p. 1-11, 1995.
- COLLAZZO, G. C. Síntese e Caracterização de Nanocristais de TiO₂ Via Processo Hidrotérmico e Sua Atividade na Fotodegradação de um Corante da Indústria Coureira. 2009. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2009.
- CORREIA, E. S.; DANTAS, J. M.; ANDRADE, J. E. Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia. Disponível em www.scienciaplena.org.br. v.13, n. 01, 2017.
- DAVIS, A. P., e HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process in a completely mixed batch reactor. **Water Research**, v. 33, n. 10, p. 2315-2328, 1999
- DUNLOP, P. S. M.; BYRNE, J. A.; MANGA, N.; EGGINS, B. R. The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 148, n. 1-3, p. 355- 363, 2002.
- ESTEVES, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONÇALVES, M.; ANASTACIO, A. S.; CARVALHO, H. W. P. New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 330-332, 2008.
- FERNÁNDEZ, P.; BLANCO, J.; SICHEL, C.; MALATO, S. Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. **Catalysis Today**. v. 101, p. 345-352, 2005.
- GÁVEZ, J.B.; Rodríguez, S.M., Gasca, C.A.E.; Bandala, E.R.; Gelover, S.; Leal, T. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, 2001.

HAYAT, K; GONDAL, M. A.; KHALED, M. M.; AHMED, S.; SHEMSI, A. M. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. *Applied Catalysis A: General*, v. 393, p. 122–129, 2011.

HONORIO, L. M. C. **Propriedades fotocatalíticas de SrSnO_3 e derivados**: Eficiência na degradação de corantes, otimização nos parâmetros de reação e avaliação toxicológica. 2018. Tese. (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba. 2018.

IGLESIAS, J.; MALERO, J. A.; SÀNCHEZ-SÀNCHEZ, M. Highly Ti-loaded MCM-41: Effect of the metal precursor and loading on the titanium distribution and on the catalytic activity in different oxidation processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 132, p. 112-120, 2010.

KABRA, K.; CHAUDHARY, R.; SAWHNEY, R. L. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 7683-7696, 2004.

LEAL, E. S.; TIHURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Contaminação de águas por BTEs e processos utilizando na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, v.27, p. 441-446, 2004.

LIMA, G. G. C. de; et al. Estudo e Análise de Reatores Fotocatalíticos. 2000. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/conem/2000/DC9456.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2022.

MANDUCA, B. Síntese, caracterização e aplicação de polímeros de coordenação em fotocatalise heterogênea. 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MATSUMOTO, Danielle. Estudo de reator fotocatalítico para tratamento de gases contaminados com compostos orgânicos voláteis. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2019.

MCMANAMON, C.; HOLMES, J. D.; MORRIS, M. A. Improved photocatalytic degradation rates of phenol achieved using novel porous ZrO_2 -doped TiO_2 nanoparticulate powders. *Journal of Hazardous Materials*, v. 193, p. 120-127, 2011.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise de água. *Química Nova*, v.40. n.5, 2017.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, v. 22, n. 6, p. 417-425, 1993.

MORAIS, L. A. de. Avaliação de remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em águas utilizando materiais nanoestruturados do tipo Ti-MCM-41. 2012, p.14-15. Dissertação (Pós-Graduação Química).

MORAIS, L. A. de. Síntese, caracterização e estudos das propriedades fotocatalíticas de compostos de nióbio em matrizes ambientais. 2016, p. 26. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. Manoestruturas em Fotocatálise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. 2009. **Química Nova**, vol.32, No. 8, 2181-2190, 2009.

MURUGAANANDHAM, M.; SWAMINA THAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14zo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes – a comparative study. *Separation and Purification Technology*, v.48, n. 3, p. 297-303, 2006.

NOGUEIRA, R, F. P.; Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e suas aplicações ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v.21, n.1, 1998.

OCHUMA, I. J.; OSIBO, O. O.; FISHWICK, R. P.; POLLINGTON, S.; WAGLAND, A.; WOOD, J.; WINTERBOTTOM, J. M. Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification. **Catalysis Today**, v. 128, p. 100–107, 2007.

OLIVEIRA, D. Q. L. Degradação oxidativa e compostos orgânicos em meio aquoso por via catalítica heterogênea com magnetita e goethita dopadas com nióbio. 2011. 165f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2011.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. *Chem Int* 368 Enhancing the stepped solar still performance using internal reflectors *Desalination*, 2003.

PINTO, T.T.; MACHADO, A. M. R.; RUOTOLO, L. A. M., Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de solução residual de formaldeído com o uso de chapa de titânio anodizada. 2014 – Universidade Federal de São Carlos – BH.

ROCHA, O. R. S.; et al. Avaliação da fotocatalise heterogênea no tratamento de broda de petróleo. 2007 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

RIBEIRO, K. Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

SAQUIB, M.; TARIQ, M. A.; FAISAL, M.; MUNEER, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Desalination**, v. 219, n. 1-3, p. 301-311, 2008.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtumes através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SEGURA, Y.; MARTÍNEZ, F.; MALERO, J. A.; MOLINA, R.; CHAND, R.; BREMMER, D. H. Enhancement of the advanced Fenton process ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) by ultrasound for the mineralization of Phenol. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 113–114, p. 100–106, 2012.

SOUSA, SANDRO PAIVA. Degradação do corante tartrazina por fotocatalise. Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária – Universidade Federal de Goiás, 2016.

SPINACÉ, E. V. Estudo da Oxidação de Ciclohexano com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Titanossilicalita (TS-1). 1995. 90f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1995.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: UNICAMP, IQ, LQA, 2004. (Caderno Temático, v.3). Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br>. Acesso em: 10 nov. 2022.

TERAN, FRANCISCO. Aplicação da fotocatalise heterogênea e homogênea para remoção de cor em efluentes provenientes da indústria de processamento de couro. Revista monografias ambientais – REMOVA V.14, n.3, mai-ago. 2014, p.3316-3325.

ZANROSSO, Crissiê Dossin. Filmes compósitos poliméricos desenvolvidos para a fotocatalise heterogênea. 2020. 81f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2020.

ZHENG, Y.; PAN, Z.; WANG, X. Advances in photocatalysis in China. *Chinese Journal of Catalysis*. v. 34, n. 3, p. 524–535, 2013.